



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**ESTUDO QUÍMICO-QUÂNTICO DO EMPILHAMENTO π
ENTRE UMA QUINAZOLINA LIVRE E O COMPLEXO
cis-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ E SUA INFLUÊNCIA
SOBRE A FOTOQUÍMICA E FOTOFÍSICA DESSE
COMPOSTO**

FERNANDA DE SOUZA TIAGO

Uberlândia-MG

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Estudo químico-quântico do empilhamento π entre
uma quinazolina livre e o complexo *cis*-
[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ e sua influência sobre a
fotoquímica e fotofísica deste complexo.**

Fernanda de Souza Tiago*

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção do
título de MESTRE EM QUÍMICA (área de
concentração FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado

*(Bolsista do CNPq – Edital 070/2008)

Uberlândia – MG

2011

Quando perguntado por Alice como saberia ser ele próprio um louco, o Gato responde:

- Para começar, um cachorro não é louco. Admite isto?

Ao que Alice concorda:

- Suponho que sim.

E o Gato:

- Bem, então, veja só: um cachorro rosna quando está bravo, e balança o rabo quando está satisfeito. Agora, eu rosno quando estou satisfeito e balanço o rabo quando estou bravo. Portanto, sou louco.

Carroll, Lewis. Alice's adventures in Wonderland. Gramercy Books, 1995.

Agradecimentos

Grande é minha lista de agradecimentos (o que me torna uma pessoa de muita sorte). Primeiramente agradeço a Deus, por colocar dentro de mim os sonhos, junto com a força e capacidade para realizá-los.

Ao Professor com P maiúsculo, Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado, meu orientador, que por muitas vezes ocupou muitos outros papéis, de pai científico, de amigo, organizador de pensamentos, mestre, inspiração. Sem dúvida alguma, uma das melhores pessoas que conheci em todos esses anos na Universidade e um estímulo para ver na Academia um caminho para a vida.

À Prof^a Dr^a Sofia Nikolaou pelos dados em colaboração que resultaram na elaboração desse trabalho, por sua sempre pronta ajuda com muita presteza e simpatia. Aos colegas de disciplina, Tópicos Especiais - Introdução à Química Quântica, Prof^a Dr^a Carla Heponina Hori, Prof^a Dr^a Miria Hespanhol Reis e Msc Leandro da Silva Cardoso (saudades) por estarem presentes, pelo apoio e grande oportunidade de *crossing over* de conhecimentos quando do curso da disciplina.

Aos Profs. Drs. Hueder Paulo Moisés de Oliveira, Eduardo de Faria Franca e Gustavo Von Poelhsitz, agradeço pelas excelentes contribuições dadas a esse trabalho, durante suas participações nas bancas de qualificação e defesa.

À colega de mestrado Marcela Dias França, obrigada pelo ombro por muitas vezes, pela amizade, por estar lá pra me ouvir quando nada dava certo, ou pra rir comigo, sem dúvida risadas extremamente importantes para a conclusão deste trabalho. A todos do Laboratório de Fotoquímica, que fazem do LAFOT um ambiente propício ao desenvolvimento do conhecimento. Agradeço a todos que passaram por lá e me ensinaram muito e aos que permanecem e não fizeram por menos, em especial aos colegas de apoio técnico Paulinho e Karen e os alunos de IC Estevão e Samuel.

Aos órgãos financiadores CNPq, CAPES e FAPEMIG, pelo apoio financeiro dado sem o qual este trabalho não seria possível.

À coordenação dos cursos de pós-graduação em química, representada pelo coordenador Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero e pela secretária querida Mayta Mamede Negreto Peixoto.

A Diego Mendonça Baltar, meu engenheiro favorito, agradeço por estar ao meu lado sempre (não importando como), por me ouvir chorando cada vez que eu tinha medo, por me dar seu colo incondicionalmente, por acreditar em mim mais que eu mesma e sempre me convencer de que eu sou capaz, por ser paciente, calmo, aguentar meu nervosismo, impulsividade, por ser minha metade oposta.

Aos meus amigos que souberam compreender minhas ausências e me dar seu enorme apoio todas as vezes que abdiquei de minha vida pessoal em prol da realização desse trabalho, em especial Vinicius e Carol, amo vocês.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, nas mais diversas formas, agradeço de coração.

Dedico este trabalho...

A Maria Fernanda de Souza Bittencourt, minha amada filhinha. Diz que é química, e talvez por isso ela fez de mim uma química de verdade e uma professora confiante. Afinal, explicar como desenhar moléculas para alguém com tão pouca idade não é tarefa nada fácil.

Obrigada por compreender minhas ausências, por aceitar meu nervosismo quando alguma coisa não dava certo, agradeço por ser tudo ao mesmo tempo em minha vida, minha filha, mãe, esposa, amiga.

Tenho absoluta certeza que sem você eu não teria chegado até aqui. A você meu mais sincero Te Amo!
Aos Sr Odorico de Souza Marinho Filho, Srª Marina Pereira Tiago de Souza, Srª Suellen de Souza Tiago e Srª Levina Rodrigues Pereira, para mim são simplesmente, papai, mamãe, irmã e vovó. Obrigada por sempre estarem a meu lado, me ensinando a cada dia preciosos valores morais através dos exemplos de suas próprias vidas. Juntos, formam a família mais linda que conheço, a minha família, amo vocês.

Índice

Agradecimentos	i
Termos e Siglas Adotados	iv
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xi
Abstract	xii
Resumo	xiii
Capítulo 1: Revisão Bibliográfica	1
1.1- Introdução	1
1.2. O complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (qui)NO](PF ₆) ₃ . (qui)	5
1.2.1. Síntese e Caracterização	5
1.2.2. Espectroscopia no UV-visível do complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (qui)NO](PF ₆) ₃ . (qui) e efeito do solvente	7
1.2.3. Caracterização da estrutura feita por RMN e ESI MS	8
1.3. O Empilhamento π	11
1.4. Ligação de hidrogênio	13
Capítulo 2: Bases Teóricas	15
2.1. A Ciência Computacional	15
2.2. A Equação de Schroedinger	17
2.3- A Equação de Schroedinger para sistemas de muitos corpos	18
2.4. Aproximação de Born-Oppenheimer	19
2.5. O Conceito de Orbital	22
2.6. A Teoria do Funcional de Densidade	23
2.6.1. As Equações de Kohn-Sham	27
2.6.2. Potenciais de troca e correlação	32
2.7. O Conjunto de Funcionais m06	35
2.7.1. O Funcional m06	36
2.8. Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)	40
2.9- Conjuntos de Bases Atômicas	43
2.10. Modelos de Solvatação	46
Capítulo 3: Objetivos	50
3.1. Objetivos Gerais	50
3.2. Objetivos Específicos	50
Capítulo 4: Metodologias Utilizadas	51
4.1. Ensaios de Posicionamento da Quinazolina Adicional (“Scans”)	51
4.2. Otimização e Frequência	52
4.3. Parâmetros Termodinâmicos	52
4.4. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H	53
4.5. Espectros Eletrônicos em solução	53
4.5.1. Espectros Eletrônicos em solução usando um modelo híbrido de solvatação	54
Capítulo 5: Resultados e Discussão	56

5.1. Sobre a posição da quinazolina adicional no complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (qui)NO](PF ₆) ₃ ·(qui)	56
5.1.1. Empilhamento π entre quinazolina livre e um dos ligantes bipyridina	63
5.1.2. Empilhamento π entre as quinazolinas	65
5.1.2.1. Empilhamentos π “cabeça-cabeça” entre as quinazolinas	65
5.1.2.2. Empilhamentos π “cabeça-cauda” entre as quinazolinas	69
5.2. Otimização completa de geometria e cálculo de frequências vibracionais para a estrutura mais viável, encontrada para o cátion <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (qui)NO] ³⁺ ·(qui)	71
5.3. Espectro de RMN de ¹ H em acetonitrila deuterada	86
5.4. Espectro Eletrônico em solução	91
5.4.1 Espectro Eletrônico em solução aquosa usando um modelo híbrido de solvatação	107
5.4.2. Fotolabilização do NO	117
Capítulo 6: Sumário e Conclusões	118
Capítulo 7: Sugestões Para Trabalhos Futuros	122
Capítulo 8: Apêndice	123
8.1- Produção Bibliográfica (2009-2011):	123
8.1.1- Artigo Aceito Para Publicação	123
8.1.2- Artigo Submetido	123
8.1.3- Artigos em Fase de Preparação	123
8.1.4- Participações em Eventos	124
8.1.5- Comunicações Científicas	124
8.1.6- Experiência Docente	125
8.1.7- Disciplinas cursadas na Pós-Graduação, e aproveitamento	125
8.2- Figuras	126
8.2.1- Espectros de RMN de ¹ H	126
8.2.2- Espectros no UV-VIS	128
8.3- Cálculos de parâmetros termodinâmicos de reação para a formação do cátion complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (qui)NO] ³⁺ ·(qui) em água a 298K	131
Capítulo 9: Referências	136

Termos e Siglas Adotados

Bipy, 2,2'-bipiridina;

cis-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ . (qui), hexafluorofosfato de cis- bis(2,2'-dipiridil)nitrosil 3-(quinazolina) rutênio(II).quinazolina;

COSY, do Inglês "*Correlated Spectroscopy*", é a correlação homonuclear ¹H -¹H feita a partir de um espectro de RMN obtendo-se o deslocamento químico dos hidrogênios;

DFT, do Inglês "*Density Functional Theory*";

DMF, N,N-Dimetilformamida;

DMSO, Dimetilsufóxido;

EPR, do Inglês "*Electron paramagnetic resonance*";

ESI MS, do Inglês "*Electrospray ionisation-mass spectrometry*";

E_T(30), energia de transição da banda de transferência de carga do corante Betaína 30, ou corante de Reichardt;

GIAO, do Inglês "*Gauge-Independent Atomic Orbital*";

HF, Hartree-Fock;

HOMO, do Inglês "*Highest Occupied Molecular Orbital*";

ICT, do Inglês "*Intramolecular Charge Transfer*";

IR, do Inglês "*Infra Red*", que é a região do espectro eletromagnético que tem início em, aproximadamente, 780 nm e finaliza-se em torno de 300.000 nm;

LAFOT, Laboratório de Fotoquímica. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia;

LCAO, do Inglês "*Linear Combination of Atomic Orbitals*";

LUMO, do Inglês "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*";

MLCT, do Inglês "*Metal-to-Ligand Charge Transfer*";

MP2, refere-se a cálculo no nível Hartree-Fock, seguido da correção truncada na segunda ordem, da energia de correlação (Møller-Plesset);

NOESY, do Inglês "*Nuclear Overhauser effect spectroscopy*";

Número aceptor do solvente (AN) é um número adimensional baseado no deslocamento químico do ³¹P no óxido de trietilfosfina (Et₃PO) medido em solução, diz respeito às propriedades eletrofílicas do solvente;

OA, Orbital Atômico;

OM, Orbital Molecular;

Py, piridina;

RMN, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear;

S₀, estado fundamental singleto;

S₁, primeiro estado singleto excitado;

SCF, do Inglês “*Self Consistent Field*”;

solvente aprótico, que não possui um átomo de hidrogênio para formar ligação de hidrogênio;

solvente prótico, que possui um átomo de hidrogênio hábil a formar uma ligação de hidrogênio. Geralmente álcoois e ácidos orgânicos;

TDDFT, do Inglês “*Time-dependent Density Functional Theory*”.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Representação pictórica do complexo $\text{cis-[Ru(bpy)}_2\text{(qui)NO] (PF}_6\text{)}_3$. (qui) e dos ligantes bipyridina e quinazolina.....	5
Figura 1.2. Espectro de Infravermelho obtido por resíduo evaporado de uma solução aquosa do complexo $\text{cis-[Ru(bpy)}_2\text{(qui)NO] (PF}_6\text{)}_3$. (qui) (em pH = 3.7), em pastilhas de KBr (Fornari, 2009).	6
Figura 1.3. Espectro de absorção na região do UV-visível, em meio aquoso, do complexo $\text{cis-[Ru(bpy)}_2\text{(qui)NO] (PF}_6\text{)}_3$. (qui) (Fornari, 2009).	8
Figura 1.4. Representação pictórica do complexo $\text{cis-[Ru(NO)(bpy)}_2\text{(qui)] (PF}_6\text{)}_3$. qui com numeração usada no espectro de ^1H RMN. Espectro de ^1H RMN do complexo $\text{cis-[Ru(NO)(bpy)}_2\text{(qui)] (PF}_6\text{)}_3$. qui, em solução $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila deuterada, com os respectivos valores de integração dos sinais. Os hidrogênios designados como Hq referem-se a hidrogênios da quinazolina livre e Hq' da quinazolina coordenada (Fornari, 2009).	9
Figura 1.5. Ligantes quinazolina com as duas orientações possíveis para interação do tipo empilhamento π - π paralelo. À esquerda, cabeça-cabeça e à direita cabeça-cauda.	11
Figura 1.6. Ligantes quinazolina com as duas orientações possíveis para interação do tipo empilhamento π em T. À esquerda, cabeça-cabeça e à direita cabeça-cauda.	12
Figura 1.7. Parâmetros geométricos de dois anéis aromáticos formando empilhamento π . (a) deslocamento entre centroides, (b) separação plano-plano e (c) separação centroide-centroide.	12
Figura 2.1. Descrição de um modelo contínuo dielétrico.....	48
Figura 5.1. Parte catiônica do complexo $\text{cis-[Ru(bpy)}_2\text{(qui)NO] (PF}_6\text{)}_3$.(qui), representando um empilhamento π “cabeça-cabeça” entre as quinazolinas, e a formação de ligação de hidrogênio intermolecular entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina.	57
Figura 5.2. Representação de outras possíveis disposições para a quinazolina não coordenada frente à esfera de coordenação, que não apresentaram frequências negativas após otimização completa e cálculos de frequência: (a) quinazolina não coordenada posicionada entre os dois ligantes bipyridina (bipy-Q-bipy); (b) empilhamento π entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina, com as quinazolinas na disposição “cabeça-cabeça” (Q-bipy NP1); (c) empilhamento π entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina, com as quinazolinas na disposição “cabeça-cauda” (Q-bipy NP2); (d) interação entre as quinazolinas através de duas ligações de hidrogênio intermoleculares (Q-Q NP3).	57
Figura 5.3. Diferença de energia baseada na energia total (E(RM06)), em kJ/mol, calculada para a parte catiônica do complexo $\text{cis-[Ru(bpy)}_2\text{(qui)NO] (PF}_6\text{)}_3$.(qui), na conformação empilhamento π entre as quinazolinas, com ligação de hidrogênio intermolecular entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina (Q-Q π) em relação a diferentes disposições entre a quinazolina não coordenada e pontos na esfera de coordenação do complexo: (a) quinazolina não coordenada posicionada entre os dois ligantes bipyridina (bipy-Q-bipy); (b) empilhamento π entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina, com as quinazolinas na disposição “cabeça-cabeça” (Q-bipy NP1); (c) empilhamento π entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina, com as quinazolinas na disposição	

“cabeça-cauda” (Q-bipy NP2); (d) interação entre as quinazolinas através de duas ligações de hidrogênio intermoleculares (Q-Q NP3). 59

Figura 5.4. Estrutura de partida proposta para ‘scan’ rígido com o cátion cis-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui), em situação onde a quinazolina livre efetuará empilhamento T com a quinazolina coordenada. 61

Figura 5.5. Estrutura de partida proposta para o scan com a quinazolina não coordenada disposta em paralelo com relação a um dos ligantes bipyridina. Em detalhe observa-se o átomo de carbono 1 (quinazolina não coordenada) distante 2,0 Å do átomo de carbono 2 (bipyridina), formando um ângulo de diedro (C₁C₂C₃C₄) igual a 80,679°. 64

Figura 5.6. Superfície de energia potencial gerada para a quinazolina não coordenada, posicionada quase em paralelo em relação a um dos ligantes bipyridina, e em T com a quinazolina coordenada. 65

Figura 5.7. Estrutura de partida (input) para a primeira varredura (scan rígido), com as quinazolinas em paralelo dispostas na conformação “cabeça-cabeça” e detalhe da mesma estrutura mostrando o átomo de carbono 1 (quinazolina não coordenada) distante 2,0 Å do átomo de carbono 2 (quinazolina coordenada), formando um ângulo de diedro C₁C₂C₃C₄ = 80,000°. 66

Figura 5.8. Superfície de energia potencial gerada por “scan” rígido a partir da variação de parâmetros geométricos, considerando o posicionamento da quinazolina não coordenada em paralelo “cabeça-cabeça” com a quinazolina coordenada. 67

Figura 5.9. Estrutura de mínima energia na superfície de potencial para o cátion Ru[(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui) em meio aquoso, com as duas quinazolinas na conformação “cabeça-cabeça”, onde se observa uma ligação de hidrogênio intermolecular (d = 2,455 Å) entre um dos nitrogênios da quinazolina não coordenada e um dos hidrogênios de um dos ligantes bipyridina, similar à apresentada na Figura 5.1.... 67

Figura 5.10. Estrutura de partida para a varredura com a quinazolina não coordenada abaixo do plano gerado pela quinazolina coordenada, em configuração “cabeça-cabeça” e detalhe da mesma estrutura mostrando o átomo de carbono 1 (quinazolina não coordenada), distante 2,0 Å do átomo de carbono 2 (quinazolina coordenada), formando um ângulo de diedro C₁C₂N₃C₄ = -70,661°. 68

Figura 5.11. Superfície de energia potencial gerada na varredura (scan rígido) com a quinazolina não coordenada abaixo do plano gerado pela quinazolina coordenada, em configuração “cabeça-cabeça”. . 69

Figura 5.12. Estrutura inicial proposta para varredura com as quinazolinas dispostas em paralelo, em posição cabeça-cauda 1 e detalhe da mesma estrutura mostrando o átomo de carbono 1 (quinazolina não coordenada), distante 2,0 Å do átomo de carbono 2 (quinazolina coordenada), formando um ângulo de diedro C₁C₂C₃N₄ = -109,572°. 70

Figura 5.13. Estrutura inicial proposta para varredura com as quinazolinas dispostas em paralelo, em posição cabeça-cauda 2 e detalhe da mesma estrutura mostrando o átomo de carbono 1 (quinazolina não coordenada), distante 2,0 Å do átomo de carbono 2 (quinazolina coordenada), formando um ângulo de diedro C₁C₂N₃C₄ = -69,884°. 70

Figura 5.14. a) Estrutura otimizada para o cátion cis-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui), isolado; b) Detalhe apresentando cargas atômicas de Mulliken, para o ligante nitrosilo e parte da quinazolina não coordenada, na molécula isolada. 72

Figura 5.15. Estrutura do cátion cis-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui), otimizada simulando o meio aquoso com um modelo de contínuo dielétrico (IEFPCM), apresentando o empilhamento π entre as quinazolinas, e

ligação de hidrogênio intermolecular entre a quinazolina não coordenada e um dos hidrogênios de um dos ligantes bipyridina.....	73
Figura 5.16. Detalhe da estrutura apresentada na Figura 5.15, evidenciando a numeração do Ru(II) e dos ligantes.	76
Figura 5.17. a) Orbital molecular HOMO-3 de Kohn-Sham, para o cátion $\text{Ru}[(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$ em meio aquoso simulado com IEFPCM (Tomasi, 2005), onde se evidencia a ocorrência de empilhamento π entre as quinazolinas; (b) Orbital molecular HOMO-9 de Kohn-Sham, onde se evidencia a fusão de orbitais entre rutênio, quinazolina coordenada e os nitrogênios de uma das bipyridinas.	77
Figura 5.18. Disposição entre as quinazolinas no cátion $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$, agregado Q-Q π . 78	
Figura 5.19. Detalhe da estrutura do complexo em estudo, evidenciando as duas quinazolinas e a numeração dos átomos envolvidos nos parâmetros geométricos apresentados na Tabela 5.4: (a) ligação de hidrogênio entre quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina (N(71).....H(32)); (b) distância entre centroides (C(09).....C(60)), e inclinação entre as quinazolinas (ângulo diedro C(09) – C(10) – C(60) – C(65)).	81
Figura 5.20. Orbital molecular 145 (HOMO-19) de Kohn-Sham calculado para o complexo em água, evidenciando a ocorrência de ligação de hidrogênio intermolecular envolvendo a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina.	83
Figura 5.21. Representação da estrutura otimizada do cátion $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$, seguindo a numeração usada na interpretação do espectro de RMN de ^1H , feita por Nikolaou e colaboradores (Fornari, 2009).	86
Figura 5.22. Comparação entre deslocamentos químicos e degenerescências estimados por via teórica, empregando diferentes conjuntos de bases atômicas, para o espectro de RMN de ^1H da parte catiônica do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}](\text{PF}_6)_3$ qui.	89
Figura 5.23. Comparação entre o espectro UV-VIS experimental em água (linha contínua) e o seu análogo calculado (colunas verticais) usando o funcional híbrido m06 associado às bases relativísticas dzp-dkh (Barros, 2010; Jorge, 2009), e ao modelo de solvatação IEFPCM, usado para simular a solvatação em água.	91
Figura 5.24. Representação dos OM HOMO e LUMO de Kohn-Sham, associados à transição $S_0 \rightarrow S_1$, descritos com as bases relativísticas dzp-dkh (Barros, 2010; Jorge, 2009).	93
Figura 5.25. Orbitais moleculares HOMO e LUMO+4 de Kohn-Sham, associados ao máximo de absorção da transição no visível para o cátion $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$ em meio aquoso.	95
Figura 5.26. Orbitais moleculares HOMO-5, HOMO-4 e LUMO+3 de Kohn-Sham, associados ao máximo de absorção da transição de maior intensidade (excitações $\text{HOMO-5} \rightarrow \text{LUMO+3}$ e $\text{HOMO-4} \rightarrow \text{LUMO+3}$), observada para o cátion $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$	96
Figura 5.27. Orbitais moleculares (a) HOMO-13 e (b) LUMO de Kohn-Sham, associados ao máximo de absorção da transição de maior intensidade, observada para o cátion $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$	98
Figura 5.28. Comparação entre o espectro eletrônico experimental (linha contínua) e os teóricos, calculados empregando diferentes conjuntos de bases.	99
Figura 5.29. Estrutura otimizada para o cátion $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$ apresentando o empilhamento π entre as quinazolinas, simulando o meio aquoso com um modelo de solvatação híbrido, baseado no contínuo dielétrico IEFPCM e dez moléculas discretas de água.	108

Figura 5.30. Espectro eletrônico experimental (linha contínua) do íon complexo cis-[Ru(bpy) ₂ (qui)NO] ³⁺ (qui) sobreposto ao espectro teórico (linhas verticais), calculado empregando como modelo de solvatação a combinação entre o modelo IEFPCM e dez moléculas discretas de água.	109
Figura 5.31. Orbitais moleculares envolvidos na transição correspondente ao ombro que ocorre experimentalmente por volta de 340 nm, vizinho da transição mais intensa para o íon complexo cis-[Ru(bpy) ₂ (qui)NO] ³⁺ (qui).	110
Figura 5.32. Orbitais moleculares envolvidos na transição eletrônica observada experimentalmente a 288 nm, em solução aquosa, para o íon complexo cis-[Ru(bpy) ₂ (qui)NO] ³⁺ (qui).	112
Figura 5.33. Alguns dos orbitais moleculares envolvidos na transição eletrônica observada experimentalmente a 440 nm, em solução aquosa, para o íon complexo cis-[Ru(bpy) ₂ (qui)NO] ³⁺ (qui). Os demais orbitais moleculares podem ser vistos na Figura 5.32.	115

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Comparação entre os deslocamentos químicos dos prótons medidos experimentalmente, e dados de referência em acetonitrila deuterada.	10
Tabela 5.1. Parâmetros termodinâmicos estimados para a estabilidade de cinco possíveis candidatos à associação entre uma quinazolina não-coordenada e o íon complexo cis-Ru[(bpy) ₂ (qui)NO] ³⁺ , em meio aquoso simulado.	62
Tabela 5.2. Parâmetros geométricos relativos ao cátion complexo em meio aquoso, comparados a dados experimentais.	76
Tabela 5.3. Cargas de Mulliken nos pontos mais viáveis para a interação entre as duas quinazolinas. ...	79
Tabela 5.4. Parâmetros geométricos calculados para o cátion cis-[Ru(bpy) ₂ (qui)NO] ³⁺ (qui) nos diferentes solventes estudados, para a estrutura envolvendo empilhamento π entre as quinazolinas na conformação “cabeça-cabeça”, e formação de ligação de hidrogênio entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina.	79
Tabela 5.5. Comparação de parâmetros geométricos calculados, selecionados para o íon complexo cis-[Ru[(bpy) ₂ (qui)NO] ³⁺ .(qui), para a estrutura envolvendo empilhamento π entre as quinazolinas na conformação “cabeça-cabeça”, e formação de ligação de hidrogênio entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina.	82
Tabela 5.6. Parâmetros termodinâmicos de estabilização por solvatação em água e pela presença de empilhamento π quinazolina/quinazolina, calculados para o cátion cis-[Ru(bpy) ₂ (qui)NO] ³⁺ (qui), segundo procedimento proposto por Ochtersky (Ochtersky, 2000).	85
Tabela 5.7. Comparação entre os deslocamentos químicos experimentais e teóricos (simulação feita para o cátion) usando três diferentes funcionais. Referência: TMS; B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO.	88
Tabela 5.8. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições, nos diferentes solventes estudados, em cálculos TD-DFT envolvendo os conjuntos de bases lanl2dz (Ru) e 6-31g(d,p) (C, H, N, O).	106
Tabela 5.9. Comparação de parâmetros geométricos calculados para o íon complexo cis-[Ru[(bpy) ₂ (qui)NO] ³⁺ .(qui), isolado e solvatado em água segundo os dois modelos aplicados neste trabalho.	109

Abstract

In this work, we performed quantum-chemical studies, based on the use of Density Functional Theory (DFT) and its time-dependent version (TD-DFT), of the nitrosyl ruthenium complex *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃·(qui), known to release NO under the action of visible light. The studies were based on experimental evidence available (Fornari, 2009).

In order to confirm the occurrence of π stacking and therefore the most likely structure for the complex, calculations were made for the cation *cis*-[Ru (bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui). Additionally, we studied the role of the quinazoline ligand outside the coordination sphere in phenomena related to the thermodynamic stability of the complex, and aspects of their photophysics and photochemistry, specifically related to the photorelease of NO.

The strategy used to search for the best conformation is based on the rigid scan of strategic points, using the uncoordinated quinazoline as a probe, by varying the distance between this quinazoline and certain positions in the complex, as well as dihedral angle. With the generated potential energy surfaces, it was possible to infer the most probable position of the uncoordinated quinazoline with respect to the cation complex.

From the most likely structure, obtained from the surfaces generated by the rigid scan, optimization and frequency calculations were made aiming to determine the structure of minimum energy in water and in other eleven different solvents, in which there are previous experimental data. Having the optimized structure for *cis*-[Ru (bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui), the H¹ RMN and UV-VIS spectra were simulated, varying atomic basis sets and functional, used in the search of the condition of best match with experimental results.

Thus, the structure of the complex ion with π stacking was determined as well as the influence of the non-coordinated quinazoline in the photorelease of NO, which occurs through a charge transfer process. In this work, we present a safe, efficient and computationally feasible method, to treat weak interactions in complex, allowing its application to other systems of interest.

Resumo

Neste trabalho, foram realizados estudos químico-quânticos, baseados no emprego da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e em sua versão dependente do tempo (TD-DFT), do complexo nitrosilo de rutênio *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃·(qui), conhecido por liberar de NO sob ação de luz visível. Os estudos se fundamentaram em evidências experimentais disponíveis (Fornari, 2009).

A fim de confirmar a ocorrência de empilhamento π e, por conseguinte, a estrutura mais provável para o complexo, foram efetuados cálculos sobre o cátion *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui). Adicionalmente, estudou-se o papel do ligante quinazolina fora da esfera de coordenação nos fenômenos relacionados à estabilidade termodinâmica do complexo, e aspectos da sua fotofísica e fotoquímica, mais especificamente relacionados à fotoliberação do NO.

A estratégia empregada para a busca da melhor conformação para o complexo baseia-se no “scan” rígido de pontos estratégicos do complexo, usando essa quinazolina como sonda, variando-se a distância entre a quinazolina não coordenada e certas posições no complexo, assim como o ângulo de diedro. Com as superfícies de energia potencial geradas, foi possível inferir a posição mais provável da quinazolina não coordenada com relação ao cátion complexo.

A partir da estrutura mais provável, obtida a partir das superfícies geradas pelos “scan” rígidos, foram feitos cálculos de otimização e frequência, para determinar a estrutura de mínima energia em água e em outros onze diferentes solventes, nos quais existem dados experimentais prévios. De posse da estrutura otimizada para o cátion complexo, foram simulados os espectros de H¹ RMN e UV-VIS, variando-se conjuntos de bases e funcionais utilizados em busca da condição de melhor correspondência com os resultados experimentais.

Desta forma, a estrutura do íon complexo com empilhamento π foi determinada, bem como a influência da quinazolina não-coordenada sobre a fotoliberação do NO, que ocorre mediante um processo de transferência de carga. Neste trabalho, apresentamos uma metodologia segura, eficiente e computacionalmente viável, para tratar interações fracas em complexos, possibilitando sua aplicação em outros sistemas de interesse.

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

1.1- Introdução

O rutênio aparece entre os metais de transição como um elemento de características peculiares, especialmente em baixos estados de oxidação, sendo os complexos de Ru(II) e Ru(III) quase invariavelmente de coordenação seis, baixo spin e geometria octaédrica. Como tais, os três orbitais t_{2g} orientados para as faces do octaedro, estão completamente preenchidos em complexos de Ru(II), e possuem uma vacância eletrônica nos de Ru(III) (Krogh-Jespersen, 2008). A diferença de um elétron entre os estados de oxidação II e III afeta de maneira significativa sua química.

O Ru(III) tem configuração t_{2g}^5 . Normalmente comporta-se como um íon metálico π -receptor, é um ácido com caráter intermediário bastante inerte em relação à troca de ligantes (Glover, 2010). Desse modo, o Ru(III) tem preferência por ligantes saturados, tais como: H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- .

O Ru(II) apresenta uma simetria t_{2g}^6 comportando-se como um íon metálico σ -doador (um ácido mole) (Lee, 1980) sendo, portanto, encontrado associado a ligantes insaturados, que apresentam orbitais π^* vazios, tais como: N_2 , CO , organonitrilas, piridinas, fosfitos, NO , arsinas dentre outros (Pearson, 1990).

A alta densidade eletrônica sobre o rutênio, devido à coordenação dos ligantes, teria como consequência uma baixa estabilidade termodinâmica do complexo formado. Entretanto, quando o ligante é um receptor de elétrons π , é possível a estabilização do complexo (Alcaraz, 2009). Desta forma, vários complexos de rutênio com ligantes que os estabilizam tem sido estudados. Por exemplo, os ânions complexos $[RuCl_4(NO)(DMSO)]^-$ e $[RuCl_4(NO)(H_2O)]^-$ foram sintetizados e caracterizados por métodos teóricos baseados na Teoria do Funcional de Densidade e experimentais (Raio X, espectroscopia eletrônica e no infravermelho, e medidas de condutividade) que demonstraram a estrutura $\{Ru-NO\}^6$ com o NO coordenado ao centro diamagnético de Ru(II), sendo assim potenciais fotoliberadores de NO (Matiková-Malarová, 2010).

O nitrosilo complexo de rutênio $trans-[Ru(NO)Cl(1-pramcyH)](PF_6)_3$, onde 1-pramcyH = 1-(3-propilamônio)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, sintetizado por

Ferreira e Tfouni foi determinado como sendo termodinamicamente estável na configuração trans, e capaz de liberar NO sob irradiação no visível, sendo um potencial fármaco liberador de NO (Ferreira, 2010).

Com o mesmo objetivo, quatro novos complexos de rutênio nitrosil/difosfina do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{dppp})(\text{L})]\text{PF}_6$ [dppp = 1,3-bis(difenilfosfino)propano; L = piridina, 4-metilpiridina, 4-fenilpiridina e dimetilsufóxido] foram sintetizados, caracterizados e suas citotoxicidades foram testadas em células tumorais humanas, apresentando um desempenho superior ao da cisplatina, metalodroga de referência (Golfeto, 2010).

Investigações teóricas em complexos de rutênio usando DFT são comuns, pois a metodologia é bastante adequada ao tamanho dos sistemas estudados, fornecendo, em geral, boa concordância com as medidas experimentais, provendo subsídios que permitem entender de maneira mais fundamental o papel dos ligantes na esfera de coordenação, e na fotoliberação, através de cálculos de estado excitado (Aullón, 2009; De Candia, 2007; Lever, 2010; Matiková-Malarová, 2010; Shetty, 2010; Wieder, 2010).

Um estudo teórico-experimental, feito para esclarecer a estrutura eletrônica e o comportamento fotoquímico do complexo $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{CO})_2\text{TFA}]^+[\text{PF}_6]^-$, onde tpy=2,2':6',2''-terpiridina e $\text{TFA}=\text{CF}_3\text{CO}_2^-$, envolveu medidas espectroscópicas e o emprego de metodologias DFT e TD-DFT, que acabaram por evidenciar a existência de três diferentes conformações para o mesmo complexo, e a ocorrência de empilhamento π (Garino, 2007).

Particularmente, os complexos nitrosilos de rutênio com co-ligantes piridínicos, começaram a ser estudados por Meyer e colaboradores a partir de 1970 (Callahan, 1977; Godwin, 1971a; Godwin, 1971b). Porém, muitos aspectos do comportamento químico desses compostos ainda carecem de esclarecimento. Certos pesquisadores têm sugerido, por exemplo, que a reatividade do nitrosil depende das características de co-ligantes como 2,2'-bipiridina e piridina (Boyer, 2010; Happ, 2010; Hu, 1999).

Nos últimos anos, uma série de nitrosilos complexos de rutênio foi sintetizada e suas propriedades químicas, eletroquímicas e fotoquímicas vêm sendo estudadas. Uma série de estudos espectroscópicos (Raios-X, infravermelho, RMN, EPR, UV-visível) e eletroquímicos (voltametria cíclica, polarografia de pulso diferencial), foram utilizados para atribuir a formulação $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+]$ a esses complexos (Constable, 2008;

De Oliveira, 2009; Fornari, 2009; Ghosh, 2011; Happ, 2010; Hu, 1999; Pastor, 2008; Zangl, 2009).

A influência do ligante nas propriedades do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OSOR})]\cdot\text{PF}_6$ (onde bpy = 2,2'-bipiridina, OSO = 2-metilsulfinilbenzoato e R= Bn ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), BnCl ou BnMe) foi estudada por Dieckmann e colaboradores. Com a mudança de R para Bn ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), BnCl ou BnMe foi possível observar a ocorrência de transferência de carga do sistema π do ligante bipiridina para o complexo metálico no estado excitado (Dieckmann, 2010).

A busca de meios eficazes para promover a liberação do NO, em organismos vivos, a partir de complexos nitrosilos de rutênio, tem sido alvo de muita pesquisa (Bonaventura, 2009; Carvalho, 2011; Da Silva, 2010; Hu, 1999; Oliveira, 2010; Xu, 2009). Atualmente, uma das estratégias é utilizar compostos que sejam termicamente estáveis e fotoquimicamente ativos, ou seja, só liberam NO quando submetidos a algum tipo de indução fotoquímica (Carvalho, 2011).

Em trabalho recente, Da Silva e colaboradores imobilizaram o complexo de rutênio *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2\text{NO}]^{3+}$ em sílica mesoporosa modificada, a fim de potencializar e controlar a liberação fotoquímica de NO, chegando à conclusão de que o tempo de fotólise é determinante para a fotoliberação, bem como o tamanho das partículas de sílica e a presença do ligante bipiridina. Esse ligante doa densidade eletrônica para o metal, permitindo a fotoliberação do óxido nítrico e a formação de um complexo com água após a saída do NO (Da Silva, 2010).

A estrutura molecular do complexo $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{PB1}})(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ [L^{PB1} = 5-metil-7-nitro-2-(4-nitrofenil)benzoxazol] foi determinada por Ghosh e colaboradores, através de medidas espectroscópicas no infravermelho e RMN, que confirmaram a formação de espécies diamagnéticas $\{\text{Ru}-\text{NO}\}^6$, cujo óxido nítrico é fotolábil sob irradiação no visível e transferência eletrônica por mioglobina reduzida (Ghosh, 2010).

A liberação de óxido nítrico pelo complexo $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bdqi})\text{NO}](\text{PF}_6)_3$ foi estudada por Oliveira e colaboradores. Nesse trabalho foi desenvolvido um sistema de nanopartículas lipídicas para administração tópica que funcionam como “*delivery*”, para que a fotoliberação do complexo ocorra em área estável da pele após estimulação por luz visível. Foram feitos estudos “*in vitro*” que demonstraram ser esse um sistema bastante promissor (Oliveira, 2010).

Outros ensaios “*in vitro*” explorando as propriedades de fotoliberação de óxido nítrico por complexos de rutênio têm sido feitos com sucesso para relaxação muscular (Bonaventura, 2009), terapia fotodinâmica para o combate ao câncer (Cicillini, 2009; Maranhão, 2009; Rijt, 2009), combate de patologias como a leishmaniose (Pereira, 2010), dentre outras. No caso da leishmaniose, o complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄imN](BF₄)₃ (onde imN=imidazol coordenado pelo nitrogênio) foi administrado e após a fotoliberação do NO por luz visível, constatou-se 98% de inibição do parasita (Pereira, 2010).

Estes e outros métodos de imobilização e “*delivery*” para complexos de rutênio fotodoadores de NO, foram recentemente revisados por Tfouni e colaboradores. Em geral, pelos dados de infravermelho, UV-VIS e EPR, a imobilização dos complexos em sílica gel modificada, zeólitas, dendrímeros, hidrogel, membranas e partículas poliméricas derivadas do ácido polilático-co-glicólico (nano e micro), não afetam significativamente as propriedades do complexo, sendo essas promissoras estruturas a serem utilizadas para fins biológicos (Tfouni, 2010).

O trabalho pioneiro de Stoddart e colaboradores (Mingos, 2004) envolvendo o uso combinado de interação eletrônica π - π e ligação de hidrogênio, é de grande utilidade na área de engenharia molecular, pois demonstra como pode ser construído um arranjo molecular baseado em interações de natureza eletrostática. Em trabalho teórico, baseado na Teoria do Funcional de Densidade, Gkionis e colaboradores estudaram como ocorre a ligação entre aril complexos de rutênio e bases nucleicas isoladas de DNA, demonstrando que as interações π - π e as ligações de hidrogênio presentes são de fundamental importância para a eficácia de metalodrogas (Gkionis, 2008).

A engenharia molecular de complexos metálicos com propriedades pré-definidas, usando interações fracas, a fim de produzir propriedades de interesse tais como mudanças no comportamento fotoquímico, fotofísico e estrutural, é um campo em franca expansão (Frieze, 2009; Sakurai, 2010). Esse tipo de procedimento usando interações fracas é encontrado em arranjos de DNA e bases nitrogenadas (Cysewski, 2008; Sponer, 2008), metaloporfirinas e ftalocianinas (Beletskaya, 2009; Dinelli, 2009), dentre outros. Nessa perspectiva, o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ . (qui) foi sintetizado (Fornari, 2009) objetivando a fotoliberação controlada de óxido nítrico sob irradiação por luz visível.

1.2. O complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ . (qui)

A síntese, caracterização e primeiros estudos teóricos do composto estudado nesse trabalho (Figura 1.1) foram reportados por Fornari e colaboradores (Fornari, 2009).

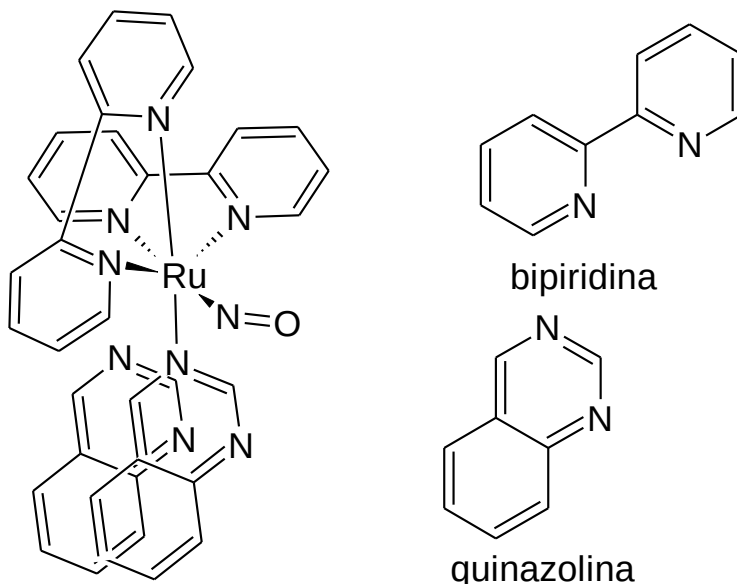


Figura 1.1. Representação pictórica do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ . (qui) e dos ligantes bipiridina e quinazolina.

1.2.1. Síntese e Caracterização

A rota sintética foi realizada, segundo os métodos de Dwyer, para a síntese do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(Cl)₂].2H₂O (Dwyer, 1963), Godwin e Meyer (Meyer, 1971), para a síntese dos complexos *cis*-[Ru(bpy)₂(NO₂)₂]H₂O e *cis*-[Ru(NO)(bpy)₂(NO₂)](PF₆)₂, e a introdução do ligante quinazolina no complexo segundo a metodologia descrita por Sauaia (Sauaia, 2005).

Durante a rota sintética ocorreu a agregação de um ligante quinazolina adicional ao complexo. Isso foi evidenciado com base na análise elementar do composto obtido, que apresentou uma relação 1:1 entre o complexo e o ligante quinazolina adicional. Como o ligante quinazolina é bastante solúvel nos solventes utilizados ao longo da síntese (meio reacional em metanol e lavagem do precipitado com éter), esperava-se

que a quinazolina em excesso fosse eliminada nas etapas de filtração e lavagem do produto da síntese.

Como a quinazolina adicional permaneceu junto ao complexo após a filtração e lavagem, levantou-se a hipótese da existência de uma molécula de quinazolina adicional associada ao complexo, como molécula de cristalização. Sabe-se que ligantes com porções hidrofóbicas tendem a se associar por interação de empilhamento π em solventes polares (Toma, 2004; Mati, 2010). Tem-se descrito na literatura esse tipo de associação para compostos carregados positivamente e que possuam em sua estrutura uma unidade quinolínica (Buisine, 2006), como é o caso do ligante quinazolina. Com base nessas informações, concluiu-se que, no caso do complexo em estudo, a associação seria também de natureza hidrofóbica, por empilhamento π , provavelmente entre uma molécula de quinazolina coordenada com a molécula de quinazolina livre (Fornari, 2009).

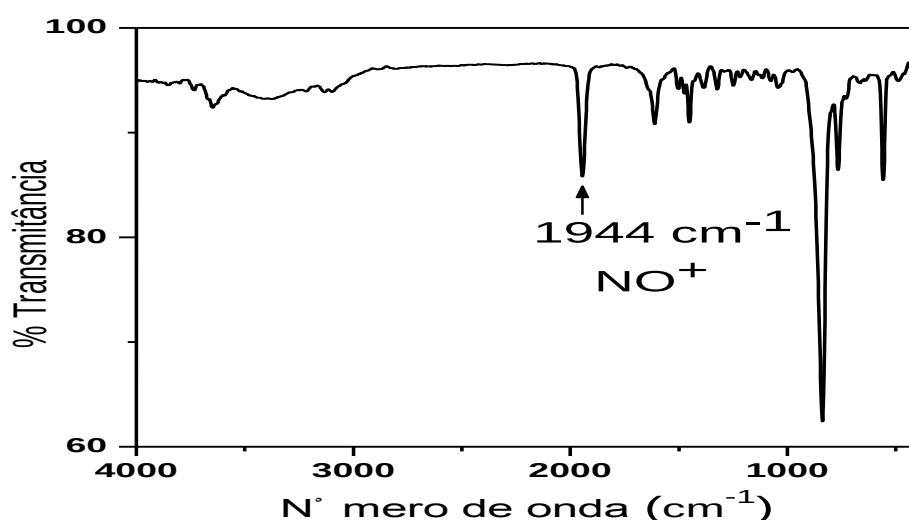


Figura 1.2. Espectro de Infravermelho obtido por resíduo evaporado de uma solução aquosa do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃. (*qui*) (em pH = 3.7), em pastilhas de KBr (Fornari, 2009).

A possibilidade da segunda molécula de quinazolina também estar coordenada ao íon Ru(II), foi descartada, já que, pela análise na região do infravermelho (Figura 1.2), comprovou-se a presença do NO⁺ no complexo (banda centrada em 1935 cm⁻¹), o qual é o ligante mais lábil, e, portanto, seria esta posição da esfera de coordenação do centro metálico onde o ligante quinazolina adicional estaria ocupando caso a interação com o complexo fosse de fato de natureza coordenativa.

Para melhor investigar a estrutura do complexo, foram usadas técnicas como espectroscopia de UV-visível, RMN (COSY e NOESY), espectrometria de massa, e, cálculos de modelagem molecular que foram o ponto de partida desta dissertação.

O estudo teórico deste complexo, nesta dissertação, visa esclarecer de uma forma mais rigorosa, a estrutura geométrica, eletrônica e seu comportamento fotoquímico e fotofísico, e com isto as condições pelas quais ocorre o empilhamento π , e o seu papel no mecanismo de fotoliberação de NO.

