



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

JOSÉ MARIA MAIA LIMA

ESTUDO TEÓRICO DA TETRAAZAPORFIRINA DE RUTÊNIO E SEUS DERIVADOS
PARA O TRANSPORTE DO MONÓXIDO NÍTRICO

ORIENTADOR: PROF. DR. ADEMIR JOÃO CAMARGO

MESTRADO
CIÊNCIAS MOLECULARES
ANÁPOLIS – 2009

*"Há homens que lutam um dia e são bons.
Há outros que lutam um ano e são melhores.
Há os que lutam muitos anos e são muito bons.
Porém, há os que lutam toda a vida.
Esses são os imprescindíveis."*

(Bertolt Brecht)

Dedico este trabalho a minha família pelo apoio incansável, propiciando as condições necessárias para a sua realização e também aos professores, Dr. Ademir João Camargo, Dr. Hamilton Barbosa Napolitano, Ms. Lilian Tatiane e Valter Henrique C. Silva pela paciência dedicada e a confiança depositada.

AGRADECIMENTOS

À minha família representada na pessoa de minha esposa, Neusa Maria Batista Lima e dos meus filhos Fábio Batista Lima e Marcelo Batista Lima que me proporcionaram todo o suporte possível, culminando no desenvolvimento deste trabalho.

Em especial ao prof. Dr. Ademir João Camargo, orientador e amigo, pelo estímulo, paciência, confiança, suporte material e à competente orientação durante a pesquisa.

Aos professores Dr. Hamilton Barbosa Napolitano e Dr. Heibbe Cristian Oliveira, professores e amigos, pela confiança, paciência, estímulo e conselhos.

Ao grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis especialmente a professora Lilian Tatiana e o professor Valter Henrique Carvalho Silva, pelo apoio no embasamento teórico, realização de cálculos, análise de dados e formatação do trabalho.

À Universidade Estadual de Goiás em especial a Unidade de Ciências Exatas e Tecnológicas, representada pelos professores e técnicos administrativos, pelo apoio institucional, emocional e também pela confiança depositada em atingir os objetivos propostos neste trabalho.

RESUMO

Os complexos de tetraazaporfirina de rutênio (RuTAP) são compostos aromáticos derivados das porfirinas que apresentam 18 elétrons π . Estes compostos têm baixa toxicidade, alta estabilidade térmica e química e, por sua vez, são fortes candidatos às aplicações tecnológicas e farmacológicas, como transportadores de monóxido de nitrogênio (NO) em organismos vivos. A fim de investigar a possibilidade de se utilizar os complexos RuTAP como transportadores de NO, cálculos de parâmetros energéticos, geométricos e eletrônicos, usando métodos de química quântica molecular, foram realizadas para o NO ligado ao complexo RuTAP sem ligante e com ligante axial (Flúor, cloro, amônia, e piridina) para o estado de oxidação variando de +1 a +7. Os resultados dos cálculos mostram que a ligação ON–RuTAP é fortemente influenciada pelo estado de oxidação e é mais forte para o RuTAP sem ligante do que com ligante axial em relação ao mesmo estado de oxidação. O menor comprimento de ligação é calculado para o estado de oxidação +3 para todos os complexos, exceto para o RuTAP com o ligante flúor em que o menor comprimento da ligação é obtida para o estado de oxidação +1. Os cálculos mostram ainda que a interação do grupo NO com a RuTAP depende fortemente da natureza do ligante. Com base nos resultados obtidos nesta dissertação, pode-se sugerir o uso da RuTAP na modelagem de transportadores para o NO.

ABSTRACT

The ruthenium tetraazaporphyrin (RuTAP) complexes are aromatic compounds derived from porphyrins with 18 π electrons. These compounds have low toxicity, high chemical and thermal stability, and in turn they are strong candidates for technological and pharmacological applications such as nitrogen monoxide carrier in living organisms. In order to investigate the possibility to use the RuTAP complexes as nitrogen monoxide carrier, calculations of energetic, geometric and electronic parameters using molecular quantum chemistry methods were carried out for NO attached to RuTAP without axial ligand and with axial ligand (Fluorine, Chlorine, ammonia, and pyridine) for the oxidation state varying from +1 to +7. The calculation results show that the ON-TAP bonding is strongly influenced by the oxidation state and is stronger for RuTAP without ligand when compared to RuTAP with axial ligand for the same oxidation state. The shorter bond length is calculated for oxidation state +3 for all complexes, except for the fluorine ligand in which the shortest bond length is obtained for oxidation state +1. The calculations also show that the interaction of the NO group with RuTAP is strongly influenced by the nature of the ligand. Based on the result of this dissertation, we can suggest the use of RuTAP in the modeling of NO carrier.

Keywords: Ruthenium tetraazaporphyrin, Nitrogen monoxide, NO carrier, Porphyrazines, B3LYP

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES SOBRE ÓXIDOS NÍTRICOS E PORFIRINAS	3
I.1 ÓXIDO NÍTRICO E PORFIRAZINA	3
CAPÍTULO II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA	6
II.1 OS ALICERCES DA MECÂNICA QUÂNTICA	6
II.2 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA SISTEMAS DE MUITOS CORPOS.....	6
II.3 APROXIMAÇÃO DE BORH – OPPENHEIMER	7
II.4 MÉTODO DA APROXIMAÇÃO DE HARTREE – FOCK.....	9
II.5 AS EQUAÇÕES DE HARTREE – FOCK - Roothan	10
II.6 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	12
II.6.1. O MODELO DE THOMAS-FERMI	12
II.6.2 OS TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN	14
II.6.3 O MÉTODO DE KOHN-SHAM.....	17
II.6.4 APROXIMAÇÃO LDA (<i>LOCAL-DENSITY APPROXIMATION</i>).....	19
III.6.5 APROXIMAÇÃO $X\alpha$	21
III.6.6 APROXIMAÇÃO LSDA (<i>LOCAL-SPIN-DENSITY APPROXIMATION</i>).....	22
III.6.7 GGA - <i>GENERALIZED-GRADIENT APPROXIMATION</i>	22
III.6.8 APROXIMAÇÃO HÍBRIDA	23
II.4 METODOLOGIA.....	25
II.4.1 EQUIPAMENTOS E SOFTWARES	25
II.4.2 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	25
CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
III.1 – PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS.....	28
III.2 – CARGAS ATÔMICAS	39
III.3 – ORDEM DE LIGAÇÃO.....	46
III.4 – ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA.....	50
III.5 ENERGIAS DE LIGAÇÃO	61
III.6 CONCLUSÃO.....	65
BIBLIOGRAFIA.....	66

LISTA DE ABREVIações E ACRÔNIMOS

HF – Hartree Fock

DFT – Teoria do Funcional da Densidade.

TAP – Tetraazaporfirina.

LDA – Local Density Approximation.

LSDA – Local Spin Density Approximation.

GGA – Generalized Gradient Approximation.

B3LYP – Funcional de Becke, Lee, Yang e Parr com três parâmetros.

NO_x – Número de Oxidação.

[Ru]⁺ⁿ = [TAPRu⁺ⁿ(NO)] – Tetraazaporfirina de Rutênio sem ligante axial.

(F)[Ru]⁺ⁿ = [TAPRu⁺ⁿ(NO)F] – Tetraazaporfirina de Rutênio com o ligante Flúor.

(Cl)[Ru]⁺ⁿ = [TAPRu⁺ⁿ(NO)F] – Tetraazaporfirina de Rutênio com o ligante Cloro.

(NH₃)[Ru]⁺ⁿ = [TAPRu⁺ⁿ(NO)F] – Tetraazaporfirina de Rutênio com o ligante amônia.

(Py)[Ru]⁺ⁿ = [TAPRu⁺ⁿ(NO)F] – Tetraazaporfirina de Rutênio com o ligante piridina.

e – Unidade de carga atômica de um elétron.

LUMO – Orbital molecular desocupado de mais baixa energia.

HOMO – Orbital molecular ocupado de mais alta energia.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Estruturas moleculares básicas da (a) porfirina livre, (b) tetraazaporfirina ou porfirazina livre, (c) fitalocianina livre e (d) metal-tetraazaporfirina.....	4
Figura I.2. Estrutura da Nitrosil Tetraazaporfirina de Rutênio adsorvida com um ligante específico	5
Figura II.1. Comparação entre os métodos Hartree – Fock e Funcional da Densidade.	8
Figura II.2. Estruturas dos complexos de tetraazaporfirinas de Rutênio com seus respectivos ligantes (Cloro=Cl, Flúor=F, Amônia=NH ₃ e Piridina=Py) com “n” representado o estado de oxidação, variando de +1 a +7.	26
Figura II.3. Nomenclatura adotada para análise dos dados geométricos e eletrônicos dos complexos estudados.....	27
Figura III.1. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligante axial e o grupo nitrosil axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.	29
Figura III.2. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligante axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.	30
Figura III.3. Gráfico das distâncias de ligação do Rutênio com o NO para os sete estados de oxidação do Rutênio para os ligantes de Flúor, Cloro, amônia e piridina.....	31
Figura III.4. Gráfico dos ângulos entre o Rutênio, nitrogênio e o oxigênio do nitrosil para os sete estados de oxidação do Rutênio para os ligantes de Flúor, Cloro, amônia e piridina.	31
Figura III.5. Gráfico das distâncias do Rutênio com o plano da tetraazaporfirina para os sete estados de oxidação do Rutênio para os ligantes de Flúor, Cloro, amônia e piridina.	32
Figura III.6. Gráfico das distâncias de ligação do Rutênio com os ligantes de Flúor, Cloro, amônia e piridina para os sete estados de oxidação.	33
Figura III.7. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Flúor axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.	34
Figura III.8. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Cloro axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.	36
Figura III.9. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com a amônia axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.	37
Figura III.10. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com a piridina axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.	38

Figura III.11 . Gráfico das ordens de ligação do Rutênio com o NO para os sete estados de oxidação do Rutênio para os ligantes de Flúor, Cloro, amônia e piridina e sem ligante.....	47
Figura III.12. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio sem ligante adsorvido.	51
Figura III.13. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio sem ligante adsorvido.	53
Figura III.14. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com Flúor.....	54
Figura III.15. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com Cloro.	56
Figura III.16. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com amônia.	58
Figura III.17. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com piridina.....	60
Figura III.18. Gráfico da energia de ligação <i>versus</i> NO _x para os vários complexos estudados. ..	64

ÍNDICES DE TABELAS

Tabela III.1. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de TAP de Rutênio sem ligantes adsorvidas, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).....	28
Tabela III.2. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio sem ligantes adsorvidas, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).....	30
Tabela III.3. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio adsorvida com Flúor, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).....	33
Tabela III.4. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com o Cloro axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).	35
Tabela III.5. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com a amônia axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).	37
Tabela III.6. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com a piridina axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).....	38
Tabela III.7. Cargas atômicas (unidades “e”) derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligante e o grupo nitrosil adsorvidos, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).....	40
Tabela III.8. Cargas atômicas (unidades “e”) derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligante axial, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).	41
Tabela III.9. Cargas atômicas (unidades “e”) derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Flúor axial, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).	42
Tabela III.10. Cargas atômicas (unidades “e”) derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Cloro axial, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).	43
Tabela III.11. Cargas atômicas (unidades “e”) derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com a amônia axial, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).	44

Tabela III.12.. Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com a piridina axial, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).....	45
Tabela III.13. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural dos complexos de tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligantes e grupo nitrosil adsorvidos (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)//NBO 3.1.	46
Tabela III.14. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligante adsorvido (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)//NBO 3.1.....	47
Tabela III.15. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural do complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Flúor axial (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)//NBO 3.1.....	48
Tabela III.16. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural do complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Cloro axial (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)//NBO 3.1.....	49
Tabela III.17. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural do complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio adsorvido com amônia (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)//NBO 3.1.....	49
Tabela III.18. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com a piridina axial (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)//NBO 3.1.....	50
Tabela III.19. Energia de Ligação entre o grupo porfirínico de rutênio com o grupo nitrosil.	62
Tabela III.20. Energia de Ligação entre o grupo Flúor porfirínico de rutênio com o grupo nitrosil.	62
Tabela III.21. Energia de Ligação entre o grupo Cloro porfirínico de rutênio com o grupo nitrosil.	63
Tabela III.22. Energia de Ligação entre o grupo amônia porfirínico de rutênio com o grupo nitrosil.	63
Tabela III.23. Energia de Ligação entre o grupo piridina porfirínico de rutênio com o grupo nitrosil.	64

INTRODUÇÃO

Devido à grande atividade biológica do monóxido nítrico no organismo [1,2,3], torna-se interessante a proposta de novas moléculas que tenham a labilidade de se ligar reversivelmente ao monóxido nítrico sendo que os complexos metálicos de transição estão despontando como os principais candidatos para este papel, como é caso das porfirinas [2,3,4,5] e seus derivados, além de outros complexos como tetraazaciclotetradecano[6,7]. Logicamente, o transporte de monóxido nítrico no organismo depende da biocompatibilidade com os complexos, relacionados a vários fatores tais como estabilidade termodinâmica, estabilidade estrutural, toxicidade, permeabilidade a membrana, rápida eliminação entre outros fatores[6]. O estudo da labilidade do NO com complexos porfirínicos é o primeiro passo na construção de uma molécula com todas essas potencialidades.

O Rutênio pode ser um promissor metal na utilização de complexos como carreadores de NO, já que ele se encontra na mesma família da tabela periódica em que se encontra o ferro, o qual possui comprovada ação como transportador de NO no organismo, tal como, a guanilil ciclases, monóxido nítrico sintetases, hemoglobinas, mioglobinas, entre outros. Entretanto, complexos de ferro possuem o problema de reagirem fortemente na presença de oxigênio, e os complexos de Rutênio apresentam forte estabilidade quando interagem com monóxido nítrico [7].

Trabalhos recentes[8,9] mostraram que os aminos complexos de Rutênio podem atuar como transportadores de NO. Para que uma molécula possa ser usada como transportador de NO, o grupo nitrosil (NO) deve estar fortemente ligado à molécula em um estado de oxidação (digamos estado oxidado) e fracamente ligado em outro estado de oxidação (digamos estado reduzido). Os complexos de Rutênio atendem estes requisitos. Nesse sentido, o presente trabalho teve como principal objetivo geral desenvolver estudos teóricos em complexos metálicos que possam ser utilizados como transportadores de NO.

Dentro deste contexto, torna-se interessante entrar em detalhes sobre as estruturas de porfirinas e de óxidos nítricos, bem como discutir a teoria quântica e suas aproximações que tornam possível a análise teórica das propriedades destes complexos químicos, sendo a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) uma aproximação teórica adequada para descrição destes complexos porfirínicos.

No capítulo I será abordado sobre as propriedades do óxido nítrico e sua atuação no organismo. Também será explanado sobre as propriedades da tetraazoporfirina de rutênio bem como suas aplicações tecnológicas e farmacológicas. O estudo destas estruturas levará a proposição de um carreador de óxido no organismo baseado na variação da interação do NO com a tetraazoporfirina, com modificações sistemáticas no estado de oxidação e do ligante adsorvido na estrutura porfirínica.

Foi utilizado métodos de mecânica – quântica para analisar a labilidade da ligação entre o monóxido nítrico e a tetraazoporfirina de rutênio. O método de mecânica quântica utilizado para se fazer esta análise foi a DFT que será explanada em detalhes no capítulo II. Neste mesmo capítulo será explicada as metodologias de cálculos utilizadas para se chegar aos objetivos propostos.

Por fim no capítulo III, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as estruturas calculadas. Neste capítulo serão abordadas propriedades estruturais e eletrônicas, tal como, propriedades geométricas, cargas atômicas, ordem de ligação e energia de ligação.

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES SOBRE ÓXIDOS NÍTRICOS E PORFIRINAS

I.1 ÓXIDO NÍTRICO E PORFIRAZINA

Dependendo da área de atuação os óxidos nítricos (NO_x) são compostos que possuem características bem distintas. Podendo em alguns casos ser benéficas (controle de processos biológicos importantes no organismo humano) e malélicas (os maiores poluentes atmosféricos), sendo que o monóxido nítrico (NO) e o dióxido nítrico (NO_2) possuem maior representatividade para este grupo [1,2,3].

No sistema biológico humano o monóxido nítrico possui importantes funcionalidades e a sua formação está interligada a oxidação da L-arginina catalizada pela enzima NO sintetase. Esta enzima pode assumir duas formas dependendo do *locus* de atuação do monóxido nítrico, a NO sintetase constitutiva e a induzida [1]. Dentre as suas principais funcionalidades no organismo podem-se citar a regulação da pressão sanguínea [10], atuação como neurotransmissor [11], além de se comportar como agente citotóxico [12], sendo que em cada um desses processos há a atuação de uma das enzimas isomórficas específicas.

Atuando como neurotransmissor, o monóxido nítrico possui características diferentes dos neurotransmissores convencionais, tal como ser produzidos em vesículas específicas nas zonas sinápticas, além de não necessitar de receptores específicos para desempenhar sua funcionalidade. Já como regulador da pressão sanguínea, Furchpott e Zawadzki [13] descobriram no início da década de 80 a sua atuação como mensageiros químicos que levam à dilatação dos vasos sanguíneos. E por último, a surpreendente descoberta das suas atividades no sistema imunológico como ativador dos macrófagos [2]. Tendo em vista todas estas propriedades do NO e visando a opção do transporte deste composto no organismo, surge a necessidade de um carreador molecular, este carreador pode ser os complexos porfirínicos.

Os compostos porfirínicos são formados por quatro anéis pirrólicos ligados por carbonos formando uma estrutura altamente conjugada (Figura I.1a). Ela possui derivados tais como as tetraazaporfirinas (TAPs) (Figura I.1b), onde substitui-se quatro nitrogênios nas posições *meso*, e as fitalocianinas (Figura I.1c), onde acrescenta-se anéis benzênicos ligados aos anéis pirrólicos da tetraazaporfirinas, além de vários outros derivados existentes devido ao acréscimo de ligantes nestas estruturas básicas, sendo as metaloporfirinas (Figural.1d) um caso específico de extrema importância, onde tem-se o

acrécimo de um metal no sítio central da estrutura base. Atualmente, vêm se intensificando as pesquisa em torno desses compostos devido ao seu alto potencial tecnológico e farmacológico com aplicações que vão desde simples sensores químicos até mediadores em tratamentos contra o câncer e o HIV [14,15].

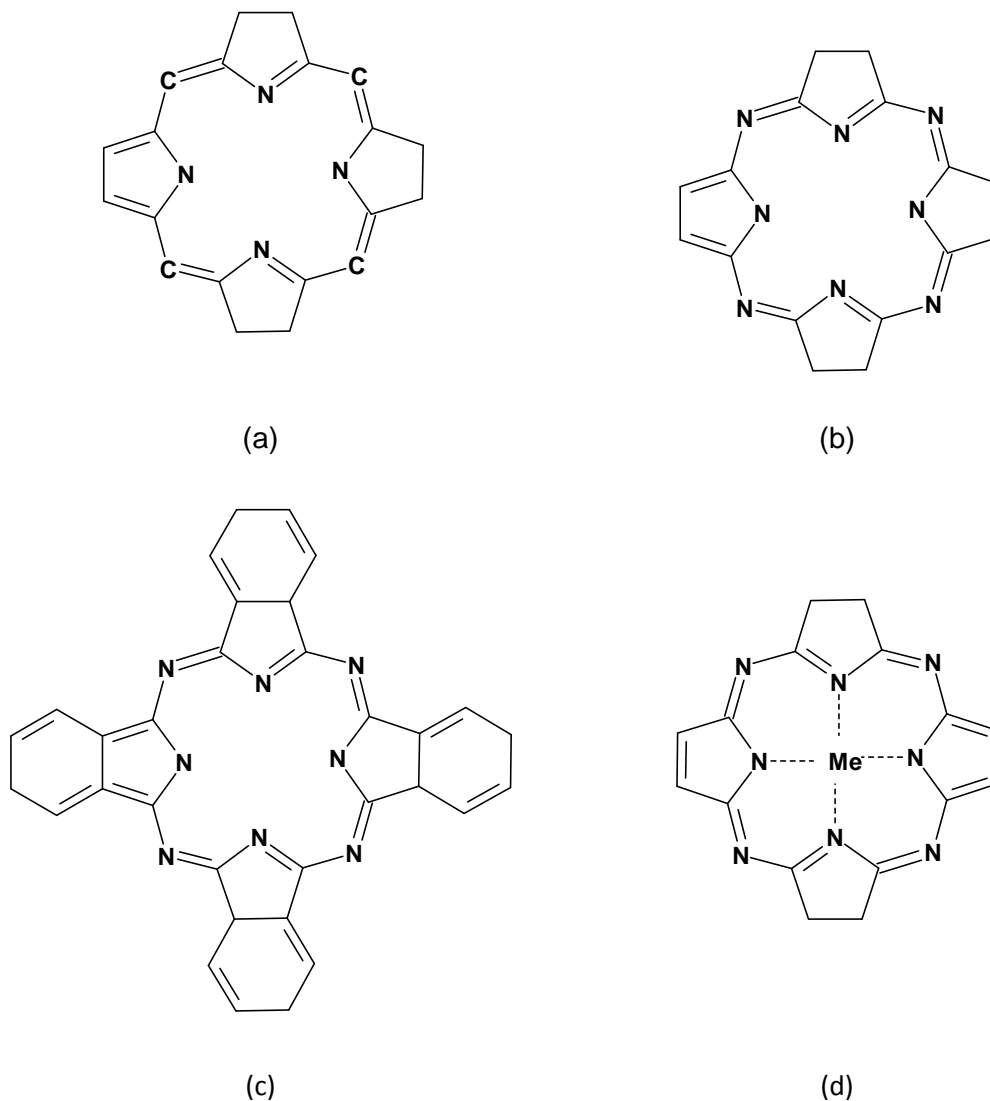


Figura I.1. Estruturas moleculares básicas da (a) porfirina livre, (b) tetraazaporfirina ou porfirazina livre, (c) fitalocianina livre e (d) metal-tetraazaporfirina.

As TAPs foram primeiramente sintetizadas em 1937, por Linstead e Cook com a reação de difenilmaleonitrila com pó de magnésio e a sua semelhança com as porfirinas a torna uma molécula bastante interessante do ponto de vista da aplicação no desenvolvimento de novos fármacos [16,17]. As TAPs são moléculas caracterizadas por altas simetria molecular, estrutura planar, deslocalização eletrônica, atividade redox e atividades magnéticas o que as tornam interessantes para estudos teóricos. Devido as suas propriedades as TAPs vêm despertando interesse na atuação como sensibilizadores

em terapia fotodinâmica, técnica que se baseia no princípio da interação da luz com comprimento de onda específico com um agente não-tóxico (fotosensibilizador), que pode levar estes a fluorescerem possibilitando a localização e o delineamento de tumores, ou ainda interagindo com oxigênio levando à produção de espécies reativas que são capazes de inviabilizar células e conseqüentemente microorganismos [14,15,17]; catalisadores de diversas reações, tal como hidrocarbonetos e em degradação de poluentes orgânicos [18,19]; além de ativadores de NO com TAPs de Ferro [20].

De forma semelhante a outros complexos porfirínicos os quais possuem pesquisas que mostram interações com diversos compostos químicos, tal como o monóxido nítrico, água, peróxido de hidrogênio, oxigênio e biomoléculas [21,22,23,24], torna-se interessante devido à versatilidade química do macrociclo das TAPs, variar a estrutura eletrônica através da modificação dos ligantes, metal ou estado de oxidação. Por exemplo, as propriedades ópticas, ionização, potencial de redução dentre outros, podem ser alteradas pela substituição de grupos no macrociclo que sejam elétron doador ou elétron atraente.

As características químicas e físicas das TAPs acumuladas a sua baixa toxicidade, facilidade de síntese, estabilidade térmica e a possibilidade de alterar o potencial de redução pela modificação de substituintes, leva a acreditar ser possível usá-las com o propósito de transportar NO em organismos vivos. Isto é, ser possível controlar a labilidade da ligação ON-Metal, em certo estado de oxidação, modificando o tipo de ligante axial (**L**) (conforme Figura I.2) ou com a variação do estado de oxidação.

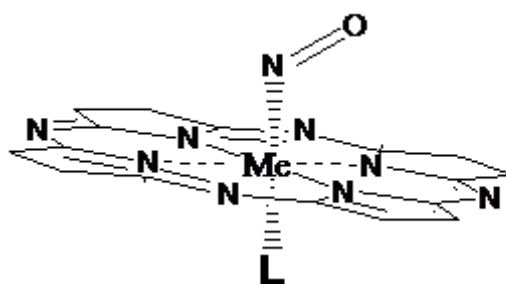


Figura I.2. Estrutura da Nitrosil Tetraazaporfirina de Rutênio adsorvida com um ligante específico

CAPÍTULO II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA

II.1 OS ALICERCES DA MECÂNICA QUÂNTICA

A descrição das propriedades estruturais e eletrônicas de moléculas por meio da mecânica quântica é baseada numa série de aproximações, que serão apresentadas ao longo deste capítulo. A motivação para a introdução de aproximações na Mecânica Quântica Molecular é a dificuldade de tratar analiticamente sistemas de partículas multieletrônicas [25]. O custo computacional para cálculos envolvendo grande número de átomos conduz ao uso de métodos que simplificam os sistemas considerados [25].

Simulações não relativísticas das propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas contendo até cerca de mil átomos [26] tornaram-se rotina nestes últimos anos em vários laboratórios. Tais sistemas requerem solução precisa da equação de Schrödinger. Entretanto, é impossível resolvê-la diretamente para sistemas complexos, sem utilizar aproximações. Algumas destas aproximações desenvolvidas ao longo dos anos por vários pesquisadores são brevemente discutidas neste capítulo.

II.2 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA SISTEMAS DE MUITOS CORPOS

A equação de Schrödinger não relativística independente do tempo para sistemas multieletrônicos pode ser descrita como:

$$\{\hat{H} - E\}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \{(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}) - E\} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0. \quad (\text{II.1})$$

O Hamiltoniano (\hat{H}) é um operador diferencial que fornece a energia total do sistema, dado pela Equação II.2:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (\text{II.2})$$

Na Equação II.1 o termo E representa a energia total do sistema, \hat{T}_n representa o operador da energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e é o operador da energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{nn} representa o operador da energia potencial devido à interação núcleo –

núcleo, o termo \hat{V}_{ee} é o operador da energia potencial devido à interação elétron-elétron e \hat{V}_{ne} é o operador da energia potencial devido a interação núcleo - elétron. A função de onda $\psi_{(r,R)}$ depende das coordenadas de posição e de *spin* de todos N elétrons e M núcleos.