Considerando que essa interação se dê por empilhamento π , a parte central deste trabalho é esclarecer como este empilhamento ocorre e quais regiões do complexo e dos ligantes são partícipes em tal processo bem como outros tipos de interação que possam estar ocorrendo, e que contribuam com a estabilidade termodinâmica do complexo.

1.2.2. Espectroscopia no UV-visível do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ . (qui) e efeito do solvente

O espectro eletrônico na região UV-visível do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ . (qui) está apresentado na Figura abaixo (Figura 1.3).

Os espectros na região UV-Visível de complexos de rutênio com ligantes insaturados coordenados apresentam, geralmente, bandas na região do visível, atribuídas a transições de campo ligante e/ou de transferência de carga, e bandas na região do ultravioleta, atribuídas às transições internas do ligante (Callahan,1977; Godwin,1971a; Godwin,1971b).

O espectro apresenta uma banda intensa com $\lambda_{\text{máx}}$ próximo a 300 nm (Figura 1.3), em ambos os valores de pH, atribuída às transições IL (internas dos ligantes piridínicos), ombros em aproximadamente 330 nm atribuídos à transferência de carga metal ligante (TCML) $d_{\pi}(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}^+)$, compatíveis com dados de literatura reportados para compostos análogos (Fornari, 2009; Sauaia, 2005).

Em pH= 3,7 temos a presença de uma banda centrada em 440 nm, sendo que em pH=1,0 esta não é detectada. Esta banda ainda não foi estudada e, portanto não há uma atribuição segura sobre sua natureza. Porém, em caráter apenas qualitativo, pode-se especular que esta transição pode estar relacionada à interação do complexo com a molécula de quinazolina livre, uma vez que a banda é dependente do pH do

meio. O pH deve afetar diretamente a formação ou não da associação entre o complexo e a quinazolina adicional. Em meio aquoso a pH = 1,0 tanto a molécula de quinazolina livre quanto a coordenada, encontram-se protonadas. Essas cargas positivas poderiam dificultar a interação de empilhamento, fazendo com que o perfil espectral do complexo *cis*-[Ru(NO)(bpy)₂(qui)](PF₆)₃ convirja para o perfil típico desta classe de composto, sem absorção significativa acima de 400 nm (Fornari, 2009).

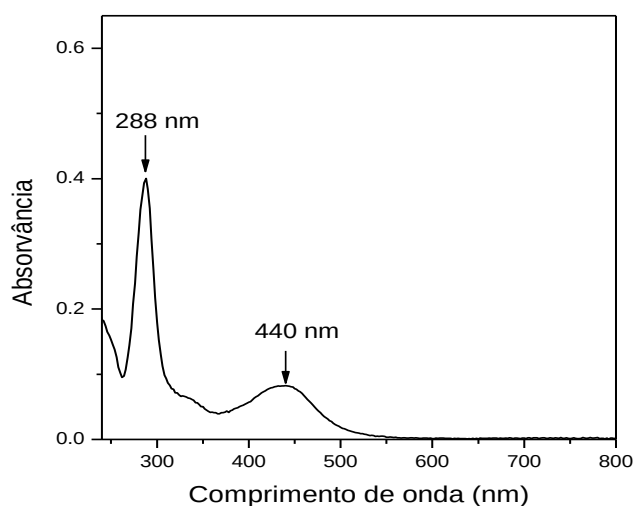


Figura 1.3. Espectro de absorção na região do UV-visível, em meio aquoso, do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃. (*qui*) (Fornari, 2009).

Caso a banda em 440 nm fosse exclusivamente de transferência de carga Ru(II) → qui, a protonação do segundo átomo de N da quinazolina coordenada deveria estabilizar os níveis π^* do ligante, de modo a deslocar a banda para o vermelho, ao invés do desaparecimento da banda como ocorre em pH=1. A banda de absorção em 420 nm, e mais provavelmente o tipo de interação que sustenta essa associação ao complexo, é dependente da protonação dos átomos de nitrogênio na quinazolina (variação de pH e solventes usados) (Fornari, 2009).

1.2.3. Caracterização da estrutura feita por RMN e ESI MS

A Figura 1.4 apresenta o espectro de ¹H RMN do complexo *cis*-[Ru(NO)(bpy)₂(qui)](PF₆)₃.qui, e a Tabela 1.1 apresenta a atribuição tentativa dos sinais observados no espectro relativos às duas quinazolinas.

Para efeito de comparação, a Tabela 1.1 traz também os valores de deslocamento químico, observados para o ligante quinazolina livre. A atribuição foi feita com base nos efeitos eletrônicos observados na molécula, por comparação com os valores de deslocamento químico observados para o ligante livre e para complexos de estrutura semelhante (Nikolaou, 2001) e, principalmente em função das correlações observadas no espectro COSY (Fornari, 2009).

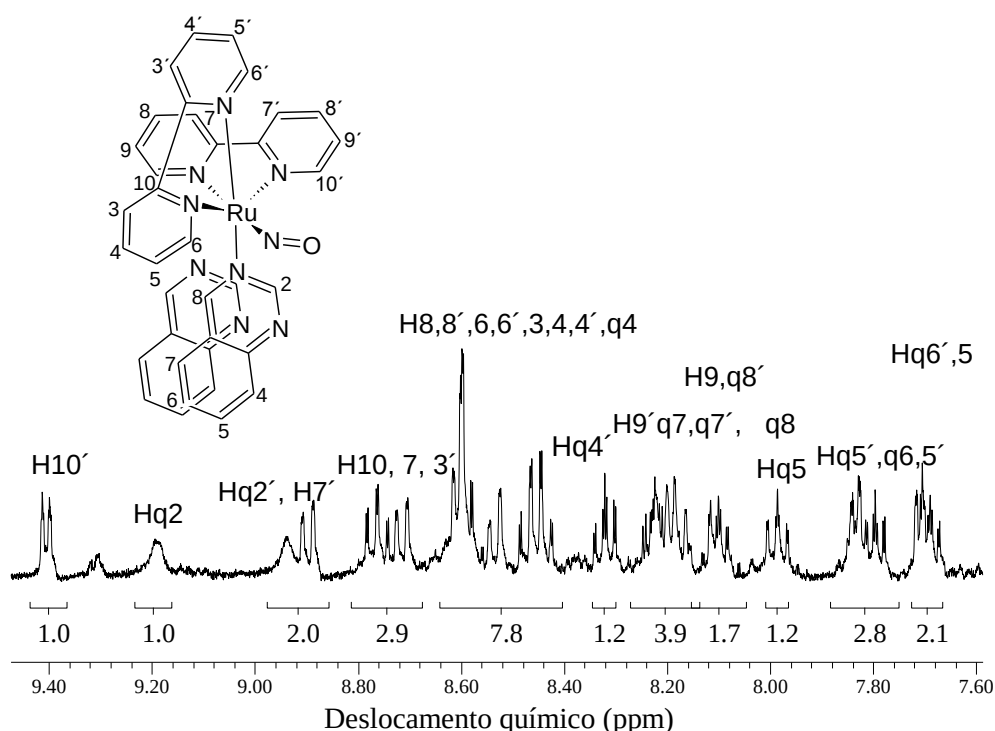


Figura 1.4. Representação pictórica do complexo *cis*- [Ru(NO)(bpy)₂(qui)](PF₆)₃. qui com numeração usada no espectro de ¹H RMN. Espectro de ¹H RMN do complexo *cis*- [Ru(NO)(bpy)₂(qui)](PF₆)₃. qui, em solução 1 x 10⁻² mol.L⁻¹ em acetonitrila deuterada, com os respectivos valores de integração dos sinais. Os hidrogênios designados como Hq referem-se a hidrogênios da quinazolina livre e Hq' da quinazolina coordenada (Fornari, 2009).

A conclusão proveniente das análises de RMN é que, segundo a estrutura do complexo em questão, verifica-se que apresenta 22 prótons. O valor experimental obtido para somatória dos valores de integral de cada sinal é I = 27,6, correspondendo aproximadamente a 28 prótons. Esse resultado é uma grande evidência de que existe de fato uma molécula de quinazolina associada ao complexo, uma vez que esta molécula "a mais" contribuiria com seis prótons para a soma total dos valores de integral.

Além do valor alto de integração, compatível com a associação de uma molécula de quinazolina, foi possível atribuir dois sinais para cada próton observado na estrutura da quinazolina, através da análise do espectro de NOESY (Fornari, 2009). Por

exemplo, observa-se no espectro dois sinais, um centrado em 9,19 ppm e outro em 8,94 ppm que, a julgar pela região em que aparecem, pelo fato de não apresentarem nenhuma correlação no espectro NOESY (Fornari, 2009) e por seus respectivos valores de integração, puderam ser atribuídos como os prótons H₂ de duas moléculas de quinazolina que se encontram em ambientes químicos diferentes.

Tabela 1.1. Comparação entre os deslocamentos químicos dos prótons medidos experimentalmente, e dados de referência em acetonitrila deuterada.

próton	δ (ppm)		
	quinazolina ^a coordenada	quinazolina ^a associada	quinazolina ^b
H ₂	9.19 br	8.94 br	9.08
H ₄	8.62-8.42 m	8.32 t	8.84
H ₅	7.99 t	7.83 m	7.62
H ₆	7.83 t sp	7.71 m	7.59
H ₇	8.24-8.17 m	8.24-8.17 m	7.85
H ₈	8.24-8.17 m	8.10 m	7.76

^a Dados de caracterização (Fornari, 2009). ^b Dados da referência (Kunes, 2000); s = singleto, d = dubleto, t = triplete, m = multiplete, br = sinal alargado, sp = sinal sobreposto.

Seguindo o mesmo tipo de raciocínio, os demais prótons das moléculas de quinazolina foram interpretados. É importante comentar que, para atribuir qual sinal pertence à molécula de quinazolina coordenada e qual sinal pertence à molécula de quinazolina associada, levou-se em consideração o caráter ácido do íon Ru(II) coordenado ao NO⁺. Portanto, os sinais com valores de deslocamento químico maiores (campo baixo) foram atribuídos aos prótons da quinazolina coordenada.

Portanto, os resultados de RMN apresentados neste item corroboram a hipótese de que o complexo em questão é isolado com uma molécula de quinazolina livre associada a ele.

Os demais dados obtidos do espectro de RMN relativos às bipyridinas e ao centro metálico estão de acordo com o esperado levando-se em consideração complexos análogos (Nikolaou, 2001).

1.3. O Empilhamento π

O empilhamento π é um fenômeno físico, que ocorre devido à polarização das nuvens eletrônicas, em sistemas cíclicos que apresentam elétrons π , ou em alguns casos, na atração eletrostática entre os elétrons π do anel aromático com uma carga positiva σ de um átomo contido na estrutura de um anel, como grupos piridil e fenil (Hobza, 2008). Quando ocorre a coordenação entre um metal e o sítio doador do anel, ocorre a atração de elétrons para o anel aromático, aumentando a componente eletrostática de alguma interação intermolecular π - π (Bellachioma, 2008).

Desta maneira, podemos inferir duas orientações possíveis para a interação e consequentemente para o empacotamento em relação ao anel contendo heteroátomo: cabeça-cabeça, cabeça-cauda (Mati, 2010), exibidos na Figura 1.5.

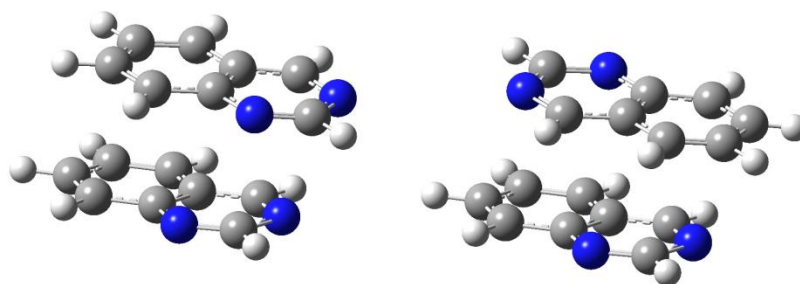


Figura 1.5. Ligantes quinazolina com as duas orientações possíveis para interação do tipo empilhamento π - π paralelo. À esquerda, cabeça-cabeça e à direita cabeça-cauda.

O empilhamento π (ou π - π) acontece com as nuvens π polarizáveis paralelas uma em relação à outra (Figura 1.5), e quando estão paralelas temos duas possibilidades: exatamente paralelas, quando os átomos de cada anel envolvido estão uns sobre os outros, ou paralelo deslocado, onde os átomos de cada anel estão deslocados em relação a seu correspondente, tanto em distância quanto em ângulo, que é o tipo mais comum e energeticamente mais favorável.

Também existe a possibilidade de polarização das nuvens eletrônicas originando empilhamento π , com uma molécula aproximando-se perpendicularmente em relação à outra. Esse tipo de empilhamento é conhecido como empilhamento π em T, e, no caso, o mesmo poderia ocorrer com as mesmas duas orientações que acontecem em paralelo (Figura 1.6).

A interação por empilhamento π do tipo cabeça-cauda ocorre quando há interação entre os anéis, porém, estes não se sobrepõem, sendo pouco efetiva, já na interação do tipo cabeça-cabeça, há sobreposição de anéis, permitindo maior interação entre as nuvens π envolvidas.

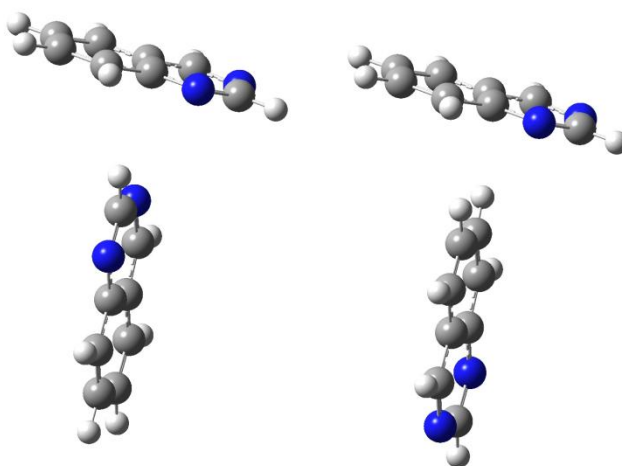


Figura 1.6. Ligantes quinazolina com as duas orientações possíveis para interação do tipo empilhamento π em T. À esquerda, cabeça-cabeça e à direita cabeça-cauda.

Entretanto, tem-se definido que, para haver uma interação via empilhamento π entre compostos aromáticos, é necessário haja uma distância centroide-centroide de aproximadamente 3,8 Å. Os parâmetros geométricos usados para definir o empilhamento π são mostrados na Figura 1.7. Esses parâmetros são usados para definir a ocorrência do empilhamento π e classificá-lo quanto ao paralelismo das estruturas (Mati, 2010).

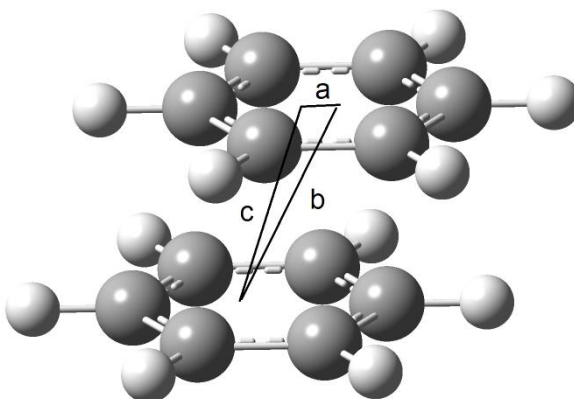


Figura 1.7. Parâmetros geométricos de dois anéis aromáticos formando empilhamento π : (a) deslocamento entre centroides, (b) separação plano-plano e (c) separação centroide-centroide.

O empilhamento π pode ser entendido como uma interação π - π . Tem sido extensivamente estudado, por ser um fenômeno de grande interesse na química supramolecular, juntamente com outras interações intra e intermoleculares fortes, com grande potencial para aplicações tecnológicas, devido à estabilidade adicional que essas interações conferem aos compostos (Arnstein, 2008; Zhang, 2011b).

Os estudos iniciais tiveram como objetivo esclarecer as interações que ocorrem entre as moléculas de DNA e aminoácidos (Cysewski, 2008). A partir daí, foram percebidas essas características em outras macromoléculas e compostos, fazendo deste um campo de estudo em franca expansão.

Estudos desse tipo de interação em complexos estão sendo feitos no sentido de esclarecer o papel do empilhamento π na estabilidade e nos fenômenos de interesse, para cada sistema. Sínteses de arranjos supramoleculares com complexos, utilizando o empilhamento π como ligação entre as estruturas, se tornam cada vez mais comuns, como as estruturas supramoleculares dos complexos de zinco e cádmio sintetizadas por Zhang e colaboradores (Zhang, 2011a).

1.4. Ligação de hidrogênio

Ligação de hidrogênio pode ser definida como sendo uma interação fraca, inter ou intramolecular, na qual um átomo de hidrogênio, covalentemente ligado a um átomo eletronegativo A, apresentando carga parcial positiva, é atraído eletrostaticamente por outro átomo eletronegativo B. Grande parte das ligações de hidrogênio observada em compostos apresenta interação do tipo eletrostática, sendo que as ligações de hidrogênio mais comumente observadas são aquelas em que A e/ou B são átomos de oxigênio, flúor e nitrogênio.

Essas ligações podem ser classificadas, quanto à energia de ligação, como: fracas (ligações longas), médias e fortes (ligações curtas). As ligações fracas e médias, seguem o modelo covalente-eletrostático $A-H\cdots B$, onde o átomo que se apresenta ligado covalentemente ao átomo de hidrogênio é denominado doador, e o átomo que aparece ligado eletrostaticamente é definido como receptor. As ligações fortes ou curtas podem ser representadas por $A\cdots H\cdots B$, definindo a diminuição entre a distância $A\cdots B$ o que mostra a localização equidistante do átomo de hidrogênio entre os átomos A e B. Para esta situação a definição de átomo doador e receptor não se aplica aos

átomos envolvidos, sendo adotado que a distinção entre as interações do átomo de hidrogênio com os átomos envolvidos não é totalmente covalente ou eletrostática (Pearson, 1985).

Para uma definição geométrica, podemos dizer que se A e B forem átomos de nitrogênio, a ligação é considerada longa quando a distância entre ambos for maior que 2,8 Å em média; se a distância estiver entre 2,5 e 2,8 Å é chamada de média; e curta quando estiver entre 2,4 e 2,5 Å. Se a mesma for superior a 3,4 Å, os átomos A e B não interagem via ligação de hidrogênio.

A presença de ligações de hidrogênio é muito importante para a estabilidade de complexos, favorecendo em alguns casos fenômenos de interesse, como por exemplo, a organização de estruturas supramoleculares (Gu, 2011; Wang, 2011a; Wang, 2011b) e a presença de ligantes doadores de densidade eletrônica π . Nesse caso, a ligação de hidrogênio influencia diretamente na doação de densidade eletrônica (Tripuramallu, 2011).

A competição que ocorre entre ligação de hidrogênio e doação de densidade eletrônica π , foi estudada por Cerny e colaboradores, em cátions fenol-aromático e em complexo neutro. Comparações foram feitas entre os compostos usando-se dados teóricos, feitos em nível MP2 e experimentos espectroscópicos. Houve concordância de ambos nos valores de entalpia e discordância numérica nos cálculos de frequência harmônica (Cerny, 2009), determinando assim que o estudo teórico desse tipo de competição é viável e apresenta valores termodinâmicos aceitáveis.

Portanto, no complexo $\text{cis-[Ru(bpy)}_2\text{(qui)NO] (PF}_6\text{)}_3$. (qui), existe também a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio que podem competir ou ainda favorecer a ocorrência do empilhamento π (Alkorta, 2010). Experimentalmente esse fenômeno não foi observado uma vez que ele pode ser diretamente dependente de efeitos do solvente e da protonação dos nitrogênios das quinazolinas.

Capítulo 2: Bases Teóricas

2.1. A Ciência Computacional

Pode-se categorizar a pesquisa científica em três grandes áreas: observacional, experimental e teórica. Uma quarta e nova área de pesquisa científica vem emergindo e está revolucionando o modo de se trabalhar com a ciência. Trata-se da ciência computacional (Greca, 2002). Ciência computacional consiste em aplicar métodos numéricos e técnicas computacionais na resolução de grandes e complexos problemas científicos. A ciência computacional foi beneficiada nas últimas décadas não somente pelo avanço do ‘hardware’ dos computadores, mas também foram as melhorias ocorridas nos algoritmos computacionais e métodos matemáticos.

Nos últimos anos houve um enorme avanço na tecnologia dos computadores, particularmente em áreas responsáveis pelo aumento da velocidade dos cálculos e armazenamento de dados. Os avanços em “*hardware*” e “*software*”, mais especificamente, as melhorias ocorridas nos algoritmos computacionais, fizeram com que os computadores se tornassem importantes ferramentas na investigação de problemas científicos (Greca, 2002).

A ciência computacional permite ao cientista fazer coisas que anteriormente eram impossíveis, na prática, devido à complexidade matemática ou ao grande número de cálculos envolvidos, ou possivelmente à combinação de ambos os fatores. A ciência computacional também torna possível a construção de modelos mais elaborados, os quais tornam possíveis previsões mais seguras sobre o que ocorre em uma experimentação, facilitando a compreensão do que está sendo observado. Podem-se usar as técnicas computacionais para simular experimentos que sejam muito dispendiosos ou envolvam grande risco, definindo-se assim as melhores condições antes que a experimentação seja realmente feita. Por exemplo, pode-se simular o comportamento de uma droga no corpo e assim, reduzir, e quem sabe num futuro próximo, eliminar o uso de cobaias em testes de novos produtos farmacêuticos. Embora os modelos computacionais ainda não tenham sido capazes de substituir os laboratórios, certamente eles já se tornaram parte integrante no processo científico, da produção de conhecimento.

Existem muitas definições para a ciência computacional. A maioria delas descreve-a como sendo uma área interdisciplinar que usa os conceitos das disciplinas da ciência, ciência dos computadores e matemática. É importante entender que ciência computacional não é a ciência dos computadores.

Ciência computacional é um conjunto de metodologias que permite o estudo de vários fenômenos. É um quarto método de se fazer pesquisa, em adição aos métodos observacionais, experimentais e teóricos. Ciência pode ser definida como sendo o estudo do comportamento da natureza. Existe uma clara relação simbiótica entre as ciências teórica, experimental e computacional: os conhecimentos teóricos orientam os experimentalistas; os dados experimentais são usados para construir e validar pesquisas computacionais; a pesquisa computacional provê aos teóricos novas direções e idéias.

Neste contexto, os químicos tornaram-se bastante ativos e inovadores, como participantes da rápida expansão da ciência computacional. Química computacional é simplesmente a aplicação dos conhecimentos químicos, matemáticos e da computação à solução dos problemas de interesse químico. Alguns dos mais comuns softwares utilizados em química quântica são: o Gaussian, GAMESS, AMPAC, MOPAC, NWCHEM, NAMD, JAGUAR, dentre outros. Esses programas proporcionam ao pesquisador que utiliza química quântica computacional, informações valiosas acerca dos sistemas em estudo, e todas essas informações são possíveis de serem obtidas a partir da descrição adequada da estrutura eletrônica do sistema envolvido. Essa descrição começou a se delinear como conhecemos hoje devido aos avanços da física moderna, que datam do início de fins do século XIX, principalmente a teoria da relatividade de Einstein (Einstein, 1920) e o advento da mecânica quântica com a equação de Schroedinger (Schroedinger, 1926). Devido à complexidade desses resultados, aproximações têm sido propostas a fim de se chegar próximo ao resultado real, levando-se em consideração o sistema a ser estudado.

As aproximações clássicas usando modelos simples parametrizados, tais como potencial interatômico (Keating, 1966) ou os modelos carga – ligação (Phillips, 1968), foram empregadas no passado para estudar problemas envolvendo coleções de átomos com relativo sucesso.

Nas últimas décadas, os métodos da mecânica quântica vêm se tornando cada vez mais bem estabelecidos no estudo de sistemas contendo dezenas de átomos.

Simulações não relativísticas das propriedades eletrônicas e estruturais desses sistemas tornaram-se rotina nos últimos anos em vários laboratórios (Bowler, 1998).

Tais sistemas requerem uma solução mais rigorosa da equação de Schroedinger. A equação de Schroedinger em si é facilmente construída para um sistema de muitos corpos. Entretanto, é impossível resolvê-la diretamente além dos sistemas mais simples sem fazer aproximações. Algumas destas aproximações desenvolvidas por vários pesquisadores ao longo dos anos, e que servem de base ou são aplicadas diretamente nesse trabalho, são brevemente apresentadas neste capítulo.

2.2. A Equação de Schroedinger

A mecânica clássica com a formulação da mecânica ondulatória por Schroedinger foi estendida para uma situação onde a hipótese de De Broglie é válida, ou seja, existem ondas de matéria. Com a equação de Schroedinger temos um equivalente da segunda equação de Newton para a Física Clássica, para o movimento em escala atômica (Eisberg, 1979; Levine, 1991).

Esta equação tenta responder a questão sobre a origem das funções de onda, ou seja, como podemos obtê-las. A descrição e compreensão dos estados de movimento permitidos às partículas em pequena escala é a principal atribuição desta equação.

Para o caso em que o Hamiltoniano é independente do tempo temos a equação de Schroedinger Independente do Tempo,

$$(2.1)$$

ou seja, a equação de Schroedinger é uma equação de autovalores sendo que φ representa um vetor de estado (equivalente à função de onda), H é o Hamiltoniano do sistema, ou seja, o operador que mede a energia do mesmo e ϵ é a energia do sistema.

A Equação 2.1 só tem solução exata para casos muito simples, e descreve todas as propriedades estacionárias do sistema. Um dos casos em que a equação de Schroedinger tem solução exata é o caso de um elétron livre. Outro exemplo é o caso do átomo de Hidrogênio, composto somente por um elétron e por um próton.

Mas, para a maioria dos casos de interesse físico, a equação de Schroedinger Independente do Tempo não possui solução exata. Um exemplo disto é sistemas que possuam N elétrons (Levine, 1991).

2.3- A Equação de Schroedinger para sistemas de muitos corpos

A equação de Schroedinger não relativística e independente do tempo para uma distribuição de elétrons e núcleos pode ser escrita de forma geral como

$$(2.2)$$

com o Hamiltoniano H dado por

$$(2.3)$$

Na Equação 2.2, E representa a energia total do sistema, T representa a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, V_{e-e} é a energia potencial devido à interação elétron-elétron, V_{e-n} representa a energia potencial de interação elétron - núcleo e V_{n-n} representa a interação núcleo – núcleo. A função de onda $\psi(r, R)$ depende, portanto, das posições e coordenadas de *spin* de todos os N núcleos e n elétrons no sistema. Ignorando os efeitos de acoplamento *spin-orbita* e as interações *spin-spin*, é possível escrever explicitamente todos os potenciais da Equação 2.2.

Expressando os valores das constantes $\hbar$, e , m_e e $4\pi\epsilon_0$ em unidades atômicas, para uma distribuição normalizada dos elétrons com um conjunto de coordenadas r_i e núcleos com cargas Z_a nas coordenadas R_a , os termos da Equação 2.2 podem ser escritos como:

$$- \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (2.4)$$

$$- \sum_a \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 \psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (2.5)$$

$$- \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (2.6)$$

$$- \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} \psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (2.7)$$

A energia cinética (T) é somada sobre todos os elétrons e núcleos . Os potenciais elétron–elétron e núcleo–núcleo são somados sobre todas as combinações de pares distintos. Para evitar que cada par seja contado duas vezes, o potencial é multiplicado por 0,5.

2.4. Aproximação de Born-Oppenheimer

Quando estamos interessados em descrever detalhadamente a distribuição eletrônica de um sistema atômico ou molecular qualquer, devemos utilizar a mecânica quântica, já que a mecânica clássica não se mostra capaz de descrever adequadamente as propriedades eletrônicas de tais sistemas. Em um tratamento mecânico-quântico de sistemas microscópicos, o que precisamos basicamente é resolver a equação de Schroedinger para estados estacionários (Equação 2.1).

Esta equação pode ser resolvida exatamente e com facilidade para o átomo de hidrogênio, que contém um único elétron. Para sistemas multi-eletrônicos a resolução desta equação é uma tarefa difícil de ser executada. Sendo assim, surge a necessidade do uso de aproximações que tornem viável a resolução da Equação 2.1 (Morgon, 2007).

A primeira e mais comum das aproximações utilizadas na resolução da equação de Schroedinger para sistemas moleculares é a aproximação de Born-Oppenheimer (Born, 1927; Born, 1954). A inspiração para a aproximação de Born-Oppenheimer vem do fato de que os espectros eletrônico e nuclear de um sistema molecular serem completamente distintos.

Devido a essa distinção espectroscópica, muitas vezes traduzida como diferenças entre as massas dos elétrons e dos núcleos, podemos fazer a separação de Born-Oppenheimer que consiste no tratamento em separado dos movimentos eletrônico e nuclear. Assim, podemos reescrever a Equação 2.1 de maneira mais específica, em função das coordenadas dos núcleos e elétrons do sistema, assim:

$$(2.8)$$

Nesta equação, tanto o operador H quanto a função de onda ψ dependem das coordenadas de todos os núcleos (R) e de todos os elétrons (r) presentes no sistema.

Na prática, para de fato resolvermos a Equação 2.8 para um sistema multi-eletrônico qualquer, precisamos reescrever esta equação de modo a deixar explícitos os termos de $H(r,R)$ e $\psi(r,R)$. Para o Hamiltoniano, desprezamos todos os termos relativísticos, devido às pequenas massas dos núcleos, e assim temos:

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (2.9)$$

Os termos de $H(r,R)$, na ordem em que aparecem na Equação 2.9, são a energia cinética dos núcleos, a repulsão eletrostática referente aos núcleos, a energia cinética dos elétrons, a repulsão eletrônica e a energia de atração elétron-núcleo.

Visando a resolução da Equação 2.8, aproximamos $\psi(r,R)$ por um produto tal que um dos fatores tenha uma dependência paramétrica das coordenadas nucleares, ou seja,

$$(2.10)$$

onde Ψ depende parametricamente das coordenadas dos núcleos, R , e representa a função de onda eletrônica do sistema, e ϕ representa a função de onda nuclear.

Essas funções de onda são determinadas através da resolução das equações eletrônica e nuclear do sistema:

$$\left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \quad (2.11)$$

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \quad (2.12)$$

Esta separação do Hamiltoniano em duas partes distintas, uma eletrônica e outra nuclear, é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer (Born, 1927). A possibilidade de separação dos movimentos eletrônico e nuclear se deve ao fato de

que os elétrons têm menor inércia e podem ajustar seus movimentos quase que instantaneamente, a qualquer rearranjo das posições dos núcleos.

A aproximação de Born-Oppenheimer geralmente permite que se obtenha a geometria nuclear de equilíbrio, assim como as energias eletrônica e vibracional de sistemas multi-eletrônicos, mas é válida somente quando a Equação 2.10 fornece uma boa aproximação para as soluções da Equação 2.1.

Tomando a função de onda eletrônica $\psi_{el}(r,R)$, e sabendo que esta é dependente das coordenadas de todos os elétrons, se for possível obtermos um conjunto completo ortonormal de funções de onda de muitos elétrons ψ_i , podemos expandir $\psi_{el}(r,R)$ em termos deste conjunto. Assim,

$$(2.13)$$

pelo princípio de exclusão de Pauli (Born, 1954), $\psi_{el}(r,R)$ é antissimétrica com respeito a qualquer troca de coordenadas dos elétrons, isto é,

$$(2.14)$$

Desta forma, para um sistema molecular de camada fechada, um conjunto de funções multi-eletrônicas conveniente, é um conjunto de determinantes de Slater.

Estes determinantes são formados por um conjunto completo de spin-orbitais $\phi_n(N,R)$ e podem ser expressos por

$$= \begin{vmatrix} \phi_1 & \phi_2 & \dots & \phi_N \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

onde N é o número de elétrons do sistema e $\phi_n(N,R)$ é o spin-orbital do elétron n .

2.5. O Conceito de Orbital

As relações de incerteza trouxeram uma dificuldade aos sistemas de dimensões quânticas, a impossibilidade de descrever as órbitas dos mesmos (Cramer, 2004; Gil, 1996; Young, 2001). Para superar este tipo de problema e permitir o avanço nas pesquisas em estrutura eletrônica da matéria surgiu o conceito de orbital.

Tanto o orbital atômico como o orbital molecular é uma “nuvem” eletrônica em torno do núcleo ou núcleos, respectivamente, que visa descrever os locais onde o elétron ou elétrons têm maior possibilidade de serem encontrados, ou seja, trata-se de uma representação gráfica das probabilidades de encontrar elétrons em função da posição.

Os orbitais atômicos são funções de estado centradas em um ponto, o núcleo, que descreve as probabilidades de localização de um único elétron em torno deste núcleo. O orbital molecular é uma função de estado total dos N elétrons da molécula que descreve as probabilidades de localização destes elétrons.

Os orbitais mais completos e que melhor descrevem as propriedades de um sistema quântico atômico ou molecular são os spin-orbital moleculares que são compostos da multiplicação de um orbital espacial e uma função de spin.

Sabe-se da resolução da equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio que neste tipo de sistema teremos a associação para o elétron de números quânticos, portanto a cada tipo de orbital corresponderá a um conjunto específico de números quânticos que servirão para se escrever a função de onda apropriada ao sistema.

Quando se resolve a equação de Schroedinger em coordenadas esféricas a solução é escrita através da multiplicação da apropriada função associada de Laguerre (parte radial) e do apropriado harmônico esférico (parte angular) para os números quânticos em questão (Levine, 1991).

Analisando-se as soluções vemos que os orbitais de um mesmo tipo (orbitais s, p ou d), têm o mesmo comportamento angular, ou seja, não dependem do número quântico principal, entretanto a parte radial apresenta dependência do número quântico principal e do número quântico de momento angular.

2.6. A Teoria do Funcional de Densidade

No final dos anos 20, L. H. Thomas (Thomas, 1927) e E. Fermi (Fermi, 1928), afirmaram que considerações estatísticas podem ser utilizadas como uma aproximação para a distribuição de elétrons em um átomo. Com isso, eles plantaram a semente para que nos anos 60, P. Hohenberg, W. Kohn e J. Sham (Hohenberg, 1964; Kohn, 1965) propusessem as bases teóricas do que conhecemos hoje como Teoria do Funcional de Densidade.

Em contraste ao método Hartree-Fock, que fornece a descrição de elétrons individuais interagindo com os núcleos e no campo médio criado por todos os outros elétrons do sistema, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) considera o sistema eletrônico como um todo.

A idéia básica da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade eletrônica, ρ (Koch, 2001; Marques, 2006; Parr, 1989; Ziegler, 1991).

Esta densidade é entendida como uma grandeza que tem dependência somente com as três coordenadas de uma determinada região. Para um sistema com n elétrons, $\rho(r)$ denota a densidade eletrônica total a uma distância r . A energia E é um funcional da densidade eletrônica, denotada por $E[\rho]$, onde para uma dada função $\rho(r)$ existe um único valor de energia $E[\rho]$ correspondente. Se $E[\rho]$ é conhecido, podemos trocar o problema de determinar a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental em um dado potencial externo pela minimização do funcional $E[\rho]$ da função densidade tridimensional $\rho(r)$.

A DFT tem ainda a vantagem de que a energia de correlação pode ser incluída de forma direta nos cálculos (Capelle, 2003; Hohenberg, 1964; Koch, 2001). A usual abordagem mecânico-quântica para a equação de Schroedinger (ES) pode ser sumarizada pela seguinte seqüência:

$$(2.16)$$

Isto é, especifica-se o sistema escolhendo o potencial externo $v_{\text{ext}}(r)$ o qual é inserido na equação de Schroedinger (ES), resolve-se em seguida esta equação para a função de onda Ψ e então se calcula o valor esperado dos observáveis com esta

função de onda. Um entre os observáveis que são calculados deste modo é a densidade de carga ou densidade de partículas (Capelle, 2003):

$$(2.17)$$

A DFT propõe, a princípio, que se consiga uma função de onda Ψ através do cálculo da densidade, e não o contrário. Assim, formalmente, a DFT fornece uma alternativa versátil de resolver a Equação 2.1 (Hohenberg, 1964). A partir da equação de Schroedinger para muitos corpos (Equação 2.2), é fácil ver que a função de onda Ψ do estado fundamental para muitos corpos é um funcional do potencial externo (Equação 2.17).

A DFT também reconhece explicitamente que sistemas coulombianos não relativísticos diferem somente pelos seus potenciais externos $v_{\text{ext}}(r)$ e fornece por fim uma prescrição para lidar com os operadores universais $\hat{T}$ e $\hat{U}_{ee}$. A isto se soma o fato de que a DFT fornece um meio para mapear o problema de muitos corpos, na presença da interação $\hat{U}_{ee}$, a um problema efetivo de uma partícula, sem interação $\hat{U}_{ee}$. Tudo isto é feito promovendo a densidade da partícula $n(r)$ de apenas um entre os muitos observáveis para a qualidade de variável-chave, na qual o cálculo de todos os outros observáveis pode ser baseado. Como resultado, toda propriedade eletrônica do sistema é um funcional de $n(r)$.

Assim, a DFT pode ser sumarizada através da seguinte sequência:

$$(2.18)$$

Isto é, o conhecimento de $n(r)$ implica no conhecimento da função de onda, do potencial, e ainda, dos demais observáveis (Capelle, 2003; Hohenberg, 1964; Koch, 2001). O resultado é o surpreendente sucesso da DFT para descrever propriedades elétricas, estruturais e magnéticas dos materiais.

Em relação aos métodos Hartree-Fock (HF) e pós Hartree-Fock, o uso da DFT proporciona economia de recursos computacionais. Em relação aos métodos semi-empíricos a vantagem é que o Hamiltoniano em DFT é bem definido, não sendo necessárias aproximações empíricas (Capelle, 2003; Koch, 2001).

A Equação 2.18 mostra que o conhecimento de $n(r)$ implica no conhecimento da função de onda e do potencial externo e , portanto de todas as demais propriedades do sistema (primeiro Teorema de Hohenberg e Kohn, HK), incluindo a energia cinética dos elétrons interagentes T_e e a energia de interação entre os elétrons U_{ee} , de forma que a energia total do estado fundamental é um funcional da densidade que envolve os seguintes componentes (Capelle, 2003; Koch, 2001):

(2.19)

No segundo Teorema, Hohenberg e Kohn aplicam o método variacional de forma similar ao que já era feito no método Hartree-Fock. Neste último método, o princípio variacional (Levine, 1991; Pilar, 2001), é aplicado à equação de Schroedinger (Equação 2.1) para se encontrar a energia mínima do sistema, procedendo-se à minimização de $E[\Phi]$ no espaço de determinantes normalizados de Slater Φ , sujeitos à restrição $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ isto é:

(2.20)

Na DFT, de maneira similar à Equação 2.20, busca-se um funcional da densidade. Em vez da derivação original proposta por Hohenberg, Kohn e Sham baseada na "redução ao absurdo" (Hohenberg, 1964; Kohn, 1965; Perdew, 2003), será seguido aqui a aproximação da busca restrita (*constrained search*) proposta por Levy (Levy, 1979; Perdew, 2003), a qual é em alguns aspectos mais simples e mais abrangente.

Indo além do método Hartree-Fock, a energia do estado fundamental pode ser encontrada por minimizar $E[n]$ sobre todas as funções de onda N -eletrônicas antissimétricas normalizadas (Perdew, 2003):

(2.21)

A minimização da equação acima (Equação 2.21) será separada em dois passos. Primeiro serão consideradas todas as funções de onda Ψ as quais produzem uma dada densidade $n(r)$, e minimizadas sobre todas as funções de onda:

(2.22)

onde foi explorado o fato de que todas as funções de onda que produzem a mesma $n(r)$ também produzem o mesmo $E[n]$. Então se define o funcional universal:

(2.23)

onde ψ_0 é aquela função de onda que produzirá o mínimo para uma dada densidade n . Finalmente, tem-se a minimização sobre todas as densidades $n(r)$:

(2.24)

onde N é mantido fixo durante a minimização. A densidade encontrada é então a densidade do estado fundamental (Perdew, 2003).

A restrição de fixar N pode ser tratada formalmente através da introdução de um multiplicador de Lagrange μ :

(2.25)

o qual é equivalente à equação de Euler:

— (2.26)

O potencial químico μ é escolhido tal que a Equação 2.19 seja satisfeita (Perdew, 2003):

(2.27)

O funcional $F_{HK}[n]$ é definido via Equação 2.23 para todas as densidades $n(r)$ as quais são "N-representáveis", isto é, são provenientes de uma função de onda N-eletrônica e antissimétrica (Perdew, 2003).

A derivada funcional — é definida via Equação 2.26 para todas as densidades as quais são "N-representáveis", isto é, são provenientes de funções de onda N-eletrônicas e antissimétricas do estado fundamental, para alguma escolha de potencial externo (Perdew, 2003).

2.6.1. As Equações de Kohn-Sham

De acordo com a Equação 2.19 o funcional da energia em função da densidade é escrito como a soma de três funcionais: energia cinética interagente, energia potencial de atração elétron-núcleo, e energia de interação elétron-elétron. No entanto, Hohenberg-Kohn não mostram como se calcula este funcional, principalmente devido aos termos da energia cinética e ao de interação. Por outro lado, a energia cinética é facilmente calculada a partir da função de onda. Por esta razão, Kohn e Sham, em 1965 (Hohenberg, 1964) propuseram um engenhoso método para relacionar a aproximação da função de onda e da densidade.

Para o desenvolvimento do método, Kohn e Sham consideraram um sistema não-interagente, de forma que o termo de interação eletrônica $\hat{U}_{ee}$ do Hamiltoniano

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (2.28)$$

desaparece e $F_{HK}[n]$ da Equação 2.23, e se reduz ao termo $T_s[n]$ (Perdew, 2003):

$$(2.29)$$

assim, a partir da equação para um sistema interagente (equação 2.19),

$$(2.30)$$

a qual pode ser reescrita como:

Kohn e Sham definem, para um sistema não-interagente, um funcional de troca e correlação particionando a energia total nas seguintes partes:

$$(2.31)$$

sendo que o funcional $F[n]$ passa a ser escrito como (Perdew, 2003):

$$(2.32)$$

Nas Equações 2.31 e 2.32, $T_s[n]$ é a energia cinética de um sistema que tem a mesma densidade n do sistema real, mas no qual não há interações elétron-elétron. O termo $U_H[r]$ da Equação 2.31 é o termo clássico de Coulomb de interação entre os elétrons (Capelle, 2003; Koch, 2001; Perdew, 2003), também chamado de termo Hartree:

$$\text{---} \quad (2.33)$$

Este termo inclui uma auto-interação, desde que a energia correspondente seja:

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (2.34)$$

Esta representa a interação da densidade n com ela própria. Na Equação 2.31, $V_{\text{ext}}(r)$ é o potencial externo devido aos núcleos, e o último funcional, o funcional da energia de troca e correlação, $E_{xc}[n]$ inclui todas as contribuições de energia que não foram levadas em conta nos termos anteriores, isto é: a troca eletrônica E_x , e a correlação eletrônica E_c não levada em conta no termo Hartree, adicionada de uma parte correspondente à uma porção da energia cinética a qual é necessária para corrigir $T_s[n]$ para que se obtenha a energia cinética do sistema real $T_e[n]$, ou seja:

$$(2.35)$$

onde o subscrito “s” representa partícula não-interagente e o subscrito “c”, correlação (Perdew, 2003).

Como se pode notar, todos os problemas difíceis de lidar na teoria de muitos corpos foram agrupados dentro do funcional de troca e correlação (Perdew, 2003). No entanto, nenhuma expressão analítica exata é conhecida para este funcional (Koch, 2001). Assim sendo, para cálculos práticos, aproximações precisam ser feitas a este funcional, sendo que algumas comumente utilizadas lançam mão de parâmetros semi-empíricos (Koch, 2001).

O próximo passo no formalismo de Kohn-Sham é a minimização do funcional da energia apresentado na Equação 2.31. O funcional $T_s[n]$ não é conhecido exatamente como um funcional de n , mas é facilmente expresso em termos de orbitais monoelétrônicos de um sistema não-interagente com densidade n como:

$$T_s = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.36)$$

uma vez que para partículas que não interagem entre si, a energia cinética total é apenas a soma das energias cinéticas individuais. Desde que todos os orbitais são funcionais de n , a Equação 2.36 para T_s é um funcional explícito dos orbitais, mas um funcional implícito da densidade, $T_s[n]$, onde a notação indica que T_s depende de um conjunto completo de orbitais $\{\phi_i\}$, cada um sendo um funcional de n (Ziegler, 1991).