A forma explícita das energias cinéticas e potenciais dados na Equação II.2 podem ser escritas em unidades atômicas, $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$, como:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad \hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{1}{M_a} \nabla_a^2$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \hat{V}_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|r_i - R_a|} \quad \hat{V}_{nn} = \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|},$$

onde os N elétrons representados possuem coordenadas r_i e as cargas dos núcleos são representadas por Z_a nas coordenadas R_a .

II.3 APROXIMAÇÃO DE BORH – OPPENHEIMER

A equação diferencial (Equação II.1), só pode ser resolvida pelo método da separação de variáveis para sistemas monoelétrônicos, isto é, para o átomo de hidrogênio e cátions hidrogenóides. No caso de sistemas multieletrônicos não existe solução analítica [27].

Uma simplificação proposta por Borh–Oppenheimer é empregada em quase todos os métodos para resolução da equação de Schrödinger. Esta aproximação leva em consideração o fato de o núcleo ser mais pesado que o elétron. Portanto, pode se supor que o núcleo se movimenta muito lentamente quando comparado com o movimento dos elétrons, considerando assim que os elétrons movimentam-se em um campo fixo formado pelos núcleos [27].

Com a aproximação proposta por Borh–Oppenheimer o termo que se refere à energia cinética entre os núcleos pode ser desprezado e o termo que se refere à repulsão

núcleo–núcleo se torna constante [28]. Simplificando o Hamiltoniano dado pela Equação II.2, no Hamiltoniano eletrônico (H_{el}) dado pela Equação II.3.

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}. \quad (II.3)$$

Apesar da aproximação de Born–Oppenheimer ter simplificado o operador Hamiltoniano, o termo de repulsão entre os elétrons não permite a solução analítica da Equação II.3 para sistema multieletrônicos. Para solução deste problema é preciso recorrer a outras aproximações, como por exemplo: aproximação de Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [25,29,30] que são duas vertentes de cálculos que levam a bons resultados porém baseados em teorias diferentes. A teoria de Hartree - Fock tem seus alicerces baseados na função de onda do sistema o que leva a uma aproximação no termo de correlação eletrônica, já a teoria do Funcional da Densidade tem como variável fundamental a densidade eletrônica e sua energia possui uma aproximação no termo de correlação e troca, como mostra a Figura II.1.

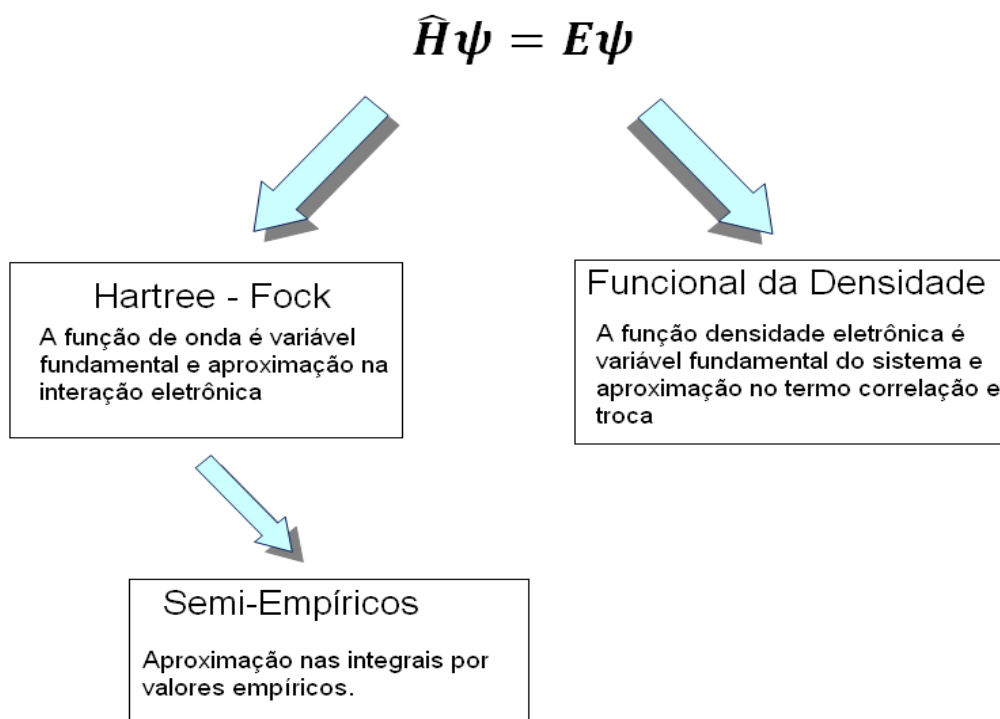


Figura II.1. Comparação entre os métodos Hartree – Fock e Funcional da Densidade.

II.4 MÉTODO DA APROXIMAÇÃO DE HARTREE – FOCK

Hartree propôs a seguinte aproximação: descrever a função de onda de sistemas multieletrônicos como sendo o produto de n funções de onda monoelétrônicas ortogonais, onde cada elétron interage com o potencial médio formado pelos núcleos fixos e os demais elétrons [29,30]. Matematicamente pode ser representado como:

$$\psi(\mathbf{r}) = \prod \phi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{II.4})$$

em que ϕ_i é a função de onda monoelétrica e \mathbf{r} representa coordenada espacial e de *spin*.

Ao fazer esta aproximação Hartree não leva em consideração o princípio da exclusão de Pauli [31], pelo qual as funções de onda multieletrônicas precisam ser anti-simétricas. Fock propôs uma solução para o problema de anti-simetrização, utilizando o determinante normalizado de Slater [31], descrito como:

$$\psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_k) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_k(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(\mathbf{r}_k) & \dots & \phi_k(\mathbf{r}_k) \end{vmatrix} \quad (\text{II.5})$$

Escrevendo em uma notação mais simplificada tem-se :

$$\psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_k) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det|\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) \dots \phi_k(\mathbf{r}_k)|, \quad (\text{II.6})$$

onde, $\phi_i(\mathbf{r}_1)$ é o i -ésimo spin orbital monoelétrônico ortogonal com coordenadas espaciais e de *spin*. O uso do determinante de Slater (Equação II.6) nos assegura a anti-simetrização em relação à permutação dos elétrons.

De posse da função de onda de Slater e sabendo que a energia do estado fundamental é descrita por [28]:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle. \quad (\text{II.7})$$

Na Equação II. 7 foi utilizado a notação braket de Dirac, e o Hamiltoniano (\hat{H}) é dado pela Equação II.3. Substituindo as equações (II.3) e (II.6) na equação (II.7) e minimizando a função energia em relação aos orbitais monoelétrônicos, chega-se ao seguinte valor da energia para sistemas multieletrônicos:

$$E_{HF} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (II.8)$$

$$= \sum_i^n \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right| \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \left(\left\langle \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \left| r_{12}^{-1} \right| \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \left| r_{12}^{-1} \right| \phi_j^{(1)} \phi_i^{(2)} \right\rangle \right)$$

O primeiro termo da Equação II.8 representa a energia cinética dos elétrons e a energia de atração núcleo – elétron. O segundo termo representa a energia de Coulomb e o último termo refere-se à energia de troca.

A energia de Coulomb pode ser interpretada como a repulsão entre as nuvens eletrônicas. Já a energia de troca não permite uma interpretação clássica; este termo surge com a resolução do problema de anti – simetria das funções de onda de Hartree, mediante a utilização do determinante de Slater [25,28].

O procedimento para encontrar a energia de Hartree-Fock é iterativo, em que uma suposição inicial do *spin* orbital origina o potencial de Hartree-Fock, (o potencial sentido por um elétron devido à presença dos demais elétrons e do núcleo), formando o operador de Fock e, conseqüentemente, suas equações, dando origem a um novo conjunto de *spin* orbital e a energia. Através deste novo *spin* orbital, melhora o potencial de HF e repete o procedimento até que a energia convirja [31].

II.5 AS EQUAÇÕES DE HARTREE – FOCK - Roothan

A aproximação de HF para a análise de átomos isolados ou moléculas com poucos elétrons é viável, entretanto, sua resolução se torna inviável para moléculas com muitos elétrons ou sólidos. Roothaan tentando contornar este problema propôs a utilização de N funções de base, θ_v , para expandir a parte espacial da função spin orbital, ϕ_i .

$$\phi_i = \sum_v^N c_{iv} \theta_v(\vec{r}), \quad (II.9a)$$

sendo os c_{iv} os coeficientes da expansão a serem determinados.

Esta proposição veio a facilitar a praticidade dos cálculos computacionalmente, entretanto, havia outro problema: qual seria o melhor conjunto de bases? Houveram tentativas desde de funções hidrogenóides até funções de Slater, mas a que fornecia melhor custo – benefício eram as famosas gaussianas, viabilizando os cálculos das integrais envolvidas no Hamiltoniano do sistema e conseguindo descrever bem os sistemas químicos.

As implementações de Roothaan contornariam o problema de resolver complicadas equações diferenciais, para a resolução das bem conhecidas e estabelecidas equações algébricas. Ao se substituir a Equação II.9a na Equação II.8, gera-se um conjunto de equações algébricas de pseudo-autovalor que depende dos coeficientes, c_{ji} , como mostra a Equação II.9b

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (II.9b)$$

Onde \mathbf{F} é a matrix de Fock cujos os elementos é dado por $F_{\mu\nu} = \langle \theta_\mu | \hat{H}_{HF} | \theta_\nu \rangle$, \mathbf{S} é a matrix de sobreposição $S_{\mu\nu} = \langle \theta_\mu | \theta_\nu \rangle$, \mathbf{C} é a matriz quadrada de coeficientes, c_{iv} e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é a matrix diagonal formada pelas energias dos orbitais, ϕ_i .

Entretanto, nesta equação reside um problema para determinar os orbitais de HF e a energias dos orbitais. Esta equação é não-linear, pois a matriz de Fock depende dos coeficientes e as funções de bases são não – ortogonais, levando a matrix de superposição \mathbf{S} a não ser unitária. Entretanto estes problemas é resolvido através da ortogonalização das funções de bases, reduzindo a Equação II.9b a um problema de autovalor usual resolvido pelo método do Campo Auto - Consistente.

II.6 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A aproximação Hartree-Fock é tão familiar que às vezes se esquece que as aproximações que se encontram por trás de tal metodologia não sejam tão boas. Por outro lado, a interação de configuração (CI) [31], a princípio, leva à solução da função de onda com boa exatidão, com a qual se pode calcular a maioria das propriedades de interesse. Infelizmente, devido ao fato de que o número de configurações explode com o número de elétrons considerados, somente sistemas com pequeno número de elétrons podem ser estudados com alta precisão. Além do mais, a complexidade da solução resultante deste método dificulta a interpretação dos resultados.

Thomas em 1927 [32] e Fermi em 1928 [33] propuseram um nova metodologia baseada na densidade eletrônica do sistema, $\rho(\mathbf{r})$. Esta idéia original é notável no sentido em que se substitui a complicada função de onda de N elétrons e a equação de *Schrödinger* pela densidade eletrônica muito mais simples. Este modelo assume que as propriedades eletrônicas dos sistemas reais são similares àquelas dos *gases de férmions*, *i.e.*, um conjunto clássico de partículas não interagentes. Apesar dessa aproximação ter tido limitado sucesso em reproduzir as propriedades dos sistemas reais, ela foi o protótipo da teoria do funcional da densidade que focaliza a densidade eletrônica como variável fundamental.

II.6.1. O MODELO DE THOMAS-FERMI

Interessados em encontrar as propriedades eletrônicas do sistema descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

onde

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (\text{II.11})$$

é o potencial externo resultante da interação entre os elétrons e a distribuição nuclear. Na aproximação de Thomas-Fermi (TF), a energia total de interação elétron-elétron, incluindo o termo não clássico, é devida somente à interação colombiana entre as partículas com distribuição clássica de cargas. A quantidade

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{II.12})$$

representa a repulsão eletrostática de Coulomb clássica entre as densidades eletrônicas, substituindo a interação total elétron-elétron (segundo termo da Equação II.10), a qual inclui o termo não clássico. O termo referente à energia cinética na Equação II.10 foi obtido por Thomas e Fermi a partir da suposição de que os elétrons estão distribuídos uniformemente em um espaço de fase na razão de dois elétrons para cada elemento de volume h^3 :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} = 2,871 \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r}. \quad (\text{II.13})$$

Esta equação mostra que a energia cinética é determinada explicitamente como um funcional da densidade ρ . Aqui se encontra uma das idéias mais importante da moderna teoria do funcional da densidade: *Local Density Approximation* (LDA), a qual será discutida mais adiante. O termo local se refere ao fato de que o potencial depende da densidade no ponto \mathbf{r} , apenas. A energia eletrônica total pode ser escrita como

$$E_{TF}[\rho, v] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{II.14})$$

onde $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2,871$. É importante notar que E_{TF} é um funcional do potencial externo $v(\mathbf{r})$ e da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. A Equação II.14 não contém nenhum termo de troca ou correlação, os quais são completamente negligenciados.

Minimizando o funcional da energia (Equação II.14) sujeita a restrição $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, temos:

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho, v] - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} = 0, \quad (\text{II.15})$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange, o qual desempenha o papel de potencial químico na teoria do funcional da densidade [34]. Se a Equação II.15 for resolvida, a solução do problema variacional pode ser descrito como

$$\mu = \frac{5}{3} C_F \rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (\text{II.16})$$

que expressa a relação básica entre a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e a energia potencial $v(\mathbf{r})$. Substituindo o valor de C_F na equação acima e denotando v_i como potencial eletrostático ou externo produzido pela densidade eletrônica como sendo:

$$v_i(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (\text{II.17})$$

a densidade eletrônica pode ser escrita como

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left\{ 2[\mu - v(\mathbf{r}) - v_i(\mathbf{r})] \right\}^{\frac{3}{2}}, \quad (\text{II.18})$$

para $\mu \geq v(\mathbf{r}) + v_i(\mathbf{r})$. Uma maneira de determinar a forma de $v_i(\mathbf{r})$ é relacionar esta quantidade com a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ (Equação II.18), através da equação de Poisson

$$\nabla^2 v_i(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (\text{II.19})$$

Substituindo a Equação II.18 na Equação II.19, obtemos a Equação de Thomas-Fermi:

$$\nabla^2 v_i(\mathbf{r}) = -\frac{2^{7/2}}{3\pi} [\mu - v(\mathbf{r}) - v_i(\mathbf{r})]^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{II.20})$$

A forma da equação acima mostra a atratividade do modelo de Thomas-Fermi. A determinação da densidade $\rho(\mathbf{r})$ pode ser feita diretamente a partir do potencial $v(\mathbf{r})$, sem passar pela função de onda. Esta é a principal realização desta teoria. Entretanto, a escolha do $\rho(\mathbf{r})$ é uma questão problemática.

Apesar do método de Thomas – Fermi tratar de modo grosseiro a energia cinética e negligenciar a energia de troca, ela contém todos os ingredientes importantes da moderna teoria do funcional da densidade. O esqueleto de Thomas - Fermi foi bastante usado no passado e pode prover uma estimativa grosseira da densidade de carga e do potencial eletrostático. Esta teoria possui problemas, tal como a densidade de carga é infinita nos núcleos e ela não decai exponencialmente a grandes distâncias do núcleo, mas com r^{-6} [34]. Um outro ponto fraco do método de TF é a falta de estrutura de camadas, o que significa que a variação periódica observada quando se muda o número atômico não pode ser reproduzida. De fato, os átomos encolhem com o aumento do número atômico Z.

Em adição aos fatos anteriores, o modelo de TF apresenta duas grandes falhas: a primeira é que não existe uma justificativa física para se considerar a densidade de carga como variável fundamental; e a segunda é que esta teoria não apresenta resultados com precisão suficiente para predizer corretamente as estruturas moleculares [35].

II.6.2 OS TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

A partir da forma do operador do Hamiltoniano total,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + v(\mathbf{r}) \quad (\text{II.21})$$

fica óbvio que duas quantidades fixam completamente o referido Hamiltoniano. Estas quantidades são: o número N de elétrons do sistema e o potencial externo $v(\mathbf{r})$. Em outras palavras, N e v determinam todas as propriedades do sistema no estado fundamental. Isto não é uma surpresa, desde de que v define a distribuição nuclear e juntamente com o número de elétrons as propriedades eletrônicas do sistema sob estudo podem ser determinadas. O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn (1964) [36] mostra que se pode usar a densidade eletrônica ρ como variável básica ao invés da função de onda Ψ , *i.e.*, o potencial externo v é univocamente determinado, a menos de uma constante física aditiva irrelevante, pela densidade eletrônica ρ .

Esta afirmação possui conseqüências de grandes alcances. Desde de que $\rho(\mathbf{r})$ determina v , e trivialmente N , conseqüentemente $\rho(\mathbf{r})$ determina o Hamiltoniano \hat{H} ; daí, implicitamente, todas propriedades deriváveis do \hat{H} , *i.e.*,

$$\rho(\mathbf{r}) \xrightarrow{HK} \left\{ \begin{array}{l} N \\ v(\mathbf{r}) \end{array} \right\} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi \rightarrow \text{todos os observáveis!!!}$$

A prova é feita reduzindo-se ao absurdo, tendo como premissa o fato de que dois potenciais externos diferentes, v e v' , levam a mesma densidade de carga ρ .

Prova. Seja v o potencial externo de um sistema com N partículas, com $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, associado a um estado fundamental de densidade $\rho(\mathbf{r})$, Hamiltoniano \hat{H} , com função de onda e energia do estado fundamental, Ψ e E , respectivamente. Esquemáticamente,

$$v : \hat{H}, N, \rho, \Psi, E.$$

Um segundo sistema, com N partículas, é caracterizado por:

$$v' : \hat{H}', N, \rho', \Psi', E'$$

onde $v' \neq v + C$, e conseqüentemente $\Psi' \neq \Psi$. Pelo princípio variacional de Rayleigh-Ritz,

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ E &< E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \tag{II.22}$$

A desigualdade acima segue do fato de que $\Psi' \neq \Psi$. De modo similar,

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{II.23}$$

Adicionando as equações II.22 e II.23, obtém-se:

$$(E + E') < (E + E') + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] [\rho'(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \tag{II.24}$$

A possibilidade $\rho'(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ tem que ser excluída, pois do contrário tem-se $E + E' < E + E'$ o que é um absurdo. Assim, qualquer potencial v' , exceto $v' = v + C$, leva a $\rho'(\mathbf{r}) \neq \rho(\mathbf{r})$.

A energia do estado fundamental do sistema pode ser escrita como

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \left\langle \Psi \left| \left(\hat{T} + \hat{V}_{ee} \right) \right| \Psi \right\rangle \\ &= \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ E_v[\rho] &= \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (II.25)$$

onde $F_{HF}[\rho] \equiv T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ é o funcional de Hohenberg-Kohn. F_{HK} é universal no sentido em que realmente não depende do potencial externo v , *i.e.*, depende somente de ρ , via Ψ , definido para qualquer sistema físico com ρ correspondendo à algum v (tal densidade é chamada de v representativo). $V_{ee}[\rho]$ representa todos os efeitos de interação elétron-elétron, incluindo a repulsão clássica $J[\rho]$ e os termos não clássicos. $T[\rho]$ é a contribuição devido à energia cinética.

O segundo teorema de Hohenberg – Kohn (HK) provê o princípio variacional para a teoria do funcional da densidade, *i.e.*, para uma densidade tentativa $\rho'(\mathbf{r})$, tal que $\rho'(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \rho'(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, tem se que $E_v[\rho'(\mathbf{r})] \geq E_0$, onde $E_v[\rho'(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia definido por II.25.

Prova. Seja Ψ' uma função de onda tentativa. O teorema anterior assegura que $\rho'(\mathbf{r})$ determina seu próprio v' . Então, pelo princípio variacional de Rayleigh-Ritz,

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi' \left| \hat{H} \right| \Psi' \right\rangle &\geq \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle \\ \int \rho'(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho'(\mathbf{r})] &\geq \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \\ E[\rho'] &\geq E[\rho] = E_0. \end{aligned} \quad (II.26)$$

A igualdade só ocorre quando $\rho' = \rho$. Esta prova pode ser estendida para sistemas degenerados. O conhecimento da forma explícita do funcional $F_{HK}[\rho]$ permitiria aplicar este formalismo a qualquer sistema, independentemente do número de elétrons N . Isto pode ser facilmente visto se for aplicado explicitamente o princípio variacional:

$$\delta \left\{ E_v[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\} = 0, \quad (II.27)$$

a qual é equivalente à equação de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} = v[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (II.28)$$

Hohenberg e Kohn (HK) mostraram que todos os termos na expressão da energia total podem ser avaliados como uma soma de funcionais da densidade de carga, embora a forma matemática destes funcionais não seja conhecida, ou seja, o primeiro teorema de HK é um teorema de existência.

II.6.3 O MÉTODO DE KOHN-SHAM

Como visto, os teoremas de Hohenberg e Kohn não provêm um procedimento prático para a construção do funcional $F_{HK}[\rho]$. Esta situação muda drasticamente com a introdução do esquema de Kohn e Sham (KS) em 1965 [37]. O principal feito deste modelo foi a introdução da idéia dos orbitais monoelétrônicos, os quais podem ser construídos de modo rigoroso. Esta idéia leva, de uma forma bastante natural, a uma representação mais apropriada para a descrição da contribuição da energia cinética.

Usando um sistema de referência *não interagente* de N partículas, Kohn e Sham introduziram o seguinte Hamiltoniano \hat{H}_s ,

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i v_s(\mathbf{r}_i). \quad (\text{II.29})$$

O termo *não interagente*, significa que não existe interação do tipo elétron-elétron. A principal afirmação no esquema de KS é: *para qualquer sistema de partículas interagentes, existe um potencial monoelétrônico local $v_s(\mathbf{r})$ (potencial fictício) tal que a exata densidade do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ do sistema interagente satisfaz $\rho(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r})$, onde $\rho_s(\mathbf{r})$ representa a densidade de carga do sistema não interagente. O determinantal da função de onda do estado fundamental do sistema não interagente é [37]*

$$\Psi_s = (N!)^{-1/2} |\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_N\rangle. \quad (\text{II.30})$$

A função de onda monoelétrica ϕ_i , assumindo ser não degenerada, define ρ_s através da equação

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{II.31})$$

onde a soma é feita sobre todos orbitais ocupados, e os N orbitais são obtidos de modo equivalente ao procedimento usado na das equações de Hartre-Fock monoelétrônicas:

$$\hat{h}_s \phi_i \equiv \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (\text{II.32})$$

Uma vez assumido a existência do potencial “fictício” v_s , o qual gera $\rho(\mathbf{r})$ através das equações II.31 e II.32, a sua unicidade segue-se do primeiro teorema de HK. O termo de energia cinética $T_s[\rho]$ é, de acordo com Khom e Sham, dado por

$$T_s[\rho] = \left\langle \Psi_s \left| \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \Psi_s \right\rangle = \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \right| \phi_i \right\rangle. \quad (\text{II.33})$$

É conveniente separar os vários componentes do funcional $F_{HK}[\rho]$ da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \\ F_{HK}[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \\ \text{com } E_{xc}[\rho] &= T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

A quantidade $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação (*exchange-correlation*). Este termo contém a diferença entre T e T_s (presumivelmente pequena) e também a parte não clássica do funcional $V_{ee}[\rho]$. Substituindo a Equação II.34 na Equação II.28, temos:

$$\begin{aligned} \mu &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ \mu &= v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

$$\text{onde } v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \text{ e } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

Kohn e Sham fez $v_s = v_{\text{eff}}$ na Equação II.32, para obter as equações monoelétrônicas

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i &= \varepsilon_i \phi_i \\ \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \phi_i &= \varepsilon_i \phi_i. \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

Estas são as famosas equações de Kohn-Sham. Como o operador de KS \hat{h}_{ks} depende da densidade eletrônica, estas equações devem ser resolvidas iterativamente, de modo similar a resolução das equações de Hartree-Fock. A energia total é dada por [27,37]

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$E[\rho] = \sum_i^N \int \phi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$E[\rho] = \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right| \phi_i \right\rangle - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$\text{onde} \quad \sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right| \phi_i \right\rangle = T_s[\rho] + \int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

II.6.4 APROXIMAÇÃO LDA (LOCAL-DENSITY APPROXIMATION)

Apesar das equações de KS incorporar a energia cinética $T_s[\rho]$, elas ainda deixam o termo de correlação e troca indeterminado. É necessário, portanto, encontrar uma maneira de contornar esta dificuldade. A mais simples aproximação para energia de correlação e troca foi apresentada por Kohn e Sham em 1965. Esta aproximação é conhecida como *aproximação local da densidade* (LDA – Local-Density Approximation) para a energia de troca e correlação[25,28,30]. Eles mostraram que se ρ varia extremamente lento com a posição, então a energia $E_{xc}[\rho]$ pode ser dada por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho]d\mathbf{r}. \quad (\text{II.37})$$

A integral é sobre todo espaço e $\varepsilon_{xc}[\rho]$ é a energia de troca mais a energia de correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ . Tomando a derivada do funcional $E_{xc}^{LDA}[\rho]$, obtém-se:

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (\text{II.38})$$

As equações II.37 e II.38 são usadas para resolver as equações de KS. O funcional $\varepsilon_{xc}[\rho]$ pode ser escrito como uma soma das partes de troca e correlação:

$$\varepsilon_{XC}[\rho] = \varepsilon_X[\rho] + \varepsilon_C[\rho], \quad (\text{II.39})$$

onde, $\varepsilon_X[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$.

A parte referente à correlação, $\varepsilon_C[\rho]$, foi calculada por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [38] foi expressa em uma expressão bastante complicada em função da densidade eletrônica ρ (veja, por exemplo, o apêndice E do livro de Parr e Yang). Assim, $\varepsilon_C[\rho] = \varepsilon_C^{VWN}[\rho]$.

Usando a relação $V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ e as regras para derivar funcionais (veja apêndice A do livro de Parr & Yang), tem-se:

$$V_{XC}^{LDA} = V_X^{LDA} + V_C^{LDA}, \quad (\text{II.40})$$

onde, $V_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr$ e $V_C^{LDA} = V_C^{VWN}$.

Em termos práticos, os cálculos moleculares usando E_{XC}^{LDA} , ou qualquer outro funcional, procede do seguinte modo: faz-se, inicialmente, uma suposição para a densidade ρ , a qual é geralmente feita usando a densidade eletrônica dos átomos individuais em uma dada geometria molecular. A partir desta densidade inicial calcula-se o potencial $V_{XC}(\mathbf{r})$ usando as equações II.38 e II.39. O potencial inicial $V_{XC}(\mathbf{r})$ é usado na equação de Kohn-Sham[28,30]

Tendo -se, $\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}_1) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1)$, as quais

são resolvidas para obter os orbitais iniciais de KS. Na resolução das equações de KS, os orbitais ϕ_i^{KS} são, geralmente, expandidos em termos de um conjunto de

funções de base ($\phi_i^{KS} = \sum_{r=1}^b c_{ri} \chi_r$) produzindo um conjunto de equações que

lembram as equações de Hartree-Fock-Roothaan, exceto pelo fato de que os elementos da matriz de Fock são substituídos pelos elementos da matriz de

Kohn-Sham (Equação II.9b) [27,28], $\sum_{s=1}^b c_{si} (h_{rs}^{KS} - \varepsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b$.