Se houvesse uma expressão apurada para T_s diretamente em termos de n , seria possível dispensar o uso dos orbitais e aplicar o princípio variacional diretamente, resolvendo-se a equação de Euler (Equação 2.26) diretamente para $n(\mathbf{r})$:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 n + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = 0 \quad (2.37)$$

para algum potencial externo v_s (Pople, 1952). Em outras palavras, uma vez que T_s é escrita como uma função orbital não se pode minimizar diretamente a Equação 2.38 com respeito a n (Capelle, 2003; Perdew, 2003):

$$\frac{\delta E}{\delta n} = 0 \quad (2.38)$$

Assim, emprega-se um esquema desenvolvido por Kohn-Sham para que se faça a minimização de forma indireta. Este esquema começa por se escrever a minimização como (Capelle, 2003):

$$\frac{\delta}{\delta \psi} \left(\frac{1}{2} \int |\nabla \psi|^2 d\mathbf{r} + \int \psi V_{\text{ext}} \psi d\mathbf{r} \right) = 0 \quad (2.39)$$

Considerando agora o sistema de partículas não-interagentes movendo-se em um potencial $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, a condição de minimização é simplesmente:

$$-\nabla^2 \psi = V_{\text{ext}} \psi \quad (2.40)$$

uma vez que não há termos Hartree e de troca e correlação na ausência de interações. A densidade encontrada ao se resolver esta equação de Euler é $n_s(\mathbf{r})$. Comparando as Equações 2.40 e 2.39, constata-se que ambas as equações têm a mesma solução, se $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ for escolhido como (Capelle, 2003):

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \nabla^2 \psi / \psi \quad (2.41)$$

Consequentemente, calcula-se a densidade de um sistema interagente (de muitos corpos) em um potencial $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, descrito por uma equação de Schroedinger de muitos corpos (Equação 2.2), por se resolver as equações de um sistema não interagente em um potencial $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ (Capelle, 2003). No entanto, é um erro pensar que o método de Kohn-Sham descreve elétrons não interagentes movendo-se em um potencial dado pelo núcleo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Na verdade eles se movem em um potencial efetivo, o $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, o qual nas equações de Kohn-Sham tem o papel de potencial externo, isso inclui a interação eletrônica de um modo efetivo. Observando-se o potencial efetivo nota-se que a interação elétron-elétron é trocada por uma interação de efeito médio a qual procura imitar a interação eletrônica verdadeira (Koch, 2001).

Assim, a equação de Schroedinger para este sistema auxiliar,

$$-\nabla^2 \psi + V_{\text{eff}} \psi = E \psi \quad (2.42)$$

produz orbitais que reproduzem a densidade $n(r)$ do sistema original (estes orbitais são os mesmos já utilizados na Equação 2.36), onde:

$$(2.43)$$

e f_i é o número de ocupação do i -ésimo orbital. As Equações 2.41 a 2.43 são as equações de Kohn-Sham. A Equação 2.42 é muito similar à equação mono eletrônica resultante do método de Hartree-Fock (Capelle, 2003; Levine, 1991):

$$\text{---} \quad (2.44)$$

onde,

$$\text{---} \quad (2.45)$$

com a diferença de que a Equação 2.42 é muito mais simples. O operador de Fock na Equação 2.44 contém um potencial o qual é não-local, ou seja, é diferente para cada elétron. Já o operador de Kohn-Sham depende somente de r , e não do índice do elétron, sendo portanto o mesmo para todos os elétrons (Levine, 1991).

A aproximação de Kohn-Sham deve grande parte de seu sucesso ao fato que não trabalha exclusivamente em termos da densidade de carga, mas traz de volta ao jogo as funções de onda mono eletrônicas. Como consequência, a DFT no esquema de KS parece uma teoria de partículas não-interagentes, embora efeitos de muitos corpos são ainda incluídos através do funcional de troca e correlação.

Uma vez que ϵ_i e ϕ_i dependem de n , a qual depende de ϵ_i , o qual por sua vez depende de ϕ_i , o modo comum utilizado para resolver este problema é através do método auto-consistente (*self-consistency cycle*). O ponto inicial deste método consiste em “chutar” $n(r)$, calcular o potencial correspondente, e então resolver a Equação 2.42 para i .

A partir desses resultados calcula-se uma nova densidade, utilizando a Equação 2.43, e o ciclo se inicia novamente, até que a convergência seja atingida (Slater, 1929). Uma vez obtida a densidade utilizando-se os orbitais de Kohn-Sham na

Equação 2.43, ela pode ser utilizada para obter a energia eletrônica total do sistema a partir da Equação 2.31, na qual a energia cinética $T_s[n]$ é calculada a partir dos orbitais de KS, em vez da densidade.

Na prática, no entanto, a energia é calculada de uma forma mais conveniente, utilizando a densidade $n(r)$ da solução do método SCF e as energias orbitais como:

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (2.46)$$

2.6.2. Potenciais de troca e correlação

Na seção anterior foi introduzido o formalismo de Kohn-Sham o qual permite um tratamento exato para a maioria das contribuições da energia eletrônica de um sistema atômico ou molecular, incluindo a maior fração da energia cinética. Todas as partes restantes, desconhecidas, são destinadas ao funcional de troca e correlação $E_{xc}[n]$. Essas partes incluem a porção não clássica da interação elétron-elétron com a correção para a auto-interação e a componente da energia cinética não tratada pelo sistema de referência não-interagente. Uma vez que não são conhecidas expressões exatas para o funcional $E_{xc}[n]$, todo o esforço de se aplicar o esquema de Kohn-Sham (KS) como uma ferramenta para se obter o domínio da equação de Schroedinger faz sentido somente se aproximações explícitas a este funcional são disponíveis.

A qualidade do funcional da densidade depende somente da precisão da aproximação escolhida para o funcional da energia de troca e correlação, $E_{xc}[n]$, ou para o potencial de troca e correlação, o qual é a derivada de $E_{xc}[n]$ (Krieger, 1992; Koch, 2001).

Portanto, a questão de se encontrar melhores e melhores aproximações para a troca e correlação é um dos pontos centrais da DFT (Koch, 2001) e como resultado, uma coleção de funcionais foram gerados e aplicados (Capelle, 2003; Koch, 2001; Pilar, 2001).

Dentro destas aproximações, estão as aproximações da densidade local (local-density approximation – LDA), a aproximação generalizada do gradiente (generalized gradient approximation – GGA) e os funcionais híbridos, os quais incorporam uma parte do termo Fock para a componente da energia de troca (Koch, 2001; Reimers, 2003).

Esses resultados ruins refletem a deficiência dos potenciais de troca e correlação aproximados em tratar efeitos de correlação eletrônica de longo alcance (comportamento assintótico), erros de auto interação e descontinuidade do potencial de troca e correlação exato (descontinuidade esta que não é descrita pelo potencial aproximado) (Chen, 1996; Koch, 2001; Reimers, 2003).

Considerando o caso simples de um sistema mono eletrônico, tal como o átomo de hidrogênio, a energia somente dependerá da energia cinética e do potencial externo devido ao núcleo. Com apenas um elétron não há interação elétron-elétron em tal sistema. Isto parece tão trivial que não deveria sequer ser colocado em questão. No entanto, considerando a expressão da energia para um sistema monoeletrônico no esquema de KS:

Nota-se que o termo de repulsão eletrostático clássico (Equação 2.34) não se zera exatamente para um sistema mono eletrônico desde que ele contém a interação espúria da densidade com ela mesma. Portanto, para a Equação 2.47 ser correta, deve ser exigido que para densidades de um único elétron o termo $U_H[n]$ se iguale exatamente à $-E_{xc}[n]$ de forma que a auto interação errônea seja cancelada:

33

No modelo Hartree-Fock o termo de troca neutraliza exatamente a porção indesejada de $U_H[n]$. Em particular, para um sistema monoelétrônico, a Equação 2.48 é satisfeita e o esquema Hartree-Fock é portanto livre de erros de auto-interação.

Por outro lado, em qualquer aplicação do esquema do funcional da densidade de Kohn-Sham, é necessário empregar aproximações à energia de troca e correlação as quais são independentes de $U_H[n]$, e não se deve portanto esperar que a Equação 2.48 se conserve.

O livro de Koch e Holthausen (Koch, 2001), Seção 6.7, traz alguns resultados concernentes ao erro de auto-interação para o átomo de hidrogênio, obtidos com funcionais de troca e correlação típicos (LDA, BLYP, B3LYP, BP86 e BPW91), empregando um conjunto de base extenso, o cc-pV5Z de Dunning (Koput, 2002; Wilson, 1999; Woon, 1994; Woon, 1995). A mesma referência traz ainda, a efeito de comparação, resultados obtidos com o método Hartree-Fock usando a mesma base. Os resultados mostram que, em todos os casos nos quais foram utilizados funcionais de troca e correlação aproximados o erro de auto-interação é da ordem de 10^{-3} Hartree (E_H) ou alguns centésimos de elétrons-volt. Uma informação adicional mostrada pelos cálculos com o átomo de Hidrogênio é que dos três funcionais de correlação, somente o LYP produz o resultado correto da energia de correlação zero para um elétron simples (isto é, é livre de auto-interação); todos os outros desviam não negligenciavelmente de zero.

Este erro de auto-interação não está limitado somente a sistemas mono eletrônicos, onde tal erro pode ser identificado mais facilmente, mas aplica-se também aos sistemas N -eletrônicos. Perdew e Zunger, 1981 (Perdew, 1981), sugeriram uma forma de corrigir o erro da auto-interação (*self-interaction correction*, SIC); para a construção deste tipo de funcional, eles explicitamente aplicaram a Equação 2.48 por subtrair os termos de auto interação não-físicos (Koch, 2001)

A correção introduzida por Perdew e Zunger é uma das poucas que dão a correção para ambas as partes, troca e correlação (Ciofini, 2005). Sem entrar em detalhes, este método modifica a LSDA (*local-spin-density approximation*, aproximação da densidade local de spin) por incorporar efeitos de orbitais empregando uma correção de autointeração que depende da densidade orbital (Chen, 1996; Krieger, 1992).

Com um funcional de energia dependente do orbital, a correção de auto-interação poderia ser facilmente implementada (Chen, 1996); a dificuldade é que este procedimento torna problemáticas as equações mono eletrônicas resultantes para os orbitais (Koch, 2001), ou seja, não há método direto para calcular a derivada funcional de um funcional de energia com dependência orbital, com relação à densidade, e consequentemente, o procedimento convencional de Kohn-Sham não é aplicável com a LDA-SIC (Chen, 1996), e por este motivo diz-se que este método permanece fora da teoria de Kohn-Sham (Perdew, 1981).

2.7. O Conjunto de Funcionais m06

A principal característica do grupo de funcionais de Truhlar é a sua aplicabilidade específica para algum dado tipo de problema. As principais áreas nas quais a precisão desses funcionais tem sido focada são: termoquímica, magnitude das barreiras de energia, interações não covalentes, espectroscopia eletrônica e ligações químicas em metais de transição (Zhao, 2008).

Os funcionais específicos para termoquímica predizem de maneira mais precisa: estruturas, energias e frequências vibracionais para compostos contendo somente os elementos principais do grupo. Funcionais designados para a área de barreiras de energia predizem de maneira mais precisa as estruturas, energias e frequências vibracionais de estados de transição.

Na área de interações não covalentes os funcionais foram desenhados para prever as estruturas, energias e frequências vibracionais de complexos unidos por forças não covalentes com especial destaque para o uso em materiais leves e solvatação. Os funcionais mais adequados para aplicação em espectroscopia eletrônica são designados para as estruturas, energias e frequências vibracionais de estados eletronicamente excitados, se o funcional não possui o termo de troca inteiramente de Hartree-Fock, pode-se olhar somente valência e estados de Rydberg não a transferência de carga dos estados excitados.

As melhores previsões de estruturas, energias e frequências vibracionais para compostos contendo metais de transições são feitas pelos funcionais designados para essa área.

Os funcionais são desenvolvidos para se comportarem bem em um ou mais desses cinco nichos, com ou sem a restrição total ou local de Hartree-Fock descrita anteriormente. Nos estudos feitos para cada área em particular foram encontradas relações entre elas. Por exemplo, um funcional designado para termoquímica também pode ser útil para estudar outros tipos de sistemas com caráter multi-referencial (Zhao, 2006).

2.7.1. O Funcional m06

O Funcional m06 é uma reparametrização do funcional m05 (Zhao, 2008b) , mantém em sua essência os objetivos de lidar com metais de transição, espectroscopia UV-VIS e barreiras de energia, com o adicional da robustez em sua construção com o objetivo de lidar com termoquímica (Zhao, 2008).

Como descrito no trabalho de Zhao (Zhao, 2008), um grande número de conjuntos de bases de dados energéticos foi utilizado para construir e posteriormente testar a eficiência do funcional, levando-se em consideração os mais diversos fenômenos que o funcional deve prever, tais como: energias de atomização, afinidade eletrônica, termoquímica de sistemas π , barreiras de energia em átomos pesados, transferência de hidrogênio, energia em interações não covalentes, ligação de hidrogênio, transferência de carga em complexos, interações fracas em complexos, transferência de carga em estados excitados, energias de ligação em metais, dentre outros.

A escolha do conjunto de bases atômica também figurou como uma grande dificuldade, durante o desenvolvimento do funcional, sendo que para cada caso um conjunto de bases específico foi escolhido. Por exemplo, para os casos mais difíceis, foi desenvolvido e aplicado com os cálculos MP2 de geometria um novo conjunto de bases. Esse novo conjunto de bases foi chamado de MQZVP, e constitui-se como uma modificação do conjunto de bases de qualidade quadruplo zeta de Weigend et al. (Weigend, 2005).

A incorporação de efeitos relativísticos foi feita, em todos os cálculos, incluindo um escalar de efeitos relativísticos. Esse escalar foi desenvolvido para metais de transição, usando um potencial efetivo de 'core' relativístico ou ainda cálculos relativísticos de DFT ou HF. O vetor de efeito relativístico foi incluído somando-se o

efeito de acoplamento spin órbita. Em todos os cálculos feitos para construção do funcional a energia de estabilização spin órbita foi somada para átomos e moléculas de camada aberta.

As partes locais do m06 dependem de três variáveis: densidade de spin (ρ_σ), gradiente de densidade de spin reduzido (x_σ) e densidade de energia cinética spin (τ_σ).

$$\text{---} \quad (2.49)$$

$$\text{---} \quad (2.50)$$

O funcional m06 inclui termos baseado em um funcional desenvolvido previamente, o VSXC, esses termos envolvem uma variável de trabalho Z_σ e duas funções de trabalho γ e h :

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (2.51)$$

$$(2.52)$$

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (2.53)$$

nas quais σ é um componente sobre o espaço arbitrário fixado no eixo do momento angular spin eletrônico.

O funcional m06 é definido pela aproximação de gradiente (GGA) (Zhao, 2005) na parte de troca do funcional, dada por:

$$(2.54)$$

onde ϵ_{xc} foi definido previamente, ϵ_x é a densidade de energia do modelo de troca PBE (Perdew, 1997) e ϵ_{xc}^{σ} é a aproximação de densidade de spin local para a troca

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (2.55)$$

e ϵ_{xc}^{σ} é o fator densidade de spin de energia cinética,

(2.56)

onde a variável ϵ é função de ρ , e ϵ é função da densidade de spin de energia cinética ϵ_{kin} e da densidade de spin ρ_{spin} .

(2.57)

(2.58)

onde:

$$- \frac{1}{2} \quad (2.59)$$

sendo esta a forma do funcional de troca do m06, que é a mesma do m05.

A parte de correlação é a mesma para todos os funcionais da classe do m06. É baseada nos funcionais de correlação do m05 e vsxc, trata-se principalmente de considerar tratamento diferenciado para spins opostos e paralelos (Zhao, 2008b).

A energia de correlação para spins opostos é expressa como:

(2.60)

onde ϵ_{xc} é definido por:

$$\epsilon_{\text{xc}} = \epsilon_{\text{x}} + \epsilon_{\text{c}} \quad (2.61)$$

e ϵ_{c} é definido na equação (2.53), com ϵ_{c} e ϵ_{c}

Para spins paralelos,

(2.62)

onde ϵ é definido como:

$$\epsilon = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \epsilon_i \right) \quad (2.63)$$

e ϵ é definido pela Equação 2.53, α é o fator de correção da auto integração:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \alpha_i \right) \quad (2.64)$$

nota-se que ϵ desaparece para qualquer sistema de um elétron e que α e β nas Equações 2.60 e 2.62 são a densidade de energia de correlação para os casos de spins antiparalelos e paralelos respectivamente.

A energia de correlação m06 do novo funcional de correlação será dada por:

$$E_{\text{correlação}}^{\text{m06}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_{\text{correlação}}^{\text{m06}} \right) \quad (2.65)$$

Os valores dos dois parametros não lineares presentes nas Equações 2.61 e 2.63, foram retirados das referências (Zhao, 2005; Zhao, 2006).

$$E_{\text{correlação}}^{\text{m06}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_{\text{correlação}}^{\text{m06}} \right) \quad (2.66)$$

Os valores dos três parâmetros não lineares α , β e γ na equação (2.53), empregados nas Equações 2.54, 2.60 e 2.62, foram calculados na referência (Voorhis, 1998).

A energia da parte híbrida do funcional de troca e correlação pode ser escrita como se segue:

$$E_{\text{híbrida}} = X E_{\text{troca}}^{\text{HF}} + (1-X) E_{\text{correlação}}^{\text{DFT}} \quad (2.67)$$

onde $E_{\text{troca}}^{\text{HF}}$ é a energia de troca não local Hartree Fock (HF), X é a porcentagem da parte de troca Hartree Fock no funcional híbrido, $E_{\text{correlação}}^{\text{DFT}}$ é a energia de correlação local DFT.

A otimização do parâmetro X , é feita por método auto consistente, de modo a obter os limites das variáveis dadas, contra as bases de dados apresentadas. Após a construção do funcional o mesmo passou por diversos testes que atestaram sua eficiência e acurácia para o tratamento de problemas os quais o mesmo se propõe, até dos casos mais difíceis.

2.8. Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)

A DFT tem se mostrado adequada na descrição do estado fundamental de muitos sistemas atômicos e moleculares. Devido ao sucesso da aplicação da DFT em sistemas no estado estacionário, surgiu o interesse em descrever estados dependentes do tempo (TD - Time Dependent), em termos do funcional da densidade. Problemas como processos de espalhamento atômico (Horbatsch, 1992) e nuclear (Holzwarth, 1977), e fotoabsorção em átomos (Horbatsch, 1992) têm sido tratados com sucesso nessa abordagem.

No trabalho de 1984, Runge e Gross (Runge, 1984) generalizaram o teorema de Hohenberg-Kohn para o caso da equação de Schroedinger dependente do tempo:

$$\text{—————} \quad (2.68)$$

onde $\mathbf{r}$ é o conjunto de coordenada espacial de um sistema de N elétrons. O Hamiltoniano, H consiste na energia cinética,

$$- \quad (2.69)$$

na interação elétron-elétron,

$$- \text{ —————} \quad (2.70)$$

e sob um potencial externo,

(2.71)

Runge e Gross demonstraram que existe uma correspondência unívoca entre o potencial externo dependente do tempo $v(r, t)$ e a densidade eletrônica $\rho(r, t)$ para sistemas de muitos corpos que evoluam de um estado inicial, este é o teorema central da TD-DFT, também conhecido como teorema de Runge-Gross (Marques, 2004).

Este resultado implica que, se a única informação existente sobre o sistema for a sua densidade eletrônica, nós podemos determinar o potencial externo que produz essa densidade. Definido o potencial externo pode-se então resolver a equação de Schroedinger dependente do tempo, e assim obter todas as propriedades do sistema.

De posse do teorema de Runge-Gross é possível construir um esquema de Kohn-Sham dependente do tempo. Este esquema obedecerá à equação de Schroedinger dependente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + v(r, t) \psi = i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.72)$$

onde h_{KS} é o Hamiltoniano de Kohn-Sham, e é definido como:

$$h_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(r, t) + v_{xc}[\rho](r, t) \quad (2.73)$$

Por construção, a densidade do sistema interagente pode ser determinada a partir dos orbitais de Kohn-Sham, Φ_i ,

$$\rho(r, t) = \sum_i |\Phi_i(r, t)|^2 \quad (2.74)$$

Como no esquema Kohn-Sham para o estado excitado, o potencial de Kohn-Sham dependente do tempo é normalmente escrito como a soma de três termos,

$$v(r, t) = v_{ext}(r, t) + v_{Hxc}[\rho](r, t) + v_{xc}[\rho](r, t) \quad (2.75)$$

o primeiro termo é o potencial externo, o segundo representa a interação eletrostática entre elétrons,

$$\text{---} \quad (2.76)$$

O terceiro termo na Equação 2.75, o potencial de troca-correlação v_{xc} inclui todos os efeitos não triviais de muito corpos, e tem uma dependência funcional, extremamente complexa, com a densidade. Esta dependência é não local, tanto no espaço quanto no tempo, ou seja, o potencial num tempo t e uma posição r dependerá da densidade em todas as outras posições e em todos os instantes de tempo.

O que se faz então é separar do potencial v_{KS} em dois termos bem conhecidos, o potencial externo e o potencial de Hartree, e o potencial xc é geralmente aproximado usando argumentos físicos e matemáticos. Portanto, a qualidade dos resultados obtidos dependerá da qualidade da aproximação usada. Assim como na teoria do funcional da densidade, para o estado fundamental, esta é a aproximação fundamental na TD-DFT.

Das várias maneiras de se implementar a DFT dependente do tempo, a que tem tido maior sucesso faz uso da Teoria de Resposta Linear. A chave nesse processo é a função de resposta linear da densidade $\chi(r, r')$ que conecta a perturbação externa $U(r)$ à perturbação resultante na densidade eletrônica $\delta n(r)$ através de:

$$(2.77)$$

A função resposta da densidade pode ser escrita como (Marques, 2004):

$$\text{---} \quad (2.78)$$

sendo ρ o operador densidade e os estados k de energia E_k formam um conjunto completo, η é um número infinitesimal positivo. Os polos da função resposta da densidade, correspondem às energias de excitação do sistema e os numeradores estão relacionados às correspondentes forças de oscilador. A partir disso, chega-se a

uma equação de autovalores (não linear) que determina as energias de excitação através dos orbitais de Kohn-Sham.

2.9- Conjuntos de Bases Atômicas

A maior parte dos tratamentos quânticos necessita de um conjunto de funções de base χ_α para expandir os orbitais moleculares ϕ_i , Equação 2.22. Sendo assim, a escolha do conjunto de funções de base adequado é essencial para que os cálculos quânticos forneçam resultados confiáveis.

Encontra-se disponível uma grande variedade de conjuntos de funções. Um dos conjuntos de funções centradas nos núcleos atômicos é conhecido como orbitais do tipo Slater (STO). Apresentam um decaimento exponencial do tipo $e^{-\alpha r}$, onde r é a distância ao núcleo e α é uma constante previamente definida. É muito comum substituir funções STO por funções do tipo gaussianas (GTO) (Parr, 1989).

A diferença entre esses dois tipos de função é que as gaussianas decaem exponencialmente com o quadrado da distância ao núcleo atômico, o que aumenta a rapidez de resolução das integrais que aparecem durante a resolução das equações de Hartree-Fock, já que a partir desse tipo de função integrais de múltiplos centros multiplicadas geram uma integral de um único novo centro, é comum nos cálculos quânticos atuais o uso de conjuntos de funções de base compostos exclusivamente por funções do tipo gaussianas.

Outro conjunto de funções base largamente utilizado pela comunidade científica atual, são os conjuntos de funções de base do tipo correlated consistent-cc (Koput, 2002) com double ζ , triple ζ , quadruple ζ , etc. Estes conjuntos são construídos de modo que cada orbital atômico é desdobrado em dois orbitais (double ζ), três orbitais (triple ζ), quatro orbitais (quadruple ζ) e assim por diante. Estes desdobramentos são referentes a todos os orbitais do sistema, sejam eles referentes a elétrons de camada interna ou de valência.

Uma prática usual em tratamentos quânticos é a adição de funções extras aos conjuntos de função de base primitivos. As funções de polarização auxiliam na descrição das distorções da nuvem eletrônica em moléculas ou agregados moleculares. Estas funções são importantes na descrição das ligações químicas. Outro

tipo de funções extras que tipicamente são adicionadas aos conjuntos de função de base primitivos são as funções difusas. Estas funções são normalmente necessárias para o cálculo de propriedades de ânions, nos quais a nuvem eletrônica apresenta uma tendência à expansão.

Para exemplificar as notações de conjuntos de base mais usadas, tomamos o conjunto de funções de base gaussianas, 6-31+G(d) (Wilson, 1999; Woon, 1995). Este conjunto de funções de base apresenta seis funções gaussianas primitivas para descrever os orbitais mais internos dentro do caroço, o número 3 indica que três funções gaussianas foram utilizadas na construção dos orbitais das camadas internas fora do caroço, 1 indica que uma função gaussiana foi utilizada para os orbitais da camada de valência, o + indica uma função difusa adicionada e o d indica uma função de polarização adicionada, ambas, centradas nos átomos não hidrogênicos do sistema.

Em 1986, Mohallem e colaboradores (Mohallem, 1987) apresentaram uma versão integral das equações de HF, que foi denominada ‘método coordenada geradora Hartree-Fock’ (*generator coordinate HF*, GCHF). Uma de suas primeiras aplicações foi a geração de bases universais (Da Costa, 1987; Mohallem, 1987). De fato, verifica-se que uma integração numérica cuidadosa das equações de Griffin-Wheeler-HF (GWHF) (Griffin, 1987) permite a geração de conjuntos de bases atômicas e moleculares precisas.

O uso de GTFs em cálculos de estruturas eletrônicas moleculares requer uma contração, uma vez que esse procedimento aumenta a eficiência e implica em uma perda controlada de precisão (Davidson, 1986). As contrações podem ser segmentadas, isto é, as primitivas são divididas em conjuntos disjuntos ou quase disjuntos, ou geral (Raffenetti, 1973) em que todas primitivas podem aparecer em todas as contrações. Os conjuntos segmentados freqüentemente perdem uma quantidade de energia em relação aos não contraídos. Por outro lado, na contração geral o problema de perda de energia SCF (*‘self-consistent-field’* - SCF) pode ser evitado.

Em sistemas com a presença de átomos pesados, como neste trabalho, é necessário um conjunto de bases que descreva de maneira mais precisa o que ocorre com os elétrons presentes no que chamamos de “caroço”, ou seja, os elétrons que não pertencem à camada de valência.

Existem variados tipos de conjuntos de bases, cada qual adequado ao tipo de problema a ser tratado. Os conjuntos de bases desenvolvidos por pesquisadores do

Laboratório Nacional de Los Alamos, são preparados para cálculos de teoria do funcional de densidade. Esses conjuntos de base utilizam potenciais de “core” relativísticos (RECP) para determinar o coeficiente de contração mais adequado a ser utilizado para cada átomo. Dentre esses conjuntos de bases destaque para o lanl2dz, desenvolvido para cálculos com metais de transição e utilizado nesse trabalho. É um conjunto de bases que leva em consideração todos os elétrons e possui a flexibilidade necessária para se trabalhar com orbitais d, além da inclusão de pseudopotencial (Roy, 2008), que permite uma boa simulação dos efeitos relativísticos sobre o metal.

Recentemente, Jorge e colaboradores desenvolveram conjuntos de bases atômicas, que apresentam contração segmentada de qualidade dupla (Canal-Neto, 2005), tripla e quádrupla (Barbieri, 2006) zeta de valência, mais funções de polarização (XZP, X = D, T e Q, respectivamente) para H e He, e os átomos da primeira e segunda filas (Jorge, 2009) e para os átomos do terceiro e quarto períodos (Barros, 2010).

Essas bases atômicas relativísticas (Barros, 2009; Jorge, 2010), foram construídas usando bases gaussianas contraídas de Douglas-Kroll-Hess (DKH), incluindo assim efeitos que são negligenciados pelos cálculos tradicionais de estrutura eletrônica, advindos do acoplamento spin-órbita e efeitos escalares relativísticos, tão importantes, à medida em que se aumenta o número atômico.

A aplicação dos conjuntos de bases atômicas relativísticas se deu com sucesso, em cálculos de várias propriedades, de um conjunto de moléculas diatômicas contendo átomos do primeiro e segundo períodos (Barbieri, 2006; Muniz, 2006) e de hidretos diatômicos do segundo período (Jorge, 2006). Também foram feitos testes desses conjuntos de bases, envolvendo cálculos de propriedades moleculares, do potássio ao criptônio, usando DFT e CCSD(T) (Machado, 2009). Ainda, usando DFT, os conjuntos de bases foram testados para cálculos de propriedades elétricas para moléculas contendo potássio, escândio, criptônio, rubídio e xenônio (Camiletti, 2009; De Oliveira, 2010). Posteriormente, os mesmos conjuntos de bases foram usados para prever as propriedades elétricas de ácidos nucleicos e bases nitrogenadas de DNA (Campos, 2009). Em todos os casos, os resultados apresentaram grande concordância com os valores experimentais (Arruda, 2009).

2.10. Modelos de Solvatação

Grande parte da Química, incluindo reações sintéticas, e toda a Bioquímica, ocorre em fase líquida. Há muito tempo sabe-se que o solvente afeta não só a velocidade das reações, mas também pode mudar completamente o produto de uma reação (Pliego Jr., 2006).

Nas últimas décadas, com o forte desenvolvimento dos cálculos de estrutura eletrônica *ab initio*, tornou-se possível investigar uma série de propriedades moleculares de interesse para o químico por primeiros princípios (Cramer, 2004; Dias, 1982; Levine, 1991; Morgon, 2007).

Durante as décadas de 70 e 80, grandes avanços foram feitos para descrever moléculas em fase gasosa. Também desta época datam os esforços pioneiros para descrever a solvatação por modelagem computacional. Entretanto, foi na década de 90 que houve um forte crescimento na atividade de pesquisa de modelos para descrever o efeito do solvente (Gao, 1996; Day, 1996; Levy, 1998; Li, 1998), e este esforço prossegue em nossos dias (Asthagiri, 2003; Huang, 2002; Tomasi, 2002; Zacharias, 2003).

De fato, o interesse na modelagem computacional do fenômeno de solvatação extrapola as aplicações em química sintética, atingindo outras áreas de enorme importância, como bioquímica e desenvolvimento de fármacos.

Para uma descrição do efeito do solvente, é necessário primeiramente definir um parâmetro que represente o grau de interação soluto-solvente. Também é importante que esta propriedade se relacione de forma clara com o potencial químico do soluto. A definição que melhor descreve a interação soluto-solvente foi proposta por Ben-Naim, sendo chamada simplesmente de energia livre de solvatação. A energia livre de solvatação é uma medida da afinidade do soluto com o solvente e pode ser determinada diretamente por medidas experimentais para espécies neutras e calculada pela energia de interação entre o dielétrico, representado pelas cargas de polarização de superfície, e a distribuição de carga da molécula (Pliego, 2006).

Entre as abordagens que têm se destacado para descrever a termodinâmica de solvatação, os modelos em que o solvente é descrito como um contínuo dielétrico têm sido os mais utilizados (Tomasi, 2002). Neste tipo de modelo o solvente é descrito em termos de suas propriedades macroscópicas, através de um contínuo dielétrico

caracterizado por sua constante dielétrica. A polarização do solvente é expressa em termos de densidade de superfície de carga sobre a cavidade, os termos de dispersão/repulsão e cavitação são adicionados separadamente ou ignorados.

Um modelo simples que nos possibilita entender a energia livre de solvatação em um contínuo dielétrico é modelo de Born. Uma característica importante deste modelo é fornecer informações quantitativas sobre como a energia livre de solvatação varia com a carga, o raio da cavidade e a constante dielétrica do meio. Consiste em uma carga pontual no centro de uma esfera de raio r (Pliego, 2006).

No modelo de Born, a energia livre de solvatação é dada por:

$$\Delta G_{\text{solv}} = -\frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \quad (2.79)$$

onde k é a constante dielétrica.

Mesmo parecendo, à primeira vista, uma aproximação um tanto limitada, a facilidade de utilização, disponibilidade e relativo sucesso dos modelos contínuo dielétricos, fez com que se tornassem métodos bastante populares. Além disso, continuam os esforços de pesquisa envolvendo tanto o desenvolvimento do algoritmo computacional como a parametrização destes modelos para diferentes solventes (Curutchet, 2001; Fu, 2004; Pliego Jr., 2002b).

Os modelos contínuos não são a única forma de descrever o efeito do solvente. A abordagem mais rigorosa é a simulação computacional de líquidos (Levy, 1998; Kollman, 1993), onde moléculas do solvente interagem explicitamente com o soluto, permitindo o tratamento de uma série de problemas de química em fase líquida.

Durante vários anos, a interação soluto-solvente tem sido tratada por potenciais intermoleculares analíticos. Em anos mais recentes, tratamentos totalmente quanto-mecânico da interação soluto-solvente e solvente-solvente foram introduzidos e seu uso vem crescendo rapidamente.

Entretanto, isto não elimina a utilidade dos modelos contínuos, cuja maior vantagem é o custo computacional mais baixo. Além disso, tem sido mostrado recentemente que modelos puramente contínuos são capazes de descrever reações ânion-molécula em solventes apróticos com um erro de poucas kcal.mol⁻¹ (Rocha, 2002; Tondo, 2005).

Na realidade, mesmo em solventes próticos, onde há fortes interações soluto-solvente, e no caso de solutos iônicos, é possível o uso de modelos híbridos para se obter bons resultados. Nesta abordagem, umas poucas e selecionadas moléculas do solvente são adicionadas ao soluto, formando um cluster, e o sistema todo é solvatado pelo contínuo dielétrico. Foi mostrado que este método consegue atingir um alto grau de precisão na descrição de reações em fase líquida (Pliego Jr., 2002a; Pliego Jr., 2002c).

No modelo contínuo dielétrico, o processo de solvatação pode ser descrito em três etapas conforme mostrado na Figura 2.1. Primeiro é criada a cavidade, que indica uma simulação das moléculas de solvente presentes em torno da molécula de soluto, posteriormente são avaliadas as forças de dispersão e repulsão dentro da cavidade criada e por fim as forças eletrostáticas.

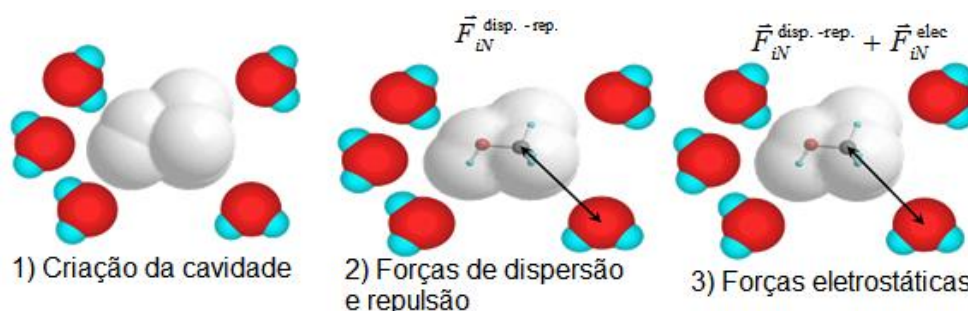


Figura 2.1. Descrição de um modelo contínuo dielétrico.

Assim, a energia envolvida no processo de solvatação será dada pela soma das energias da cavidade, a energia de dispersão/repulsão e a energia eletrônica como dado na Equação 2.80.

$$(2.80)$$

O modelo de contínuo dielétrico mais usado é o PCM (*"Polarized Continuum Model"*). Nesse modelo, a cavidade é construída levando-se em conta uma dimensão realística molecular, intercalando as esferas em torno de cada átomo ou grupo. As cargas induzidas na superfície representam a polarização do solvente, além disso, esse modelo inclui contribuições da energia livre para formação da cavidade levando em conta dispersão/repulsão (Cancès, 1997; Tomasi, 1994).

A inclusão de um maior cuidado relativo às correções de carga externa no modelo gerou o IEFPCM (*“Integral Equation Formalism of PCM”*) que é menos sensível à distribuição difusa de cargas no soluto, assim sendo seu uso tem sido mais difundido por apresentar sucesso na resolução de um número maior de problemas envolvendo solvatação (Tomasi, 2005).

Capítulo 3: Objetivos

3.1. Objetivos Gerais

Com o estudo teórico deste trabalho, objetiva-se uma completa descrição do complexo $\text{cis-[Ru(bpy)}_2\text{(qui)NO] (PF}_6\text{)}_3\text{.(qui)}$, incluindo estrutura e estados eletrônicos, geometria, parâmetros termodinâmicos, fotofísica e fotoquímica do processo de fotolabilização do NO. Pretende-se, ainda, iniciar uma abordagem sobre o papel do solvente sobre a estabilidade do complexo e seu papel no processo de fotolabilização do NO.

Certamente, a combinação entre teoria e informações experimentais prévias proporcionará uma visão aprofundada do problema e conseqüentemente levará a uma compreensão mais profunda acerca do sistema em estudo. Dessa forma, os dados experimentais disponíveis são de fundamental importância para o desenvolvimento e validação dos resultados obtidos nesse trabalho.

3.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho concernem em esclarecer a estrutura do complexo em estudo, principalmente fornecendo argumentos que justifiquem a estabilidade do empilhamento π e sua possível influência no fenômeno de fotolabilização do NO.

A ocorrência de empilhamento π entre as duas quinazolininas poderá ser comprovada a partir de estudos que envolvam a definição da geometria mais estável para o sistema, o papel do solvente na sua estabilização, sua estrutura eletrônica, e a simulação de certas características espectroscópicas com a confrontação com informações experimentais.

A natureza dos orbitais moleculares, sobretudo os envolvidos em transições eletrônicas importantes, será estudada a fim de esclarecer o comportamento do complexo sob um ponto de vista mais fundamental, e certas propriedades observadas experimentalmente, como por exemplo, a tendência de fotolabilização do NO e a estabilidade do empilhamento π .

Capítulo 4: Metodologias Utilizadas

4.1. Ensaios de Posicionamento da Quinazolina Adicional (“Scans”)

Todos os cálculos foram feitos utilizando-se o pacote computacional Gaussian 09 (Frisch, 2010). Inicialmente foi feita a otimização da geometria da molécula do complexo no estado fundamental. Para isso aplicou-se a Teoria do Funcional de Densidade (Hohenberg, 1964; Kohn, 1965), empregando o funcional m06 (Zhao, 2008b) e o conjunto de bases atômicas lanl2dz (Chiodo, 2006) para o rutênio e 6-31G(d, p) (McLean, 1980; Krishnan, 1980) para os demais átomos.

A construção da molécula foi feita gradualmente, em cinco etapas, cada uma correspondendo a uma parte da estrutura, de modo que a quinta etapa correspondeu à estrutura do complexo. O ligante quinazolina adicional foi otimizado separadamente e posteriormente incluído, durante os ensaios de posicionamento.

O efeito do solvente foi incluído através do emprego do modelo de contínuo dielétrico IEFPCM (Tomasi, 2005). Inicialmente, o solvente simulado foi clorofórmio, já que o complexo foi sintetizado nesse meio.

O ligante quinazolina adicional foi usado como sonda nos ensaios de posicionamento, feitos em meio aquoso simulado. A partir de dados obtidos relativos às posições mais prováveis, foram feitos cálculos “scan” (Frisch, 2010), variando o posicionamento (distância) e a inclinação (ângulo de diedro), para cada uma das posições da quinazolina não coordenada frente a um dos ligantes que compõem o íon complexo. Essas posições foram tomadas levando-se em conta as regiões ricas em elétrons do complexo e o impedimento estérico oferecido pelos ligantes presentes na esfera de coordenação. Com os resultados foram construídas superfícies 3D, considerando a variação da energia como parâmetro, para avaliação de posição e inclinação favoráveis.

A partir da análise de posicionamento foram propostas estruturas as quais tiveram suas geometrias otimizadas. Cálculos de frequência foram feitos a fim de determinar a estabilidade das estruturas, e para obtenção de parâmetros capazes de permitir estimativas de propriedades termodinâmicas de interesse.

4.2. Otimização e Frequência

Todos os cálculos foram feitos utilizando-se o pacote computacional Gaussian 09 (Frisch, 2009). A geometria e energia do complexo (298K e 1atm) foram otimizadas no nível M06 (Zhao, 2008b), sem restrições de simetria, com o conjunto de bases lanl2dz mais pseudo-potencial (Chiodo, 2006) para descrever o rutênio, e 6-31G(d,p) (McLean, 1980; Krishnan, 1980) para os demais átomos.

Foram simulados ambientes solvatados em: água, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetonitrila, clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, piridina. Para simular os solventes foi usado o método de contínuo dielétrico IEFPCM (Tomasi, 2005). Todos os solventes estão parametrizados no programa (Frisch, 2010).

Os cálculos de frequência foram feitos usando-se a estrutura obtida sob as mesmas condições nos cálculos de otimização. Uma análise do espectro vibracional foi feita para confirmar se a estrutura proposta para o composto não possui nenhuma frequência imaginária. A energia de ponto zero (ZPVE), e correções termais (a 298K) para a energia foram estimadas pelos cálculos de frequência ao nível otimizado e não foram escaladas, ou seja, foram usadas para os cálculos termodinâmicos tais como retiradas do arquivo “*output*”, sem qualquer tipo de ajuste.

Foram feitos cálculos de otimização e frequência, sem restrições de simetria, empregando as bases atômicas específicas de cada átomo dzp-dkh (Barros, 2010; Jorge, 2009), ao nível m06 (Zhao, 2008b), para o cátion complexo em ambiente simulado de água, usando o modelo contínuo dielétrico IEFPCM (Tomasi, 2005).

4.3. Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos de reação (devido à estabilidade termodinâmica proporcionada pelo empilhamento π) e de solvatação (estabilidade termodinâmica devido à presença do solvente) foram estimados segundo metodologia proposta por Ochterski (Ochterski, 2000), detalhada no Apêndice 8.3.

4.4. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os cálculos de espectro de RMN foram feitos usando-se os mesmos conjuntos de bases empregados nos cálculos anteriores, lanl2dz para o rutênio e 6-31G(d, p) para os demais átomos. Foram usados os funcionais mpw1pw91 (Adamo, 1998), mpw1b95 (Zhao, 2004) e m06 (Zhao, 2008b). O ambiente solvatado no qual foram simulados os espectros de RMN foi de acetonitrila deuterada. Foi usada a metodologia GIAO (gauge including atomic orbital) (Schreckenbach, 1995) para o cálculo das constantes de blindagem dos átomos. Adicionalmente, para comparação, usando o modelo m06, empregou-se um conjunto de bases quádruplo zeta qzvp para descrever o espectro de RMN de próton do íon complexo em acetonitrila deuterada, gerada pelo modelo IEFPCM (Tomasi, 2005). Em todos os casos, a estrutura de partida foi a otimizada em acetonitrila (IEFPCM) usando o funcional m06 e os mesmos conjuntos de bases empregados nos cálculos anteriores.

Como referência para a construção dos espectros foi usado o tetrametilsilano (TMS) calculado usando o funcional B3LYP, o conjunto de bases 6-311+G(2d,p) e a metodologia GIAO para o cálculo das constantes de blindagem. Essa referência encontra-se parametrizada no ‘*software*’ (Frisch, 2010).

4.5. Espectros Eletrônicos em solução

Os espectros de excitação foram simulados empregando a abordagem dependente do tempo da Teoria do Funcional de Densidade (TD-DFT) (Marques, 2004; Runge, 1984). O funcional híbrido meta-GGA m06 (Zhao, 2008b) foi empregado em todos os casos.

Foram feitos cálculos TD-DFT considerando-se transições eletrônicas para os 90 primeiros estados singleto, para a molécula solvatada em todos os solventes nos quais foram feitas as otimizações geométricas. Para tal, foram usadas as estruturas previamente otimizadas. Para esses cálculos foram usados os conjuntos de bases lanl2dz com pseudo-potencial para o rutênio e 6-31G(d,p) para os demais átomos. Para o complexo solvatado em água, foi feito também, nas mesmas condições, cálculos para os 50 primeiros estados excitados singleto e tripleto.

A fim de se comparar a influência do conjunto de bases no cálculo do espectro eletrônico, para o complexo solvatado em água foram feitos cálculos dos 90 primeiros estados excitados singlete, ao nível m06 variando os conjuntos de bases da seguinte forma:

- lanl2dz com pseudo-potencial para o rutênio e 6-31G(d,p) para os demais átomos;
- lanl2dz com pseudo-potencial para o rutênio e 6-31++G(2d,2p) para os demais átomos;
- lanl2dz com pseudo-potencial para o rutênio e 6-311g++(2d,2p) para os demais átomos;
- lanl2dz para todos os átomos, com pseudo-potencial para o rutênio;
- qzvp (Weigend, 2005) para todos os átomos;
- dzp-dkh (Barros, 2010; Jorge, 2009), empregando as bases atômicas específicas de cada átomo.

Todos os cálculos foram feitos empregando o programa Gaussian 09, Revision B.01 (Frisch, 2010). Os espectros de excitação e os orbitais moleculares foram construídos empregando-se o programa Gaussview versão 5.0.

4.5.1. Espectros Eletrônicos em solução usando um modelo híbrido de solvatação

O cátion complexo com a quinazolina livre agregada na forma de empilhamento π foi rodeado com 20 moléculas discretas de água com o auxílio do programa AGOA (Hernandes *et al.*, 2002), e submetido à otimização do conjunto com a inclusão de contínuo dielétrico com características da água segundo o modelo IEFPCM. No decorrer da otimização, as moléculas de água foram sendo selecionadas, de modo que apenas as que se situavam nas vizinhanças do íon complexo foram mantidas. Ao fim da otimização e cálculo das frequências no infravermelho, o conjunto selecionado foi o que não apresentou nenhuma frequência negativa. As otimizações e cálculos de frequência foram feitas usando o conjunto de bases atômicas lanl2dz com pseudo-potencial para o rutênio e o 6-31G(d,p) para os demais átomos. Os orbitais moleculares foram construídos a partir de arquivo de cálculo *single point* feito empregando o conjunto de bases atômicas dzp-dkh para todos os átomos que constituem a

“supermolécula”. O espectro UV/VIS foi simulado para os primeiros 90 estados excitados empregando o mesmo conjunto de bases e também bases dzp-dkh.

Com esse procedimento, obteve-se uma descrição muito superior do espectro UV/VIS, inclusive com a definição do ombro associado à transição de maior probabilidade, e uma previsão mais realista da energia relacionada à transição $S_0 \rightarrow S_1$. Como os OM foram construídos a partir de arquivo chk gerado a partir de cálculo *single point* empregando bases atômicas dzp-dkh, empregou-se a equivalência entre os OM indicados no cálculo do espectro eletrônico e os indicados usando dzp-dkh: HOMO: OM214 (gen) $\equiv$ OM228 (dzp-dkh). A partir daí, foram construídos os OM envolvidos nas transições avaliadas.

Capítulo 5: Resultados e Discussão

5.1. Sobre a posição da quinazolina adicional no complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃·(qui)

Durante a análise do produto obtido na síntese do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃, constatou-se a presença de uma molécula adicional de quinazolina associada ao complexo, evidenciada pela análise elementar do composto obtido, que apresentou uma relação 1:1 entre o complexo e a quinazolina adicional (Fornari, 2009). A possibilidade desta segunda molécula de quinazolina estar também coordenada ao íon Ru(II) foi descartada, já que, por análise na região do infravermelho, comprovou-se a presença do grupo NO⁺ como ligante no complexo, o qual, por ser um ligante mais lábil, seria a posição na esfera de coordenação do centro metálico que poderia ser ocupada pela quinazolina extra (Fornari, 2009).

Com base em informações prévias (Toma, 2004; Buisine, 2006; Mati, 2010), evidências experimentais e teóricas preliminares, concluiu-se que, no caso em questão, a associação entre o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ e a quinazolina adicional deve ocorrer por empilhamento π , envolvendo muito provavelmente a quinazolina coordenada e a molécula de quinazolina livre (Fornari, 2009).

A fim de confirmar a ocorrência de empilhamento π e, por conseguinte, a estrutura mais provável para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃·(qui), foram efetuados estudos químico-quânticos sobre o cátion *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui), baseados no emprego da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e em sua versão dependente do tempo (TD-DFT), fundamentados inicialmente nas evidências experimentais disponíveis (Fornari, 2009). Adicionalmente, estudou-se o papel do ligante quinazolina fora da esfera de coordenação nos fenômenos relacionados à estabilidade termodinâmica do complexo, e aspectos da sua fotofísica e fotoquímica, mais especificamente relacionados à fotoliberação do NO.

Tomou-se, como ponto-de-partida, a estrutura do complexo conforme proposto por Nikolaou e colaboradores (Figura 1.1) (Fornari, 2009). No entanto, nos ensaios iniciais de otimização com o complexo solvatado, empregando o modelo de contínuo dielétrico IEFPCM para esse fim (Tomasi, 2005), constatou-se que a conformação preferencial para o cátion complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui) envolve, além do

empilhamento π entre as quinazolininas, a inversão da posição relativa dos nitrogênios da quinazolina não-coordenada frente à quinazolina coordenada, com a formação de uma ligação de hidrogênio entre um dos nitrogênios da quinazolina não-coordenada e um dos hidrogênios de um dos ligantes bipyridina (Figura 5.1).

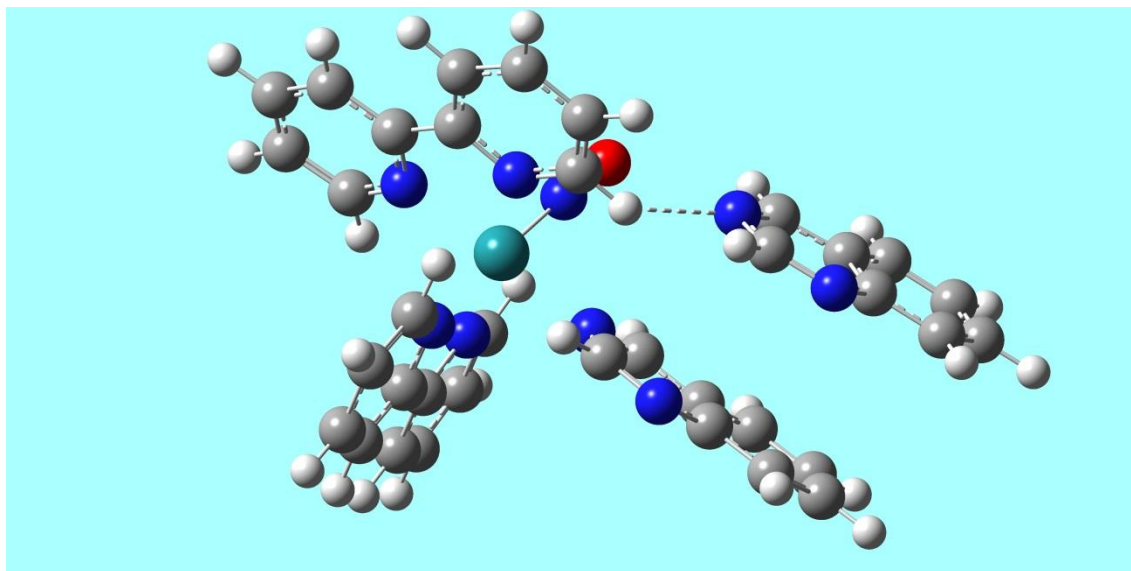
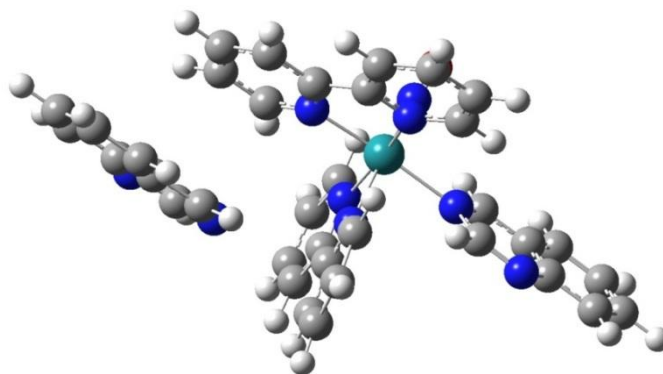
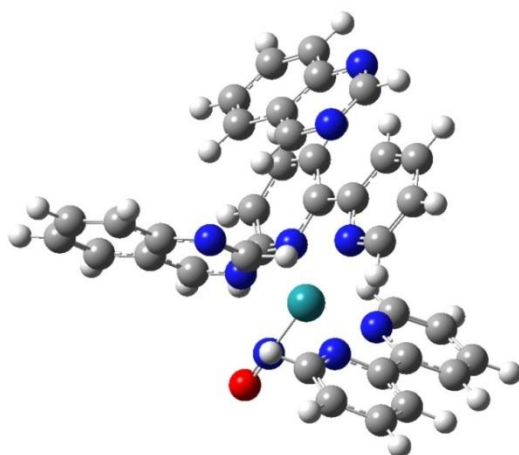


Figura 5.1. Parte catiônica do complexo $\text{cis-[Ru(bpy)}_2\text{(qui)NO]}\text{(PF}_6\text{)}_3\text{.(qui)}$, representando um empilhamento π “cabeça-cabeça” entre as quinazolininas, e a formação de ligação de hidrogênio intermolecular entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina.

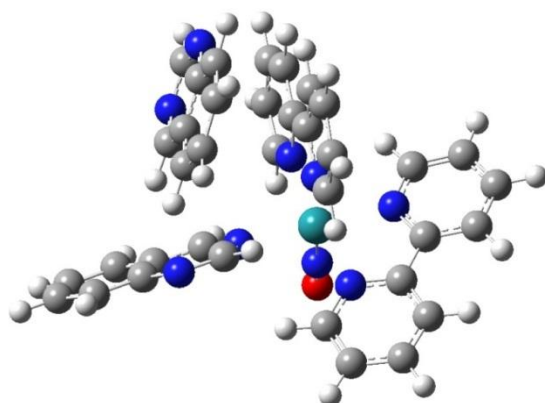
Outras possíveis disposições para a quinazolina não coordenada foram obtidas. No entanto, nenhuma delas apresentou maior estabilidade que a estrutura apresentada na Figura 5.1. Dessas estruturas, excluindo-se a estrutura que apresentou menor energia global (Figura 5.1), a Figura 5.2 apresenta as que mais se destacaram,



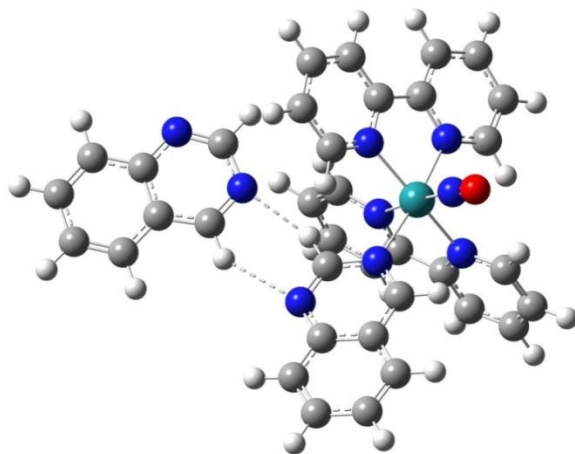
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.2. Representação de outras possíveis disposições para a quinazolina não coordenada frente à esfera de coordenação, que não apresentaram frequências negativas após otimização completa e cálculos de frequência: (a) quinazolina não coordenada posicionada entre os dois ligantes bipyridina (bipy-Q-bipy); (b) empilhamento π entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina, com as quinazolinas na disposição “cabeça-cabeça” (Q-bipy NP1); (c) empilhamento π entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina, com as quinazolinas na disposição “cabeça-cauda” (Q-bipy NP2); (d) interação entre as quinazolinas através de duas ligações de hidrogênio intermoleculares (Q-Q NP3).

A figura a seguir apresenta um diagrama de energias baseado na energia total ($E(\text{RM06})$), em kJ/mol, calculada para o sistema $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}$ (*qui*), em cada uma das situações, inclusive uma estrutura possuindo a menor energia global (Q-Q π), Figura 5.1. Os valores de energia presentes no diagrama são relativos à estrutura que possui menor energia global, ou seja, representam a diferença de energia entre a estrutura com menor energia e as demais conformações propostas.

O acréscimo de estabilização entre a forma com menor (Q-bipy NP1) e a com maior estabilidade (Q-Q π) foi estimado em cerca de 27,50 kJ/mol, um valor não muito grande, mas suficiente para justificar a ocorrência de um evento reversível, conforme sugerido por Nikolaou e colaboradores (Fornari, 2009): o ancoramento preferencial da quinazolina não coordenada à parte catiônica do complexo, na forma de empilhamento π entre as quinazolinas, com ligação de hidrogênio intermolecular entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina.

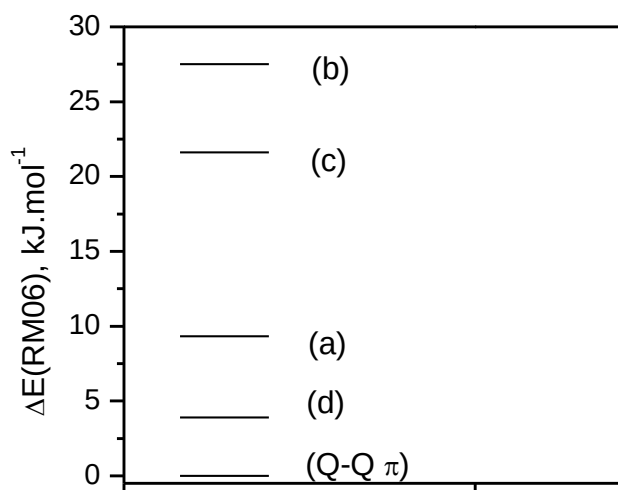


Figura 5.3. Diferença de energia baseada na energia total ($E(\text{RM06})$), em kJ/mol, calculada para a parte catiônica do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}](\text{PF}_6)_3 \cdot (\text{qui})$, na conformação empilhamento π entre as quinazolinas, com ligação de hidrogênio intermolecular entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina (Q-Q π) em relação a diferentes disposições entre a quinazolina não coordenada e pontos na esfera de coordenação do complexo: (a) quinazolina não coordenada posicionada entre os dois ligantes bipyridina (bipy-Q-bipy); (b) empilhamento π entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina, com as quinazolinas na disposição “cabeça-cabeça” (Q-bipy NP1); (c) empilhamento π entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina, com as quinazolinas na disposição “cabeça-cauda” (Q-bipy NP2); (d) interação entre as quinazolinas através de duas ligações de hidrogênio intermoleculares (Q-Q NP3).

A pequena diferença de energia entre essa conformação e a que envolve as quinazolinas interagindo através de duas ligações de hidrogênio intermoleculares (3,90 kJ/mol) pode ser vista como um indício de equilíbrio entre essas duas conformações, com o favorecimento da primeira, já que nesta, além do estabelecimento de uma ligação de hidrogênio intermolecular envolvendo a quinazolina não-coordenada e um dos ligantes bipyridina, estabelece-se uma interação π entre as duas quinazolinas.

Os resultados preliminares sugerem, portanto, que, sendo o complexo em solução um sistema dinâmico, a coexistência de diferentes disposições entre a quinazolina não coordenada e a parte catiônica do complexo é estatisticamente plausível, mas com um viés preferencial para a conformação que envolve o empilhamento π entre as quinazolinas mais a ligação de hidrogênio intermolecular entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina (Figura 5.1).

Em vista disso, a fim de estabelecer melhor a posição preferencial da quinazolina adicional no complexo, empregou-se a mesma como sonda em cálculos de varredura (*scan*) (Frisch, 2010).

Nos cálculos de *scan* rígido, superfícies de energia potencial são geradas a partir de coordenadas previamente definidas. As varreduras foram feitas considerando-se cálculos *single point* (sem a otimização das estruturas) onde foram variados uma distância e um ângulo diedro entre a quinazolina não coordenada e partes do complexo, em diferentes situações onde poderia haver possibilidade de interação entre o complexo e a quinazolina adicional através de seus elétrons π . Pela definição e classificação de empilhamento π (Mati, 2010), a disposição da quinazolina adicional poderia ser tanto em *T* como em paralelo com relação aos ligantes quinazolina e bipyridina presentes na esfera de coordenação. Com base nisto, foram avaliadas, usando cálculos de varredura, as seguintes situações:

- a) Empilhamento *T* entre as quinazolinas;
- b) Empilhamento *T* entre quinazolina livre e bipyridina;
- c) Associação simultânea entre a quinazolina não coordenada e os ligantes bipyridina;
- d) Empilhamento π quinazolina livre e bipyridina;
- e) Empilhamento π “cabeça-cabeça” entre as quinazolinas;
- f) Empilhamento π “cabeça-cauda” entre as quinazolinas;

Os termos “cabeça-cabeça” e “cabeça-cauda” referem-se à disposição relativa dos nitrogênios das duas quinazolina, onde “cabeça-cabeça” refere-se aos nitrogênios das duas moléculas posicionados do mesmo lado (Mati, 2010), conforme se vê na Figura 5.1. Tanto a posição “cabeça-cabeça” como a “cabeça-cauda” possui cada uma, duas posições exploráveis.

O empilhamento T entre as quinazolinas (Figura 5.4) convergiu preferencialmente para estruturas contendo as quinazolinas em paralelo, para a conformação mais estável - “cabeça-cabeça”, e com o estabelecimento de ligação de hidrogênio entre a quinazolina não coordenada e uma das bipyridinas (Figura 5.1).

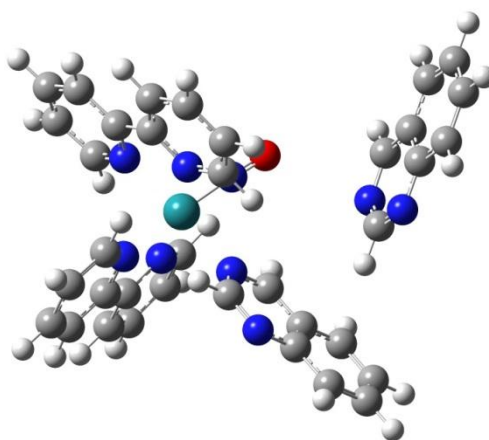


Figura 5.4. Estrutura de partida proposta para ‘scan’ rígido com o cátion $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$, em situação onde a quinazolina livre efetuará empilhamento T com a quinazolina coordenada.

O empilhamento T entre quinazolina livre e ligante bipyridina apenas se mostrou viável em situação onde ocorria interação simultânea entre as duas bipyridinas e a quinazolina não coordenada (Figura 5.2a), com a formação de empilhamento π quase paralelo com parte da primeira bipyridina, com distância média de 3,5190 Å entre os anéis, e em T com a segunda, com distância de cerca de 3,0000 Å entre os anéis, resultando em estrutura de relativa estabilidade (Figura 5.3). Nas demais situações, o considerável impedimento estérico entre as espécies envolvidas inviabilizou qualquer outro tipo de conformação.

Os dados a seguir, estimados a partir da equação,



referem-se ao aumento de estabilização do complexo em meio aquoso pela sua associação com uma quinazolina adicional, não coordenada, em concordância com evidências experimentais (Fornari, 2009). A Tabela a seguir reúne os dados termodinâmicos estimados a partir da Eq. 5.1 para cinco possibilidades de associação entre a quinazolina livre e o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺,

Tabela 5.1. Parâmetros termodinâmicos estimados para a estabilidade de cinco possíveis candidatos à associação entre uma quinazolina não-coordenada e o íon complexo *cis*-Ru[(bpy)₂(qui)NO]³⁺, em meio aquoso simulado.

Espécie	ΔH_R^0 (kJ/mol)	ΔG_R^0 (kJ/mol)	$T\Delta S_R^0$ (kJ/mol)	Volume molar (dm ³ /mol)	$(T\Delta S_R^0)/V_m$ (kJ/dm ³)
Bipy-Q-bipy	-41.49	12.35	-53,84	0,372	-143,92
NP1	-23.63	32.71	-56,34	0,409	-137,75
NP2	-27.33	30.22	-57,55	0,480	-119,90
NP3	-45.55	3.03	-48,58	0,471	-103,14
Q-Q π	-50.83	6.41	-57,24	0,421	-135,96

Os ΔH_R^0 calculados concordam com a sequência de estabilização das possíveis conformações apresentadas na Figura 5.3 para o complexo contendo quinazolina agregada. Constata-se que as duas situações mais favoráveis para a agregação da quinazolina não-coordenada envolvem as duas situações onde ocorre a formação de ligação de hidrogênio entre a quinazolina não-coordenada e o íon complexo (NP3 e Q-Q π). No primeiro caso, as duas quinazolinas encontram-se no mesmo plano, onde ocorre a formação de duas ligações de hidrogênio entre elas (Figura 5.2(d)). Para a espécie Q-Q π , a quinazolina não coordenada forma ligação de hidrogênio com um dos ligantes bipyridina (Figura 5.1). Adicionalmente a isso, nessa espécie, as quinazolinas encontram-se efetuando empilhamento π . A situação em que a quinazolina não coordenada interage via empilhamento π quase paralelo com parte de um dos ligantes bipyridina, e em T com o segundo (bipy-Q-bipy), seria uma terceira opção de agregação da quinazolina não coordenada ao complexo em solução. Em todos os casos, os dados numéricos apontam para um sistema reversível. Estimativas feitas em diferentes solventes sugerem a mesma tendência observada para a estabilização da quinazolina não coordenada frente ao complexo, em meio aquoso.

Em todos os casos, os valores numéricos negativos para as entropias sugerem, com a agregação da quinazolina não coordenada, uma tendência de organização do

íon complexo. A correção dos valores de entropia com o volume molar de cada uma dessas espécies sugere a seguinte sequência de diminuição de entropia: NP3 > NP2 > Q-Q π > NP1 > bipy-Q-bipy. Em outras palavras, o fator entrópico sugere o agregado bipy-Q-bipy como a espécie mais entropicamente organizada deste conjunto.

Se por um lado as variações de Entalpia nas condições-padrão sugerem que o agregado Q-Q π é a espécie mais estável, por outro os valores calculados para a variação na energia livre de Gibbs mostram que o processo de agregação da quinazolina não coordenada não é espontâneo, e que as espécies NP3 e Q-Q π requerem menos energia que as demais para se automontar. Como será apresentada adiante, a solvatação do agregado exerce um importante papel na estabilização dos agregados, e deve ser a fonte da energia adicional necessária na sua formação.

De modo a elucidar qual agregado seria o mais estável e, portanto, viável, foram selecionadas cinco diferentes formas de agregação (empilhamento π entre quinazolina não coordenada e ligante bipyridina, e quatro empilhamentos π quinazolina/quinazolina, sendo dois “cabeça-cabeça” e dois “cabeça-cauda”) a serem exploradas nos cálculos de *scan* rígido à procura da conformação mais viável. Para todas as cinco conformações propostas, a distância ligante/quinazolina não coordenada foi acrescida de 0,5 em 0,5 Å, partindo de uma distância de 2,0000 até 9,0000 Å, levando em conta os centros dos anéis. O ângulo diedro foi variado entre +20,000° e -20,000°.

5.1.1. Empilhamento π entre quinazolina livre e um dos ligantes bipyridina

A estrutura mostrada na Figura 5.5 corresponde à posição de partida para a varredura. Pode-se observar a quinazolina não coordenada em T com relação à quinazolina coordenada, e em um arranjo parcialmente paralelo com uma das bipyridinas.

Observa-se, pela análise da superfície (Figura 5.6), a ocorrência de inúmeras opções de posição para as espécies envolvidas, garantida pela interação qui-bipy. O plano em azul não apresenta nenhuma posição preferencial para a referida interação. As elevações observadas na superfície referem-se à formação de ligações entre a quinazolina livre e a quinazolina coordenada devido à aproximação excessiva entre

átomos, decorrente muito provavelmente do fato de que as varreduras efetuadas (scan rígido) não levaram em conta o relaxamento das espécies envolvidas.

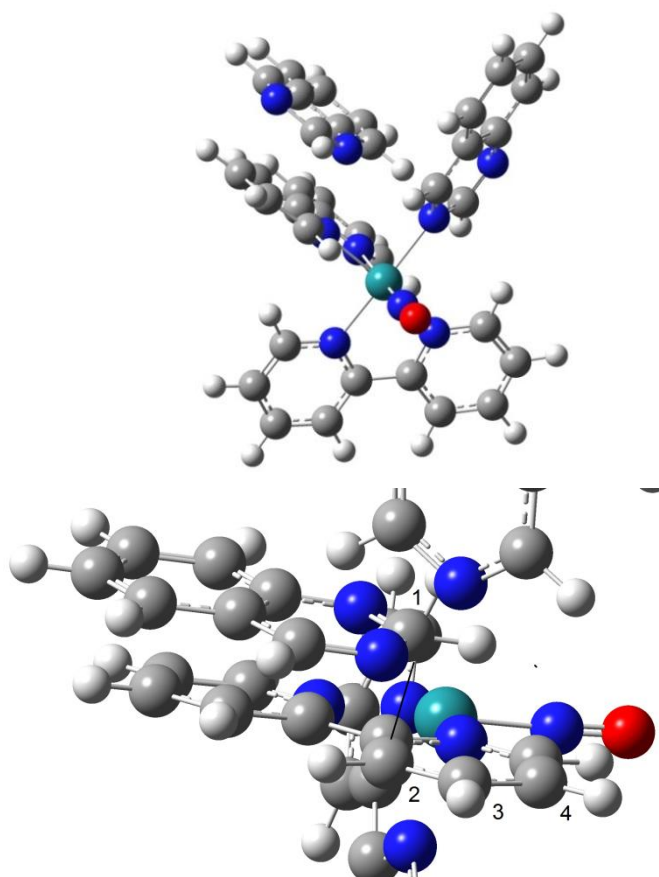


Figura 5.5. Estrutura de partida proposta para o scan com a quinazolina não coordenada disposta em paralelo com relação a um dos ligantes bipyridina. Em detalhe observa-se o átomo de carbono 1 (quinazolina não coordenada) distante 2,0 Å do átomo de carbono 2 (bipyridina), formando um ângulo de diedro ($C_1C_2C_3C_4$) igual a $80,679^\circ$.

A superfície de energia potencial gerada para essa situação encontra-se na representada na Figura 5.6. Os valores de energia compreendidos entre 2,0000 e 5,0000 Å de distância com ângulo diedro entre $80,000^\circ$ e $90,000^\circ$ oscilam em uma pequena razão de valores pouco negativos, para um valor mais negativo a 2,5000 Å e $85,000^\circ$ no ângulo diedro, na base da superfície, de cor azul, que sugere a existência de interação de relativa estabilidade na condição estudada, o que nos remete a uma das estruturas avaliadas anteriormente (Figura 5.2(c)).

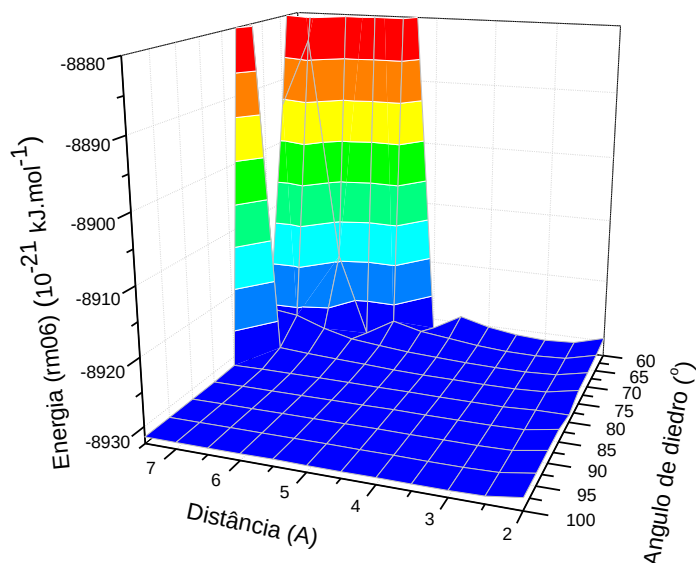


Figura 5.6. Superfície de energia potencial gerada para a quinazolina não coordenada, posicionada quase em paralelo em relação a um dos ligantes bipyridina, e em T com a quinazolina coordenada.

No entanto, verifica-se pela Figura 5.3 e dados apresentados na Tabela 5.1, que esta não é uma conformação energeticamente favorável para a associação entre a quinazolina não coordenada e a parte catiônica do complexo.

5.1.2. Empilhamento π entre as quinazolinas

5.1.2.1. Empilhamentos π “cabeça-cabeça” entre as quinazolinas

A primeira conformação “cabeça-cabeça” proposta está representada na Figura 5.7, onde se pode ver o ponto de partida das varreduras feitas.

Pela análise da Figura 5.8, pode-se constatar a existência de um poço de energia potencial quando a distância variada está próxima de 2,4000 Å e o ângulo diedro de 81,000°. Esse poço de energia potencial é o único presente para esta conformação. A separação entre as quinazolinas é compatível com a ocorrência de empilhamento π (Mati, 2010). Pode-se considerar que a estrutura de mínima energia resultante do “scan”, com esses parâmetros de separação, é coerente para uma investigação mais detalhada de seu comportamento, visando compará-lo com o experimental. Além disso, observa-se na estrutura de mínima energia, correspondente

ao poço de potencial, a formação de uma ligação de hidrogênio entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipiridina (Figura 5.9), além da ocorrência de empilhamento π entre as duas quinazolinas.

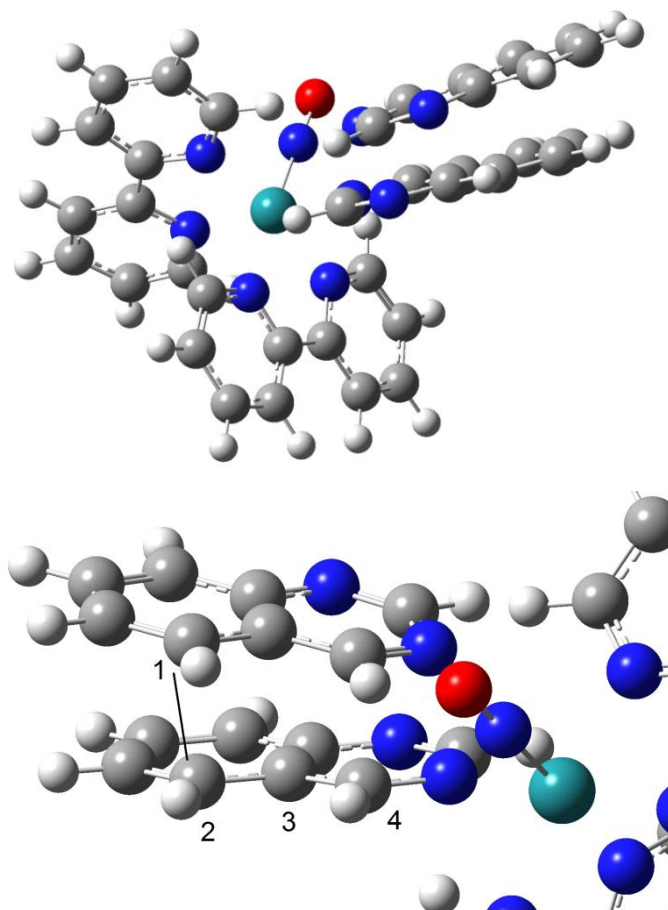


Figura 5.7. Estrutura de partida (input) para a primeira varredura (scan rígido), com as quinazolinas em paralelo dispostas na conformação “cabeça-cabeça” e detalhe da mesma estrutura mostrando o átomo de carbono 1 (quinazolina não coordenada) distante 2,0 Å do átomo de carbono 2 (quinazolina coordenada), formando um ângulo de diedro $C_1C_2C_3C_4 = 80,000^\circ$.

Essa varredura resultou na superfície de energia potencial apresentada na Figura 5.8.

A ocorrência de interação diferenciada frente às demais situações estudadas, entre a quinazolina não coordenada e a parte catiônica do complexo estudado, fica evidenciada pelo decréscimo pronunciado de energia em um determinado ponto superfície de energia potencial (Potencial de Lennard-Jones), isso porque a polarização entre as nuvens eletrônicas das espécies envolvidas, e a consequente interação, leva a

uma maior estabilidade, traduzida no presente caso através de uma diminuição mais expressiva da energia total do sistema (Koura, 1991).

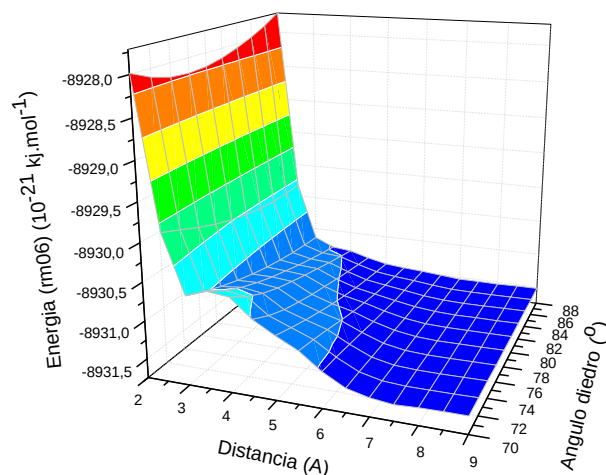


Figura 5.8. Superfície de energia potencial gerada por “scan” rígido a partir da variação de parâmetros geométricos, considerando o posicionamento da quinazolina não coordenada em paralelo “cabeça-cabeça” com a quinazolina coordenada.

A estrutura que define o poço de energia potencial apresentado na superfície foi então otimizada, e os resultados desse cálculo serão apresentados na próxima seção, onde serão discutidos seus parâmetros geométricos, e serão feitas comparações com dados experimentais nas seções seguintes, a fim de determinar se esta é realmente a estrutura mais compatível com o proposto por Nikolaou e colaboradores (Fornari, 2009).

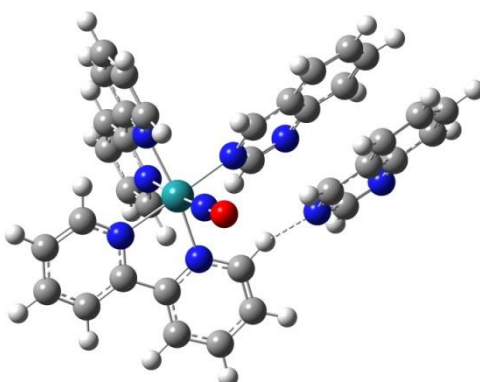


Figura 5.9. Estrutura de mínima energia na superfície de potencial para o cátion $\text{Ru}[(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}$ (qui) em meio aquoso, com as duas quinazolinas na conformação “cabeça-cabeça”, onde se observa uma ligação de hidrogênio intermolecular ($d = 2,455 \text{ \AA}$) entre um dos nitrogênios da quinazolina não coordenada e um dos hidrogênios de um dos ligantes bipyridina, similar à apresentada na Figura 5.1.

A segunda varredura na disposição “cabeça-cabeça” foi feita posicionando a quinazolina não coordenada de forma similar à do modelo proposto por Nikolaou e colaboradores (Fornari, 2009), Figuras 1.1 e 5.10, posição esta onde não há possibilidade de ocorrência de ligação de hidrogênio entre a bipyridina e a quinazolina não coordenada.

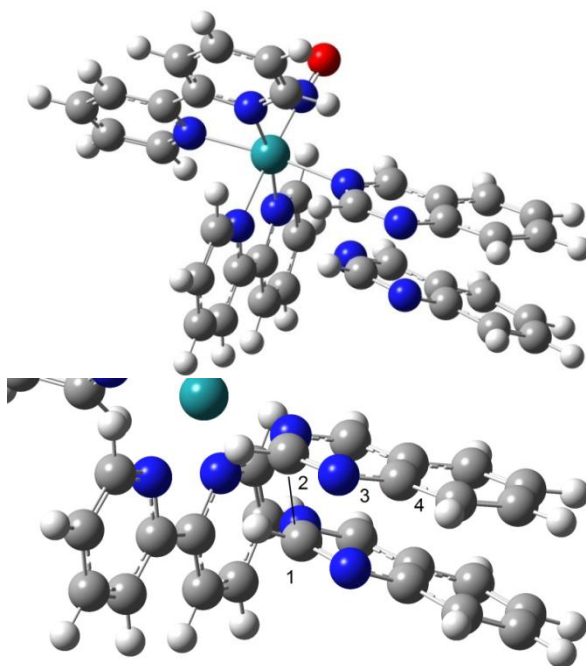


Figura 5.10. Estrutura de partida para a varredura com a quinazolina não coordenada abaixo do plano gerado pela quinazolina coordenada, em configuração “cabeça-cabeça” e detalhe da mesma estrutura mostrando o átomo de carbono 1 (quinazolina não coordenada), distante 2,0 Å do átomo de carbono 2 (quinazolina coordenada), formando um ângulo de diedro $C_1C_2N_3C_4 = -70,661^\circ$.

A superfície de energia potencial gerada está apresentada na Figura 5.11.

Diferentemente do primeiro caso, não existe na superfície nenhuma região com depressão de energia potencial significativa, o que pode estar relacionado à impossibilidade de ocorrência de ligação de hidrogênio intermolecular entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina. Em outras palavras, a ocorrência desse tipo de interação polar garante à quinazolina não coordenada uma agregação relativamente estável frente ao ligante quinazolina.

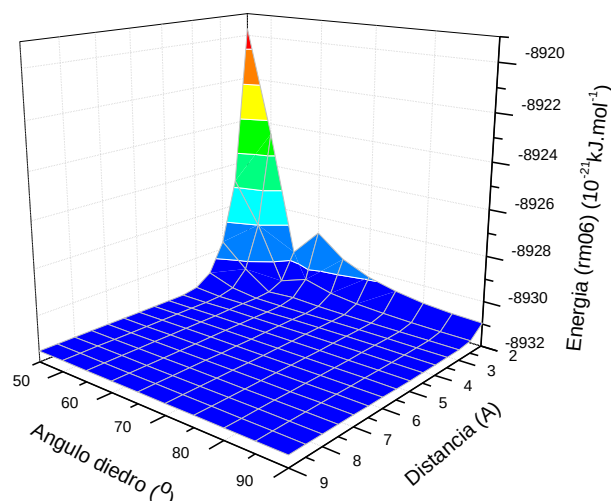


Figura 5.11. Superfície de energia potencial gerada na varredura (scan rígido) com a quinazolina não coordenada abaixo do plano gerado pela quinazolina coordenada, em configuração “cabeça-cabeça”.

Assim, pode-se afirmar que não existe, sob essa conformação, uma disposição que garanta à quinazolina não coordenada uma boa condição de “ancoramento” estável frente ao complexo. Desta forma, a estrutura proposta como “*input*” na Figura 5.10 pode ser descartada como um possível ponto-de-partida que defina uma conformação suficientemente estável para a interação entre a quinazolina não coordenada e o complexo.

5.1.2.2. Empilhamentos π “cabeça-cauda” entre as quinazolinas

Uma varredura foi feita invertendo-se a posição dos nitrogênios da quinazolina não coordenada frente à quinazolina coordenada, conforme apresentado na Figura 5.12.

Apesar de ter sido possível um bom posicionamento da quinazolina não coordenada, no momento em que foram efetuadas as varreduras, problemas de convergência ocasionados pela formação de ligações em virtude da proximidade entre certos átomos, inviabilizaram a “construção” das superfícies de energia potencial. Isto foi verificado nas duas tentativas de scan rígido feitas com a conformação “cabeça-cauda” (Figuras 5.12 e 5.13).

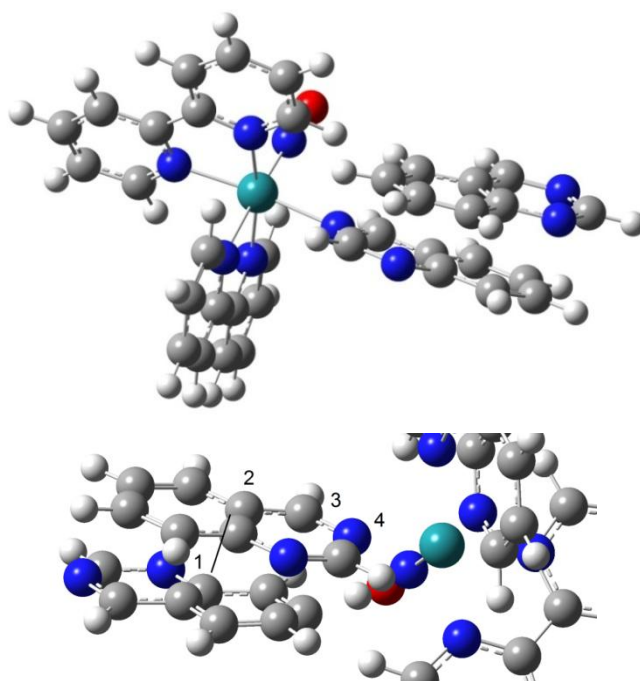


Figura 5.12. Estrutura inicial proposta para varredura com as quinazolinas dispostas em paralelo, em posição cabeça-cauda 1 e detalhe da mesma estrutura mostrando o átomo de carbono 1 (quinazolina não coordenada), distante 2,0 Å do átomo de carbono 2 (quinazolina coordenada), formando um ângulo de diedro $C_1C_2C_3N_4 = -109,572^\circ$.

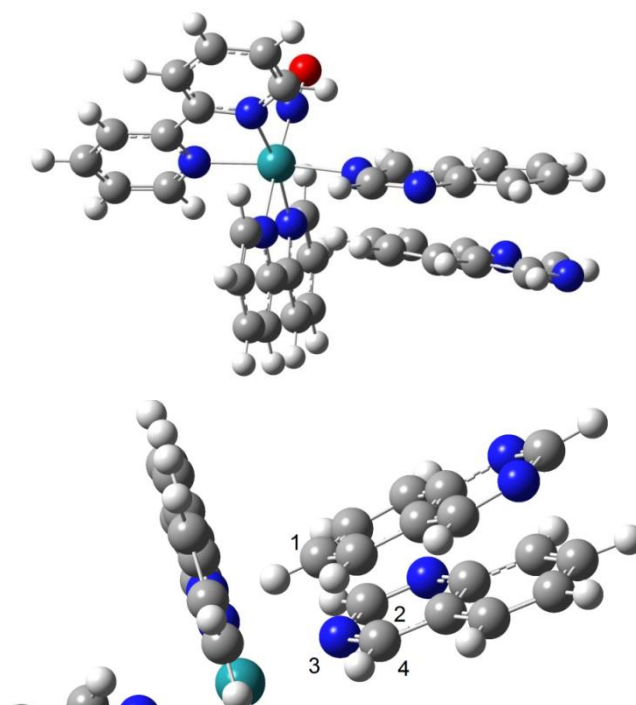


Figura 5.13. Estrutura inicial proposta para varredura com as quinazolinas dispostas em paralelo, em posição cabeça-cauda 2 e detalhe da mesma estrutura mostrando o átomo de carbono 1 (quinazolina não coordenada), distante 2,0 Å do átomo de carbono 2 (quinazolina coordenada), formando um ângulo de diedro $C_1C_2N_3C_4 = -69,884^\circ$.

Embora possa parecer um problema contornável com uma mudança da posição relativa da quinazolina não coordenada com relação ao ligante bipyridina vizinho, as diversas tentativas de contornar o problema mostram que não é. Isto evidencia que fatores estéricos decorrentes do posicionamento dos ligantes bipyridina inviabilizam a posição “cabeça-cauda” como possibilidade para o “ancoramento” da quinazolina não coordenada ao íon complexo em estudo, apesar da aparente possibilidade de polarização favorável entre os grupos envolvidos.

5.2. Otimização completa de geometria e cálculo de frequências vibracionais para a estrutura mais viável, encontrada para o cátion *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui)

Pela análise dos resultados gerados nas diferentes varreduras ou tentativas de varreduras feitas, foram obtidas, em princípio, duas estruturas de maior estabilidade para a interação entre o complexo e a quinazolina não coordenada, em solução: uma estrutura onde as duas quinazolinas encontram-se lado a lado em um mesmo plano, com a quinazolina não coordenada “ancorada” à coordenada através de ligações de hidrogênio (NP3, Figura 5.2(d)), e a estrutura designada como Q-Q π , considerada a mais provável para a interação entre o complexo e o ligante quinazolina fora da esfera de coordenação. No entanto, tem-se apontado neste estudo, dada a pequena diferença de energia de estabilização entre ambas, a coexistência entre as duas formas, que pode ser o resultado de um equilíbrio dinâmico entre NP3 e Q-Q π , com uma barreira de ativação de cerca de 5 kJ/mol, com base em estimativa feita a partir de dados da Tabela 5.1.

Para confirmar se a estrutura designada como Q-Q π é a mais coerente, os resultados dos cálculos de otimização estrutural completa, frequências vibracionais e simulações de espectroscopias de RMN de ¹H e no UV-VIS serão confrontados a seguir, com os dados experimentais disponíveis.

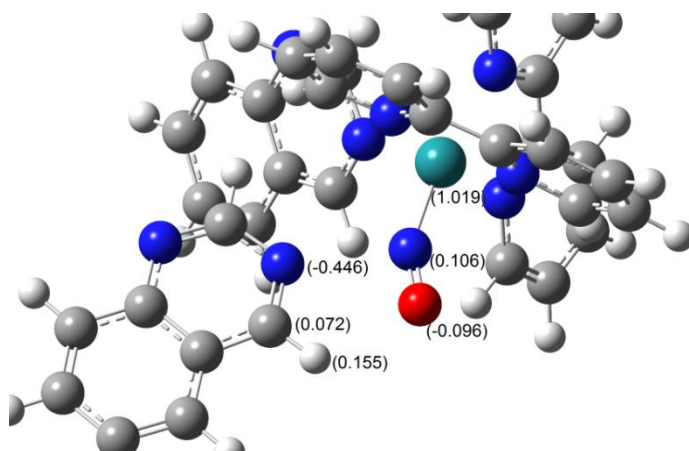
As otimizações completas de geometria feitas para o cátion isolado (Figura 5.14), e solvatado em todos os solventes estudados, tomando-se como referencial de “input” a conformação Q-Q π (Figura 5.9) obtida a partir de um dos *scans* rígidos (Figura 5.8), em combinação com os cálculos de frequência, forneceram a geometria de maior estabilidade e de mínima energia para a configuração Q-Q π , atestadas pelo

fato de só fornecerem frequências reais. Esses cálculos geraram dados numéricos que tornaram possível estimar parâmetros termodinâmicos referentes à estabilização do complexo nos diferentes solventes estudados, importantes no estabelecimento da coerência entre a estrutura proposta neste trabalho e dados provenientes da experimentação.

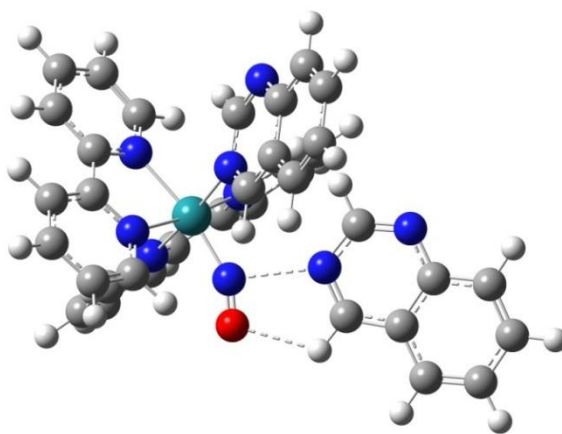
As principais diferenças geométricas encontradas no cátion complexo solvatado devem-se à introdução do campo que representa o solvente e não estritamente à natureza do solvente. Isto porque o modelo contínuo dielétrico, usado para representar os solventes, não é capaz de descrever interações soluto-solvente específicas (Coutinho, 2000; Tomasi, 2002; Tomasi, 2005).