As funções de base comumente usadas nos cálculos KS/DFT são as funções Gaussianas contraídas, mas alguns programas de DFT usam STO's ou outro tipo de funções de base. As equações de KS podem ser resolvidas numericamente, sem fazer expansão dos orbitais, mas este tipo de procedimento não é freqüentemente usado. Em geral as equações de KS são resolvidas iterativamente até se chegar a autoconsistência, *i.e.*, as iterações são interrompidas quando não mais existem melhorias na densidade eletrônica e nos orbitais de KS[28].

III.6.5 APROXIMAÇÃO X_α

Na aproximação conhecida como X_α , a contribuição do termo de correlação (Equação II.40) para a energia E_{XC} é omitida, por ser considerada substancialmente pequena em relação a contribuição devida ao termo de troca. Assim, a contribuição de troca é tomada como [27,28]

$$E_{XC} \approx E_X^{X_\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r}, \quad (\text{II.41})$$

onde α é um parâmetro ajustável. Valores de α variando de $\frac{2}{3}$ a 1 já foram usados.

Diferenciando a Equação II.41, obtém-se o potencial de troca X_α :

$$V_X^{X_\alpha} = -\left(\frac{3\alpha}{2} \right) \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (\text{II.42})$$

No caso em que $\alpha = \frac{2}{3}$ a expressão X_α , para a energia E_{XC} torna-se equivalente a parte de troca da aproximação LDA. O método X_α produz resultados com pouca precisão quando aplicado aos cálculos moleculares e por isso foi substituído por melhores aproximações da energia E_{XC} . Este método foi desenvolvido por *Slater* antes dos teoremas de Hohenberg, Kohn e Sham e foi visto por Slater como uma aproximação do método Hartree-Fock. O método X_α é, atualmente, visto como um caso especial da teoria do funcional da densidade[27,28].

III.6.6 APROXIMAÇÃO LSDA (LOCAL-SPIN-DENSITY APPROXIMATION)

No caso em que o sistema possui número ímpar de elétrons (camada aberta) ou nas geometrias moleculares onde os átomos estão quase dissociados o método LSDA fornece melhores resultados. No caso do método LDA, os elétrons com spins opostos são emparelhados e ocupam a mesma parte espacial dos orbitais de KS. O método LSDA permite que tais elétrons possam ter diferentes partes espaciais dos orbitais de KS $\phi_{i\alpha}^{KS}$ e $\phi_{i\beta}^{KS}$ [27,28]. O teorema de Hohenberg e Kohn não proíbe que se usem diferentes orbitais para elétrons com diferentes spins, a menos que exista um campo magnético externo. O funcional E_{XC}^{LSDA} no método LSDA trata separadamente as quantidades $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ e $\rho^\beta(\mathbf{r})$: $E_{XC}^{LSDA} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$. As equações de KS são manipuladas separadamente, com os potenciais de troca e correlação dados por $V_{XC}^\alpha = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha}$ e $V_{XC}^\beta = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta}$. Como no caso do método Hartree-Fock Unrestrito (UHF), o tratamento diferenciado para os elétrons com diferentes spins produz funções de onda para o sistema de referência s que não são autofunções do operador de spin \hat{S}^2 . Entretanto, esta contaminação de spin é menos problemática do que no método UHF. No caso em que todos os elétrons estão emparelhados ou nas geometrias moleculares próximas do equilíbrio, a densidade de spin α é igual à densidade de spin β e a aproximação LSDA se reduz à aproximação LDA. Apesar da densidade eletrônica em moléculas não variar uniformemente, o método LSDA fornece resultados surpreendentemente bons para os cálculos das geometrias moleculares, frequências vibracionais e momentos dipolares; mesmo para compostos contendo metais de transição, onde os cálculos HF produzem resultados não muito bons[28].

III.6.7 GGA - GENERALIZED-GRADIENTE APPROXIMATION

Os métodos LDA e LSDA são baseados no modelo do gás uniforme de elétrons, os quais são apropriados para os sistemas em que a variação da densidade é uniforme. A integração na Equação III.37 para o funcional E_{XC}^{LDA} é função somente de ρ ; e o integrando na expressão E_{XC}^{LSDA} é função de ρ^α e ρ^β . Os funcionais que vão além do LSDA apresentam correções quanto à variação da densidade ρ com a posição[25]. Isto é feito incluindo o gradiente das densidades ρ^α e ρ^β no integrando:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (\text{II.43})$$

onde f é um funcional da densidade de spin e do gradiente da densidade de spin. O termo “*Gradient-Corrected Functional*” é também frequentemente usado. Este método é referido como sendo uma aproximação não local. O funcional E_{XC}^{GGA} é usualmente dividido nas partes de correlação e troca, as quais são modeladas separadamente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (\text{II.44})$$

Os funcionais da energia de troca e correlação são modelados usando considerações teóricas do comportamento da densidade em várias situações extremas, e frequentemente algum parâmetro empírico é introduzido. Alguns funcionais de troca, com a densidade corrigida pelo gradiente, de uso comum são: os funcionais de Perdew e Wang de 1986, os quais não contêm parâmetros experimentais e são designados por PW86 ou PWx86, o funcional de Becke de 1988 denotados por B88, Bx88, Becke88, ou B e PWx91. A forma explícita do funcional de troca B88 é [28,34]:

$$E_X^{B88} = E_X^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} d\mathbf{r}, \quad (\text{III.45})$$

onde $\chi_\sigma \equiv |\nabla\rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3}$, $\sinh^{-1} = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}]$, b é um parâmetro semi-empírico cujo valor de 0,0042 u.a. foi ajustado usando a energia de troca conhecida de cálculos HF para vários átomos e

$$E_X^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int \left[(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right] d\mathbf{r}. \quad (\text{III.46})$$

Os funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente de uso mais comum incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP)[40], o funcional de correlação de Perdew (P86 ou Pc86), o funcional de correlação de Perdew-Wang 1991 (PW91 ou PWc91) e os funcionais de Becke[41] conhecidos como Bc95 ou B96.

O programa Gaussian03 [39.] possui implementado todos estes funcionais e qualquer funcional de troca pode ser combinado com qualquer funcional de correlação. Por exemplo, a notação BLYP/6-31G* denota um cálculo a nível DFT feito com o funcional de troca de Becke 1988 combinado com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr com os orbitais de KS expandidos com o conjunto de base 6-31G*[39].

III.6.8 APROXIMAÇÃO HÍBRIDA

Os funcionais de troca e correlação híbridos são largamente utilizados. O termo de troca nas equações de KS pode ser definido da mesma maneira em que se define o

termo de troca nas equações de HF, exceto que os orbitais HF são substituídos pelos orbitais de KS. Para sistemas de camadas fechadas, o termo de troca pode ser escrito como[30]:

$$E_X = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \phi_i^{KS}(1) \phi_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_j^{KS}(1) \phi_i^{KS}(2) \right\rangle. \quad (II.47)$$

O valor $\frac{1}{4}$ ao invés de $\frac{1}{2}$ é devido ao fato de que nesta expressão a soma é feita sobre os elétrons. O funcional híbrido mistura as fórmulas III.47 para o E_X com o funcional E_X corrigido pelo gradiente e as fórmulas para a energia de correlação E_C . Nesta dissertação, foi empregado, principalmente, o funcional híbrido B3LYP (ou Becke3LYP); uma das aproximações mais populares (o número 3 indica que este funcional possui três parâmetros). Este funcional é definido por:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_X) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_X E_X^{B88} + (1 - a_C) E_C^{VWN} + a_C E_C^{LYP}, \quad (II.48)$$

onde, o termo E_X^{HF} é dado pela equação III.7 e o termo E_C^{VWN} denota o funcional de correlação desenvolvido por Vosko-Wilk-Nusair[39] no procedimento LSDA. Os valores das constantes obtidos pelo ajuste com os valores experimentais das energias de atomizações moleculares são: $a_0=0,20$, $a_X = 0,72$ e $a_C=0,81$ [25]. O funcional híbrido B3PW91 substitui, na equação III.48, o funcional E_C^{LYP} pelo funcional E_C^{PW91} , mas sem mudar as constantes de ajuste experimental. O funcional híbrido com um parâmetro de Becke conhecido como B1B96 é dado por $E_{XC}^{PW96} = E_X^{B88} + E_C^{B96} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{B88})$, com o parâmetro empírico ($a_0 = 0,28$) ajustado pela energia de atomização. Vários outros funcionais foram propostos nos últimos anos, como por exemplo, o funcional proposto por Becke [40,41,42], o qual representa uma melhoria sobre os funcionais B3LYP, B3PW91 e B1B96. Este funcional é dado por $E_{XC} = E_X^{GGA} + c_X E_X^{HF} + E_C^{GGA}$, onde c_X é um parâmetro e E_X^{GGA} e E_C^{GGA} são funcionais que contêm três e seis parâmetros, respectivamente.

Os funcionais corrigidos pelo gradiente (GGA) e os funcionais híbridos produzem bons resultados não somente para otimizações moleculares, mas também para os cálculos dos momentos dipolares, freqüências vibracionais e energias de atomizações; com custo computacional aproximadamente equivalente[27].

II.4 METODOLOGIA

Para a execução deste trabalho foram utilizados equipamentos e *softwares* disponibilizados pelo grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, seguindo uma série de etapas que serão descritos a seguir.

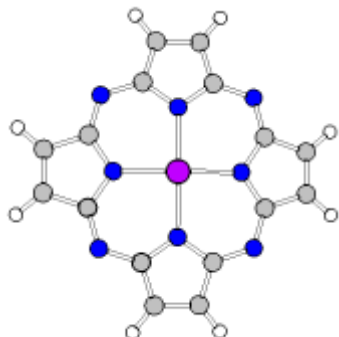
II.4.1 EQUIPAMENTOS E SOFTWARES

Para realização deste trabalho tinha-se a disposição um *cluster* de 14 microcomputadores (configuração básica: *AMD Athlon 64 X2 dual core 4.2*, 160GB de *HD*, 4GB de *RAM* e sistema operacional *FEDORA 9*) e os seguintes *softwares*: *Gaussian 03* [39], *HyperChem Release 7.5* [44] e *GaussView 3.07*.

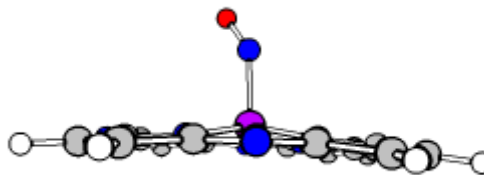
II.4.2 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

1. As coordenadas internas para os complexos metálicos de tetraazaporfirina (MTAP) de Rutênio sem e com o grupo nitrosil (Figura II.1, a seguir) em estudo foram construídos usando o programa *HyperChem Release 7.5*.
2. A otimização e análise dos complexos foram realizadas utilizando o programa *Gaussian 03* e *GaussView*, respectivamente, fazendo uso da DFT, utilizando o funcional de correlação e troca híbrido B3LYP [40,41], com a combinação de funções de base 6-31+G(d) [45,46,47], para todos os estados de oxidação estudados (variando do +1 ao +7).
3. A caracterização dos estados estacionários foi realizada através do cálculo de freqüências vibracionais com o mesmo nível de teoria usado nas otimizações. A inexistência de modos vibracionais com freqüências imaginárias mostra que as estruturas otimizadas encontram-se em mínimos locais.
4. Realizou-se cálculos das propriedades geométricas (ângulos e distâncias interatômicas) e eletrônicas; como as cargas de Mulliken, Ordem de Ligação calculada através do método NBO implementado junto ao *Gaussian 03* e energia de ligação .

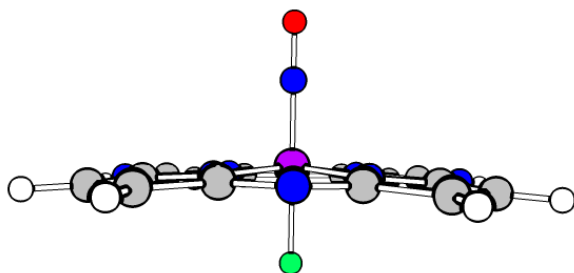
5. Repetiram-se os cálculos dos itens 1 , 2 , 3 e 4 para o complexo com os respectivos ligantes (íons Cloro, Flúor e as moléculas de amônia e piridina) apresentados na Figura II.1.