Para o complexo isolado, a estrutura otimizada, Figura 5.14, não apresenta empilhamento π , o que sugere uma forte influência da solvatação para a ocorrência deste tipo de interação no referido complexo. Por outro lado, observa-se a ocorrência de interações polares fortes entre a quinazolina não coordenada e o ligante NO, no complexo isolado, sugerindo, como medida de estabilização para o sistema isolado, o ancoramento da mesma ao ligante nitrosilo.

Observam-se, na estrutura apresentada na Figura 5.14, a ocorrência de interações polares fortes $N_Q \cdots N_{NO}$ e $C_Q \cdots O_{NO}$ (a distâncias de 2,4487 e 2,8886 Å, respectivamente), além de uma ligação de hidrogênio ($O_{NO} \cdots H_Q$, $d=2,2761$ Å). A interação entre o ligante nitrosila e a quinazolina não coordenada causa uma distorção do ângulo $O=N-Ru$ de $175,530^\circ$, para o sistema em solução aquosa, para $151,983^\circ$ na molécula isolada. A quinazolina não coordenada forma, na molécula isolada, plano com o NO, com o diedro $C_Q N_Q N_{NO} O_{NO}$ igual a $3,746^\circ$.



(b)



(a)

Figura 5.14. a) Estrutura otimizada para o cátion $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$, isolado; b) Detalhe apresentando cargas atômicas de Mulliken, para o ligante nitrosilo e parte da quinazolina não coordenada, na molécula isolada.

A importância da solvatação no estabelecimento de empilhamento π entre as quinazolinas é evidente em todos os solventes estudados, como por exemplo, sob o campo que simula características dielétricas da água, Figura 5.15. Isso sugere que o empilhamento π deve ser bastante influenciado pela solvatação do complexo, independente da natureza do solvente, o que é concordante com dados experimentais (Fornari, 2009).

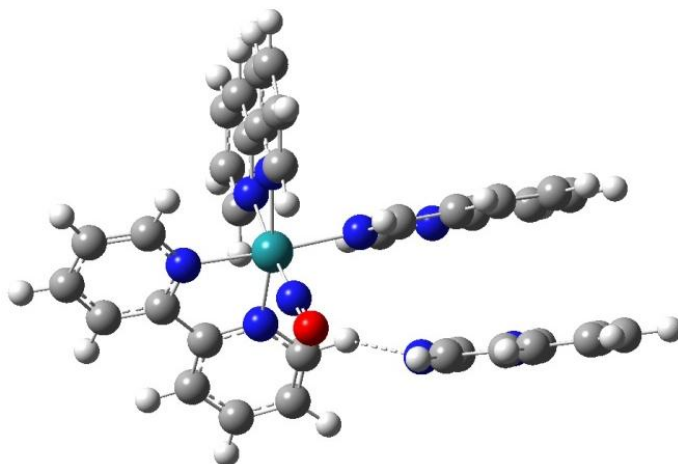


Figura 5.15. Estrutura do cátion $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$, otimizada simulando o meio aquoso com um modelo de contínuo dielétrico (IEFPCM), apresentando o empilhamento π entre as quinazolinas, e ligação de hidrogênio intermolecular entre a quinazolina não coordenada e um dos hidrogênios de um dos ligantes bipyridina.

Estudos teóricos sobre o empilhamento π em ambientes solvatado apresentam-se como uma novidade, embora a ocorrência desse tipo de interação seja comum em moléculas biológicas, como é o caso do DNA (Swart, 2007). Experimentalmente, a constatação direta de empilhamento π é feita por difração de raios-X, e por isso os sistemas em estudo necessitam estar no estado sólido (Bellachioma, 2008; Garino, 2007; Hobza, 2008, Reger, 2009). Em vista disso, os estudos teóricos procuram reproduzir tais sistemas. A reprodução do empilhamento π usando métodos teóricos, sobretudo derivados da Teoria do Funcional de Densidade é ainda um desafio, pois a obtenção de informações confiáveis é muito dependente da robustez e eficiência computacional do funcional utilizado (Swart, 2007). Nos nossos estudos, após várias tentativas infrutíferas feitas com o funcional híbrido B3LYP, fomos bem-sucedidos na descrição do empilhamento π ao aplicarmos o funcional M06, de Trulhar e colaboradores (Zhao, 2006; Zhao, 2008). Embora nos estudos reportados nesta dissertação, o empilhamento π tenha sido comprovado em solução, para o íon complexo sob estudo, isto pode ser tomado como uma evidência de que no estado sólido o empilhamento π quinazolina-quinazolina deva ser também observado. Infelizmente, até então, um estudo cristalográfico para o sistema em estudo ainda não está disponível.

A inclusão de efeitos de solvatação através do emprego de um modelo contínuo dielétrico, dadas as suas limitações, acaba fazendo com que os efeitos decorrentes das interações soluto-solvente específicas, como por exemplo, as ligações de hidrogênio, não sejam computados. As ligações de hidrogênio são um tipo de interação intermolecular de considerável intensidade, que tende a exercer considerável influência sobre as propriedades físicas dos sistemas solvatados que as contém. Em geral, dividem-se em três categorias (Anslyn, 2006):

- Fracas (0 a 17 kJ/mol);
- Moderadas (21 a 58,6 kJ/mol);
- Muito fortes (62,8 a 167 kJ/mol).

Consistente com o modelo eletrostático há uma tendência geral de que a ligação de hidrogênio seja mais forte se as espécies envolvidas forem carregadas, indicando que a natureza eletrostática cresce de forma significativa devido à intensa atração coulômbica (Anslyn, 2006). No caso da água e outros solventes próticos, por exemplo, ligações de hidrogênio solvente-solvente e soluto-solvente exercem

importante papel na estabilidade dos sistemas, assim como em certas propriedades físicas, como, por exemplo, o solvatocromismo. Considerando as categorias de ligações de hidrogênio e a magnitude da energia de estabilização estimada para o complexo Q-Q π , é de se supor que a ligação de hidrogênio formada entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina seja uma ligação fraca.

A Tabela 5.2 apresenta comparativamente alguns parâmetros geométricos estimados para o sistema Q-Q π em água, comparados com dados similares disponíveis na literatura para compostos análogos (Bordini, 2002; Van Vliet, 1999; Pal, 2000; Works, 2002). A Figura 5.16 apresenta a numeração dos átomos associados aos parâmetros explorados.

Em linhas gerais, os parâmetros calculados para o complexo estudado nesse trabalho em água, diferem muito pouco dos dados de difração de raios-X apresentados na literatura. As distâncias e ângulos calculados entre rutênio e bipyridina foram comparados com os dados de difração de raios-X, feitos por Pal e colaboradores (Pal, 2000), para o composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{RaaiR}')](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ onde $\text{RaaiR}' = 1\text{-alquil-2-(arilazo)imidazol}$, entre rutênio e bipyridina e rutênio e quinazolina foram obtidos na literatura para o composto $[\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(9\text{-etilguanina})\text{Cl}]^+$ (Van Vliet, 1999) e entre rutênio e óxido nítrico para os compostos $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})\text{Cl}]$ (Bordini, 2002) e $\text{Ru}(\text{salen})(\text{ONO})(\text{NO})$ (Works, 2002) onde $\text{salen} = \text{N,N-etilenobis(salicil-ideneiminato)}$.

Os desvios observados nos dados da Tabela 5.2, a seguir, podem ser atribuídos ao fato de que os dados calculados referem-se ao composto em solução, enquanto que os dados experimentais apresentados referem-se aos complexos em retículos cristalinos. Desta forma, considerando o ambiente químico diferente, podemos dizer que os dados calculados estão em conformidade com o esperado para complexos de rutênio que contém os mesmos ligantes, confirmando assim que a estrutura otimizada retrata adequadamente o complexo.

Tabela 5.2. Parâmetros geométricos relativos ao cátion complexo em meio aquoso, comparados a dados experimentais.

Comprimento de ligação (Å)					
	Calculado ¹	Experimental			
		(Pal,2000)	(Van Wet, 1999)	(Works, 2002)	(Bordini, 2002)
Ru(1)N(2) _{bipy1}	2,1022	2,0820	2,0380	—	—
Ru(1)N(3) _{bipy1}	2,1074	2,0680	2,0200	—	—
Ru(1)N(4) _{qui}	2,1507	—	2,1430	—	—
Ru(1)N(5) _{bipy2}	2,1115	2,0600	2,0540	—	—
Ru(1)N(6) _{bipy2}	2,1039	2,0680	2,0160	—	—
Ru(1)N(14) _{NO}	1,7847	—	—	1,7460	1,7280
O(15) _{NO} N(14) _{NO}	1,1349	—	—	1,1380	1,1490
N(71) _{qui} H(32) _{bipy}	2,4334	—	—	—	—
Ângulo de ligação (°)					
	Calculado ¹	Experimental			
		(Pal, 2000)	(Van Wet, 1999)	(Works, 2002)	(Bordini, 2002)
N(2) _{bipy1} Ru(1) N(3) _{bipy1}	78,069	78,000	78,400	—	—
N(5) _{bipy2} Ru(1) N(6) _{bipy2}	77,926	78,600	79,300	—	—
N(3) _{bipy1} Ru(1) N(5) _{bipy2}	169,425	94,800	174,700	—	—
N(2) _{bipy1} Ru(1) N(4) _{qui}	170,753	—	176,900	—	—
N(2) _{bipy1} Ru(1) N(14) _{NO}	97,651	—	—	—	—
N(3) _{bipy1} Ru(1) N(14) _{NO}	89,140	—	—	—	—
N(4) _{qui} Ru(1) N(14) _{NO}	91,199	—	—	—	—
N(5) _{bipy2} Ru(1) N(14) _{NO}	100,074	—	—	—	—
N(6) _{bipy2} Ru(1) N(14) _{NO}	176,623	—	—	—	—
Ru(1)N(14) _{NO} O(15) _{NO}	175,530	—	—	120,050	173,700
Ângulo diedro (°)					
	Calculado ¹				
N(6) _{bipy2} Ru(1)N(14) _{NO} O(15) _{NO}	-55,880	—	—	—	—

¹Este estudo.

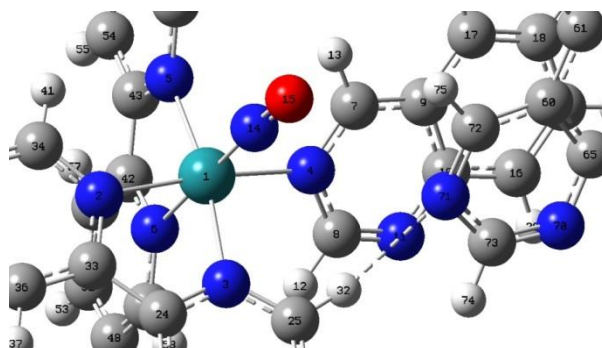


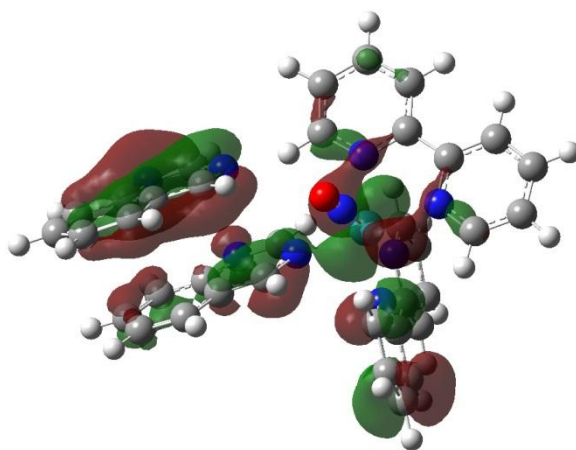
Figura 5.16. Detalhe da estrutura apresentada na Figura 5.15, evidenciando a numeração do Ru(II) e dos ligantes.

O íon complexo estudado apresenta uma coordenação pseudo-octaédrica para o núcleo $\{\text{RuNO}\}^6$, tendo-se em vista que o átomo de Ru(II) adota uma configuração eletrônica de baixo spin ($4d^6 5s^0$) no eixo de coordenação (Atkins, 2006). As ligações químicas Ru-N são mais curtas nas medidas desse estudo, comparadas com os padrões tomados, isso pode ser diretamente atribuído à diferença de ambiente químico.

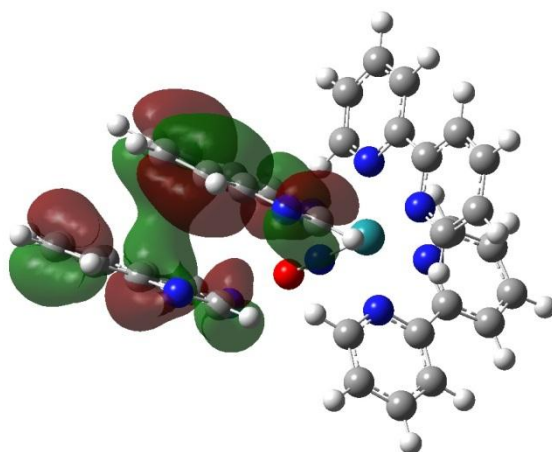
As ligações C-N, C-H e N=O apresentam valores concordantes com dados reportados na literatura para cada ligante presente na esfera de coordenação de complexos de Ru(II) (Bordini, 2002; Pal, 2000; Van Wet, 1999; Works, 2002).

A polarização entre as duas quinazolinas não ocorre sobre toda a extensão das duas moléculas em virtude da existência de pontos de repulsão entre as duas espécies, além de impedimentos de natureza estérica, o que faz com que as quinazolinas não estejam totalmente sobrepostas nem estritamente paralelas entre si. Essa polarização favorece a ocorrência do empilhamento π , uma vez que garante que as nuvens eletrônicas de ambas as espécies seja compartilhada. Na Figura 5.17(a) pode-se observar no orbital molecular HOMO-3, o estabelecimento da interação π - π entre as quinazolinas, através de uma nuvem eletrônica, envolvendo preponderantemente os átomos C(17) e C(18) da quinazolina coordenada, e os átomos N(71), C(73), N(70), C(65), C(60), e C(72) da quinazolina não coordenada. O HOMO-9 de Kohn-Sham, Figura 5.17b, apresenta expressiva densidade eletrônica conectando o rutênio, a quinazolina coordenada e os nitrogênios de uma das bipyridinas. Estes orbitais moleculares possuem caráter preponderantemente ligante.

A Figura 5.17 apresenta orbitais moleculares que evidenciam a ocorrência de empilhamento π entre as quinazolinas.



(b)



(a)

Figura 5.17. a) Orbital molecular HOMO-3 de Kohn-Sham, para o cátion $\text{Ru}[(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$ em meio aquoso simulado com IEFPCM (Tomasi, 2005), onde se evidencia a ocorrência de empilhamento π entre as quinazolinas; (b) Orbital molecular HOMO-9 de Kohn-Sham, onde se evidencia a fusão de orbitais entre rutênio, quinazolina coordenada e os nitrogênios de uma das bipyridinas.

Uma análise das cargas atômicas de Mulliken nos fornece fortes indícios dessa intensa polarização, envolvendo inclusive o ancoramento da quinazolina não coordenada a um dos ligantes bipyridina através de ligação de hidrogênio envolvendo o nitrogênio N(71) da quinazolina não-coordenada, com carga parcial -0,430, e o hidrogênio H(32), de um dos ligantes bipyridina, com carga parcial +0,156. A Tabela 5.3 apresenta os pontos mais viáveis para a interação entre as duas quinazolinas, com base nas cargas atômicas de Mulliken sobre parte dos átomos que constituem o cátion complexo em estudo, apresentado na Figura 5.18, que fornece uma visão da disposição entre as quinazolinas e a numeração dos átomos envolvidos no empilhamento π e na formação da ligação de hidrogênio intermolecular.

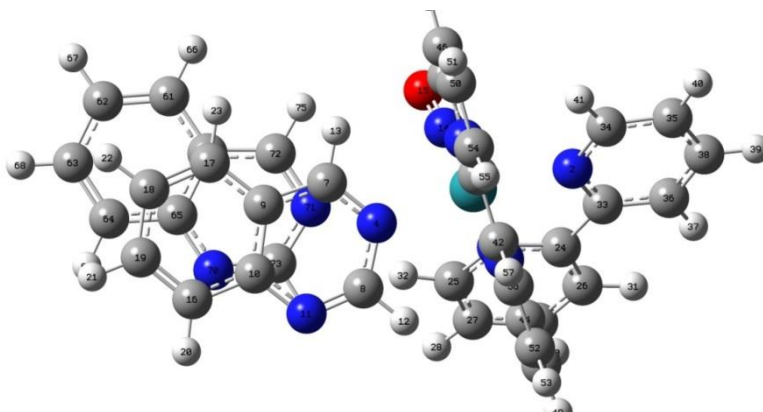


Figura 5.18. Disposição entre as quinazolinas no cátion $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$, agregado Q-Q π .

Tabela 5.3. Cargas de Mulliken nos pontos mais viáveis para a interação entre as duas quinazolinas.

Átomo de ref. QUI _(coordenada)	Carga de Mulliken	Átomo de ref. QUI _(não coordenada)	Carga de Mulliken
C(07)	+0,121	N(71)	-0,430
C(10)	+0,191	N(70)	-0,406
N(11)	-0,382	C(73)	+0,175
N(11)	-0,382	H(74)	+0,124
C(16)	-0,087	N(70)	-0,406
C(17)	-0,142	C(50)	+0,103

O empilhamento π é considerado para interações que ocorrem quando há uma distância de aproximadamente 3,8 Å entre os centros dos anéis envolvidos (Durham, 1980; Coates, 1997; Cysewski, 2008; Zhang, 2010). No empilhamento π apresentado pelo cátion *cis*-[Ru (bpy)₂(qui)NO]³⁺(*qui*), a distância média entre as quinazolinas é de 3,684 Å em todos os solventes estudados (Tabela 5.4). Assim sendo, pode-se afirmar que o mesmo ocorre no complexo em estudo, em todos os solventes simulados.

Tabela 5.4. Parâmetros geométricos calculados para o cátion *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(*qui*) nos diferentes solventes estudados, para a estrutura envolvendo empilhamento π entre as quinazolinas na conformação “cabeça-cabeça”, e formação de ligação de hidrogênio entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina.

Solvente	Distância da ligação de hidrogênio intermolecular (Å)	Distância entre os centroides (C(09) e C(60)) (Å)	Ângulo de Inclinação entre as quinazolinas (diedro C(09) – C(10) – C(60) – C(65)) (°)
Água	2,433	3,670	18,29
Metanol	2,429	3,681	17,82
Etanol	2,428	3,687	17,73
1-Propanol	2,444	3,672	18,21
2-Propanol	2,434	3,672	18,34
Acetonitrila	2,430	3,687	17,78
Clorofórmio	2,375	3,714	17,78
Diclorometano	2,422	3,684	17,22
DMF	2,440	3,670	18,24
DMSO	2,434	3,689	17,79
Piridina	2,841	3,702	16,54

Esse resultado relativo aos parâmetros geométricos de empilhamento π encontra-se de acordo com uma série de outros estudos publicados para vários tipos de sistemas. Reger e colaboradores trabalharam no sentido de esclarecer a estrutura

do complexo de rutênio $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ associado à 1,8 – naftalimida, por forte interação do tipo empilhamento π , com o objetivo de determinar as alterações eletroquímicas e espectrais, em decorrência desse fenômeno. Concluíram que essa interação está presente e é suficientemente forte e direcionada para ser transferida para outros sistemas de interesse (Reger, 2009) assim como ocorrem com os presentes resultados.

Swart e colaboradores estudaram o empilhamento π em vários sistemas aromáticos com o propósito de encontrar um funcional robusto e eficiente para ser usado especificamente na descrição de interações tipo empilhamento π em DNA e outras moléculas biológicas, comparando os resultados teóricos com dados de referência da literatura (Swart, 2007). O empilhamento foi avaliado neste trabalho usando como parâmetros um ângulo diedro gerado entre as moléculas envolvidas, e a separação vertical. Com essa abordagem foi possível estimar a energia de empilhamento para os sistemas estudados.

Zhao e colaboradores também estudaram o empilhamento π em supramoléculas com grande quantidade de carbono (entre C_{20} e C_{60}), também com o auxílio da DFT, usando dois funcionais especialmente desenvolvidos para esse fim. Foram calculados parâmetros termodinâmicos e comparados entre as diversas moléculas estudadas. No entanto, não foi possível a comparação com resultados experimentais em virtude das dificuldades de obtenção, inerentes a sistemas moleculares muito grandes (Zhao, 2008a).

Cysewski usou DFT-MP2 para explicar a ocorrência de empilhamento π entre duas bases de DNA e cinco diferentes resíduos de aminoácidos. Ele concluiu que ambas as bases interagem fortemente com aminoácidos, sendo que a interação entre os monômeros e sua disposição espacial é determinante para a ocorrência do empilhamento π . Várias consequências do empilhamento foram observadas e a mais importante delas foi a forte energia de estabilização para algumas regiões de conformação específica, e mudanças na aromaticidade dos aminoácidos (Cysewski, 2008).

Dentre os estudos teóricos sobre empilhamento π reportados na literatura, os que apresentam os melhores resultados baseiam-se na aplicação da Teoria do Funcional de Densidade (Hobza, 2008; Swart, 2007; Zang, 2010; Zhao, 2008a). Por outro lado, métodos com elevados níveis de correlação eletrônica são capazes de

fornecer descrição mais refinada, como o que tem sido reportado através de cálculos usando procedimentos *coupled cluster* com excitações simples, duplas e triplas (CCSD(T)) (Arnstein, 2008; Cerny, 2008; Cysewski, 2008; Meyer, 2003). No entanto, esse tipo de procedimento não é viável para sistemas muito grandes, devido ao elevado custo computacional e tempo de processamento requeridos. Nesses casos, procedimentos mais rápidos, como o usado nesse trabalho, baseados na DFT são os mais indicados (Hobza, 2008).

Uma nova geração de funcionais DFT tem sido aplicada, com resultados bastante promissores. Esses funcionais incluem a energia de dispersão proveniente de interações fracas, através de modificações e reparametrizações específicas para tal fim (por exemplo, o funcional m06) (Hobza, 2008; Zhao, 2005; Zhao, 2006; Zhao, 2008a; Zhao, 2008b). Os bons resultados obtidos nesse trabalho, com um esforço computacional balanceado podem ser atribuídos diretamente ao uso desse funcional, que com sua extensa base de dados consegue descrever a interação π - π entre as quinazolinas de forma bastante satisfatória.

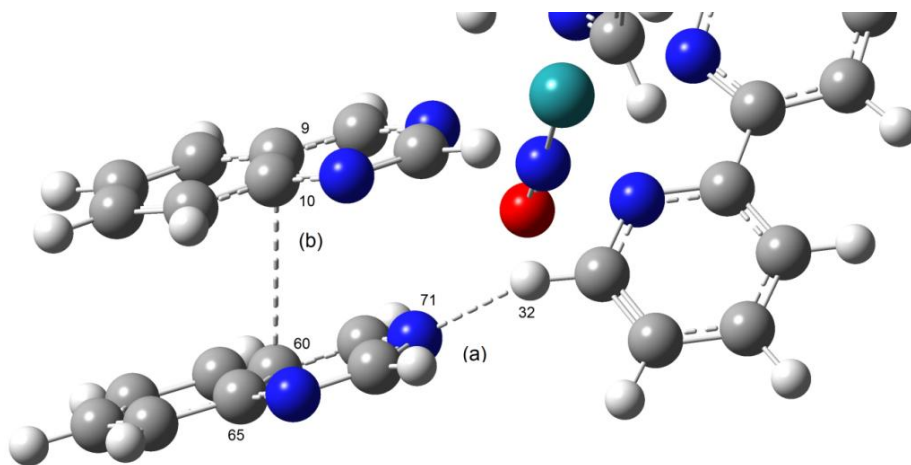


Figura 5.19. Detalhe da estrutura do complexo em estudo, evidenciando as duas quinazolinas e a numeração dos átomos envolvidos nos parâmetros geométricos apresentados na Tabela 5.4: (a) ligação de hidrogênio entre quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina (N(71)····H(32)); (b) distância entre centroides (C(09)····C(60)), e inclinação entre as quinazolinas (ângulo diedro C(09) – C(10) – C(60) – C(65)).

Tabela 5.5. Comparação de parâmetros geométricos calculados, selecionados para o íon complexo *cis*-[Ru[(bpy)₂(qui)NO]³⁺.(qui), para a estrutura envolvendo empilhamento π entre as quinazolininas na conformação “cabeça-cabeça”, e formação de ligação de hidrogênio entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina.

Parâmetro Geométrico*	Complexo isolado	Complexo em solvente prótico**	Complexo em solvente aprótico***
Ru-N(14) (Å)	2,123	2,125	2,121
C(4)-N(8) (Å)	1,354	1,347	1,342
C(7)-H(13) (Å)	1,087	1,081	1,085
N(14)-O(15) (Å)	1,141	1,135	1,139
C(09)-C(60) [qui·····qui] (Å)	6,509	3,763	3,753
H(32) ··· N(71) (Å)	3,322	2,439	2,370
Ru- N(14)-O(15) (°)	151,98	175,53	177,09
N(2)-Ru-N(3) (°)	77,58	78,00	51,06
N(04)-C(07)-C(09) (°)	30,50	120,42	121,50
C(09)-C(07)-N(04)-Ru (°)	179,40	176,50	178,40
C(09)-C(10)-C(60)-C(65) (°)	3,03	17,37	14,55

**Valores médios com base no complexo solvatado em: água, metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol;

***Valores médios com base no complexo solvatado em clorofórmio, diclorometano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, piridina e acetonitrila.

Pode-se notar pela análise da Tabela 5.5 e Figura 5.19 que os parâmetros geométricos não variam significativamente em função da natureza do solvente simulado. As maiores variações são observadas em parâmetros específicos ao empilhamento π entre as quinazolininas, já que o mesmo é profundamente influenciado pelo solvente. A limitação dos modelos de contínuo dielétrico em prover uma boa descrição das interações soluto-solvente provém do fato de que, embora consigam descrever adequadamente fenômenos de polarização que ocorrem e são de fundamental importância para a estabilidade de interações fracas, estes não são capazes de simular a ocorrência de interações específicas (Tomasi, 2005).

Na Tabela 5.5, os parâmetros geométricos são comparados em função do tipo de solvente empregado na solvatação do complexo. Pode-se perceber que tais parâmetros são muito similares tanto para os solventes próticos como apróticos, e apresentam alguns valores discrepantes na comparação com o complexo isolado. É provável que a similaridade observada se deva a limitações inerentes ao modelo de solvatação empregado.

A não observância de empilhamento π no complexo isolado deve-se aparentemente à formação de ligações de hidrogênio entre a quinazolina não coordenada e o ligante nitrosilo, sugerindo a importância do solvente na sustentação da interação entre as duas quinazolinas no empilhamento π .

O ângulo Ru-N=O apresenta-se muito próximo de 180° para o complexo solvatado (Tabela 5.5), quando comparado ao complexo isolado. A “relaxação” desse ângulo deve-se, portanto aos efeitos da solvatação e, por consequência, do empilhamento π , já que essa tendência é observada em todos os solventes estudados. Essa condição deve favorecer a fotolabilização do ligante nitrosilo, já que esse fenômeno tende a ser mais favorecido sob essa condição (Bordini, 2002).

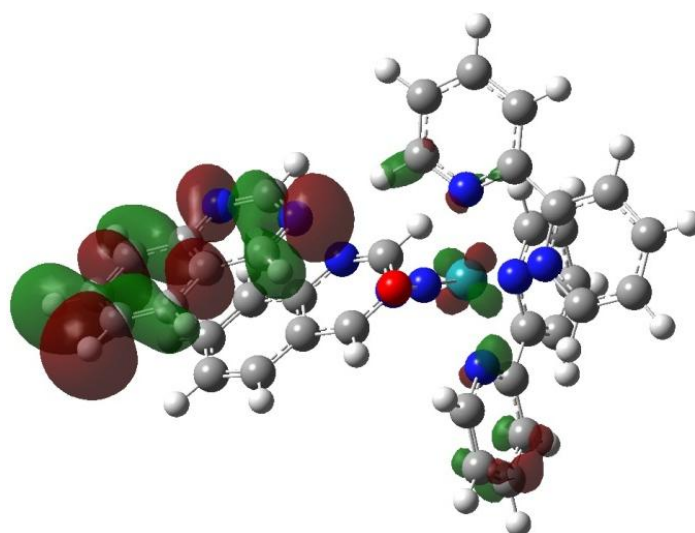


Figura 5.20. Orbital molecular 145 (HOMO-19) de Kohn-Sham calculado para o complexo em água, evidenciando a ocorrência de ligação de hidrogênio intermolecular envolvendo a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina.

Outro fato notável acerca da estrutura do complexo é a presença de outra interação polar entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina (Figura 5.20). Pela natureza das estruturas químicas envolvidas, essa interação poderia ser do tipo CH- π ou uma típica ligação de hidrogênio (Cerny, 2008). No entanto, a pequena distância envolvida e o tipo de orbital molecular responsável pela mesma, $n\sigma$, descartam a possibilidade de uma interação de natureza dispersiva como a CH- π , reforçando a existência da ligação de hidrogênio, uma interação de forte natureza eletrostática (Cerny, 2008). Esse comprimento de ligação é característico de ligações de hidrogênio que não podem ter seu caráter totalmente atribuído ao modelo

eletrostático, apresentando algum caráter covalente (Sobczyk, 2005). Essa interação contribui para a estabilidade do empilhamento π entre as quinazolinas e está presente somente quando há solvatação. No complexo isolado, ligações de hidrogênio são estabelecidas entre a quinazolina não coordenada e o ligante nitrosilo.

Apesar do solvente se mostrar importante para a estabilidade do empilhamento observado, é impossível afirmar com os dados teóricos, como se dá essa influência em termos da natureza do solvente, em virtude das limitações do modelo de solvatação empregado na descrição de interações soluto-solvente específicas, assim como ao emprego de conceitos clássicos da termodinâmica na estimativa de parâmetros relacionados a um ambiente submicroscópico. Já que este estudo envolve interações entre moléculas, o adequado seria um tratamento estatístico levando em conta de forma mais fundamental as energias translacional, rotacional e vibracional principalmente, envolvidas na determinação dos parâmetros termodinâmicos (Nash, 1962; Dill, 2003).

Mesmo cientes das limitações que temos constatado na metodologia relatada por Ochtersky (Ochtersky, 2000), quando o objetivo é o cálculo dos parâmetros termodinâmicos de formação, essa metodologia tende a fornecer resultados aceitáveis quando o objetivo é a obtenção de dados relativos, como é o caso dos parâmetros termodinâmicos apresentados neste estudo.

Cálculos termodinâmicos foram usados para determinar a estabilidade do cátion complexo devida à solvatação em água, ao empilhamento π e à formação de ligação de hidrogênio intermolecular entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina (Apêndice 8.3). Os valores estimados estão apresentados na Tabela 5.6. Os parâmetros termodinâmicos de solvatação, (variação de entalpia, variação de energia livre de Gibbs e variação de entropia), nas condições-padrão, foram calculados segundo a metodologia proposta por Ochtersky (Ochtersky, 2000), através da subtração dos parâmetros de reação para a espécie solvatada, pelos parâmetros da reação em meio gasoso (Apêndice 8.3). Os parâmetros denominados de estabilização foram obtidos quando o empilhamento π ocorre entre o complexo e a quinazolina não coordenada, ambos solvatados em água.

Tabela 5.6. Parâmetros termodinâmicos de estabilização por solvatação em água e pela presença de empilhamento π quinazolina/quinazolina, calculados para o cátion *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui), segundo procedimento proposto por Ochtersky (Ochtersky, 2000).

Parâmetro Termodinâmico	Valor Calculado (kJ/mol)
$\Delta H_{Solvatação}^o$	49,88
$\Delta G_{Solvatação}^o$	68,26
$T\Delta S_{Solvatação}^o$	-7,77
$\Delta H_{Estabilização}^o$	-49,89
$\Delta G_{Estabilização}^o$	7,87
$T\Delta S_{Estabilização}^o$	-57,22

Pela análise da Tabela 5.6 é possível dizer que a conformação otimizada em água possui estabilidade termodinâmica, conferida tanto pela solvatação quanto pelo empilhamento π e formação de ligação de hidrogênio. Esses resultados são bastante concordantes com os expostos na Tabela 5.1, para a espécie denominada Q-Q π , calculados de forma bastante simplificada, a partir da manipulação direta dos termos denominados “*sum of electronic and thermal Enthalpies*” e “*sum of electronic and thermal Free Energies*”, obtidos dos arquivos “out” gerados para a quinazolina livre, para o íon complexo sem a quinazolina não coordenada, e para o íon complexo contendo a quinazolina não coordenada, todos solvatado em água, e sob diferentes condições de associação entre a quinazolina não coordenada e o íon complexo.

Os valores negativos para as entropias sugerem, com a agregação da quinazolina não coordenada, uma tendência de melhor organização do íon complexo, influenciada pela organização da esfera de solvatação, decorrente da solubilização favorável entre o complexo, a quinazolina não coordenada e o solvente (Tomasi, 1994).

Nota-se que, a despeito do valor negativo para a entalpia de estabilização, o processo de agregação da quinazolina não coordenada não é espontâneo. No entanto, a diminuição de entropia deve compensar a não espontaneidade do processo.

Maiores detalhes sobre a execução dos cálculos seguindo os procedimentos sugeridos por Ochterski (Ochterski, 2000) estão disponíveis no Apêndice 8.3.

5.3. Espectro de RMN de ^1H em acetonitrila deuterada

O espectro de RMN de ^1H para a parte catiônica do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃·(qui) foi simulado empregando um contínuo dielétrico gerado pelo modelo IEFPCM (Tomasi, 2005) possuindo características de acetonitrila deuterada, em combinação com o conjunto de bases atômicas lanl2dz com pseudo-potencial para o rutênio (Wadt, 1985; Hay, 1985), e o conjunto de bases atômicas 6-31G(d,p), usado na descrição dos demais átomos. O cálculo foi feito empregando diferentes funcionais, de modo que se estabelecesse o mais apto a fornecer a melhor descrição com o fato experimental.

O funcional que apresentou o melhor desempenho teve a simulação do RMN de ^1H comparada com a gerada empregando o conjunto de bases atômicas qzvp (Weigend, 2005) e o mesmo funcional. A numeração usada para designar os deslocamentos químicos calculados está presente na Figura 5.21, idêntica à utilizada por Nikolaou e colaboradores (Fornari, 2009).

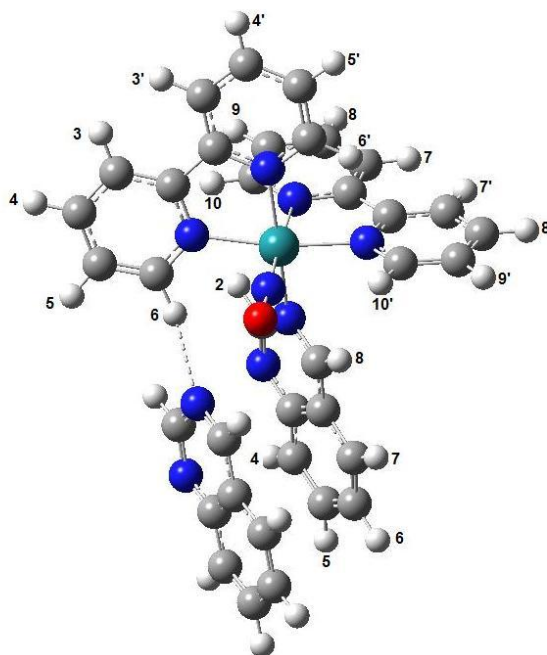


Figura 5.21. Representação da estrutura otimizada do cátion *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui), seguindo a numeração usada na interpretação do espectro de RMN de ^1H , feita por Nikolaou e colaboradores (Fornari, 2009).

Os funcionais escolhidos são os mais recomendados para cálculos de deslocamento químico, por serem híbridos que apresentam em sua construção bases

de dados que podem prever efeitos magnéticos da ressonância de maneira efetiva (Autschbach, 2004; Cheeseman, 1996). O m06, embora bem mais recente, se insere neste grupo, dadas as suas características peculiares (Valero, 2008; Zhao, 2008b; Zhao, 2008c).

Em geral, o espectro de RMN simulado usando os funcionais mpw1b95, mpw1pw91 e m06 tendem a concordar com o experimental, apresentando para a maioria dos prótons desvios com valores inferiores a 10% (Constable, 1982; Gkionis, 2008; Grellier, 2009; Karlsson, 2008). A Tabela 5.7 apresenta os deslocamentos químicos calculados empregando os funcionais indicados acima, além dos valores obtidos experimentalmente. Por medida de simplificação, eles foram abreviados para b95, pw91 e m06, respectivamente.

Os desvios foram calculados frente aos valores experimentais correspondentes. Em praticamente todos os casos, empregou-se o conjunto de bases atômicas lanl2dz para definir o rutênio, e 6-31G(d,p) para os demais átomos (v. Apêndice 8.2). Apenas os dados da última coluna da Tabela 5.7 foram obtidos usando outro conjunto de bases atômicas (qzvp). Neste caso, empregou-se o funcional m06, que apresentou o menor desvio médio quadrático dentre os três funcionais empregados. Há, nos espectros teóricos apresentados no Apêndice 8.2, um grande número de sinais, especialmente na faixa dos prótons aromáticos, que ocorrem tipicamente entre 7 e 9 ppm (Autschbach, 2004). Esse grande número de sinais decorre da não equivalência magnética entre os anéis dos ligantes 2,2'-bipiridina e as quinazolininas coordenada e não coordenada (Fornari, 2009).

No que diz respeito à unidade $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]$, o principal efeito induzido por ela é a chamada corrente de anel, que induz o sinal dos prótons para campos mais baixos. À medida que um anel aromático é submetido a um campo magnético externo $\mathbf{B}_0$, seus elétrons π passam a circular de modo a gerar um campo magnético local, em resposta à perturbação externa. Desta forma, em função do campo gerado, a região imediatamente acima do anel aromático sofre a chamada blindagem, uma vez que nesta região o campo magnético local é contrário ao campo $\mathbf{B}_0$. Em contrapartida, na região lateral ao anel ocorre a chamada desblindagem, uma vez que o campo magnético local se soma ao campo externo. Esta é a razão pela qual prótons aromáticos tem deslocamentos químicos em região de campo baixo, tipicamente entre

7 e 9 ppm (Silverstein, 1991). O efeito relatado é verificado nos dados das simulações teóricas, onde os prótons estão todos deslocados para campo baixo (Tabela 5.7).

Tabela 5.7. Comparação entre os deslocamentos químicos experimentais e teóricos (simulação feita para o cátion) usando três diferentes funcionais. Referência: TMS; B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO.

Numeração do próton	δ_{exp} (ppm) ^b	δ_{t} (ppm) ^a b95* (Desvio %)	δ_{t} (ppm) ^a pw91* (Desvio %)	δ_{t} (ppm) ^a m06* (Desvio %)	δ_{t} (ppm) ^a m06** (Desvio %)
Quinazolina não coordenada					
2	8.94br	8.71t (-2,57)	8.56t (-4,25)	8.62m (-3,58)	7.14s (-20,13)
4	8.32t	8.88d (6,73)	8.98s (7,93)	8.61m (3,48)	6.58s (-20,91)
5	7.83m	8.89d (13,54)	8.95d (14,30)	8.58m (9,58)	7.38s (-5,75)
6	7.71m	7.66s (-0,65)	7.66s (0,65)	7.33s (-4,93)	7.31s (-5,19)
7	8.24-8.17m	7.34s (-10,54)	7.12s (-13,22)	7.10s (-13,47)	7.03d (-14,32)
8	8.10m	9.04t (11,60)	8.78d (8,40)	8.91m (10,00)	8.11d (0,12)
Quinazolina coordenada					
2	9.19br	8.76t (-4,68)	8.64s (-5,98)	8.66m (-5,77)	8.36d (-9,03)
4	8.62-8.42m	8.21s (-3,64)	8.21s (-3,64)	7.87d (-7,63)	7.70d (-9,62)
5	7.99t	8.74t (9,39)	8.77s (9,76)	8.63m (8,01)	7.61s (-4,75)
6	7.83t sp	8.55m (9,19)	8.60d (9,83)	8.34d (6,51)	6.45s (-17,62)
7	8.24-8.17m	8.59m (4,69)	8.50d (3,60)	8.43s (2,74)	5.68s (-30,77)
8	8.24-8.17m	9.48d (15,54)	9.26d (12,86)	9.38d (14,32)	7.44s (-9,32)
Desvio médio quadrático, %		10,51	10,65	9,48	11,09

^aDados obtidos neste trabalho. ^b Dados da referência (Fornari, 2009), s = singleto, d = dubleto, t = tripleto, m = multipeto, br = sinal alargado, sp = sinal sobreposto. *(lanl2dz + 6-31G(d,p). **M06/qzvp

Os sinais obtidos pela simulação teórica estão todos deslocados para campo baixo, conforme seria de se esperar, levando-se em conta o comportamento de compostos análogos (Kunes, 2000; Nikolaou, 2001; Sauaia, 2003). Em razão da baixa simetria do complexo, praticamente não há sobreposição de sinais, nesse sentido os espectros calculados concordam com o experimental. Esse grande número de picos

favorece uma atribuição segura dos sinais a cada próton, e a diferenciação do ambiente químico relativo a cada quinazolina.

Experimentalmente, para distinguir os sinais da quinazolina coordenada e da quinazolina agregada, levou-se em consideração o caráter ácido do íon Ru(II) coordenado ao NO⁺. Desse modo, os sinais com valores de deslocamento químico maiores, foram atribuídos aos prótons da quinazolina coordenada (Fornari, 2009). Essa atribuição foi confirmada nos espectros calculados, qualquer que fosse o funcional utilizado. Um exemplo disso é o próton 2 (Figura 5.21). Este, possui deslocamento químico experimental igual a 9,19 ppm na quinazolina coordenada, e 8,94 ppm na quinazolina agregada. Os valores calculados usando m06/[lanl2dz + 6-31G(d,p)] são, respectivamente, 8,66 e 8,62 ppm (Tabela 5.7).

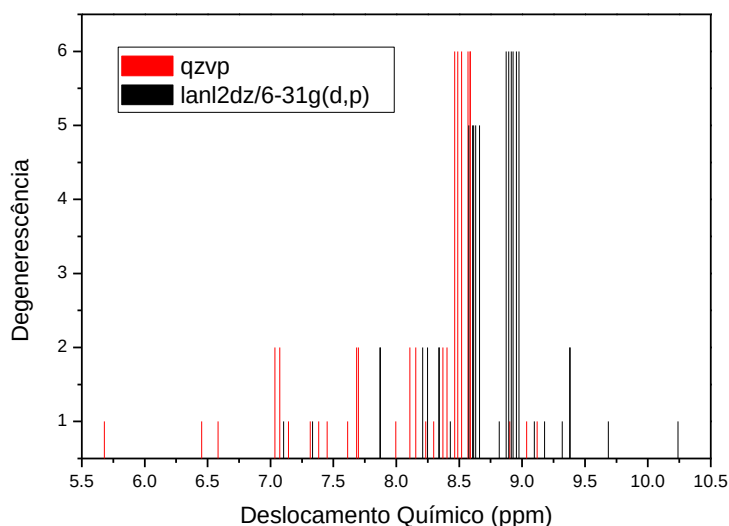


Figura 5.22. Comparação entre deslocamentos químicos e degenerescências estimados por via teórica, empregando diferentes conjuntos de bases atômicas, para o espectro de RMN de ¹H da parte catiônica do complexo cis-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ qui.

A Figura 5.22 apresenta a sobreposição dos espectros de RMN de ¹H obtidos por simulação empregando o funcional m06 e os conjuntos de bases empregados neste estudo. Observa-se que os deslocamentos químicos se apresentaram sistematicamente menores, sugerindo o deslocamento dos prótons para campo baixo, quando a simulação foi feita empregando o conjunto de bases qzvp (quádruplo ζ, enquanto que tanto o lanl2dz como o 6-31G(d,p) são duplo ζ), sugerindo que o aumento na complexidade do conjunto de bases empregado pode implicar em uma

melhoria na qualidade do resultado, sobretudo se a otimização da estrutura também se valer de bases de melhor qualidade, o que não foi o caso, já que todas as simulações de RMN valeram-se da mesma estrutura otimizada com as bases lanl2dz e 6-31G(d,p).

Nas medidas experimentais, a presença do contra-íon em solução exerce efeito de blindagem sobre o cátion, contribuindo para que os valores de deslocamento químico dos prótons estejam em campo mais alto (Pavia, 2009). Assim sendo, apesar de os deslocamentos químicos simulados refletirem em muitos aspectos os efeitos relatados acima, eles são, em sua maioria, numericamente inferiores aos medidos experimentalmente, isso porque as simulações ocorreram apenas para a parte catiônica do complexo, não havendo, portanto, os efeitos de blindagem induzidos pelo contra-íon.

Em linhas gerais, os resultados teóricos concordam bem com os dados experimentais para os prótons com deslocamento pequeno e que obedecem ao padrão para a classe de compostos na qual estão inseridos. Já nos valores de deslocamento dos prótons que sofrem efeitos de deslocamento para campo baixo em consequência de efeitos de anel, temos os maiores desvios. Isso pode ser percebido por prótons que deveriam ser equivalentes e apresentam valores distintos em consequência das diferenças de vizinhança. Como exemplo, tem-se a influência que o anel (3-4-5-6) (Figura 5.21) exerce sobre o sinal do próton 10. Devido ao efeito de corrente de anel mencionado anteriormente, o mesmo ocorre entre o anel identificado como (7'-8'-9'-10') (Figura 5.21) e o sinal do próton 6'. O deslocamento de sinal desses prótons ocorre sempre para campo baixo com relação aos seus equivalentes (Tabela 5.7).