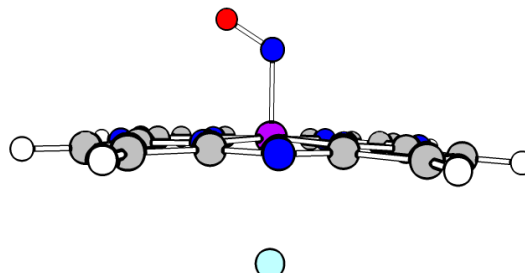
a) Tetraazaporfirina de Rutênio (RuTAP)



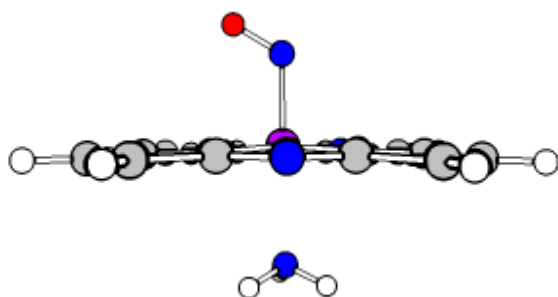
b) $[Ru^{+n} TAP(NO)]$



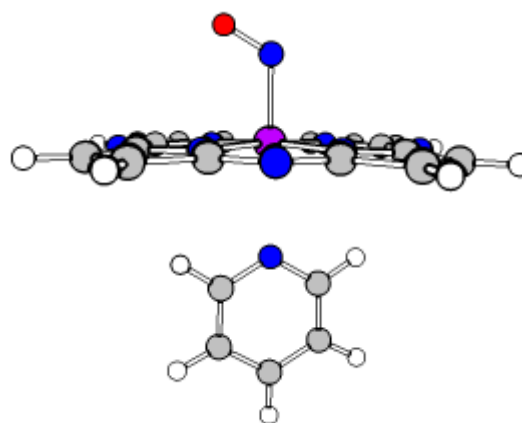
c) $[Ru^{+n} TAP(NO)F]$



d) $[Ru^{+n} TAP(NO)Cl]$



e) $[Ru^{+n} TAP(NO)NH_3]$



f) $[Ru^{+n} TAP(NO)Py]$

Figura II.2. Estruturas dos complexos de tetraazaporfirinas de Rutênio com seus respectivos ligantes (Cloro=Cl, Flúor=F, Amônia= NH_3 e Piridina=Py) com “n” representado o estado de oxidação, variando de +1 a +7.

Para a análise das propriedades geométricas e eletrônicas foi utilizado uma nomenclatura específica para o complexo de nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com o ligante específico como mostra a Figura II.2

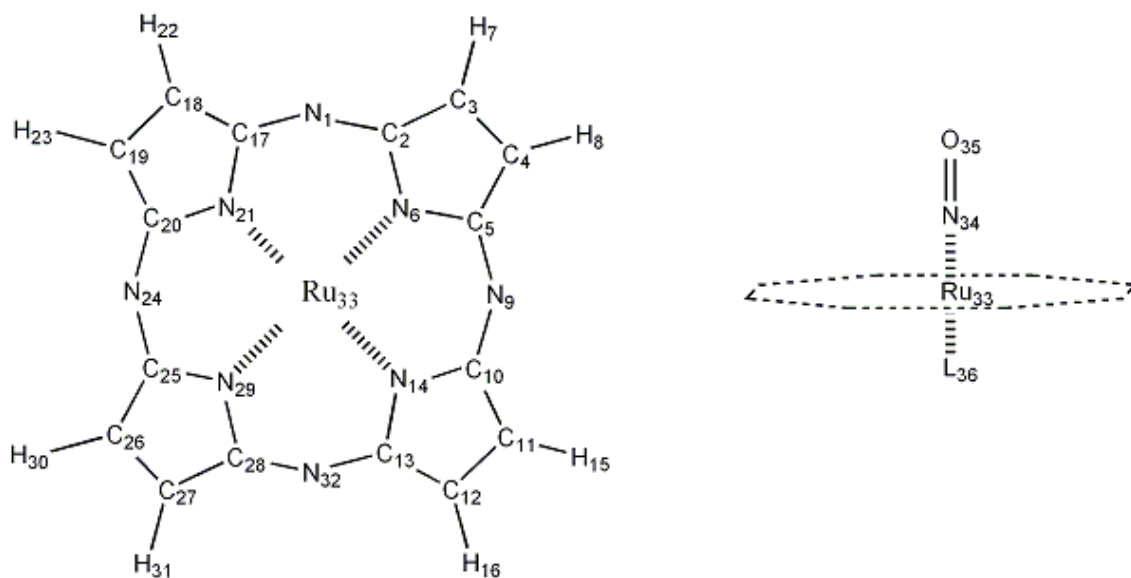


Figura II.3. Nomenclatura adotada para análise dos dados geométricos e eletrônicos dos complexos estudados.

Neste estudo, o átomo de Rutênio possui estado de oxidação variando do +1 ao +7 a tetraazaporfirina é considerada como um diânion (TAP²⁻), o Cloro e o Flúor com carga -1 e a amônia e piridina com carga neutra.

CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 – PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS

Os parâmetros geométricos completamente otimizados usando a DFT/B3LYP/6-31+G(d) para a TAP de Rutênio sem ligantes axiais e sem o grupo nitrosil axial (Figura III.1) estão mostradas na Tabela III.1. Os resultados mostram que a ligação do rutênio com os nitrogênios dos anéis pirrólicos são altamente simétricos iguais a 1,995Å. Percebe-se também que há um distanciamento do Rutênio ao plano a partir do NOx +4, com exceção do NOx +7, conforme Figura III.5. E por fim, percebe-se uma deformação da tetraazaporfirina para o NOx +5, assumindo uma conformação de sela, conforme pode ser visto pela análise do ângulo diedral C₁₈-C₁₇-C₂-C₃, e percebido pela Figura III.1.

Tabela III.1. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de TAP de Rutênio sem ligantes adsorvidas, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).

	[Ru] ⁺¹	[Ru] ⁺²	[Ru] ⁺³	[Ru] ⁺⁴	[Ru] ⁺⁵	[Ru] ⁺⁶	[Ru] ⁺⁷
N ₆ -Ru ₃₃	1,995	2,008	1,995	1,959	1,961	1,969	1,952
N ₁₄ -Ru ₃₃	1,995	2,008	1,995	1,959	2,046	1,969	1,952
N ₂₁ -Ru ₃₃	1,995	2,008	1,995	1,959	2,046	1,969	1,952
N ₂₉ -Ru ₃₃	1,995	2,008	1,995	1,959	1,962	1,969	1,952
N ₂₁ -Ru ₃₃ -N ₁₄	179,87	179,98	179,96	165,30	175,21	161,98	174,30
C ₁₈ -C ₁₇ -C ₂ -C ₃	0,03	0,00	0,00	0,00	55,84	0,00	0,00
Ru ₃₃ -Plano	0,00	0,00	0,00	0,497	0,171	0,609	0,00

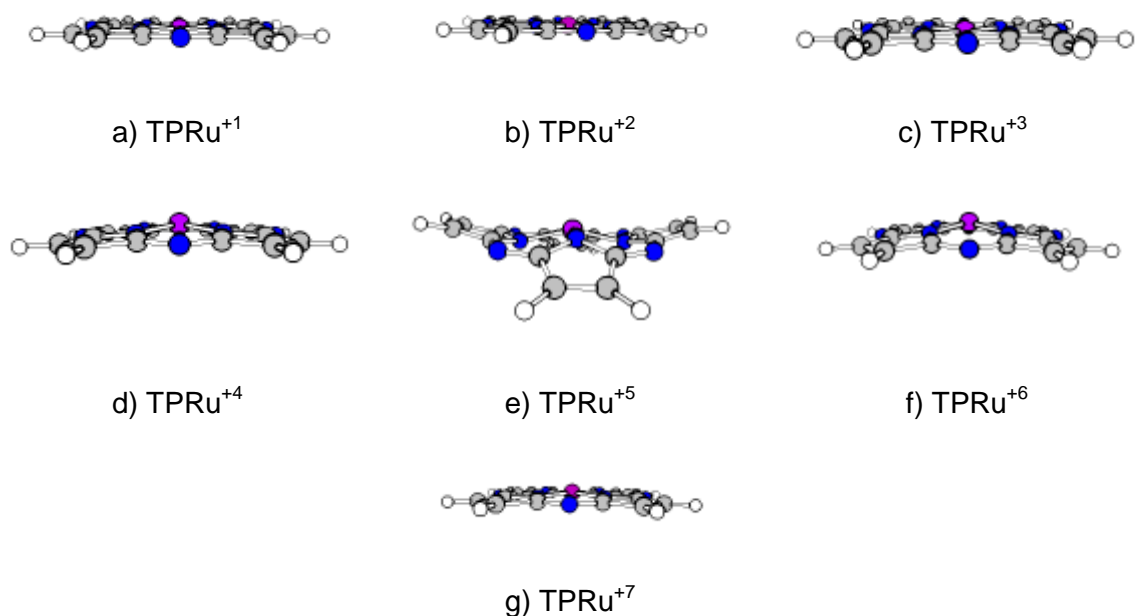


Figura III.1. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligante axial e o grupo nitrosil axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.

Os parâmetros geométricos completamente otimizados usando a DFT/B3LYP/6-31+G(d) para o nitrosil TAP de Rutênio sem ligantes axiais (Figura III.2) estão mostradas na Tabela III.2. Os resultados mostram que a ligação Rutênio com o grupo nitrosil é fortemente dependente do estado de oxidação (NOx), sofrendo um decréscimo de 1,923 Å para 1,728 Å, do NOx +1 para o +3, logo após aumentando gradativamente até o NOx +7, com uma distância de interação final de 1,831 Å, como pode ser visto na Figura III.3. Estes resultados mostram que há um fortalecimento da ligação para o NOx +3, sendo este estado aquele que apresenta menor labilidade para interação com o complexo de Rutênio e de maior labilidade para o NOx+1. O ângulo Ru₃₃-N₃₄-O₃₅ assume a posição curvada para os NOx's +1 e +2, sendo para o restante uma posição linear, conforme apresentado na Figura III.4. Percebe-se também que há um distanciamento do Rutênio ao plano com o aumento do NOx, com exceção do NOx +7 conforme Figura III.5. E por fim, percebe-se uma deformação da TAP a partir do NOx +5, assumindo uma conformação de sela, conforme pode ser visto pela análise do ângulo diedral C₁₈-C₁₇-C₂-C₃ e observado na Figura III.2. Este fato se deve possivelmente a retirada sucessiva de elétrons do sistema, já que a planaridade da estrutura é devido a sua configuração de elétrons π.

Tabela III.2. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio sem ligantes adsorvidas, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).

Geometria	[Ru ⁺¹ (NO)]	[Ru ⁺² (NO)]	[Ru ⁺³ (NO)]	[Ru ⁺⁴ (NO)]	[Ru ⁺⁵ (NO)]	[Ru ⁺⁶ (NO)]	[Ru ⁺⁷ (NO)]
N ₆ -Ru ₃₃	2,019	2,021	2,016	2,015	2,017	2,031	2,038
N ₁₄ -Ru ₃₃	2,009	2,03	2,016	2,015	2,017	2,051	2,041
N ₂₁ -Ru ₃₃	2,002	2,012	2,016	2,015	2,017	2,051	2,041
N ₂₉ -Ru ₃₃	2,019	2,021	2,016	2,015	2,017	2,031	2,038
Ru ₃₃ -N ₃₄	1,923	1,827	1,728	1,738	1,750	1,79	1,831
N ₃₄ -O ₃₅	1,203	1,182	1,157	1,149	1,141	1,130	1,120
Ru ₃₃ -N ₃₄ -O ₃₅	122,10	140,86	179,98	180,00	180,00	180,00	180,00
N ₂₁ -Ru ₃₃ -N ₁₄	168,33	163,99	155,20	155,23	155,11	147,12	151,50
C ₁₈ -C ₁₇ -C ₂ -C ₃	-1.16	-3.18	-0.08	0.10	-0.02	48.11	41.10
Ru ₃₃ -Plano	0,205	0,281	0,433	0,432	0,435	0,575	0,502

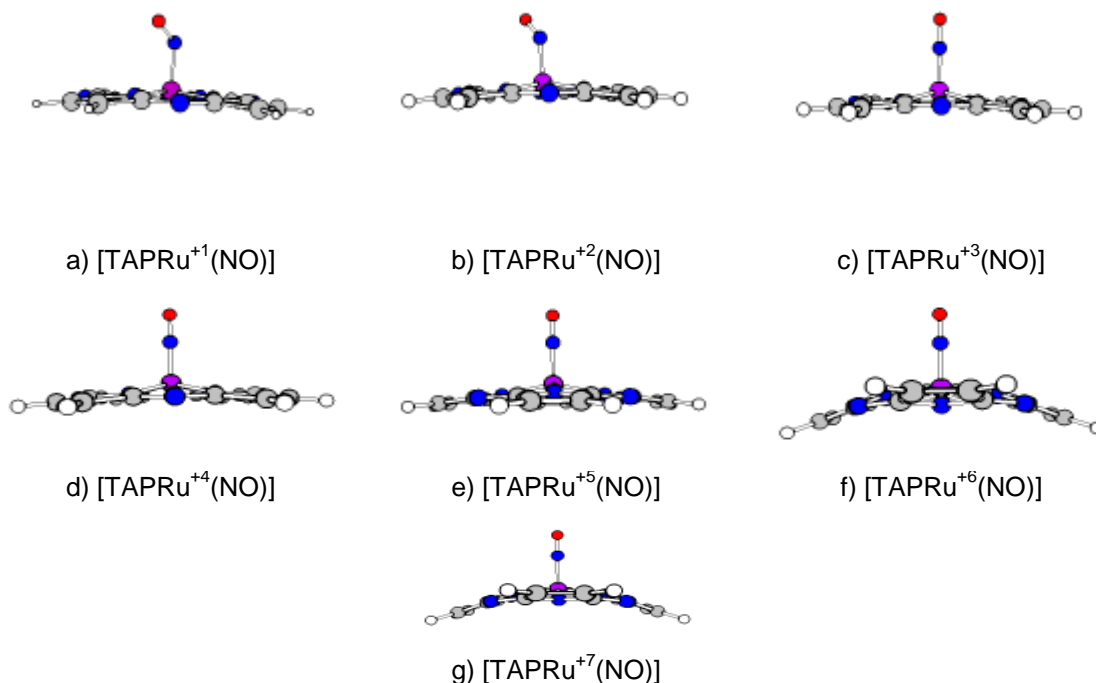


Figura III.2. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligante axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.