Dos deslocamentos químicos calculados, o relativo ao próton 6 da bipyridina é o que se apresenta em campo mais baixo. Esse próton está envolvido em uma ligação de hidrogênio intermolecular com um dos nitrogênios da quinazolina não coordenada, apresentando carga parcial de Mulliken igual a +0,156, o que lhe confere algum caráter ácido, induzido pelo efeito elétron-doador do nitrogênio, com carga parcial de Mulliken igual a -0,430 (Tabela 5.3). O fato desse deslocamento, observado nas simulações, não se mostrar tão alto no resultado experimental, pode ser uma decorrência de limitações do modelo de solvatação utilizado nas simulações, que não considera interações específicas entre o soluto e moléculas vizinhas do solvente.

No caso de solventes polares, como a acetonitrila deuterada, com um soluto também polar, o cátion complexo, as interações soluto-solvente tendem a ser mais

fortes que as interações entre o soluto e o solvente de referência, apolar, (tetrametilsilano). Dessa forma, podem ser observadas alterações no deslocamento químico decorrentes da presença de moléculas polares do solvente (Pavia, 2009), o que não ocorreu nas simulações feitas, já que o que representa o solvente é uma superfície gerada ao redor do sistema sob estudo, que possui características dielétricas que correspondem ao solvente definido (Tomasi, 2005).

Os resultados teóricos obtidos não retratam bem a ocorrência de acoplamento spin-spin. Esse acoplamento acontece devido à influência magnética de átomos de hidrogênio adjacentes sobre os átomos de hidrogênio responsáveis pelo sinal, (Silverstein, 1991). Não foi possível obter, nos resultados, um padrão de desvio para esses acoplamentos. Apesar de esses funcionais serem usados na literatura para cálculos de espectro de RMN (Kaupp, 1995; Wiberg, 1999), é possível que isso se dê por limitações inerentes à estrutura dos funcionais utilizados, especialmente no que concerne às suas respectivas bases de dados.

Face às comparações metodológicas feitas para o espectro de RMN de ^1H , pode-se dizer que, no grupo estudado, a metodologia que melhor exprimiu o deslocamento químico para o referido sistema foi a combinação m06/qzvp, já que apresentou, no geral, valores mais próximos do experimental, embora tenha sido a que apresentou o maior desvio quadrático médio entre a medida experimental e os dados teóricos.

A análise do espectro de RMN de ^1H forneceu, portanto, informações que sustentam a estrutura Q-Q π como a mais provável para representar o complexo descrito experimentalmente por Nikolaou e colaboradores (Fornari, 2009).

5.4. Espectro Eletrônico em solução

Os espectros eletrônicos na região UV-Visível de complexos de rutênio com ligantes insaturados coordenados geralmente apresentam bandas na região do visível, atribuídas a transições de campo ligante e/ou de transferência de carga, e bandas na região do ultravioleta, atribuídas a transições internas dos ligantes (Sauaia, 2003).

As transições eletrônicas obtidas por simulações empregando TD-DFT prevêm comportamento similar para o cátion *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺ *qui* (Figura 5.23).

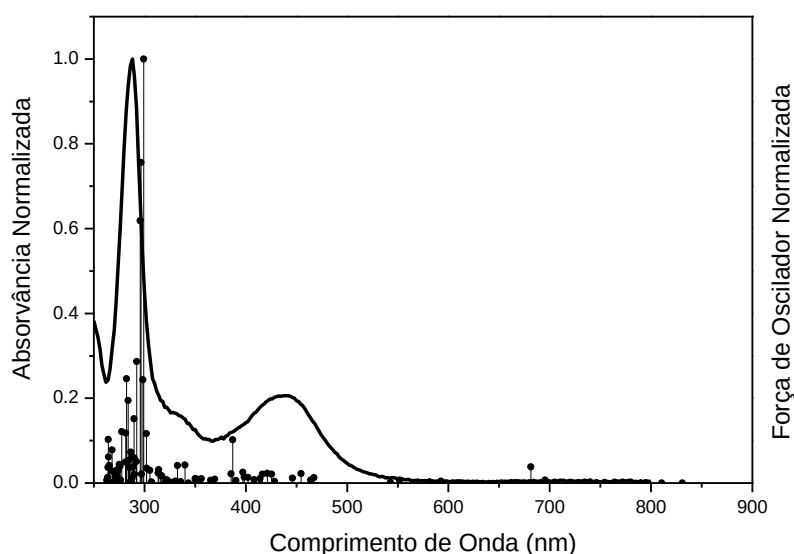
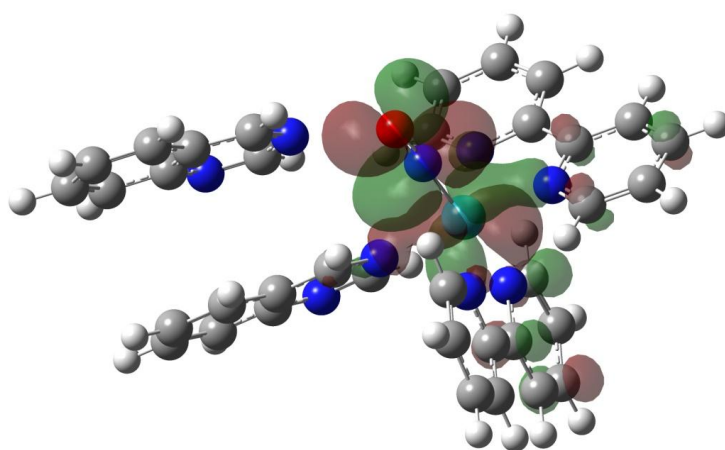


Figura 5.23. Comparação entre o espectro UV-VIS experimental em água (linha contínua) e o seu análogo calculado (colunas verticais) usando o funcional híbrido m06 associado às bases relativísticas dzp-dkh (Barros, 2010; Jorge, 2009), e ao modelo de solvatação IEFPCM, usado para simular a solvatação em água.

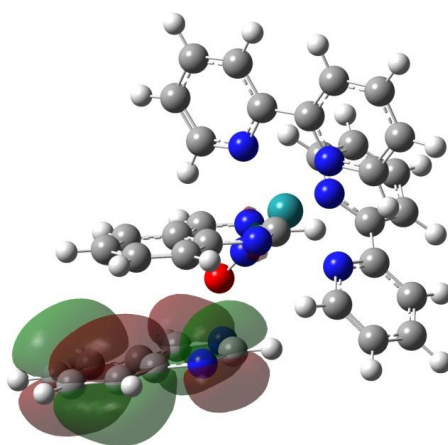
No íon complexo em estudo, em meio aquoso, quatro transições importantes podem ser observadas na faixa do espectro eletromagnético entre 250 e 900 nm: a primeira é caracterizada por uma banda intensa com máximo por volta de 288 nm, atribuída às transições IL (internas dos ligantes piridínicos). O ombro, que ocorre a aproximadamente 340 nm, tem sido atribuído à transferência de carga metal ligante (MLCT) $d_{\pi}(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}^+)$, compatível com dados reportados na literatura para compostos análogos (Hu, 1999; Xu, 2009). Um máximo referente a uma banda larga e de menor intensidade, no visível, com máximo a 440 nm, sensível à polaridade do solvente (Fornari, 2009), e a banda associada à transição $S_0 \rightarrow S_1$, de intensidade extremamente baixa, e por isso não visualizada no espectro experimental.

A previsão teórica feita empregando as bases relativísticas dzp-dkh (Barros, 2010; Jorge, 2009) indica uma transição a 297,91 nm, análoga ao máximo a 288 nm, uma transição a 387,19 nm correspondendo ao máximo a 440 nm, transições de baixa intensidade na região do visível, como reportado para compostos nitrosilo de rutênio análogos (De Candia, 2007; De Candia, 2010; Ferreira, 2010; Krogh-Jespersen, 2008), e uma transição de baixíssima intensidade a 804,78 nm, correspondendo à transição $S_0 \rightarrow S_1$, envolvendo os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), Figura 5.24. A transição

$S_0 \rightarrow S_1$ é uma transição fraca com caráter de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT), definido pelas características dos orbitais moleculares envolvidos (Ferreira, 2010). Nessa transição, a participação da quinazolina não coordenada fica evidenciada, uma vez que a densidade eletrônica do HOMO, um OM π , está localizada em grande parte sobre a mesma. Já no LUMO não há densidade eletrônica localizada sobre a quinazolina não coordenada, estando majoritariamente o sistema Ru-N=O, sugerindo a transferência de densidade eletrônica para o metal, sobre o qual o orbital molecular está centrado.



LUMO



HOMO

Figura 5.24. Representação dos OM HOMO e LUMO de Kohn-Sham, associados à transição $S_0 \rightarrow S_1$, descritos com as bases relativísticas dzp-dkh (Barros, 2010; Jorge, 2009).

Em geral, os OM de Kohn-Sham descritos pelas bases dzp-dkh, muito provavelmente por suas características (Barros, 2010; Jorge, 2009), fornecem uma

maior riqueza de detalhes que os obtidos empregando as bases atômicas lanl2dz (Ru) e 6-31g(d,p) (C, H, N, O).

A extremamente baixa força de oscilador calculada para essa transição, igual a 1×10^{-4} , compatível com um estado proibido por spin (Harris e Bertolucci, 1989; Turro, Ramamurthy e Scaiano, 2010), justifica a fotolabilização do NO a partir do estado S_1 , já que esse estado, em vista da extremamente baixa probabilidade de transição, possui tempo de vida consideravelmente longo, ao contrário dos estados mais altos, de tempo de vida extremamente curtos, que tendem a se desativar vibracionalmente, populando o estado S_1 (Harris e Bertolucci, 1989; Turro, Ramamurthy e Scaiano, 2010), favorecendo a ocorrência de reações químicas e outros processos a partir desse estado.

A probabilidade de população do estado tripleto adjacente a esse estado tende a ser baixa, já que tanto o S_1 como o T_1 possuem simetria orbital equivalente (a transição $S_0 \rightarrow T_1$ envolve também os OM HOMO e LUMO) (Turro, Ramamurthy e Scaiano, 2010). No entanto, por ser o estado S_1 possivelmente um estado com restrição de spin, e o fato de o Ru(II) ser um metal pesado, o cruzamento entre sistemas deve ser parcialmente favorecido pela ocorrência de acoplamento spin-órbita (Turro, Ramamurthy e Scaiano, 2010). Assim, o estado T_1 pode ser uma segunda via na fotolabilização do NO. Outras investigações teóricas envolvendo complexos de rutênio fotoliberadores de NO tem apontado para essa possibilidade (Aullón, 2009; De Candia, 2007; Lever, 2010; Matiková-Malarová, 2010; Shetty, 2010; Wieder, 2010).

Na região do visível, o valor calculado para a transição de maior intensidade ocorre a 387,19 nm. Com base nas simulações usando as bases relativísticas dzp-dkh, o estado excitado correspondente é o de número 22, envolvendo três diferentes transições. A transição de maior peso, que justifica o máximo observado, envolve os OM HOMO e LUMO+4 de Kohn-Sham (Figura 5.25). A força de oscilador calculada para o conjunto de transições é igual a 0,0158, característica de uma ligação π, π^* fraca.

Nessa transição também fica claro o papel importante da quinazolina não coordenada, na qual o HOMO, com característica ligante, está totalmente localizado na quinazolina não coordenada, enquanto que no LUMO+4, com característica antiligante, observa-se uma transferência de elétron da quinazolina coordenada para o sistema {Ru-NO}. Assim é possível afirmar que essa transição envolve duas transferências de carga: de ligante para ligante e de ligante para o metal.

Esse tipo de transição é bastante favorecido em compostos de Ru(II) devido à característica do centro metálico de aceitar elétrons π (Alcaraz, 2009). Neste complexo, a presença do ligante bipyrina também é determinante para as propriedades eletrônicas encontradas, uma vez que esse ligante, assim como o centro metálico, é capaz de aceitar elétrons π (Dokorou, 2011; Tang, 2010; Shimazakia, 2009), justificando a ocorrência de transições como as observadas no máximo de absorção na região do visível.

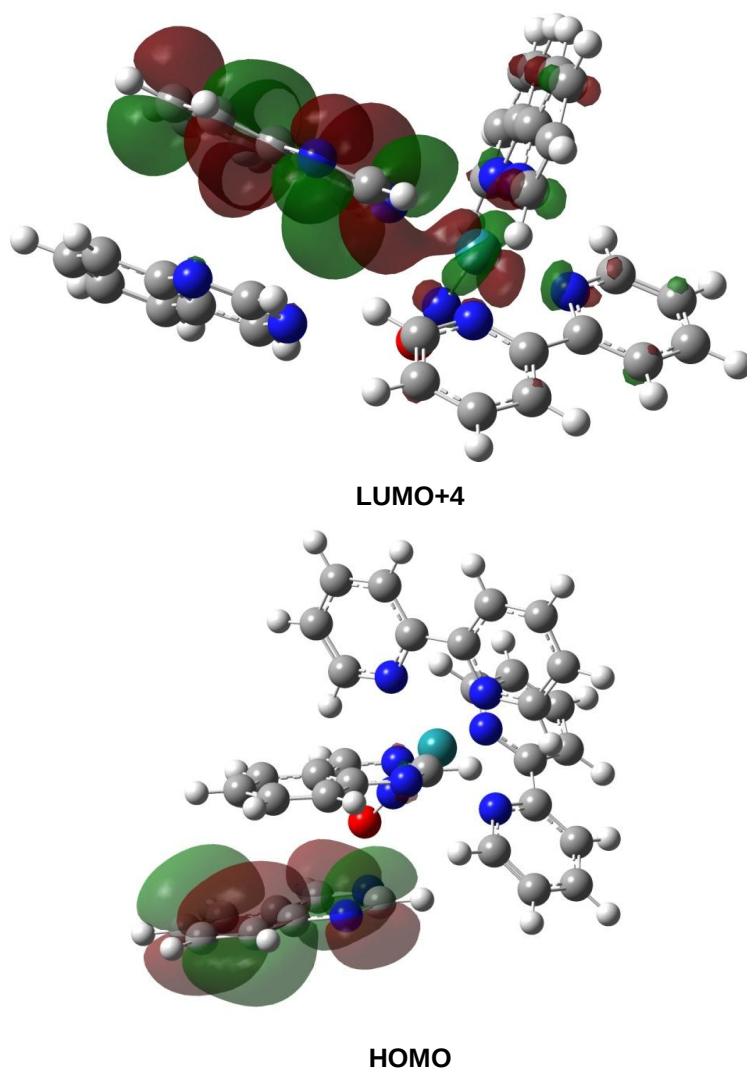
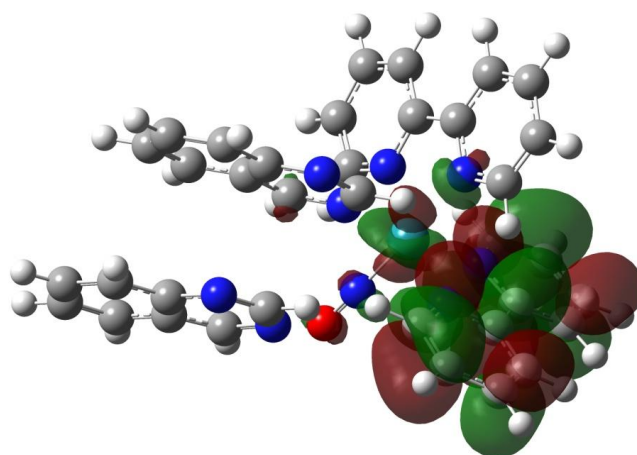


Figura 5.25. Orbitais moleculares HOMO e LUMO+4 de Kohn-Sham, associados ao máximo de absorção da transição no visível para o cátion *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui) em meio aquoso.

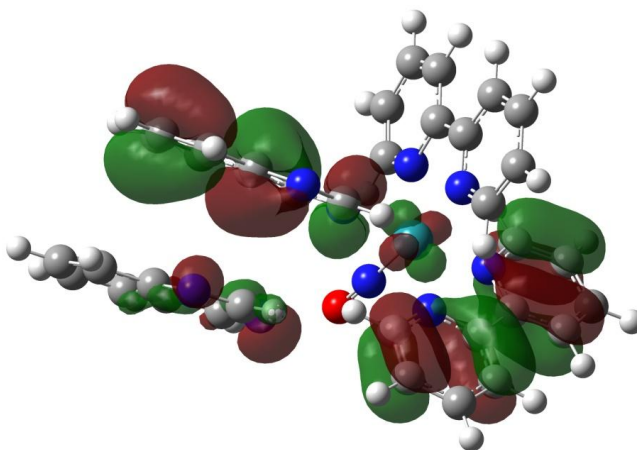
Nikolaou e colaboradores (Fornari, 2009) têm sugerido que a transição em questão se deve à associação entre a quinazolina não coordenada e o complexo. O

resultado da simulação teórica concorda com isso, quando indica que a transição HOMO→LUMO+4 envolve a transferência de elétron da quinazolina não coordenada para a quinazolina coordenada e o Ru(II) - ou seja, o complexo.

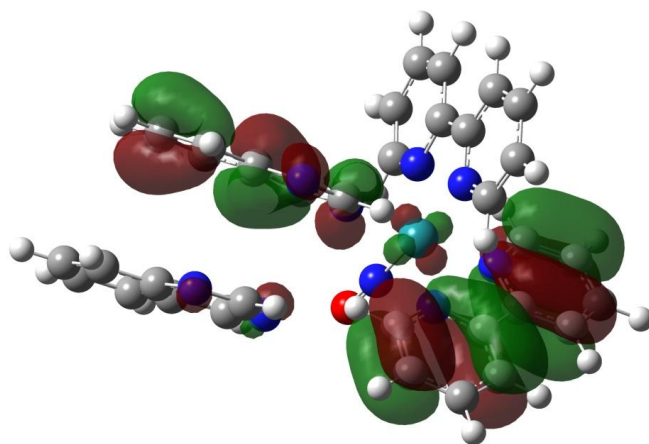
A transição análoga ao ombro a 340 nm não foi prevista pela simulação feita por TD-DFT. Isso pode ser consequência de ao menos dois fatores: as limitações inerentes ao modelo de contínuo dielétrico na descrição da solvatação do íon complexo, e à qualidade das bases atômicas empregadas, as quais embora possuam um tratamento relativístico, é duplo- ζ .



LUMO+3



HOMO-4



HOMO-5

Figura 5.26. Orbitais moleculares HOMO-5, HOMO-4 e LUMO+3 de Kohn-Sham, associados ao máximo de absorção da transição de maior intensidade (excitações HOMO-5→LUMO+3 e HOMO-4→LUMO+3), observada para o cátion *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺ (qui).

Já a transição de maior intensidade no espectro de absorção, centrada em 288 nm para o espectro de absorção experimental em meio aquoso, possui seu análogo teórico nesse solvente com excitação próxima a 298 nm, com força de oscilador 0,2353. Esse estado excitado é o de número 49. Envolve três diferentes transições, sendo que as duas de maior peso são praticamente equivalentes: HOMO-5→LUMO+3 e HOMO-4→LUMO+3 (Figura 5.26).

Nessas duas excitações está descrita uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo a transferência de carga do ligante quinazolina coordenado para o metal (LMCT) e um dos ligantes bipyridina, ocorrendo da forma $qui_{\pi} \rightarrow Ru_{d\pi^*}$ (De Candia, 2010). Adicionalmente, a excitação de menor peso (cerca de 14% do peso total), referente a uma transição HOMO-13→LUMO (Figura 5.27) envolve o rutênio e o NO no que parece ser uma transferência de carga do Ru(II) para o NO⁺, em concordância com o proposto por Silva e colaboradores (Sauaia, 2003).

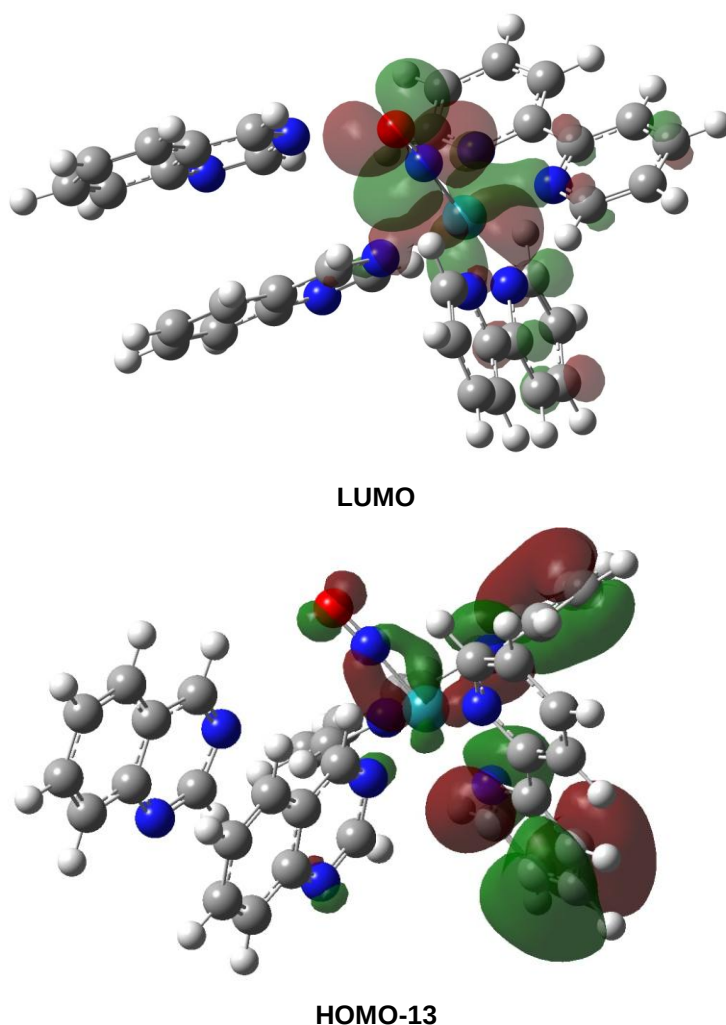


Figura 5.27. Orbitais moleculares (a) HOMO-13 e (b) LUMO de Kohn-Sham, associados ao máximo de absorção da transição de maior intensidade, observada para o cátion $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$.

Além dos aspectos bastante concordantes em termos de orbitais moleculares, o formato geral obtido para o espectro de excitação eletrônica concorda em grande grau com o espectro experimental.

Os deslocamentos espectrais encontrados nas transições eletrônicas calculadas podem estar relacionados a características intrínsecas ao funcional utilizado, como por exemplo, a especificidade das bases de dados usadas na parametrização. No entanto, é muito mais provável que limitações do modelo de contínuo dielétrico tenham grande contribuição sobre esses desvios (Coutinho, 2000; Tomasi, 1994).

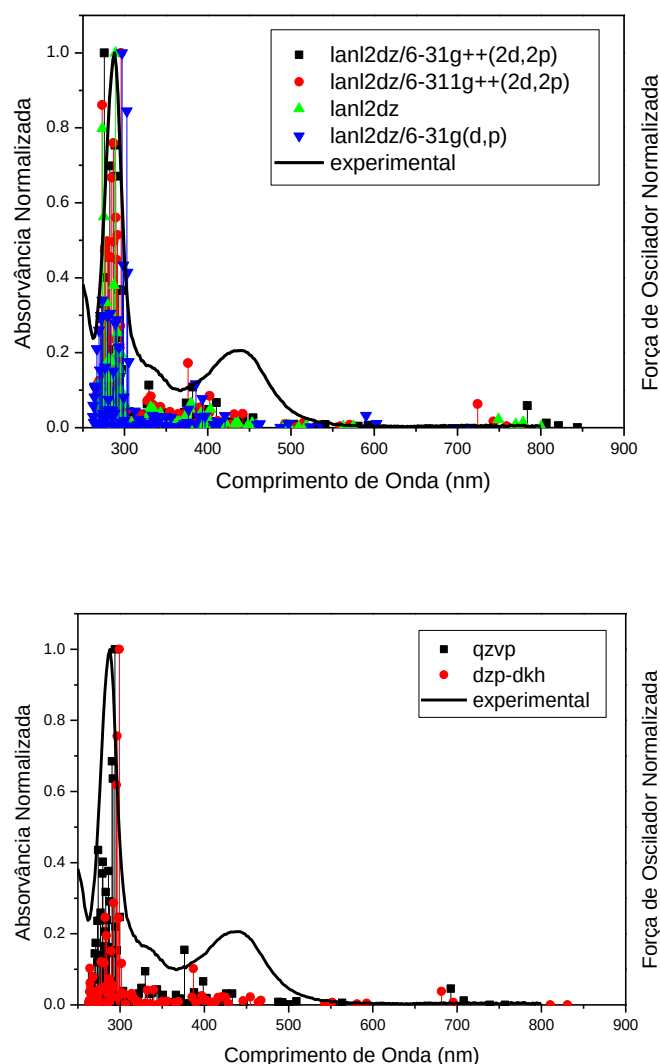


Figura 5.28. Comparação entre o espectro eletrônico experimental (linha contínua) e os teóricos, calculados empregando diferentes conjuntos de bases.

Em vista do elevado custo computacional inerente às bases relativísticas dzp-dkh (Barros, 2010; Jorge, 2009) e ao resultado obtido, e considerando-se que esses cálculos seriam repetidos para outros solventes, foram avaliados diferentes conjuntos de bases ou mesmo combinações de conjuntos de bases no sentido de equilibrar custo computacional com a qualidade dos resultados. A fim de determinar se este é o melhor conjunto de bases para representar o espectro UV-VIS do complexo, foram feitas comparações ao nível m06 com o sistema solvatado em água conforme mostra a Figura 5.28.

Pela análise da Figura 5.28 pode-se inferir que a mudança no conjunto de bases atômicas não altera significativamente o comportamento do espectro eletrônico.

Analisando os valores em que ocorrem as transições para cada conjunto de bases, é possível afirmar que os desvios relativos baseados no valor experimental diminuem na medida em que aumenta a robustez do conjunto de bases.

Desta forma, o espectro eletrônico que mais se aproximou do experimental foi o calculado empregando as bases relativísticas dzp-dkh (Barros, 2010; Jorge, 2009), que possui valência duplamente estendida, e que o efeito relativístico incluído na construção do conjunto de bases dzp-dkh possui refinamento superior ao que é obtido com a inclusão de pseudo-potencial, usado pelo conjunto de bases lanl2dz na descrição do rutênio (Wadt, 1985; Hay, 1985). Os melhores resultados apresentados pelo conjunto de bases dzp-dkh se repetiram também sobre a descrição obtida empregando o conjunto de bases atômicas qzvp, que apresenta valência quadruplamente estendida, também pode estar diretamente relacionado à inclusão do efeito relativístico na construção do conjunto de bases.

O conjunto de bases atômicas dzp-dkh, além do efeito relativístico, muito importante em um complexo como este, uma vez que o átomo central é um átomo pesado, incluindo também funções de polarização de qualidade dupla, leva em consideração todos os elétrons presentes em cada átomo (Canal-Neto, 2005). Dos conjuntos de bases utilizados, esse é o único que apresenta essa característica, justificando desta forma o melhor resultado obtido.

A desvantagem do emprego desse tipo de bases é ainda o custo computacional, muito mais elevado quando usamos dzp-dkh, comparado ao tempo de processamento para os demais conjuntos de bases. Levando-se em consideração o balanço entre esforço computacional e qualidade dos resultados, foi decidido que o melhor conjunto de bases para ser usado nos cálculos de estados excitados em todos os solventes nos quais existem medidas experimentais de espectroscopia eletrônica (Fornari, 2009) é a combinação entre lanl2dz com pseudo-potencial para o rutênio e 6-31g(d,p) para os demais átomos, considerando que em todos os casos a correspondência entre transições calculadas e espectro experimental apresentou desvios aceitáveis.

O sistema composto pelo conjunto de bases lanl2dz com pseudo-potencial sobre o rutênio (Wadt, 1985; Hay, 1985), é o mais empregado na representação do átomo de rutênio (Boyer, 2010; Garino, 2007; Lever, 2010; Malarová, 2010).

Tabela 5.8. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições, nos diferentes solventes estudados, em cálculos TD-DFT envolvendo os conjuntos de bases lanl2dz (Ru) e 6-31g(d,p) (C, H, N, O).

Solvente	$\lambda_{\text{máx}}$ correspondente à banda de maior intensidade	Estado Excitado Correspondente	Força de Oscilador	Transição de Maior Peso
Água	302,79	52	0,1078	159→167
Metanol	303,84	53	0,0871	159→169
Etanol	280,19	83	0,0634	149→166
1-Propanol	303,22	52	0,1024	159→167
2-Propanol	303,22	52	0,1025	159→167
Acetonitrila	282,43	79	0,0826	148→166
Clorofórmio	287,71	81	0,0944	147→165
Diclorometano	285,58	79	0,0629	153→166
DMF	302,96	52	0,1054	159→167
DMSO	285,42	78	0,1116	148→166
Solvente	$\lambda_{\text{máx}}$ correspondente à banda de transferência de carga	Estado Excitado Correspondente	Força de Oscilador	Transição de Maior Peso
Água	387,72	25	0,0112	164→171
Metanol	403,79	24	0,0216	164→171
Etanol	412,02	25	0,0204	164→171
1-Propanol	391,32	26	0,0109	164→171
2-Propanol	391,26	26	0,0108	163→167
Acetonitrila	411,15	24	0,0209	164→171
Clorofórmio	428,25	23	0,0227	164→171
Diclorometano	418,13	25	0,0192	164→171
DMF	389,26	25	0,0098	164→171
DMSO	415,78	25	0,0199	164→171
Solvente	$\lambda_{\text{máx}}$ correspondente à transição $S_0 \rightarrow S_1$	Estado Excitado Correspondente	Força de Oscilador	Transição de Maior Peso
Água	842,52	1	0,0001	164→165
Metanol	972,48	1	0,0001	164→165
Etanol	1050,95	1	0,0001	164→165
1-Propanol	871,54	1	0,0001	164→165
2-Propanol	871,14	1	0,0001	164→165
Acetonitrila	1045,83	1	0,0001	164→165
Clorofórmio	1239,66	1	0,0002	164→165
Diclorometano	1121,24	1	0,0003	164→165
DMF	853,07	1	0,0001	164→165
DMSO	1094,78	1	0,0001	164→165

A Tabela 5.8 apresenta os principais orbitais moleculares envolvidos nas transições analisadas, para os diferentes solventes estudados. Pode-se perceber pela análise da Tabela 5.8, que as transições estudadas são sensíveis às características do solvente. Infelizmente, dadas as limitações dos modelos de contínuo dielétrico, não foi possível estabelecer boas correlações entre a energia de absorção de transferência de carga e o parâmetro empírico “Número Aceptor”, conforme reportado por Nikolaou e

colaboradores (Fornari, 2009). No entanto, resultados recentes, obtidos empregando um modelo de solvatação híbrido corroboram com a afirmação de que os sítios no complexo que interagem com o solvente são os pares de elétrons não-ligantes dos nitrogênios das quinazolinas. Esse padrão de comportamento solvatocrômico é geralmente associado a transições de transferência de carga, que requerem uma considerável reorganização da esfera de solvatação, devido à redistribuição da densidade de carga sobre a molécula (Fornari, 2009).

Em praticamente todos os casos, a transição eletrônica observada é bastante complexa, envolvendo mais de dois pares de orbitais moleculares. No entanto, por efeito de simplicidade de análise, apenas as transições de maior peso foram consideradas para definir as excitações.

5.4.1 Espectro Eletrônico em solução aquosa usando um modelo híbrido de solvatação

Considerando as limitações apresentadas pelos modelos de contínuo dielétrico que acabam por comprometer a convergência entre os dados teóricos e experimentais, sobretudo quando o objetivo é a obtenção de informações espectroscópicas de sistemas onde o solvente exerce interações específicas e relativamente intensas com o soluto, procurou-se avaliar o papel da introdução de moléculas discretas de solvente na melhoria dos resultados teóricos concernentes à previsão do espectro de absorção no UV/VIS. Uma combinação entre o modelo IEFPCM e moléculas discretas de solvente posicionadas ao redor do íon complexo contendo a quinazolina adicional agregada, formando empilhamento π com a quinazolina coordenada ao Ru(II). Inicialmente, 20 moléculas de água foram posicionadas ao redor do soluto empregando para isso o programa AGOA (Hernandes *et al.*, 2002). Durante a otimização da supermolécula, as moléculas de água que não efetuavam interações entre si nem com o soluto, ou que estavam muito dispersas, foram sendo removidas, até que restaram 10 moléculas discretas de água.

Algumas dessas moléculas de água se posicionaram efetuando ligações de hidrogênio entre si e também com nitrogênios das duas quinazolinas. Ligações de hidrogênio entre moléculas discretas de água e nitrogênios dos ligantes bipyridina, e com o nitrogênio da quinazolina coordenado ao Ru(II) não foram observadas. Foram

avaliadas outras disposições na distribuição das moléculas de água, e o conjunto otimizado que não apresentou nenhuma frequência imaginária foi o considerado para representar o modelo híbrido de solvatação.

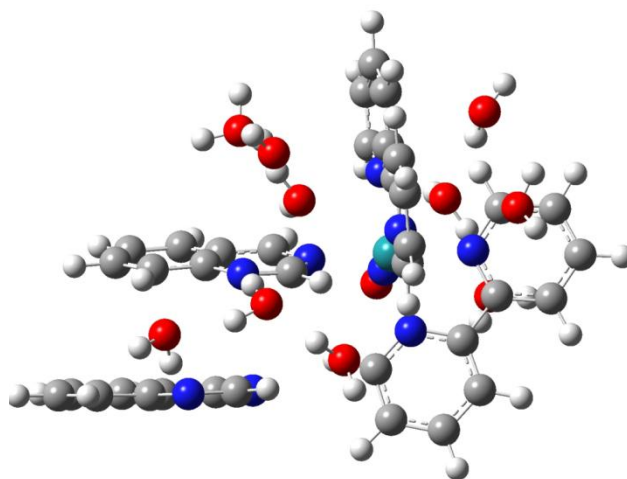


Figura 5.29 Estrutura otimizada para o cátion $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}(\text{qui})$ apresentando o empilhamento π entre as quinazolininas, simulando o meio aquoso com um modelo de solvatação híbrido, baseado no contínuo dielétrico IEFPCM e dez moléculas discretas de água.

A Figura 5.29 apresenta a estrutura otimizada do íon complexo contendo a quinazolina não coordenada em empilhamento π com a quinazolina coordenada e moléculas discretas de água dispersas em sua vizinhança.

A Tabela 5.9 apresenta alguns parâmetros geométricos para o íon complexo isolado e solvatado segundo os dois modelos de solvatação aplicados neste estudo.

A adoção do modelo híbrido de solvatação no geral não introduziu grandes alterações nos parâmetros geométricos do complexo. No entanto, alguns parâmetros sofreram alterações marcantes. Pode-se notar, na comparação com os dados fornecidos usando apenas IEFPCM na simulação da solvatação com água, por exemplo, uma considerável redução (cerca de 90%) no ângulo de Inclinação entre as quinazolininas, um aumento de 6,5% na distância C(09)-C(60) entre as quinazolininas e diminuição de cerca de 8% na distância H(32)····N(71), da ligação de hidrogênio entre a quinazolina não coordenada e um dos ligantes bipyridina. Essas mudanças certamente introduziram alterações sutis na estrutura eletrônica do conjunto íon/moléculas discretas de água que resultaram em uma melhor descrição do espectro eletrônico.

Tabela 9. Comparação de parâmetros geométricos calculados para o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺.(qui), isolado e solvatado em água segundo os dois modelos aplicados neste trabalho.

Parâmetro Geométrico	Complexo isolado	Complexo em água (IEFPCM)	Complexo com 10 moléculas discretas de água mais IEFPCM
Ru-N(14) (Å)	2,123	1,785	1,783
C(4)-N(8) (Å)	1,354	1,376	1,369
C(7)-H(13) (Å)	1,087	1,091	1,094
N(14)-O(15) (Å)	1,141	1,135	1,135
C(09)-C(60) [qui...qui] (Å)	6,509	3,670	3,909
H(32) ... N(71) (Å)	3,322	2,433	2,239
Ru- N(14)-O(15) (°)	151,98	175,53	175,02
N(2)-Ru-N(3) (°)	77,58	78,07	78,47
N(04)-C(07)-C(09) (°)	30,50	122,32	121,62
C(09)-C(07)-N(04)-Ru (°)	179,40	177,41	178,33
C(09)-C(10)-C(60)-C(65) (°)	3,03	21,57	2,09

A partir da estrutura apresentada na Figura 5.29, simulou-se o espectro de absorção UV/VIS, o qual se encontra apresentado na Figura 5.30,

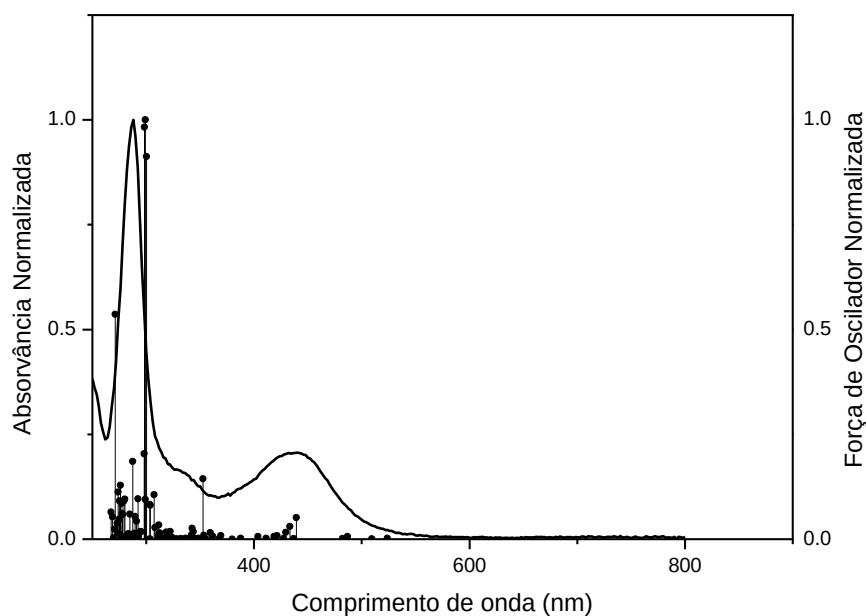
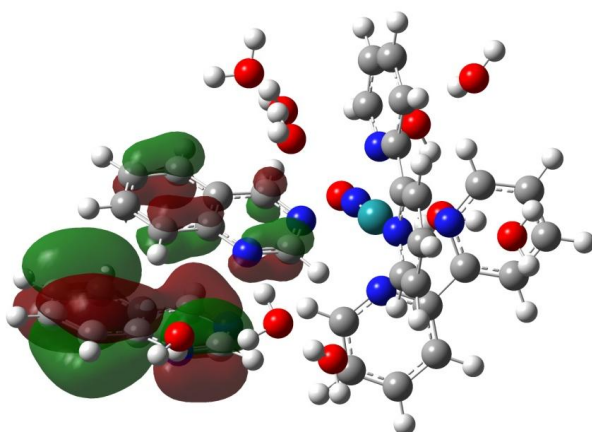
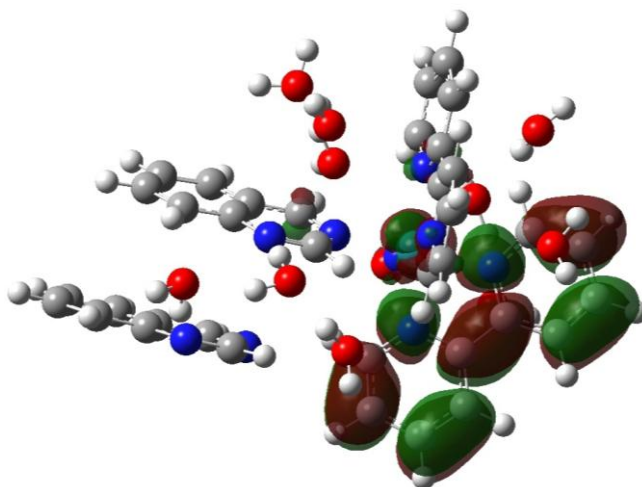


Figura 5.30. Espectro eletrônico experimental (linha contínua) do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺.(qui) sobreposto ao espectro teórico (linhas verticais), calculado empregando como modelo de solvatação a combinação entre o modelo IEFPCM e dez moléculas discretas de água.

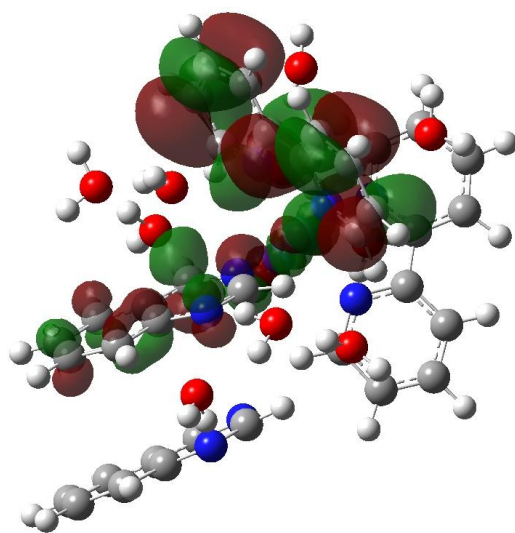
Diferente do obtido anteriormente, apenas aplicando o modelo de contínuo dielétrico IEFPCM, a descrição feita para o espectro de absorção no UV/VIS apresenta uma melhor concordância com o obtido experimentalmente, tanto em termos da posição dos máximos de absorção esperados, como na descrição do ombro observado experimentalmente a aproximadamente 340 nm na base da banda com máximo centrado a 288 nm. Esse ombro, que não foi previsto no espectro teórico anteriormente obtido, mesmo usando bases atômicas relativísticas, com o modelo híbrido de solvatação foi previsto ocorrer a 352.78 nm, com força de oscilador igual a 0,0189, menor apenas 3,6% em energia que o valor experimentalmente atribuído. Esse ombro corresponde ao estado excitado 22. É uma transição que envolve com maior probabilidade o par de orbitais moleculares HOMO→LUMO+5, e os pares HOMO→LUMO+2, HOMO→LUMO+3 e HOMO→LUMO+4 com probabilidades menores, mas não desprezíveis.



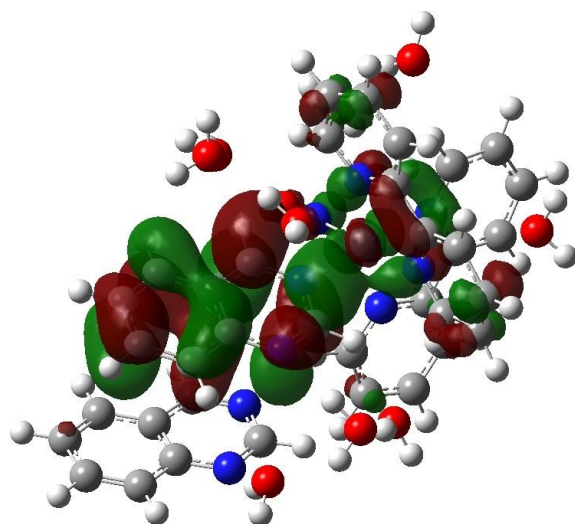
HOMO



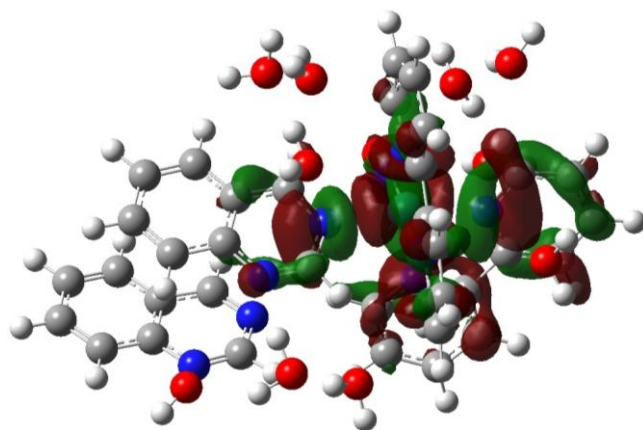
LUMO+2



LUMO+3



LUMO+4

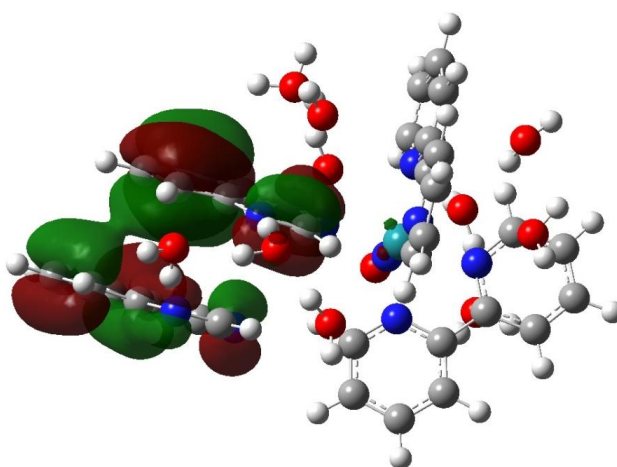


LUMO+5

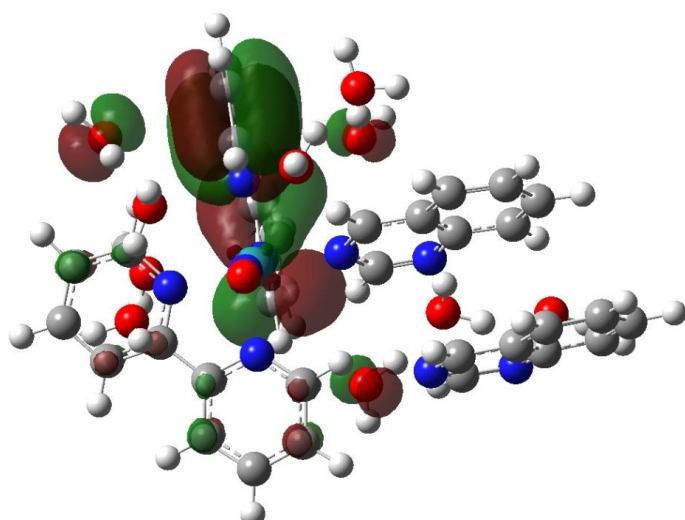
Figura 5.31. Orbitais moleculares envolvidos na transição correspondente ao ombro que ocorre experimentalmente por volta de 340 nm, vizinho da transição mais intensa para o íon complexo cis-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui).