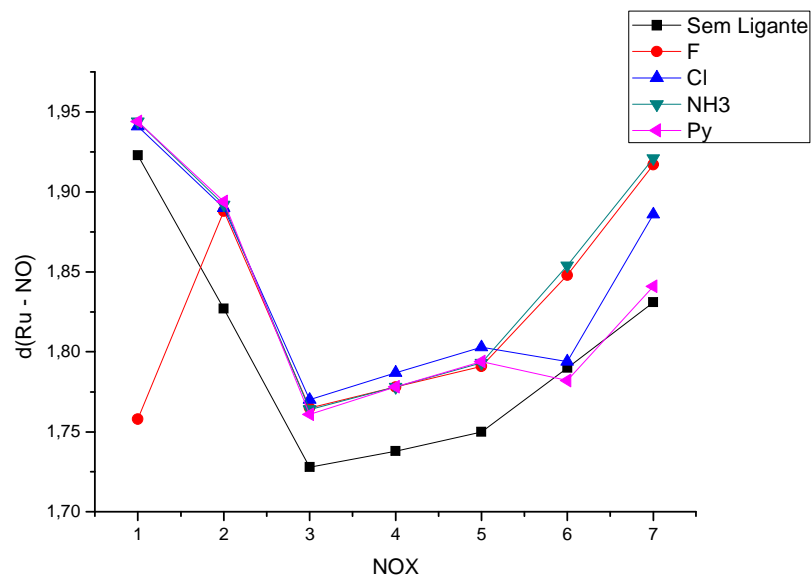


Figura III.3. Gráfico das distâncias de ligação do Rutênio com o NO para os sete estados de oxidação do Rutênio para os ligantes de Flúor, Cloro, amônia e piridina.

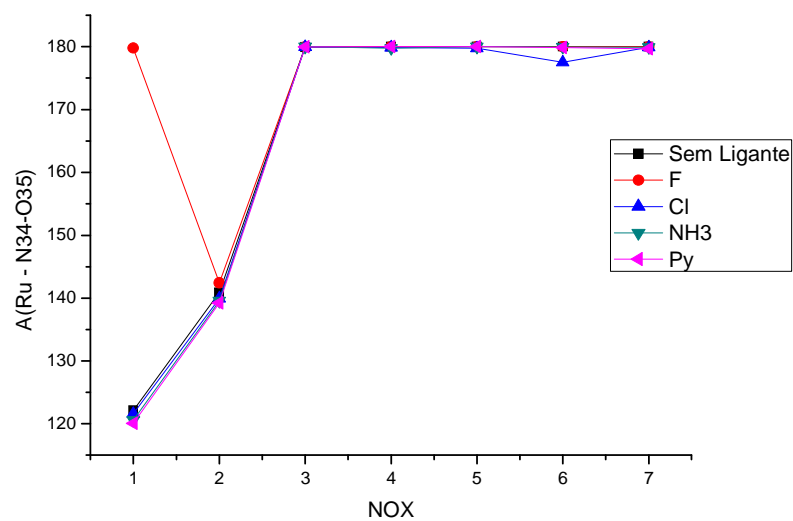


Figura III.4. Gráfico dos ângulos entre o Rutênio, nitrogênio e o oxigênio do nitrosil para os sete estados de oxidação do Rutênio para os ligantes de Flúor, Cloro, amônia e piridina.

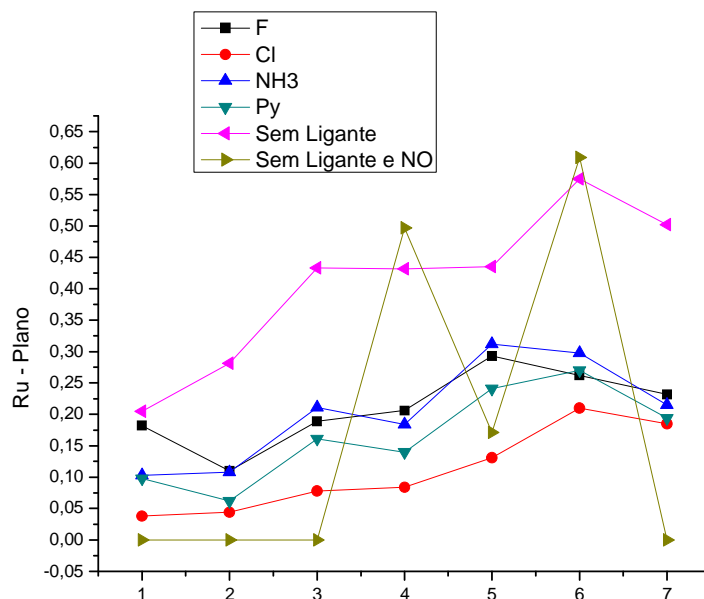


Figura III.5. Gráfico das distâncias do Rutênio com o plano da tetraazaporfirina para os sete estados de oxidação do Rutênio para os ligantes de Flúor, Cloro, amônia e piridina.

Os parâmetros geométricos completamente otimizados usando a DFT/B3LYP/6-31+G(d) para o nitrosil TAP de Rutênio adsorvida com F (Figura III.7) estão mostradas na Tabela III.3. Os resultados mostram que a ligação Rutênio com o grupo nitrosil é fortemente dependente do estado de oxidação (NOx), sofrendo um aumento de 1,758Å para 1,888Å, do NOx +1 para o +2, logo após ao se passar para NOx +3 ocorre uma diminuição para 1,765Å e partir dele tem-se um crescimento gradativo até o NOx +7, com uma distância de interação final de 1,917Å, como pode ser visto na Figura III.3. Estes resultados mostram que há um fortalecimento da ligação para os NOx +1 e +3 e um enfraquecimento no NOx +2 e gradativamente a partir do NOx +4 ao +7, sendo que com o NOx +1 apresenta menor labilidade para interação com o complexo de Rutênio e de maior labilidade para o NOx +7.

Outro fato interessante é a variação do ângulo $Ru_{33}-N_{34}-O_{35}$, podendo ser caracterizada pelas posições linear e curvada. Somente para o NOx +2 este ângulo assume a posição curvada e para o restante uma posição linear, conforme ilustrado na Figura III.4. Percebe-se também que há um distanciamento do Rutênio ao plano com o aumento do NOx, com exceção do NOx +2, entretanto esta alteração não é tão significativa, conforme Figura III.5. A distância do Rutênio com o ligante Flúor é inversamente proporcional a ligação Rutênio com nitrosil desde que o ângulo de ligação $Ru_{33}-N_{34}-O_{35}$ esteja na conformação linear, destoando para a conformação curvada (NOx +2), como mostram as Figuras III.3, III.4 e III.6. Para este complexo também ocorre uma

deformação da estrutura de TAP a partir do NOx +5, conforme pode ser visto pela análise do ângulo diedral C₁₈-C₁₇-C₂-C₃ e observado na Figura III.7.

Tabela III.3. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio adsorvida com Flúor, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).

	(F)Ru ⁺¹	(F)Ru ⁺²	(F)Ru ⁺³	(F)Ru ⁺⁴	(F)Ru ⁺⁵	(F)Ru ⁺⁶	(F)Ru ⁺⁷
N ₆ -Ru ₃₃	2,023	2,011	2,022	2,021	2,053	2,077	2,051
N ₁₄ -Ru ₃₃	2,044	2,009	2,022	2,021	2,026	1,998	2,006
N ₂₁ -Ru ₃₃	2,044	2,014	2,022	2,021	2,026	1,998	2,006
N ₂₉ -Ru ₃₃	2,023	2,015	2,022	2,022	2,053	2,077	2,051
Ru ₃₃ -N ₃₄	1,758	1,888	1,765	1,778	1,791	1,848	1,917
N ₃₄ -O ₃₅	1,183	1,193	1,159	1,151	1,144	1,130	1,118
Ru ₃₃ -L ₃₆ *	1,992	2,032	1,954	1,946	1,939	1,920	1,899
Ru ₃₃ -N ₃₄ -O ₃₅	179,75	142,42	179,96	180,00	179,99	179,99	180,00
N ₂₁ -Ru ₃₃ -N ₁₄	169,78	173,71	169,30	168,31	163,40	164,93	166,73
C ₁₈ -C ₁₇ -C ₂ -C ₃	-0.26	0.77	0.02	-0.21	39.91	42.96	39.83
Ru ₃₃ -Plano	0,182	0,110	0,189	0,206	0,293	0,262	0,232

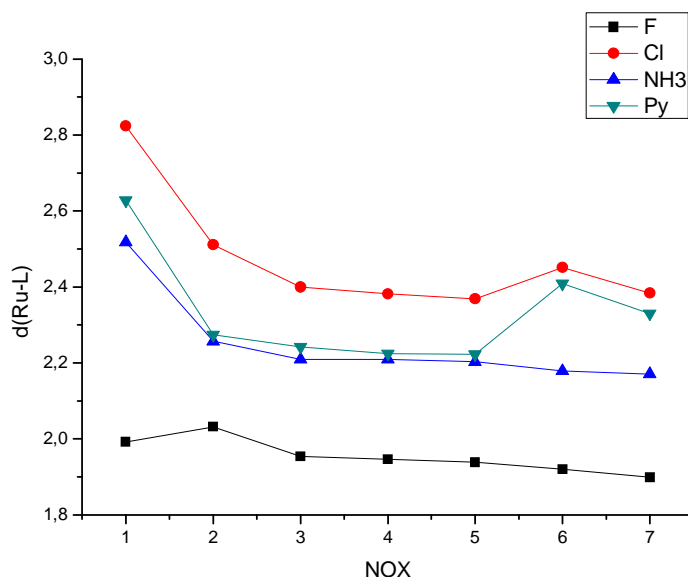


Figura III.6. Gráfico das distâncias de ligação do Rutênio com os ligantes de Flúor, Cloro, amônia e piridina para os sete estados de oxidação.

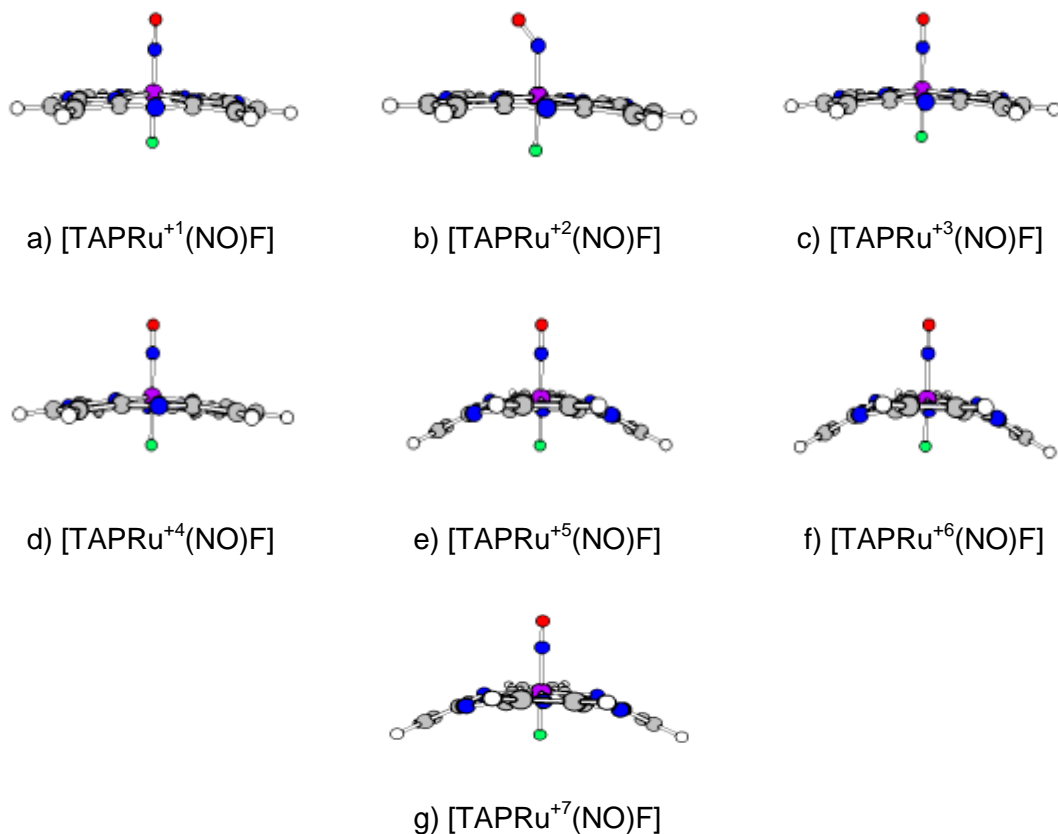


Figura III.7. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Flúor axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.