Essa transição possui características muito próximas de transição entre as quinazolininas e os ligantes bipyridina. Pode-se observar, por exemplo, no LUMO+4 a formação de um orbital molecular englobando um par C=N da quinazolinina coordenada com um dos nitrogênios ligantes de uma das bipyridinas. No entanto, entre o HOMO e os LUMO+X, sobretudo a transição HOMO→LUMO+5, de maior probabilidade, observa-se também a ocorrência de transferência de carga metal ligante (MLCT) entre o Ru(II) e o NO ($d_{\pi}(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}^+)$), induzida pelas quinazolininas. A transição MLCT tem sido sugerida por outros pesquisadores para complexos análogos (Hu, 1999; Xu, 2009).

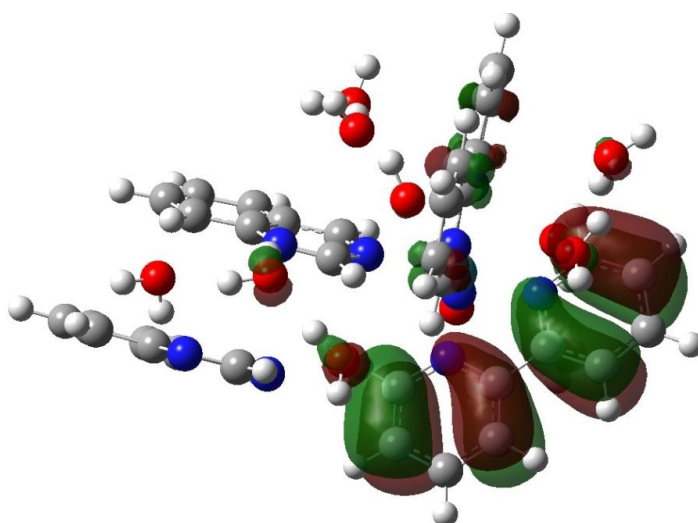
A banda intensa, com máximo em 288 nm observada experimentalmente, atribuída a transições internas dos ligantes bipyridina, com a presença de moléculas discretas de água, essa transição ocorre a 299,27 nm, com força de oscilador igual a 0,1311, correspondendo ao estado excitado 51. Nesse estado, três pares de orbitais moleculares contribuem com probabilidade considerável para a transição. São eles: HOMO-5→LUMO+2, HOMO-3→LUMO+3, e HOMO-2→LUMO+2, sendo esta última a de maior probabilidade. Os dois primeiros refletem transições internas dos ligantes bipyridina. O HOMO-2→LUMO+2 sugere o envolvimento das quinazolininas, transferindo carga para um dos ligantes bipyridina e para o Ru(II), na forma de uma transferência $\text{qui}_{\pi} \rightarrow \text{qui}_{\pi} \rightarrow \text{Ru}_{d\pi^*}$ (LMCT) (De Candia, 2010). Todos possuem caráter de transição π, π^* . Essa transição está associada a outras duas transições com energias muito próximas, uma a 298,35 nm ($f = 0,1288$) e outra a 300,24 nm ($f = 0,1196$), ambas também associadas a transições internas dos ligantes bipyridina.



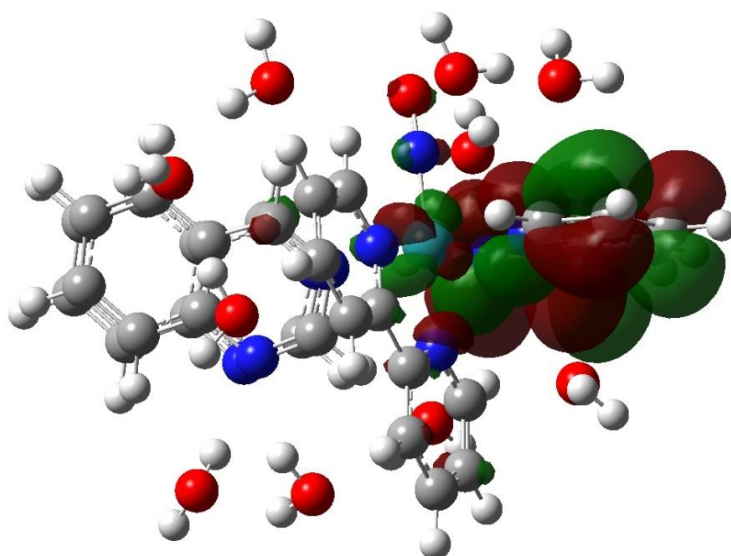
HOMO-2



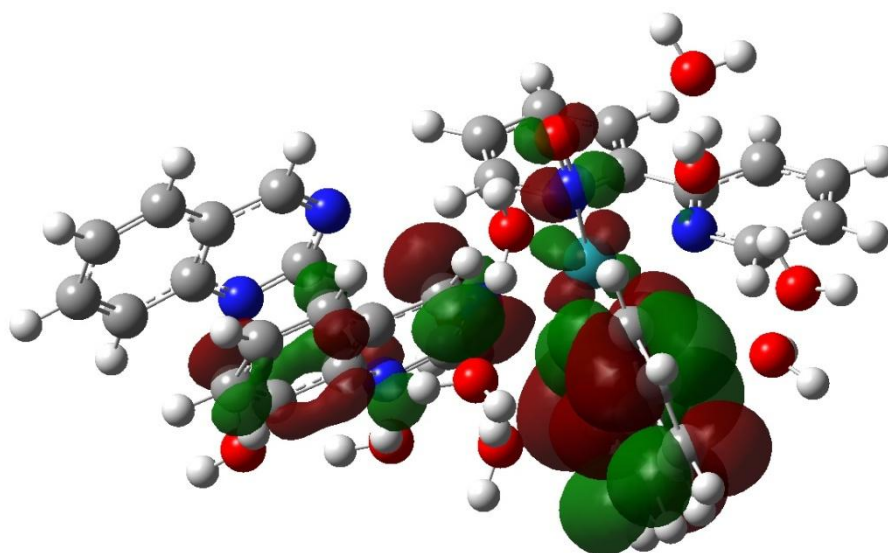
HOMO-3



HOMO-5



LUMO+2

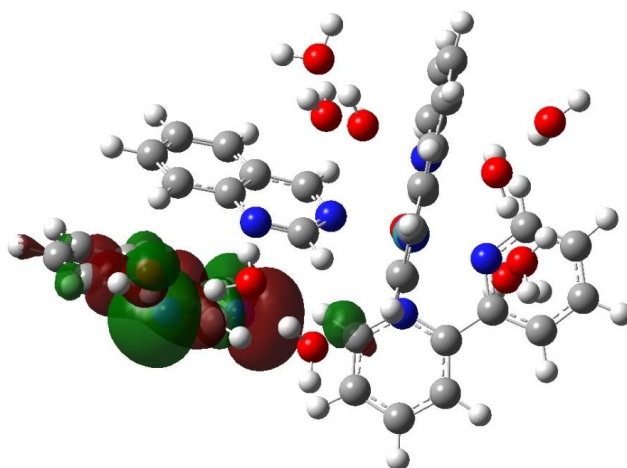


LUMO+3

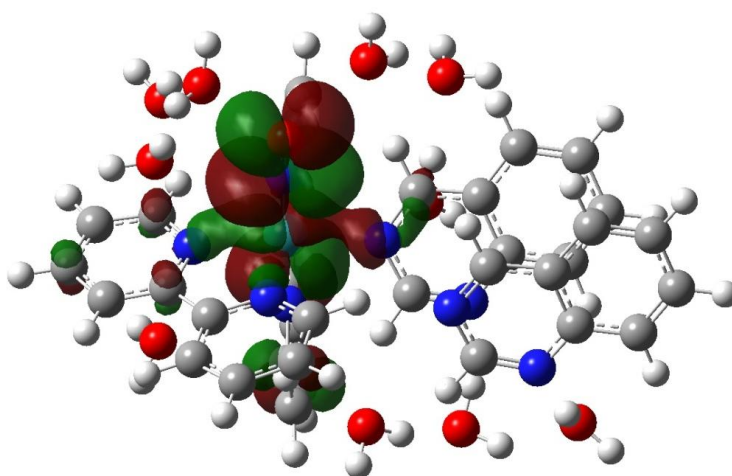
Figura 5.32. Orbitais moleculares envolvidos na transição eletrônica observada experimentalmente a 288 nm, em solução aquosa, para o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui).

Além das transições internas dos ligantes bipyridina, podem-se observar também nos pares HOMO-5→LUMO+2, HOMO-3→LUMO+3, transferência de carga ligante-metal (LMCT), com o envolvimento dos ligantes bipyridina. Adicionalmente, no par HOMO-3→LUMO+3 a excitação sugere também uma transferência de carga do Ru(II) para o NO⁺, em concordância com o proposto por Silva e colaboradores (Suaia, 2003).

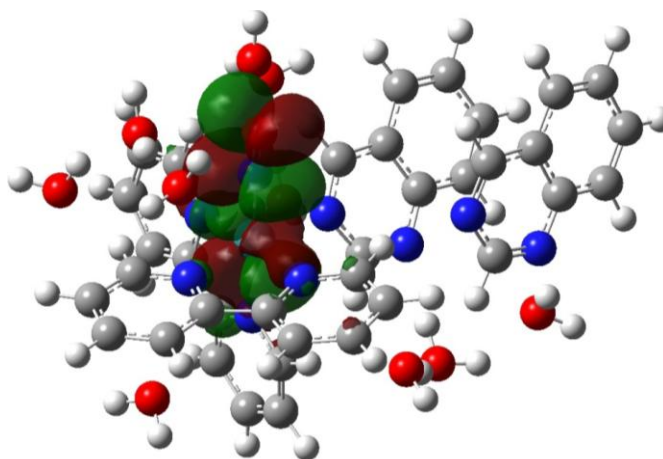
Com relação à banda larga e de menor intensidade no visível, com máximo a 440 nm, a previsão feita com o modelo híbrido indica uma transição a 439,24 nm, com força de oscilador igual a 0,0067, correspondente ao 5^o estado excitado. É uma transição que envolve quatro pares de orbitais moleculares: HOMO-3→LUMO, HOMO-3→LUMO+1, HOMO-2→LUMO e HOMO-1→LUMO, sendo o primeiro o de maior probabilidade. O HOMO-1, centrado na quinazolina não coordenada, possui caráter não ligante bastante acentuado, enquanto que o HOMO-2 (Figura 5.32) sugere a ocorrência de transferência de carga entre as duas quinazolinas, e o HOMO-3 é um orbital molecular centrado no ligante bipyridina vizinho às duas quinazolinas. Tanto o LUMO como o LUMO+1 sugerem a ocorrência de transferência de carga do Ru(II) para o NO⁺. Em outras palavras, a banda observada é de transferência de carga do Ru(II) para o NO⁺, com o envolvimento das quinazolinas e da bipyridina vizinha a estas.



HOMO-1



LUMO



LUMO+1

Figura 5.33. Alguns dos orbitais moleculares envolvidos na transição eletrônica observada experimentalmente a 440 nm, em solução aquosa, para o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO]³⁺(qui). Os demais orbitais moleculares podem ser vistos na Figura 5.32.

A banda associada à transição $S_0 \rightarrow S_1$, de intensidade extremamente baixa não pode ser visualizada no espectro experimental. Com a introdução de moléculas discretas de água no modelo de solvatação, essa transição ocorre a 523,70 nm (valor muito diferente do calculado empregando apenas o IEFPCM como modelo de solvatação e bases atômicas dzp-dkh - 804,78 nm), com força de oscilador extremamente baixa ($f = 3,0 \times 10^{-4}$), envolvendo majoritariamente os orbitais de fronteira HOMO e LUMO (v. Figuras 5.31 e 5.33). No entanto, medidas de fluorescência à temperatura ambiente feitas recentemente para solução preparada em clorofórmio sugerem a existência de um máximo de emissão de muito baixa intensidade a 510 nm, atribuído à transição $S_1 \rightarrow S_0$. Isso significa que a transição $S_0 \rightarrow S_1$ deve ocorrer com energia maior que a correspondente a este comprimento de onda. Embora esse resultado se refira a outro solvente, ele serve como indicativo, em um primeiro momento, para que se possa afirmar que o valor previsto para a transição $S_0 \rightarrow S_1$ em água, usando o modelo híbrido, deve estar muito próximo do valor experimental, diferentemente do valor calculado empregando apenas o IEFPCM como modelo de solvatação.

O HOMO difere um pouco do obtido com a aplicação apenas do modelo IEFPCM (Figura 5.25), mas a interpretação da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO é a mesma apresentada anteriormente. Enquanto que a transição de maior probabilidade evidencia a transferência de carga da quinazolina não-coordenada para o sistema Ru(II)-NO, a transição HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO evidencia a participação das quinazolinas neste processo.

O fato de o modelo híbrido de solvatação deslocar as transições para valores muito próximos do estimado experimentalmente é mais um indício fortíssimo do papel fundamental que a solvatação exerce na existência das transições estudadas, além do fato de não só a polaridade do solvente influenciar nas mesmas, mas também interações específicas entre o íon complexo e o solvente, que puderam ser parcialmente simuladas com a introdução explícita de algumas moléculas do solvente.

Cálculos encontram-se em curso empregando bases relativísticas tanto na otimização como na simulação do espectro UV/VIS a fim de avaliar se isto introduz alguma melhoria adicional nas previsões feitas. Medidas de fluorescência a baixa temperatura e medidas resolvidas no tempo estão programadas de modo a fornecerem maiores subsídios para suportar as previsões feitas neste estudo.

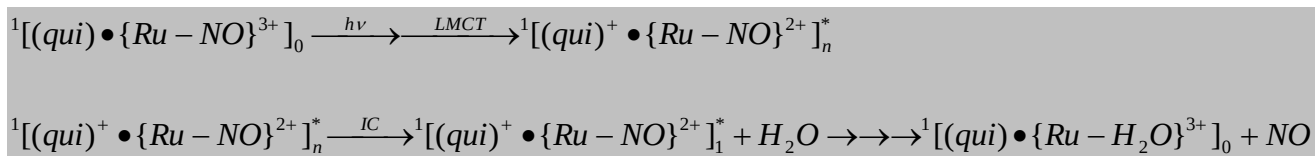
5.4.2. Fotolabilização do NO

Para que a fotolabilização do NO possa ocorrer, o complexo precisa ser eletronicamente excitado em outra região do seu espectro eletromagnético onde apresente probabilidade de transição mais compatível, que não a correspondente à transição $S_0 \rightarrow S_1$, já que esta transição é de baixíssima probabilidade, provavelmente proibida por spin (Harris e Bertolucci, 1989; Turro, Ramamurthy e Scaiano, 2010).

Uma forma de viabilizar a liberação do NO é irradiar o composto em um estado de transferência de carga, usualmente $Ru_{d\pi} \rightarrow NO_{\pi^*}$, um estado que leva à geração de NO no estado excitado (Fornari, 2009; Ferreira, 2010). Com o decaimento do complexo excitado ao estado S_1 , redistribuição de carga, na qual Ru^{2+} é oxidado a Ru^{3+} para restaurar a forma neutra com o ligante quinazolina adjacente, ocorre a liberação do NO. Uma alternativa é a excitação da banda MLCT através da transferência de energia a partir de outra espécie excitada.

A irradiação da banda de absorção com máximo por volta de 440 nm, do complexo em solução aquosa tamponada (tampão PBS, pH 7,4) ou em misturas água/etanol, foi usada para provocar a fotolabilização do NO, assumindo-se ser esta uma banda LMCT (Fornari, 2009). Uma análise dos orbitais moleculares envolvidos na transição eletrônica que ocorre nesse comprimento de onda, Figura 5.27, confirma isto, sugerindo a população do sistema quinazolina coordenada- $\{Ru(II)-NO\}$ a partir da quinazolina não coordenada, com a transferência de elétron para o sistema $\{Ru-NO\}$, favorecendo a liberação do NO e o conseqüente aumento do estado de oxidação do Ru(II), com a formação de um complexo baseado no Ru(III).

Assim, pela análise dos orbitais moleculares envolvidos e com base na boa concordância entre os espectros eletrônicos teóricos e experimentais, o esquema a seguir pode ser proposto para a fotolabilização do NO,



Esquema. Fotolabilização do NO no cátion $cis-[Ru(bpy)_2(qui)NO]^{3+}(qui)$, em meio aquoso. $\{Ru-NO\}^{3+}$ representa o complexo, e qui a quinazolina não coordenada. O subscrito corresponde ao estado do complexo.

Capítulo 6: Sumário e Conclusões

O estudo feito para determinar a mais provável região de interação entre a parte catiônica do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃ e uma quinazolina extra, não-coordenada, iniciou-se com as suposições advindas das evidências experimentais. Foram feitos cálculos de “scan” variando-se ângulos de diedro e distâncias, com base nos pontos mais ricos em elétrons do complexo. Desses cálculos “single point” foi possível obter a estrutura provável, na qual a interação por empilhamento π se dá entre a quinazolina na esfera de coordenação e a quinazolina não-coordenada, devido ao valor de energia mais negativo encontrado para essa aproximação.

Partindo da estrutura mais provável, foram feitos cálculos de otimização e frequência a fim de determinar o mínimo de energia, verificando dessa forma que se trata de uma estrutura de mínimo, com todas as frequências vibracionais positivas de acordo com a proposição feita frente aos dados experimentais (Fornari, 2009).

A estrutura otimizada obtida ao nível DFT/m06/[lanl2dz+6-31g(d,p)] apresenta empilhamento π entre as quinazolinas e uma ligação de hidrogênio intramolecular fraca entre a quinazolina não-coordenada e um dos ligantes bipyridina, a presença dessas interações foi confirmada pela análise das cargas de Mulliken e pelos parâmetros geométricos obtidos, concordantes com essa preposição.

A importância da solvatação no estabelecimento de empilhamento π - π entre as quinazolinas é evidente em todos os solventes estudados. Isso sugere que o empilhamento π deve ser bastante influenciado pela solvatação do complexo, independente da natureza do solvente, essa proposição foi confirmada pelos cálculos termodinâmicos que apontam o fator entálpico como principal responsável pela estabilidade do empilhamento.

O espectro de RMN de ¹H para a parte catiônica do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃·(qui), simulado em acetonitrila deuterada, usando DFT/[lanl2dz+6-31g(d,p)], empregando diferentes funcionais, demonstrou que o funcional m06 é o mais adequado para esse cálculo, apresentando, para o deslocamento químico, um desvio quadrático médio de 9,48%, o menor dentre os funcionais testados, em função disso foi feita também a simulação do espectro de RMN usando m06/qzvp. A metodologia que melhor expressou o deslocamento químico para o

referido sistema foi a combinação m06/qzvp, já que apresentou, no geral, valores mais próximos do experimental, embora tenha sido a que apresentou o maior desvio quadrático médio entre a medida experimental e os dados teóricos. Os desvios detectados podem ser atribuídos principalmente ao efeito do contra-íon em solução, a limitações inerentes aos próprios funcionais e ao modelo contínuo dielétrico de solvatação empregado.

A análise do espectro de RMN de ^1H forneceu, portanto, informações que sustentam a estrutura Q-Q π como a mais provável para representar o complexo descrito experimentalmente por Nikolaou e colaboradores.

O espectro eletrônico foi simulado inicialmente em água, ao nível TD-DFT/m06, variando o conjunto de bases atômicas, para que a metodologia de cálculo fosse a mais ajustada possível ao sistema de interesse. Em comparação com o experimental, o conjunto de bases relativísticas dzp-dkh forneceu resultados mais próximos, porém, devido ao esforço computacional e a pouca discrepância com relação à combinação [lanl2dz+6-31g(d,p)], este último foi utilizado para simular o espectro eletrônico solvatado, nos demais solventes os quais existem medidas experimentais.

Em água, três das quatro transições importantes que ocorrem no composto em estudo puderam ser detectadas pelos cálculos: a caracterizada pelo máximo a 288 nm, a referente ao máximo da banda LMCT que ocorre por volta de 440 nm, e a transição $S_0 \rightarrow S_1$, de extremamente baixa intensidade, mas é a que é responsável pelas reações fotoquímicas que ocorrem a partir do complexo em estudo.

A transição $S_0 \rightarrow S_1$ foi predita ocorrer por volta de 805 nm em meio aquoso, envolvendo apenas os OM HOMO, localizado sobre a quinazolina não coordenada, e LUMO, com caráter predominantemente metálico, localizado sobre o sistema Ru-NO, é de fraca intensidade, com caráter de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT).

Já a banda de maior intensidade, centrada em 288 nm, possui seu análogo teórico em água próximo a 298 nm, com força de oscilador 0,2353. Envolve três diferentes pares de OM na transição, calculados com as bases dzp-dkh, sendo que as duas de maior peso são praticamente equivalentes: HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO+3 e HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+3, referindo-se à transição π, π^* sobre um dos ligantes bipyridina (intra-ligante) com transição envolvendo o rutênio e o NO (provavelmente $\text{Ru}_{d\pi} \rightarrow \text{NO}_{\pi^*}$). O terceiro par de OM refere-se a uma excitação de menor peso (cerca de 14% do total), a transição

HOMO-13→LUMO, que envolve o rutênio e o NO, no que parece ser uma transferência de carga do Ru(II) para o NO⁺.

A transição que deveria ser a correspondente à de maior intensidade no visível, obtida por cálculo TD-DFT/m06/dzp-dkh, ocorre a 387,19 nm em água com força de oscilador igual a 0,0158, característica de uma ligação π, π^* fraca. A transição de maior peso, que justifica o máximo observado, envolve os OM HOMO e LUMO+4 de Kohn-Sham de caráter π^* e centrado sobre a quinazolina coordenada. Esse resultado concorda com a proposição experimental, que atribui essa banda à associação entre a quinazolina não coordenada e o complexo. Nessa transição também fica claro o papel importante da quinazolina não coordenada, na qual o HOMO, com característica ligante, está totalmente localizado na quinazolina não coordenada, enquanto que no LUMO+4, com característica antiligante, observa-se uma transferência de elétron da quinazolina coordenada para o sistema {Ru-NO}. É possível afirmar que essa transição envolve duas transferências de carga: de ligante para ligante e de ligante para o metal. Evidências experimentais apontam essa banda, em meio aquoso, como sendo a responsável pela fotolabilização do ligante NO, na região do visível, o que pôde ser confirmado neste estudo, pela análise dos orbitais moleculares responsáveis pela transição.

A introdução de moléculas discretas de água no modelo de solvatação possibilitou uma melhor convergência entre o espectro UV/VIS teórico em água e o experimental, inclusive com a descrição do ombro vizinho à transição eletrônica de maior intensidade, da complexidade das transições estudadas, e uma indicação segura de que a transição $S_0 \rightarrow S_1$ deve ocorrer próxima a 500 nm, mesmo empregando o conjunto de bases atômicas lanl2dz com pseudo-potencial para o rutênio, e 6-31G(d,p) para os demais átomos.

Assim, foi cumprido o objetivo inicial deste trabalho, ou seja, o empilhamento π foi determinado, bem como sua influência determinante no fenômeno de fotoliberação através de transferência de carga. Neste trabalho, temos a descrição de uma metodologia segura e eficiente para trabalhar com interações fracas em complexos possibilitando sua aplicação em outros sistemas de interesse.

Pretende-se, na continuidade desse trabalho, de posse da estrutura eletrônica elucidada para o composto, realizar cálculos a fim de possibilitar a proposição de derivados do mesmo em fototerapia, com propriedades de fotoliberação melhoradas

com o deslocamento da banda por volta de 400 nm para próximo da janela fototerapêutica, que possam ser sintetizados para o mesmo fim.

Capítulo 7: Sugestões Para Trabalhos Futuros

7.1- Cálculos de otimização e frequência dos principais estados excitados do complexo, com o objetivo de visualizar as formas relaxadas dessas estruturas, a fim de esclarecer melhor o papel de cada estado na fotoliberação do NO.

7.2- Estudos teóricos da labilidade da ligação Ru-NO a fim de se determinar exatamente como o fenômeno de fotolabilização ocorre usando métodos computacionalmente mais exigentes como CCSD(T) ou ainda DFT-D.

7.3- Busca de formas que viabilizem o deslocamento da banda próxima a 400nm para a janela fototerapêutica, como a substituição de ligantes ou inclusão de substituintes.

7.4- Aplicação de metodologia a novos sistemas que possuam interações fracas, para que a metodologia desenvolvida nesse trabalho seja validada para aplicação em outros sistemas de interesse.

7.5- Inclusão estratégica de moléculas discretas de solvente para demonstrar com mais exatidão a influência da solvatação.

7.6- Determinação de outros modelos de solvatação que possuam viabilidade para aplicação no referido complexo.

7.7- Determinar a possível viabilidade do uso de métodos computacionalmente mais exigentes, específicos para cálculos de parâmetros termodinâmicos.

Capítulo 8: Apêndice

8.1- Produção Bibliográfica (2009-2011):

8.1.1- Artigo Aceito Para Publicação

Ferreira, D. C., Machado, A. E. H., Tiago, F. S., Madurro, J. M., Brito-Madurro, A. G., Martins, P. O., Abrahão Jr, O. *In: Molecular modeling study on the possible polymers formed during the electropolymerization of 3-hydroxyphenylacetic acid. Tetrahedron.* Submetido.

8.1.2- Artigo Submetido

Lima, A. M., Assis, A. J., Machado, A. E. H., Tiago, F. S., Reis, M. H. M., Hori, C., E., *In: Towards renewable plastic production: thermodynamic analysis of ethanol dehydration to ethylene through equilibrium constants method using classic thermodynamics and quantum chemistry. Brazilian Journal of Chemical Engineering.* Submetido.

8.1.3- Artigos em Fase de Preparação

Tiago, F. S., Batista, P. S., Miglio, H. S., Machado, A. E. H. *In: Theoretical and experimental study of TiO_2 (Anatase) synthesis by nucleation under different monoalcohols.* Em fase final de preparação.

ARTIGO PRODUTO DESSA DISSERTAÇÃO, em fase de preparação.

8.1.4- Participações em Eventos

33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, SP, **2010**. Apresentação de Pôster.

III SEEDMOL - Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular. Brasília, DF, **2010**. Apresentações de Pôsteres.

VIII WFME - Workshop em Física Molecular e Espectroscopia. Curitiba, PR, **2010**. Apresentação Oral em Sessão Coordenada.

8.1.5- Comunicações Científicas

TIAGO, F., S., Machado, A., E., H., Nikolaou, S., "*Comprovação da ocorrência de empilhamento π no complexo $[Ru(bpy)_2(qui)NO](PF_6)_3(qui)$, através do emprego de método DFT.*" Apresentação de Pôster, 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, **2010**.

Tiago, F., S., Batista, P., S., Ueno, L., T., Machado, A., E., H., "*Abordagem da Síntese do TiO_2 (Anatase) por Hidrólise do Tetraisopropóxido.*" Apresentação de Pôster, III SEEDMOL - Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, Brasília, DF, **2010**.

Silva, V., H., M., Tiago, F., S., Ueno, L., T., Machado, A., E., H., "*Estimativa da Energia de band gap do TiO_2 (Anatase).*" Apresentação de Pôster, III SEEDMOL - Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, Brasília, DF, **2010**.

Tiago, F., S., Nikolaou, S., Machado, A., E., H., "*Estudo Teórico da Estrutura e Fotofísica do Complexo cis- $[Ru(bpy)_2(qui)NO](PF_6)_3(qui)$ Empregando Métodos DFT e TD-DFT.*" Apresentação Oral de Trabalho, VIII Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, Curitiba, PR, **2010**.

8.1.6- Experiência Docente

Estágio de docência na graduação

Nome da disciplina: Química Quântica e Espectroscopia

Orientador: Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado

Oferecida pelo Instituto de Química ao Curso de Graduação em Química – Bacharelado

Carga Horária Ministrada: 51 horas/aula

Número de Alunos: 16

Comentários: Estagiar na disciplina Química Quântica e Espectroscopia do curso de Bacharelado em Química me proporcionou aliar os conhecimentos adquiridos no curso de Pós-Graduação em Química com o trabalho em desenvolvimento no mestrado. Atuar como estagiária nesta disciplina foi de grande importância para o desenvolvimento dos meus conhecimentos em química quântica e principalmente espectroscopia. O estágio foi de grande valia como experiência na área docente, na qual pretendo atuar.

8.1.7- Disciplinas cursadas na Pós-Graduação, e aproveitamento

1- Seminários em Química

1º Semestre de 2008

Aproveitamento: A

2- Tópicos Especiais em Química: Fotoquímica

1º Semestre de 2008

Aproveitamento: A

3- Modelagem Molecular e cálculos de estrutura eletrônica simulando ambiente solvatado: agregados, moléculas e *clusters*.

1º Semestre de 2009

Aproveitamento: Ouvinte

4- Estágio de Docência – disciplina “Química Quântica e Espectroscopia”

2º Semestre de 2009

Aproveitamento: A

5- Tópicos Especiais em Química: Introdução à Química Quântica

2º Semestre de 2009

Aproveitamento: A

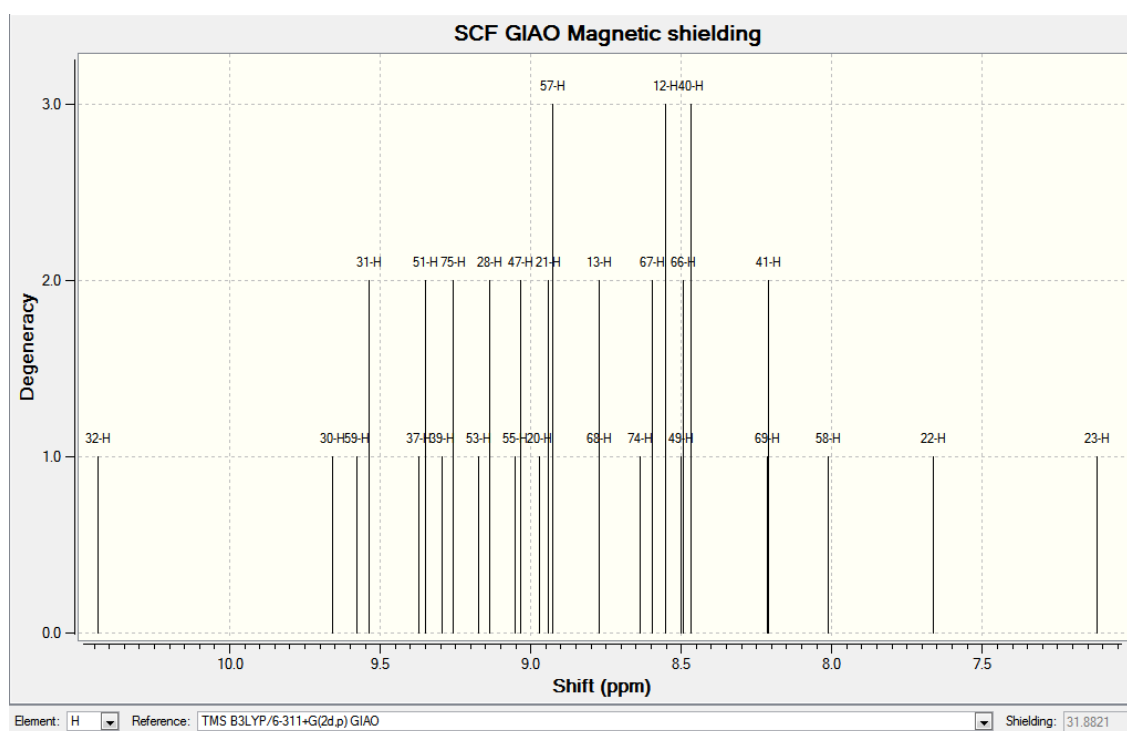
6- Termodinâmica Química Avançada

1º Semestre de 2010

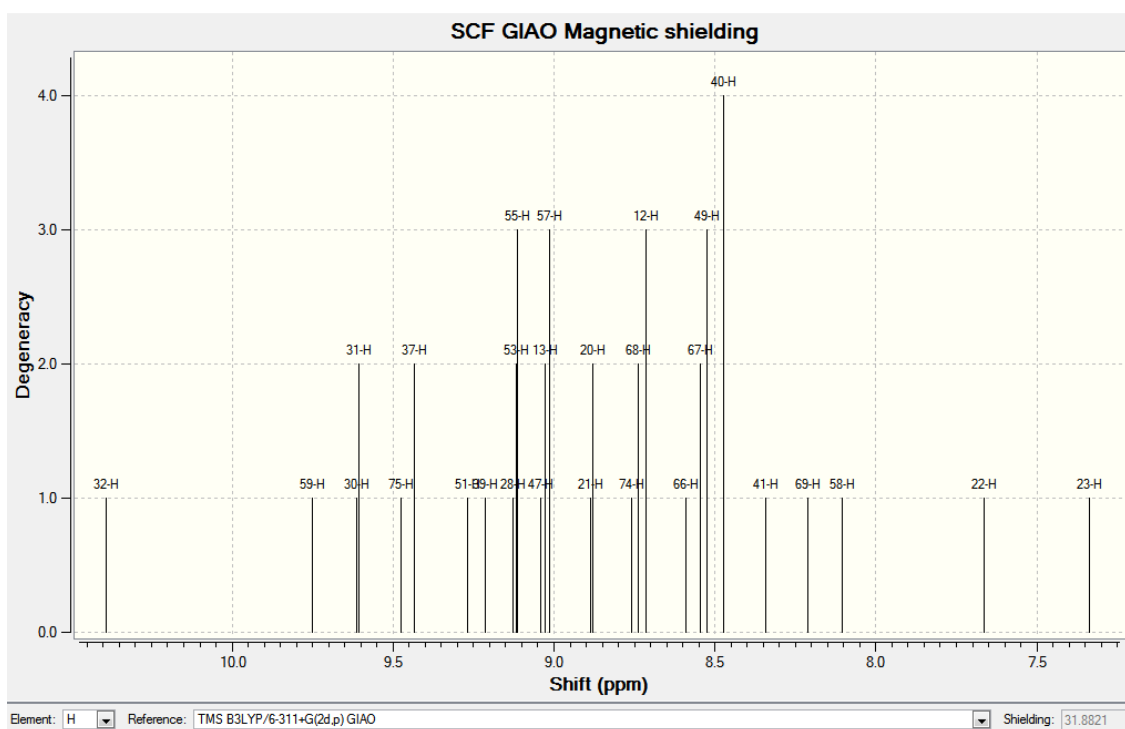
Aproveitamento: A

8.2- Figuras

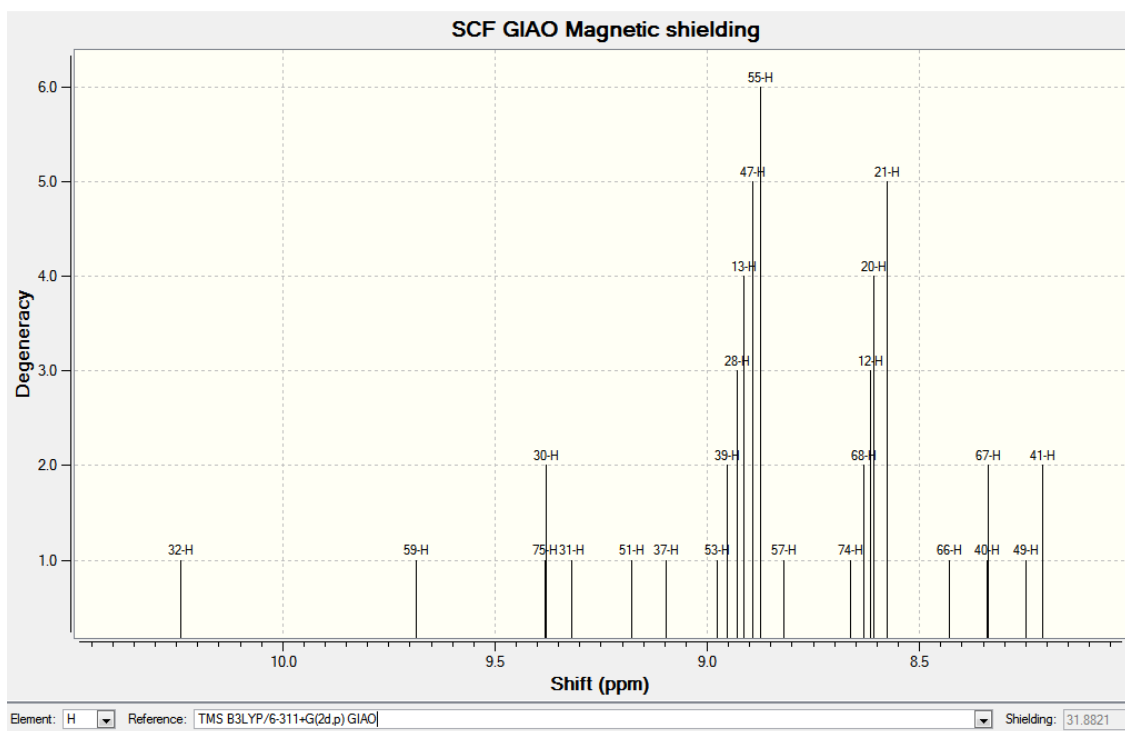
8.2.1- Espectros de RMN de ^1H



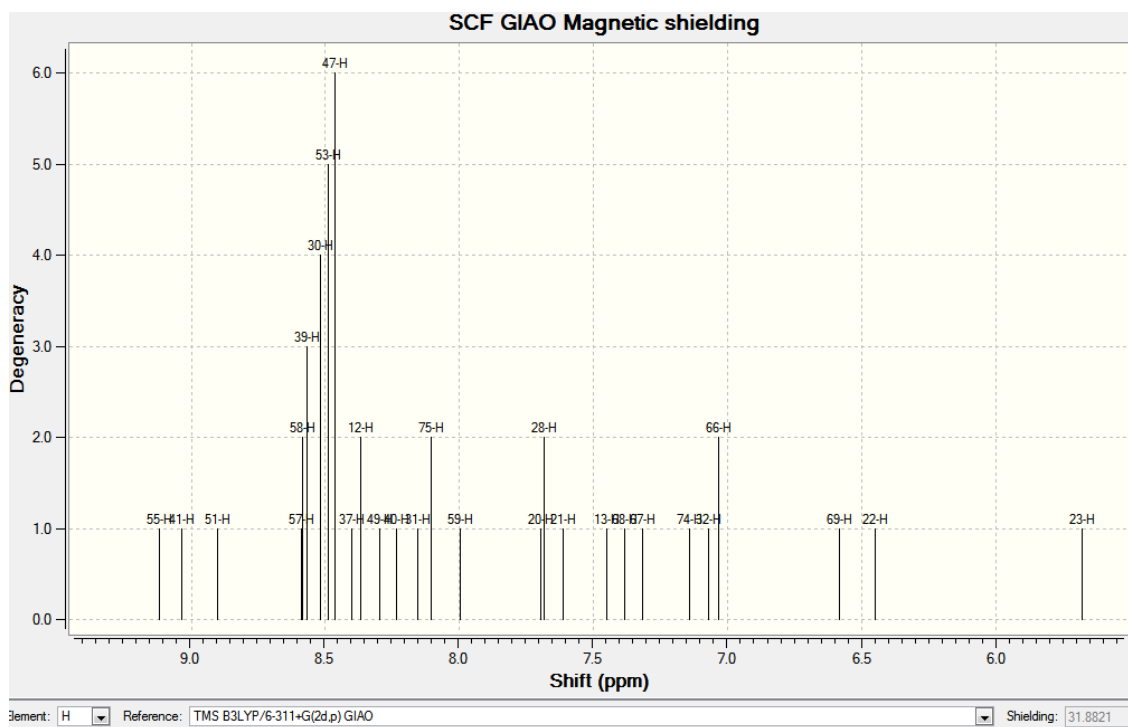
Espectro de RMN de ^1H calculado para o cátion complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}$. (*qui*) usando mpw1pw91/(lanl2dz+ 6-31g(d,p)).



Espectro de RMN de ^1H calculado para o cátion complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}$. (*qui*) (Mpw1b95/(lanl2dz + 6-31g(d,p))).

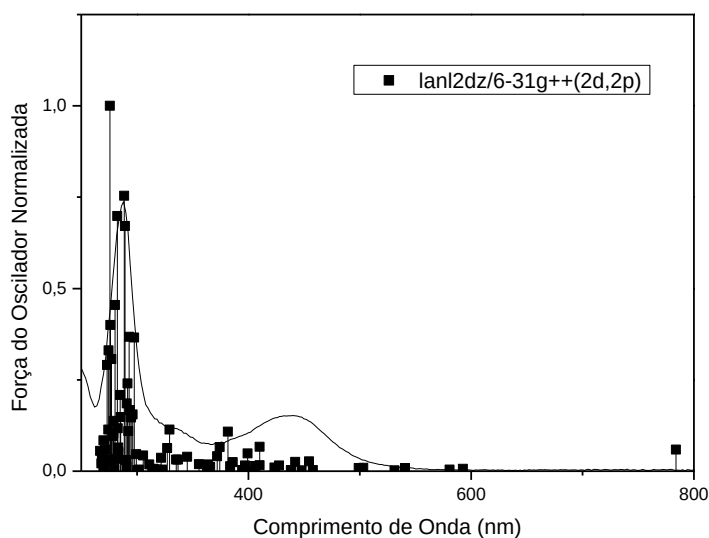


Espectro de RMN de ^1H calculado para o cátion complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}$. (*qui*) (M06/lanl2dz + 6-31g(d,p)).

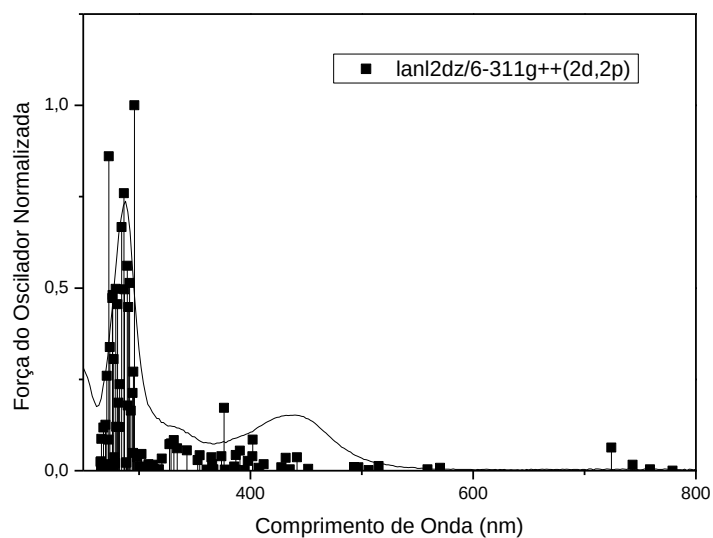


Espectro de RMN de ^1H calculado para o cátion complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}$. (*qui*) usando (M06/ Qzvp).

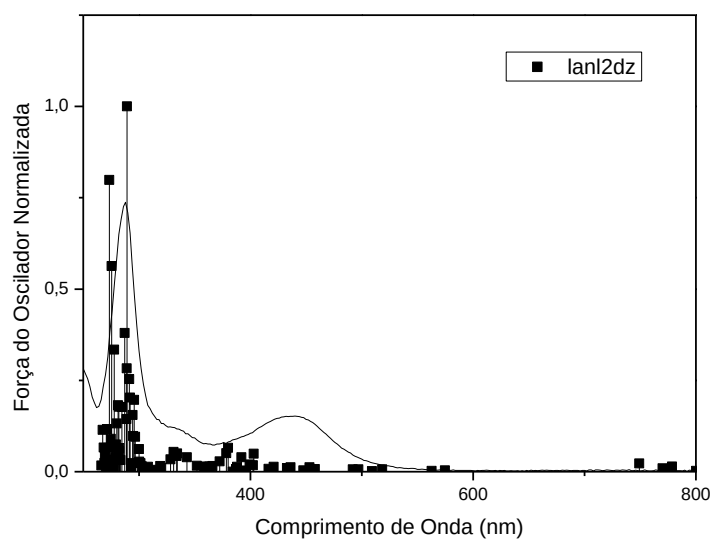
8.2.2- Espectros no UV-VIS



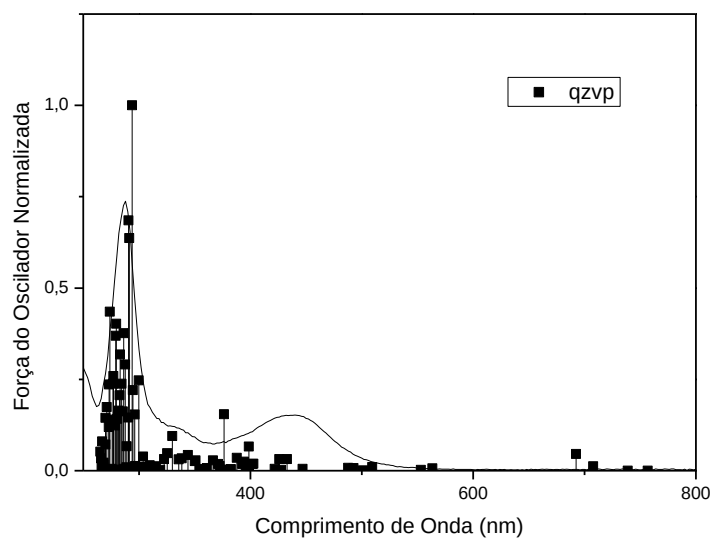
Espectro no UV-VIS calculado para o cátion complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}$. (*qui*) usando (M06/(lanl2dz+6-31g++(2d,2p))).



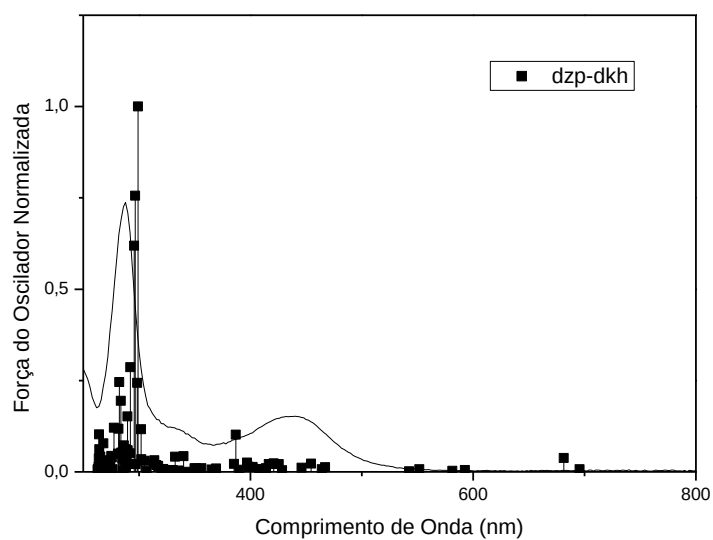
Espectro no UV-VIS calculado para o cátion complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}$. (*qui*) usando (M06/(lanl2dz+6-311g++(2d,2p))).



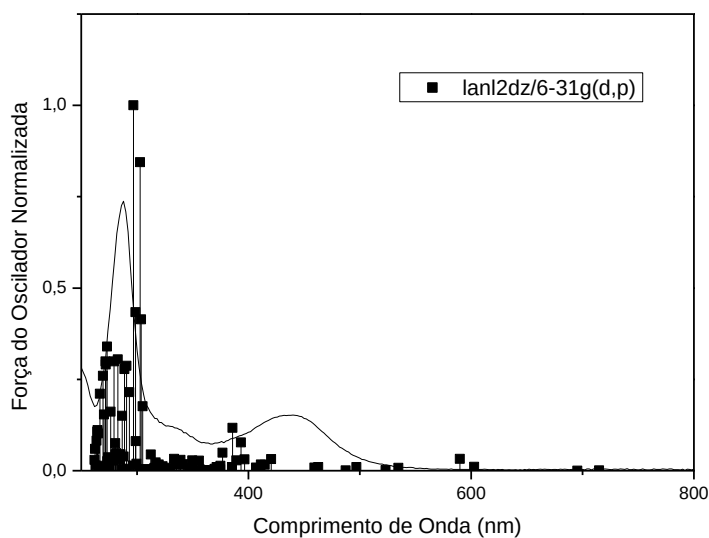
Espectro no UV-VIS calculado para o cátion complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}$. (*qui*) usando (M06/lanl2dz).



Espectro no UV-VIS calculado para o cátion complexo $cis-[Ru(bpy)_2(qui)NO]^{3+}$. (*qui*) usando (M06/qzvp).



Espectro no UV-VIS calculado para o cátion complexo $cis-[Ru(bpy)_2(qui)NO]^{3+}$. (*qui*) usando (M06/dzp-dkh).



Espectro no UV-VIS calculado para o cátion complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}$. (*qui*) usando (M06/(lanl2dz+6-31g(d,p))).

8.3- Cálculos de parâmetros termodinâmicos de reação para a formação do cátion complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}]^{3+}$. (*qui*) em água a 298K

O significado de cada termo provém do texto de Ochterski (Ochterski, 2000), o qual apresenta uma correspondência entre os termos de saída do Gaussian e os textos de termodinâmica clássica. Os dados relativos às espécies estudadas foram obtidos dos arquivos “out” gerados pelo Gaussian.

A solvatação do complexo envolve as seguintes reações:



Solvatação

(8.1)

(8.2)

(8.3)

1. Fase Gasosa:

Entalpia de reação:

(8.4)

(8.5)

Energia livre de Gibbs de reação:

(8.6)

(8.7)

Entropia de reação:

(8.8)

Dados:

Parâmetro	Quinazolina	Complexo	Complexo + Quinazolina
ϵ_0 (kJ.mol ⁻¹)	-1096571,66	-4282175,073	-5378801,873
H_{corr} (kJ.mol ⁻¹)	343,941	1281,240	1630,440
G_{corr} (kJ.mol ⁻¹)	244,172	1039,700	1346,880
S (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	340,624	808,872	957,487

Usando a equação (8.5), temos:

Usando a equação (8.7), temos:

Usando a equação (8.8), temos:

2. Solvatado em água

Entalpia de reação:

(8.9)

(8.10)

Energia livre de Gibbs de reação:

(8.11)

(8.12)

Entropia de reação:

(8.13)

3. Em água:

Dados:

Parâmetro	Quinazolina	Complexo	Complexo + Quinazolina
ϵ_0 (kJ.mol ⁻¹)	-1096571,660	-4282175,073	-5378801,873
H_{corr} (kJ.mol ⁻¹)	343,941	1281,240	1630,440
G_{corr} (kJ.mol ⁻¹)	244,172	1039,700	1346,88
S (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	340,624	808,872	228,844

Usando a equação (8.10), temos:

Usando a equação (8.12), temos:

Usando a equação (8.13), temos:

Desta forma, usando as equações (8.1), (8.2) e (8.3), teremos:

Capítulo 9: Referências

Adamo, C., Barone, V. J., In: Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models Chem. Phys. 108, 664, **1998**.

Alcaraz, G., Grellier, M., Sabo-Etienne, S., In: *Bis σ -Bond Dihydrogen and Borane Ruthenium Complexes: Bonding Nature, Catalytic Applications, and Reversible Hydrogen Release*. Acc. of Chem. Res., 42, 1640, **2009**.

Alkorta, I., Blanco, F., Deya, P. M., Elguero, J., Estarellas, C., Frontera, A., Quiñonero, D., In: *Cooperativity in multiple unusual weak bonds*. Theor. Chem. Acc., 126, 1, **2010**.

Anslyn, E. V., Dougherty, D. A., In: *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books. Sausalito, CA, USA. **2006**.

Arnstein, S. A., Sherrill, C. D., In: *Substituent effects in parallel-displaced π - π interactions*. Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 2646, **2008**.

Arruda, P. M., Canal-Neto, A., Jorge, F. E., In: *Some Considerations about Gaussian Basis Sets for Electric Property Calculations*. Int. J. of Quantum Chem., 109, 1189, **2009**.

Asthagiri, D., Pratt, L. R., Ashbaugh, H. S., In: *Absolute hydration free energies of ions, ion–water clusters, and quasichemical theory*. J. Chem. Phys., 119, 2702, **2003**.

Atkins, P. W., Jones, L., In: *Princípios de química : questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3. ed., Bookman, Porto Alegre, **2006**.

Aullón, G., Alvarez, S., Cao, R., Ortiz, M., Díaz-García, A. M., In: *Substitution of chloride by nitrosyl ligand in a scorpionate ruthenium(III) compound: A theoretical study*. Inorganica Chimica Acta, 362, 4651, **2009**.

Autschbach, J. In: *The calculation of NMR parameters in transition metal complex*. Structure and Bonding. 112, 1, **2004**.

Baerends, E. J., Gritsenko, O. V., In: *A quantum chemical view of density functional theory*. J. Phys. Chem. A, 101, 5383, **1997**.

Barbieri, P. L., Fantin, P. A., Jorge, F. E., In: *Gaussian basis sets of triple and quadruple zeta valence quality for correlated wave functions*. Mol. Phys., 104, 2945, **2006**.

Barros, C. L., de Oliveira, P. J. P., Jorge, F. E., Canal-Neto, A., Campos, M., In: *Gaussian basis set of double zeta quality for atoms Rb through Xe: application in non-relativistic and relativistic calculations of atomic and molecular properties*. Mol. Phys., 108, 1965, **2010**.

Bellachioma, G., Ciancaleoni, G., Zuccaccia, C., Zuccaccia, D., Macchioni, A., In: *NMR investigation of non-covalent aggregation of coordination compounds ranging from dimers and ion pairs up to nano-aggregates*. Coord. Chem. Rev., 252, 2224, **2008**.

Beletskaya, I., Tyurin, V. S., Tsivadze, A. Y., Guillard, R., Stern, C., In: *Supramolecular Chemistry of Metalloporphyrins*. Chemical Reviews, 109, 1660, **2009**.

Bonaventura, D., Lunardi, C. N., Rodrigues, G. J., Neto, M. A., Vercesi, J. A., de Lima, R. G., Da Silva, R. S., Bendhack, L. M., *In: Endothelium negatively modulates the vascular relaxation induced by nitric oxide donor, due to uncoupling NO synthase*. J. Inorg. Biochem., 103, 1366, **2009**.

Bordini, J., Hughes, D. L., Da Motta Neto, J. D., Cunha, C. J., *In: Nitric Oxide Photorelease from Ruthenium Salen Complexes in Aqueous and Organic Solutions*. Inorg. Chem., 41, 5416, **2002**.

Born, M., Oppenheimer, J.R. *In: Zur quantentheorie der molekeln*, Annln. Phys. 84, 457, **1927**.

Born, M., Huang, K. *In: Dynamical theory of cristal lattices*, Oxford University Press, London, **1954**.

Boyer, J. L., Rochford, J., Tsai, M. K., Muckerman, J. T., Fujita, E., *In: Ruthenium complexes with non-innocent ligands: Electron distribution and implications for catalysis*. Coord. Chem. Rev., 254, 309, **2010**.

Bowler, D. R., Gillan, M. J., *In: Length-scale ill conditioning in linear-scaling DFT*. Computer Phys. Comm., 112, 103, **1998**.

Buisine, E., Villiers, K., Egan, T. J., Biot, C., *In: Solvent-Induced Effects: Self-Association of Positively Charged π Systems*, J. Am. Chem. Soc., 128, 12122, **2006**.

Callahan, R. W., Meyer, T. J., *In: Reversible electron transfer in ruthenium nitrosyl complexes*. Inorg. Chem., 16, 574, **1977**.

Camiletti, G. G., Canal-Neto, A., Jorge, F. E., Machado, S. F., *In: Augmented Gaussian basis sets of double and triple zeta valence qualities for the atoms K and Sc–Kr: Applications in HF, MP2, and DFT calculations of molecular electric properties*. J. Mol Struct. - Theochem, 910, 122, **2009**.

Campos, C. T., Jorge, F. E., *In: Basis Set Convergence of Electric Properties in HF and DFT Calculations of Nucleic Acid Bases*. Int. J. of Quantum Chem., 109, 285, **2009**.

Canal-Neto, A., Muniz, E. P. Centoducatte, R., Jorge, F. E., *In: Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first- and second-row atoms*. J. Mol. Struct. - Theochem., 718, 291, **2005**.

Cances, E., Mennucci, B., Tomasi, J., *In: A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics*. J. Chem Phys. 107, 3032, **1997**.

Capelle, K., *In: A bird's-eye view of density-functional theory*. Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Juiz de Fora, 2002. Anais. São Paulo, Editora Livraria da Física, 37, **2003**.

Carvalho, A. N., Fornari, E. C., Gomes, W. R., Araújo, D. M. S., Machado, A. E. H., Nikolaou, S., *In: The bimolecular sensitization of nitric oxide release from weak interacting ruthenium units*. Inorg. Chim. Acta, 370, 444, **2011**.

Cerny, J., Tong, X., Hobzawa, P., Dethlefs, K. M., *In: Competition between stacking and hydrogen bonding: theoretical study of the phenol...Ar cation and neutral complex and comparison to experiment*, Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 2780, **2008**.

Chen, J., Krieger, J. B., Li, Y., *In: Kohn-Sham calculations with self-interaction-corrected local-spin density exchange-correlation energy functional for atomic systems*. Phys. Rev. A, 54, 3939, **1996**.

Cheeseman, J. R., Keith, T. A., Frisch, M. J., In: *A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors*. J. Chem. Phys., 104, 14, **1996**.

Chiodo, S., Russoa, N., In: *LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory*. J. Chem. Phys. 125, 104107, **2006**.

Cicillini, S. A., Prazias, A. C. L., Tedesco, A. C., Serra, O. A., Da Silva, R. S., In: *Nitric oxide and singlet oxygen photo-generation by light irradiation in the phototherapeutic window of a nitrosyl ruthenium conjugated with a phthalocyanine rare earth complex*. Polyhedron, 28, 2766, **2009**.

Ciofini, I., Adamo, C., Chermette, H., In: *Self-interaction error in density functional theory: a mean-field correction for molecules and large systems*. Chem. Phys., 309, 67, **2005**.

Constable, E. C., Seddon, K. R., In: *A Deuterium Exchange Reaction of the Tris-(2,2'-bipyridine)ruthenium(1,1)Cation : Evidence for the Acidity of the 3,3'-Protons*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 970, 36, **1982**.

Constable, E. C. In: *Expanded ligands—An assembly principle for supramolecular chemistry*. Coord. Chem. Rev., 252, 842, **2008**.

Coutinho, K., Canuto, S., In: *Solvent effects in emission spectroscopy: A Monte Carlo quantum mechanics study of the $n \rightarrow \pi^*$ shift of formaldehyde in water*. J. Chem. Phys., 113, 22, **2000**.

Cramer, C. J. In: *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley – Interscience, New York, **2004**.

Curutchet, C., Orozco, M., Luque, F. J., In: *Solvation in octanol: parametrization of the continuum MST model*. J. Comput. Chem., 22, 1180, **2001**.

Cysewski, P., In: *A post-SCF complete basis set study on the recognition patterns of uracil and cytosine by aromatic and π -aromatic stacking interactions with amino acid residues*. Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 2636, **2008**.

Da Costa, H. F. M. Trsic, M., Mohallem, J. R., In: *Universal gaussian and Slater-type basis sets for atoms He to Ar based on an integral version of the Hartree-Fock equations*. Mol. Phys., 62, 91, **1987**.

Da Silva, F. O. N., Gomes, E. C. C., Francisco, T. S., Holanda, A. K. M., Diógenes, I. C. N., De Sousa, E. H. S., Lopes. L. G. F., Longhinotti, E., In: *NO donors cis-[Ru(bpy)₂(L)NO]³⁺ and [Fe(CN)₄(L)NO] complexes immobilized on modified mesoporous silica spheres*. Polyhedron, 29, 3349, **2010**.

Davidson, E. R., Feller, D., In: *Basis set selection for molecular calculations*. Chem. Rev., 86, 681, **1986**.

Day, P. N., Jensen, J. H., Gordon, M. S., Webb, S. P., Stevens, W. J., Krauss, M., Garmer, D., Basch, H., Cohen, D., In: *An effective fragment method for modeling solvent effects in quantum mechanical calculations*. J. Chem. Phys., 105, 1968, **1996**.

De Candia, A. G., Marcolongo, J. P., Slep, L. D., In: *A new ruthenium nitrosyl species based on a pendant-arm 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) derivative: An experimental and theoretical study*. Polyhedron, 26, 4719, **2007**.

De Oliveira, A. R. M., Marquele-Oliveira, F., de Santana, D. C. A. S., Nikolaou, S., Bonato, P. S., da Silva, R. S., In: *HPLC separation, NMR and QTOF/MS/MS structure elucidation of a prominent nitric oxide*

donor agent based on an isomeric composition of a nitrosyl ruthenium complex. *Inorg. Chem. Comm.*, 12, 343, **2009**.

De Oliveira, P. J. P., Barros, C. L., Jorge, F. E., Canal-Neto, A., Campos, M., *In: Augmented Gaussian basis set of double zeta valence quality for the atoms Rb and Y–Xe: Application in DFT calculations of molecular electric properties*. *J. Mol. Struct. - Theochem*, 948, 43, **2010**.

Dias, J. T. *In: Química Quântica – Fundamentos e Métodos*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, **1982**.

Dieckmann, V., Springfield, K., Eicke, S., Imlau, M., Rack, J. J., *In: Thermal stability, photochromic sensitivity and optical properties of $[Ru(bpy)_2(OSOR)]^+$ compounds with $R = Bn, BnCl, BnMe$* . *Optics Express*, 18, 23495, **2010**.

Dill, K. A., Bromberg, S., *In: Molecular driving forces – Statistical thermodynamics in Chemistry and Biology*. Garland Science. New York, USA, **2003**.

Dinelli, L. R., Poelhsitz, G. V., Castellano, E. E., Ellena, J., Galembeck, S. E., Batista, A. A., *In: On an Electrode Modified by a Supramolecular Ruthenium Mixed Valence (RuII/RuIII) Diphosphine-Porphyrin Assembly*. *Inorg. Chem.*, 48, 4692, **2009**.

Dokorou, V., Primikiri, A., Kovala-Demertzi, D., *In: The triphenyltin(VI) complexes of NSAIDs and derivatives. Synthesis, crystal structure and antiproliferative activity. Potent anticancer agents*. *J. Inorg. Biochem.*, 105, 195, **2011**.

Durham, B., Walsh, J. L., Carter, C. L., Meyer, T. J., *In: Synthetic applications of photosubstitution reactions of poly(pyridyl) complexes of ruthenium(II)*. *Inorg. Chem.*, 19, 860, **1980**.

Dwyer, F. P., Goodwin, H. A., Gyarfas, E. C., *In: Mono- and Bis-(2,2'-bipyridine) and (1,10-Phenanthroline) Chelates of Ruthenium and Osmium. I. Monochelates of Bivalent, Tervalent, and Quadrivalent Ruthenium*, *Aust. J. Chem.*, 16, 42, **1963**.

Einstein, A. *In: Relativity – The Special and General Theory*. Henry Holt, (Ed.), New York, **1920**.

Eisberg, R., Resnick, R. *In: Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Editora Campus. Rio de Janeiro, **1979**.

Fermi, E. *In: Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente*, *Z. Physik*. 48, 73, **1928**.

Ferreira, K. Q., Tfouni, E., *In: Chemical and Photochemical Properties of a Ruthenium Nitrosyl Complex with the N-Monosubstituted Cyclam 1-(3-Propylammonium)-1,4,8,11- Tetraazacyclotetradecane*. *J. Braz. Chem. Soc.*, 21, 1349, **2010**.

Fornari, E. C., Marchesi, M. S. P., Machado, A. E. H., Nikolaou, S., *In: Exploring weak interactions to assemble a nitrosyl-ruthenium compound able to release NO under visible light irradiation*. *Polyhedron* 28, 1121, **2009**.

Friese, V. A., Kurth, D. G., *In: From coordination complexes to coordination polymers through self-assembly*. *Curr. Opinion in Coll. & Interf. Sci.*, 14, 81, **2009**.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J. Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.

Fu, Y., Liu, L., Li, R., Liu, R., Guo, Q., In: *Enthalpies of Formation of Gas-Phase N_3 , N_3^- , N_5^+ , and N_5^- from Ab Initio Molecular Orbital Theory, Stability Predictions for $N_5^+N_3^-$ and $N_5^+N_5^-$, and Experimental Evidence for the Instability of $N_5^+N_3^-$* . J. Am. Chem. Soc., 126, 814, **2004**.

Gao, J., In: *Hybrid Quantum and Molecular Mechanical Simulations: An Alternative Avenue to Solvent Effects in Organic Chemistry*. Acc. Chem. Res., 29, 298, **1996**.

Garino, C., Gobetto, R., Nervi, C., Salassa, L., Rosenberg, E., Ross, J. B. A., Chu, X., Hardcastle, K. I., Sabatini, C., In: *Spectroscopic and Computational Studies of a Ru(II) Terpyridine Complex: The Importance of Weak Intermolecular Forces to Photophysical Properties*. Inorg. Chem., 46, 8752, **2007**.

Ghosh, K., Kumar, S., Kumar, R., Singh, U. P., Goel, N., In: *Oxidative Cyclization of a Phenolic Schiff Base and Synthesis of a Cyclometalated Ruthenium Nitrosyl Complex: Photoinduced NO Release by Visible Light*. Inorg. Chem., 49, 7235, **2010**.

Ghosh, K., Kumar, S., Kumar, R., In: *Synthesis and characterization of a novel ruthenium nitrosyl complex and studies on photolability of coordinated NO*. Inorg. Chem. Comm., 14, 146, **2011**.

Gil, V. M. S., In: *Orbitais em átomos e moléculas*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, **1996**.

Gkionis, K., Platts, J. A., Hill, J. G., In: *Insights into DNA Binding of Ruthenium Arene Complexes: Role of Hydrogen Bonding and π Stacking*. Inorg. Chem., 47, 3893, **2008**.

Glover, S. D., Goeltz, J. C., Lear, B. J., Kubiak, C. P., In: *Inter- or intramolecular electron transfer between triruthenium clusters: we'll cross that bridge when we come to it*. Coord. Chem. Rev., 254, 331, **2010**.

Godwin, J. B., Meyer, T. J., In: *The preparation of ruthenium nitrosyl complexes containing 2, 2'-bipyridine and 1, 10-phenanthroline*. Inorg. Chem., 10, 471, **1971a**.

Godwin, J. B., Meyer, T. J., In: *Nitrosyl-nitrite interconversion in ruthenium complexes*. Inorg. Chem., 24, 2150, **1971b**.

Golfeto, C. C., Poelhsitz, G. V., Selistre-de-Araújo, H. S., de Araujo, M. P., Ellena, J., Castellano, E. E., Lopes, L. G. L., Moreira, I. S., Batista, A. A., In: *Synthesis, characterization and cytotoxic activities of the $[RuCl_2(NO)(dppp)(L)]PF_6$ complexes*. J. Inorg. Biochem., 104, 489, **2010**.

Greca, I. M., Moreira, M. A., In: *Mental, physical, and mathematical models in the teaching and learning of physics*. Science Educ., 86,106, **2002**.

Grellier, M., Ayed, T., Barthelat, J. C., Albinati, A., Mason, S., Vendier, L., Coppel, Y., Sabo-Etienne, S., *In: Versatile Coordination of 2-Pyridinetetramethyldisilazane at Ruthenium: Ru(II) vs Ru(IV) As Evidenced by NMR, X-ray, Neutron, and DFT Studies*. J. Am. Chem. Soc., 131, 7633, **2009**.

Griffin, J. J., Wheeler, J. A., *In: Collective Motions in Nuclei by the Method of Generator Coordinates*. Phys. Rev., 108, 311, **1957**.

Gu, J. Z., Lv, D. Y., Gao, Z. Q., Liu, J. Z., Dou, W., *In: Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of cobalt(II) and nickel(II) complexes of 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate: three three-dimensional networks formed via hydrogen bonding interactions*. Transition Met. Chem., 36, 53, **2011**.

Happ, B., Escudero, D., Hager, M. D., Friebe, C., Winter, A., Georls, H., Altuntas, E., Gonzalez, L., Schubert, U. S., *In: N-Heterocyclic Donor- and Acceptor-Type Ligands Based on 2-(1H-[1,2,3]Triazol-4-yl)pyridines and Their Ruthenium(II) Complexes*. J. Org. Chem., 75, 4025, **2010**.

Harris, D. C., Bertolucci, M. D., *In: Symmetry and Spectroscopy – An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover. New York, **1989**.

Hay, P. J., Wadt, W. R., *In: Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals*. J. Chem. Phys. 82, 299, **1985**.

Hernandes, M. Z., da Silva, J. B. P., Longo, R. L., *In: AGOA: a hydration procedure and its application to the 1-Phenyl- β -Carboline molecule*. J. Braz. Chem. Soc., 13, 36, **2002**.

Hobza, P., *In: Editorial - Stacking Interactions*. Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 2581, **2008**.

Hohenberg, P., Kohn, W. *In: Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. 136, 864, **1964**.

Holzwarth, G., *In: Static and dynamical Thomas Fermi theory for nuclei*. Phys. Lett. B 66, 29, **1977**.

Horbatsch, M., Dreizler, R. M., *In: Time-dependent Thomas-Fermi approach to atomic collisions I. High-energy proton-atom scattering*. Z. Phys. A 300, 119, **1992**.

Hu, Y. Z., Bossmann, S. H., Loyen, D. V., Schwarz, O., Dürr, H., *In: A Novel 2,2'-Bipyridine[2]catenane and Its Ruthenium Complex: Synthesis, Structure, and Intramolecular Electron Transfer A Model for the Photosynthetic Reaction Center*. Chem. Eur. J., 5, 1267, **1999**.

Jorge, F. E., Bernardo, L. M., Muniz, E. P., *In: Calculations with correlated molecular wave functions: HF, MP2 and DFT on second-row diatomic hydrides*. J. Theor. Comput. Chem., 5, 223, **2006**.

Jorge, F. E., Canal-Neto, A., Camiletti, G. G., Machado, S. F., *In: Contracted Gaussian basis sets for Douglas–Kroll–Hess calculations: Estimating scalar relativistic effects of some atomic and molecular properties*. J. Chem. Phys. 130, 64108, **2009**.

Karlsson, S., Modin, J., Becker, H. C., Hammarstrom, L., Grennberg, H., *In: How Close Can You Get? Studies of Ultrafast Light-Induced Processes in Ruthenium-[60] Fullerene Dyads with Short Pyrazolino and Pyrrolidino Links*. Inorg. Chem., 47, 7286, **2008**.

Keating, P. N. *In: Effect of invariance requirements on elastic strain energy of crystals with application to diamond structure*. Phys. Rev., 145, 637, **1966**.

Koch, W., Holthausen, M. C., *In: A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, New York, **2001**.

Kohn, W., Sham, L. J. In: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. 140, 1133, **1965**.

Kollman, P. A., In: *Free energy calculations: Applications to chemical and biochemical phenomena*. Chem. Rev., 93, 2395, **1993**.

Koput, J., Peterson, K. A., In: *Ab initio potential energy surface and vibrational-rotational energy levels of X-2 Sigma(+) CaOH*. J. Phys. Chem. A, 106, 9595, **2002**.

Koura, K., Matsumoto, H., In: *Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law or Lennard-Jones potential*. Phys. Fluids A., 3, 2459, **1991**.

Krieger, J. B., Li, Y., Iafrate, G. J., In: *Construction and application of an accurate local spin-polarized Kohn-Sham potential with integer discontinuity: exchange-only theory*. Phys. Rev. A, 45, 101, **1992**.

Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., Pople, J. A. In: *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*, J. Chem. Phys. 72, 650, **1980**.

Krogh-Jespersen, K., Stibrany, R. T., John, E., Westbrook, J. D., Emge, T. J., Clarke, M. J., Potenza, J. A., Schugar, H. J., In: *Solid-State Changes in Ligand-to-Metal Charge-Transfer Spectra of (NH₃)₅RuIII(2,4-dihydroxybenzoate) and (NH₃)₅RuIII(xanthine) Chromophores*. Inorg. Chem., 47, 9813, **2008**.

Kunes, J., Bazant, J., Pour, M., Waisser, K., Slosarek, M., Janota, J., In: *Quinazoline derivatives with antitubercular activity*, Il Farmaco, 55, 725, **2000**.

Lee, J. D., In: *Química inorgânica - um novo texto conciso*, Edgard Blücher e USP, São Paulo, **1980**.

Lever, A. B. P., In: *Electronic characteristics of an extensive series of ruthenium complexes with the non-innocent o-benzoquinonediimine ligand: A pedagogical approach*. Coord. Chem. Rev., 254, 1397, **2010**.

Levine, I. N. In: *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall International, Inc.; 4^aEd., **1991**.

Levy, M., In: *Universal variational functionals of electron-densities, 1st order density-matrices, and natural spin-orbitals and solution of the representability problem*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 76, 6062, **1979**.

Levy, R., M., Gallicchio, E., In: *Computer Simulations with Explicit Solvent: Recent Progress in the Thermodynamic Decomposition of Free Energies and in Modeling Electrostatic Effects*. Ann. Rev. Phys. Chem., 49, 531, **1998**.

Li, J., Hawkins, G. D., Cramer, C. J., Truhlar, D. G., In: *Universal reaction field model based on ab initio Hartree-Fock theory*. Chem. Phys. Lett., 288, 293, **1998**.

Machado, S. F., Camiletti, G. G., Canal-Neto, A., Jorge, F. E., Jorge, R., In: *Gaussian basis set of triple zeta valence quality for the atoms from K to Kr: Application in DFT and CCSD(T) calculations of molecular properties*. Mol. Phys., 107, 1713, **2009**.

Maranho, D. S., de Lima, R. G., Primo, F. L., da Silva, R. S., Tedesco, A. C., In: *Photoinduced Nitric Oxide and Singlet Oxygen Release from ZnPC Liposome Vehicle Associated with the Nitrosyl Ruthenium Complex: Synergistic Effects in Photodynamic Therapy Application*. Photochemistry and Photobiology, 85, 705, **2009**.

Marques, M. A. L., Gross, E. K. U., In: *Time-dependent density functional theory*. Annu. Rev. Phys. Chem. 55, 427, **2004**.

Marques, M. A. L. In: *Time-dependent Density Functional Theory*. Springer, London, **2006**.

Mati, I. K., Cockroft, S. L., In: *Molecular balances for quantifying non-covalent interactions*. Chem. Soc. Rev., 39, 4195, **2010**.

Matiková-Malarová, M., Novotná, R., Trávníček, Z., In: *X-ray structures and spectral characterization of simple ruthenium(II) nitrosyl complexes involving the $[\text{RuCl}_4(\text{NO})(\text{DMSO})]$ or $[\text{RuCl}_4(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]$ complex anions*. J. Mol. Struct., 977, 203, **2010**.

McLean, A. D., Chandler, G. S., In: *Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18*, J. Chem. Phys. 72, 5639, **1980**.

Meyer, T. J., Godwin, J. B., In: *Preparation of ruthenium nitrosyl complexes containing 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline*, Inorg. Chem., 10, 471, **1971**.

Mingos, D. M. P., In: *Supramolecular assembly via hydrogen bonds. Volume 2*, Springer, New York, EUA, **2004**.

Mohallem, J. R., Trsic, M., In: *A universal Gaussian basis set for atoms Li through Ne based on a generator coordinate version of the Hartree-Fock equations*, J. Chem. Phys., 86, 5043, **1987**.

Morgon, N. H., Coutinho, K. (Eds.), In: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, **2007**.

Muniz, E. P., Jorge, F. E., In: *HF and MP2 calculations on CN-, N₂, AlF, SiO, PN, SC, ClB, and P₂ using correlated molecular wave functions*. Int. J. Quantum Chem., 106, 943, **2006**.

Nikolaou, S., Uemi, M., Toma, H. E., In: *Total assignment of ¹H and ¹³C spectra of a bridged triruthenium cluster-polypyridine dimer based on 2D (COSY, HMQC, HMBC) techniques*, Spectrosc. Lett., 34, 267, **2001**.

Ochterski, J., In: *Thermochemistry in Gaussian*, Gaussian Inc., **2000**.

Oliveira, F. M., Santana, D. C. A., Taveira, S. F., Vermeulen, D. M., Oliveira, A. R. M., da Silva, R. S., Lopez, R. F. V., In: *Development of nitrosyl ruthenium complex-loaded lipid carriers for topical administration: improvement in skin stability and in nitric oxide release by visible light irradiation*. J. Pharm. Biomol. Anal., 53, 843, **2010**.

Pal, S., Misra, T. K., Sinha, C., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D., In: *Ruthenium(II) complexes of a-diimines: synthesis, spectral characterisation, electrochemical properties and single-crystal X-ray structure of bis(2,2'-bipyridine){1-benzyl-2-(p-tolylazo)imidazole}-ruthenium(II) perchlorate*. Polyhedron, 19, 1925, **2000**.

Parr, R. G., Yang, W. In: *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.

Pastor, A., Martínez-Viviente, E., In: *NMR spectroscopy in coordination supramolecular chemistry: A unique and powerful methodology*. Coord. Chem. Rev., 252, 2314, **2008**.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kris, G. S., Vyvyan, J. R., *In: Introduction to Spectroscopy*. Cengage Learning, 4ed, **2009**.

Pearson, R.G., *In: The Transition-Metal-Hydrogen Bond*. Chem. Rev., 41, 85, **1985**.

Pearson, R. G., *In: Hard and Soft Acids and Bases - the Evolution of A Chemical Concept*, Coord. Chem. Rev., 100, 403, **1990**.

Perdew, J. P., Zunger, A., *In: Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B, 23, 5048, **1981**.

Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., *In: Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., 77, 3865, **1997**.

Perdew, J. P., Kurth, S., *In: Density Functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century*. eds., Fiolhais, C.; Nogueira, F., Marques, M., *A primer in functional theory: lecture notes in physics*. Springer-Verlag, 1, **2003**.

Pereira, J. C. M., Carregaro, V., Costa, D. L., da Silva, J. S., Cunha, F. Q., Franco, D. W., *In: Antileishmanial activity of ruthenium(II)tetraammine nitrosyl complexes*. Eur. J. Med. Chem., 45, 4180, **2010**.

Phillips, J. C. *In: Covalent bond in crystals - Elements of a structural theory*. Phys. Rev., 166, 832, **1968**.

Pilar, F. L., *In: Elementary quantum chemistry*. Dover Publications, 2.ed., **2001**.

Pliego Jr., J. R., Riveros, J. M., *In: A Theoretical Analysis of the Free-Energy Profile of the Different Pathways in the Alkaline Hydrolysis of Methyl Formate In Aqueous Solution*. Chem. Eur. J., 8, 1945, **2002a**.

Pliego Jr., J. R., Riveros, J. M., *In: Parametrization of the PCM model for calculating solvation free energy of anions in dimethyl sulfoxide solutions*. Chem. Phys. Lett., 355, 543, **2002b**.

Pliego Jr., J. R., Riveros, J. M., *In: Theoretical Calculation of pK_a using the Cluster-Continuum Model*. J. Phys. Chem. A, 106, 7434, **2002c**.

Pliego Jr., J. R., *In: Modelos Contínuos do Solvente: Fundamentos*. Quim. Nova, 29, 535, **2006**.

Pople, J. A. *In: Approximate self-consistent molecular-orbital theory - INDO calculated equilibrium geometries*. J. Chem. Phys., 43, 129, **1952**.

Raffenetti, R. C., *In: General contraction of Gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; Molecular integral evaluation*. J. Chem. Phys., 58, 4452, **1973**.

Reimers, J. R., Cal, Z. L., Bili, A., Hush, N. S., *In: The appropriateness of density-functional theory for the calculation of molecular electronics properties*. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1006, 235, **2003**.

Reger, D. L.; Pellechia, J. D., Smith, P. J., Simpson, M. D., *In: Structural organization of a $\{Ruthenium[tris(bipyridyl)]\}^{2+}$ complex by strong π - π stacking of a tethered 1,8-naphthalimide synthon: impact on electrochemical and spectral properties*. Tetrahedron, 28, 1469, **2009**.

Rijt, S. V. H., Sadler, P. J., In: *Current applications and future potential for bioinorganic chemistry in the development of anticancer drugs*. Drug Discov. Today, 14, 1089, **2009**.

Rocha, W. R., Martins, V. M., Coutinho, K., Canuto, S., In: *Solvent effects on the electronic absorption spectrum of formamide studied by a sequential Monte Carlo/quantum mechanical approach*. Theor. Chem. Acc., 108, 31, **2002**.

Roy, L. E., Hay, J., Martin, R. L., In: *Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials*. J. Chem. Theory Comput., 4, 1029, **2008**.

Runge, E., Gross, E. K. U., In: *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*. Phys. Rev. Lett. 52, 997, **1984**.

Sauaia, M. G., Silva, R. S., In: *The reactivity of nitrosyl ruthenium complexes containing polypyridyl ligands*. Transition Met. Chem., 28, 254, **2003**.

Sauaia, M. G., In: *Liberção de Óxido Nítrico a partir de Complexos Mono e Binucleares de Rutênio. Aspectos Químicos e Fotoquímicos*. Tese de Doutorado. Departamento de Química – USP. Ribeirão Preto, **2005**.

Sakurai, H., In: *Overview and frontier for the development of metallopharmaceutics*. Journal of Health Science, 52, 129, **2010**.

Schroedinger, E. In: *An ondulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*. The Phys. Rev., 28, 1049, **1926**.

Schreckenbach, G., Ziegler, T., In: *Calculation of NMR Shielding Tensors Using Gauge-Including Atomic Orbitals and Modern Density Functional Theory*. J. Phys. Chem., 99, 606, **1995**.

Shetty, S., Jansen, A. P. J., Van Santen, R. A., In: *Magnetic, bonding and structural behavior of Ru₁₂ and Ru₁₃ clusters: Is Ru₁₂ magic?* J. Mol. Struct. - Theochem, 954, 109, **2009**.

Shimazakia, Y., Yajima, T., Takani, M., Yamauchi, O., In: *Metal complexes involving indole rings: Structures and effects of metal–indole interactions*. Coord. Chem. Rev., 253, 479, **2009**.

Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., In: *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, Inc, 5^a Ed, **1991**.

Slater, J. C. In: *The theory of complex spectra*, Phys. Rev. 34, 1293, **1929**.

Sponer, J., Riley, K. E., Hobza, P., In: *Nature and magnitude of aromatic stacking of nucleic acid bases*. Phys.Chem. Chem. Phys., 10, 2595, **2008**.

Swart, M., Wijst, T. V., Guerra, C. F., Bickelhaupt, F. M., In: *π - π stacking tackled with density functional theory*, J. Mol. Model. 13, 1245, **2007**.

Tang, B. B., Sun, X. P., Liu, G. L., Li, H., In: *Crystal structures of transition metal complexes with an asymmetrical tridentate Schiff-base ligand*. J. Molec. Struct., 984, 111, **2010**.

Tfouni, E., Doroa, F. G., Gomes, A. J., da Silva, R. S., Metzker, G., Grac, P., Beninc, Z., Franco, D. W., In: *Immobilized ruthenium complexes and aspects of their reactivity*. Coord. Chem. Rev., 254, 355, **2010**.

Thomas, L. H. In: *The calculation of atomic fields*, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542, **1927**.

Toma, S. H., Uemi, M., Nikolaou, S., Tomazela, D. M., Eberlin, M. N., Toma, H. E., In: *{trans-1,4-Bis[(4-pyridyl)ethenyl]benzene}(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes and Their Supramolecular Assemblies with β -Cyclodextrin*, Inorg. Chem., 43, 3521, **2004**.

Tomasi, J., Persico, M., In: *Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent*. Chem. Rev. 94, 2027, **1994**.

Tomasi, J., Cammi, R., Mennucci, B., Cappeli, C., Corni, S., In: *Molecular properties in solution described with a continuum solvation model*. Phys. Chem.Chem. Phys., 4, 5697, **2002**.

Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R., In: *Quantum Mechanical Continuum Solvation Models*. Chem. Rev. 105, 2999, **2005**.

Tondo, D. W., Pliego Jr., J. R., In: *Modeling Protic to Dipolar Aprotic Solvent Rate Acceleration and Leaving Group Effects in S_N2 Reactions: A Theoretical Study of the Reaction of Acetate Ion with Ethyl Halides in Aqueous and Dimethyl Sulfoxide Solutions*. J. Phys. Chem. A, 109, 507, **2005**.

Tripuramallu, B. K., Kishore, R., Das, S. K., In: *Understanding the formation of metal-oxide based inorganic solids: Assessing the influence of tetrazole molecule*. Inorg. Chim. Acta, 368, 132, **2011**.

Turro, N. J., Ramamurthy, V., Scaiano, J.C., In: *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. University Science Books. Sausalito, **2010**.

Valero, R., Costa, R. Moreira, I. P. R., Truhlar, D. G., Illas, F., In: *Performance of the M06 family of exchange-correlation functionals for predicting magnetic coupling in organic and inorganic molecules*. J. Chem. Phys. 128, 114103, **2008**.

Van Wet, P., Haasnoot, J. G., Reedijk, J., In: *Binding of 9-Methylhypoxanthine and 9-Ethylguanine to [cis-Ru(2,2'- bipyridine)₂]²⁺. NMR and X-ray Structure of cis-Chlorobis(2 ,2'-bipyridine)(9-ethylguanine-*k*N⁷)ruthenium(II) Chloride*. Inorg. Chem., 33, 1934, **1999**.

Voorhis, T. V., Scuseria, G. E., In: *A novel form for the exchange-correlation energy functional*. J Chem Phys 109, 400, **1998**.

Wadt, W.R., Hay, P.J., In: *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi*. J. Chem. Phys. 82, 284, **1985**.

Wang, X., Li, J., Tian, A., Lin, H., Liu, G., Hu, H., In: *A new compound based on Preyssler-type P_5W_{30} anion modified by Coll and flexible bis(benzimidazole) ligand*. Inorg. Chem. Comm., 14, 103, **2011a**.

Wang, X., Zhang, J., Liu, G., Lin, H., In: *A series of Cd(II) complexes with π - π stacking and hydrogen bonding interactions: Structural diversities byvarying the ligands*. J. Solid State Chem., 184, 280, **2011b**.

Wieder, N. L., Gallagher, M., Carroll, P. J., Berry, D. H., In: *Evidence for Ligand Non-innocence in a Formally Ruthenium (I) Hydride Complex*. J. Am. Chem. Soc., 132, 4107, **2010**.

Weigend, F., Ahlrichs, R., In: *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy*. Phys . Chem. Chem. Phys., 7, 3297, **2005**.

Wilson, A. K., Woon, D. E., Peterson, K. A., Dunning, T. H., *In: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton.* J. Chem. Phys. 110, 7667, **1999**.

Woon, D. E., Dunning, T. H., *In: Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations .IV. Calculation of static electrical response properties.* J. Chem. Phys., 100, 2975, **1994**.

Woon, D. E., Dunning, T. H., *In: Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations .V. Core-valence basis-sets for boron through neon.* J. Chem. Phys., 103, 4572, **1995**.

Works, C. F., Jocher, C. J., Bart, G. D., Bu, X., Ford, P. C., *In: Photochemical Nitric Oxide Precursors: Synthesis, Photochemistry, and Ligand Substitution Kinetics of Ruthenium Salen Nitrosyl and Ruthenium Salophen Nitrosyl Complexes.* Inorg. Chem., 41, 3728, **2002**.

Xu, H. J., Lu, X. Y., Cheng, Y., Sun, J. F., Chen, X. T., Xue, Z. L., *In: Preparation, Characterization, and Catalytic Properties of Ruthenium(II) Nitrosyl Complexes with r-Diimine Ligands.* Organometallics, 28, 6687, **2009**.

Young, D. C. *In: Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.* Wiley – Interscience. New York, **2001**.

Zacharias, M., *In: Continuum Solvent Modeling of Nonpolar Solvation: Improvement by Separating Surface Area Dependent Cavity and Dispersion Contributions.* J. Phys. Chem. A, 107, 3000, **2003**.

Zangl, A., Klüfers, P., Schaniel, D., Woike, T., *In: Photoinduced linkage isomerism of binuclear bis(pyrazole-3,5-dicarboxylato)-bridged {RuNO}⁶ centres.* Inorg. Chem. Comm., 12, 1064, **2009**.

Zhang, K., L., Chang, Y., Ng, S. W., *In: Preparation and characterization of two supramolecular complexes with 5-amino-2,4,6-triiodoisophthalic acid under N-donor auxiliary ligand intervention.* Inorg. Chim. Acta, 368, 49, **2011a**.

Zhang, J. W., Wang, H. S., Song, Y., *In: Octacyanotungstate (V)-based square [W₂Mn₂] complexes: Effect of intermolecular interaction on molecule-based magnetism.* Inorg. Chem. Comm., 14, 56, **2011b**.

Zhao, Y., Truhlar, D. G., *In: Hybrid Meta Density Functional Theory Methods for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions: The MPW1B95 and MPWB1K Models and Comparative Assessments for Hydrogen Bonding and van der Waals Interactions.* J. Phys. Chem. A, 108, 6908, **2004**.

Zhao, Y., Schultz, N. E., Truhlar, D. G., *In: Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions.* J Chem Phys 123, 161103, **2005**.

Zhao, Y., Schultz, N. E., Truhlar, D. G., *In: Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions.* J. Chem. Theory Comput. 2, 364, **2006**.

Zhao, Y., Truhlar, D. G., *In: Computational characterization and modeling of buckyball tweezers: density functional study of concave–convex π - π interactions,* Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 2813, **2008a**.

Zhao, Y., Truhlar, D. G., *In: Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry.* Acc. Chem. Res., 41, 157, **2008b**.

Zhao, Y., Truhlar, D. G., *In: The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals*. Theor. Chem. Acc., 120, 215, **2008c**.

Ziegler, T. *In: Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics*, Chem. Rev. 91, 651, **1991**.