Os parâmetros geométricos completamente otimizados usando a DFT/3LYP/6-31+G(d) para o nitrosil TAP de Rutênio adsorvida com Cl (Figura III.8) estão mostradas na Tabela III.4. Do mesmo modo como observado para a adsorção com o Flúor e para a estrutura sem ligante, a ligação Rutênio com o grupo nitrosil também é fortemente dependente do estado de oxidação (NO_x) quando adsorvido com Cl, entretanto para o NO_x +1 há a maior distância de interação com 1,941Å, decrescendo até o NO_x +3, com 1,770Å e seguindo a tendência do Flúor, um crescimento gradativo até o NO_x +7, com uma distância de interação final de 1,886Å (Figura III.3), sendo que com o NO_x +3 apresenta menor labilidade para interação com Rutênio e de maior labilidade para o NO_x+1, contrastando com o complexo de Flúor. Estes resultados mostram que há um fortalecimento da ligação (Ru – NO) para o NO_x +3 e um enfraquecimento para os demais estados de oxidação. Semelhante as estruturas sem ligantes, o ângulo Ru₃₃-N₃₄-O₃₅ assume a posição curvada para os NO_x's +1 e +2, sendo para o restante uma posição linear, conforme apresentado na Figura III.4. Percebe-se também que há um distanciamento do Rutênio ao plano com o aumento do NO_x, com exceção do NO_x +7, entretanto esta alteração não é tão significativa, conforme Figura III.5. Para a

conformação curvada, que inclui o NOx +1 e +2 a distância do Rutênio com o ligante Cloro é diretamente proporcional a ligação Rutênio com nitrosil continuando com mesma proporcionalidade para o NOx +3, onde passa a se obter um conformação linear, podendo ser caracterizada como a região de transição entre a conformação curvada e a linear. A partir do NOx +3 até o NOx+7 tem-se conformação linear e a distância do Rutênio com o ligante Cloro é inversamente proporcional a ligação Rutênio com nitrosil, como mostram as Figuras III.3, III.4 e III.6. E por fim, seguindo a tendência do complexo sem ligante e com Flúor, percebe-se uma deformação da tetraazaporfirina a partir do NOx +5, assumindo uma conformação de sela, conforme pode ser visto pela análise do ângulo diedral C₁₈-C₁₇-C₂-C₃ e observado na Figura III.8.

Tabela III.4. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com o Cloro axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).

	(Cl)Ru ⁺¹	(Cl)Ru ⁺²	(Cl)Ru ⁺³	(Cl)Ru ⁺⁴	(Cl)Ru ⁺⁵	(Cl)Ru ⁺⁶	(Cl)Ru ⁺⁷
N ₆ -Ru ₃₃	1,999	2,010	2,021	2,020	2,054	2,068	2,077
N ₁₄ -Ru ₃₃	2,010	2,016	2,021	2,020	2,026	2,030	2,003
N ₂₁ -Ru ₃₃	1,999	2,010	2,021	2,020	2,025	2,046	2,003
N ₂₉ -Ru ₃₃	2,010	2,016	2,021	2,020	2,026	2,030	2,003
Ru ₃₃ -N ₃₄	1,941	1,890	1,770	1,787	1,803	1,794	1,886
N ₃₄ -O ₃₅	1,220	1,190	1,157	1,150	1,142	1,135	1,121
Ru ₃₃ -L ₃₆ *	2,824	2,511	2,400	2,382	2,369	2,451	2,384
Ru ₃₃ -N ₃₄ -O ₃₅	121,59	139,93	179,95	179,87	179,76	177,54	179,93
N ₂₁ -Ru ₃₃ -N ₁₄	179,74	177,22	179,97	179,84	179,86	172,30	179,96
C ₁₈ -C ₁₇ -C ₂ -C ₃	0.01	-0.27	0.07	-0.77	40.93	56.02	46.24
Ru – Plano	0,038	0,044	0,078	0,084	0,131	0,210	0,185

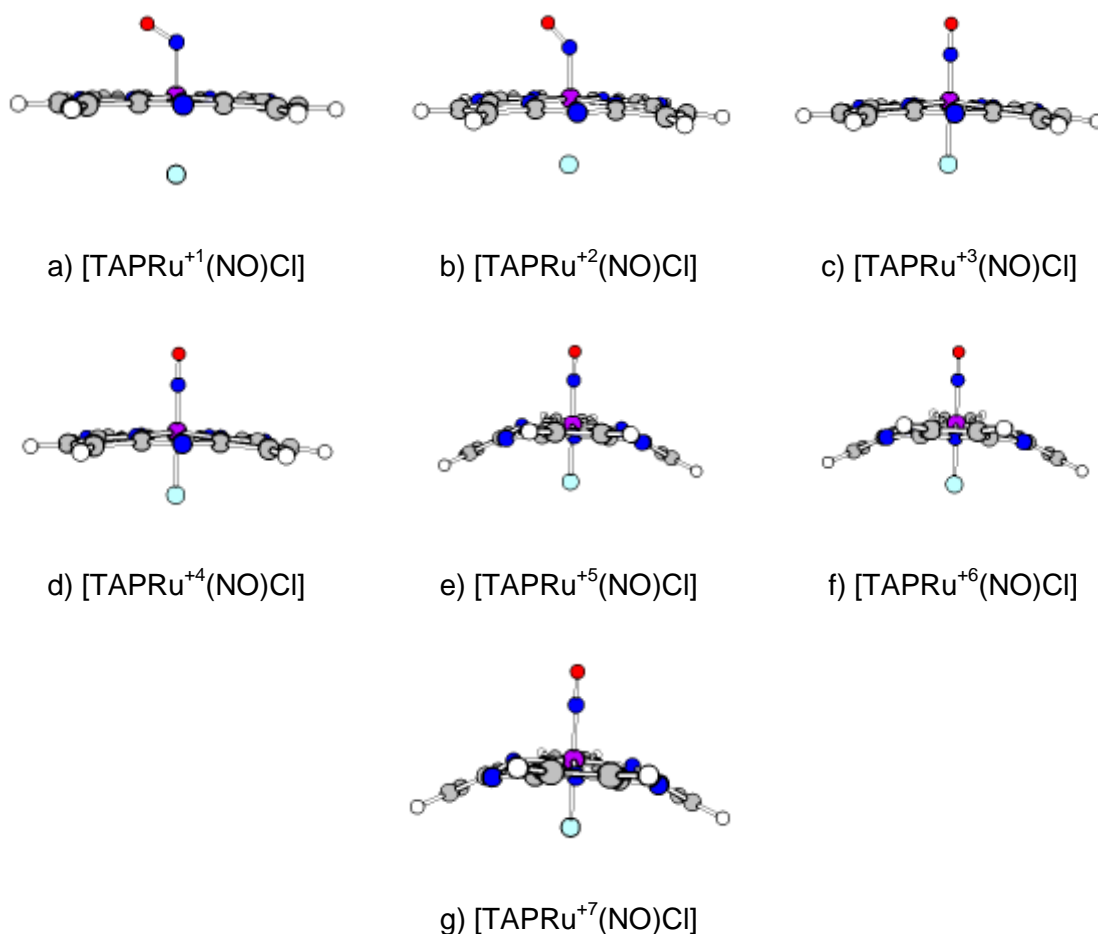


Figura III.8. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Cloro axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.

Os parâmetros geométricos completamente otimizados usando a DFT/B3LYP/6-31+G(d) para o nitrosil TAP de Rutênio adsorvida com NH₃ e com a piridina (Py) (Figura III.9 e III.10) estão mostradas nas Tabelas III.5 e III.6. De forma semelhante aos complexos anteriores ligados ao nitrosil, a ligação Rutênio com o grupo nitrosil também é fortemente dependente do estado de oxidação, tanto quando adsorvida com a amônia quanto com a piridina. Sendo para o NO_x +1 aquele com maior labilidade, apresentando uma distância de interação de 1,944Å tanto para amônia quanto para a piridina, e o NO_x +3 aquele com menor labilidade, apresentando uma distância de interação em torno de 1,760Å tanto para amônia quanto para a piridina. As outras propriedades geométricas, tal como o ângulo Ru₃₃-N₃₄-O₃₅, interação com o ligante e distorção da estrutura porfirínica segue a mesma tendência discutida para o Cloro.

Tabela III.5. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com a amônia axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).

	(NH ₃)Ru ⁺¹	(NH ₃)Ru ⁺²	(NH ₃)Ru ⁺³	(NH ₃)Ru ⁺⁴	(NH ₃)Ru ⁺⁵	(NH ₃)Ru ⁺⁶	(NH ₃)Ru ⁺⁷
N ₆ -Ru ₃₃	2,002	2,011	2,019	2,015	2,039	2,014	2,017
N ₁₄ -Ru ₃₃	2,013	2,018	2,019	2,015	2,042	2,067	2,042
N ₂₁ -Ru ₃₃	2,002	2,012	2,019	2,015	2,046	2,064	2,044
N ₂₉ -Ru ₃₃	2,013	2,017	2,019	2,015	2,038	2,012	2,018
Ru ₃₃ -N ₃₄	1,944	1,892	1,764	1,778	1,793	1,854	1,921
N ₃₄ -O ₃₅	1,212	1,181	1,149	1,141	1,135	1,124	1,113
Ru ₃₃ -L ₃₆ *	2,518	2,257	2,209	2,209	2,203	2,179	2,171
Ru ₃₃ -N ₃₄ -O ₃₅	120,55	139,54	180,00	179,75	180,00	179,97	179,93
N ₂₁ -Ru ₃₃ -N ₁₄	174,08	173,87	168,00	169,53	162,48	163,41	167,95
C ₁₈ -C ₁₇ -C ₂ -C ₃	-0,07	-0,81	-0,11	-1,52	49,85	50,48	43,29
Ru - Plano	0,103	0,108	0,211	0,184	0,312	0,298	0,215

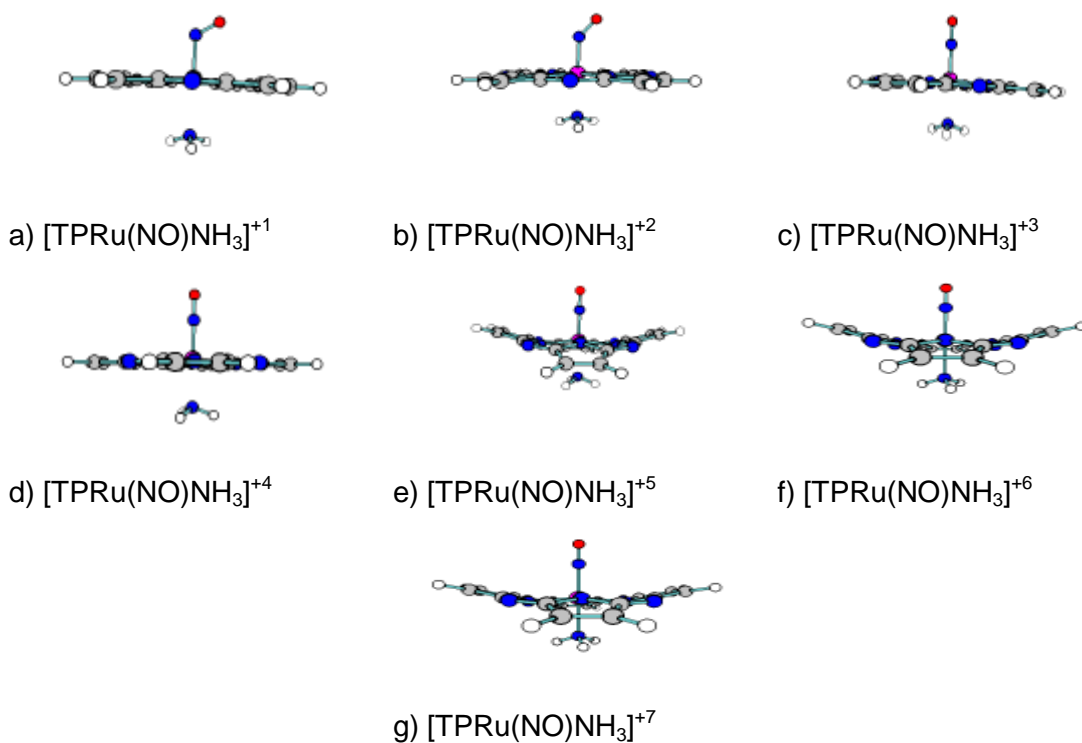


Figura III.9. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com a amônia axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.

Tabela III.6. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para os complexos de nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com a piridina axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7 com nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)

	(Py)Ru ⁺¹	(Py)Ru ⁺²	(Py)Ru ⁺³	(Py)Ru ⁺⁴	(Py)Ru ⁺⁵	(Py)Ru ⁺⁶	(Py)Ru ⁺⁷
N ₆ -Ru ₃₃	2,002	2,011	2,017	2,014	2,034	2,025	2,018
N ₁₄ -Ru ₃₃	2,014	2,016	2,018	2,014	2,038	2,057	2,065
N ₂₁ -Ru ₃₃	2,000	2,011	2,017	2,014	2,04	2,058	2,061
N ₂₉ -Ru ₃₃	2,011	2,016	2,018	2,014	2,035	2,031	2,018
Ru ₃₃ -N ₃₄	1,944	1,894	1,761	1,778	1,794	1,782	1,841
N ₃₄ -O ₃₅	1,211	1,181	1,149	1,142	1,136	1,132	1,122
Ru ₃₃ -L ₃₆ *	2,628	2,274	2,242	2,225	2,223	2,409	2,330
Ru ₃₃ -N ₃₄ -O ₃₅	120,08	139,22	179,98	180	180	179,89	179,66
N ₂₁ -Ru ₃₃ -N ₁₄	174,37	176,47	170,83	171,99	166,41	164,90	169,20
C ₁₈ -C ₁₇ -C ₂ -C ₃	-0.10	-0.01	0.01	1.27	48.15	51.53	46.25
Ru - Plano	0,098	0,062	0,161	0,140	0,241	0,270	0,194

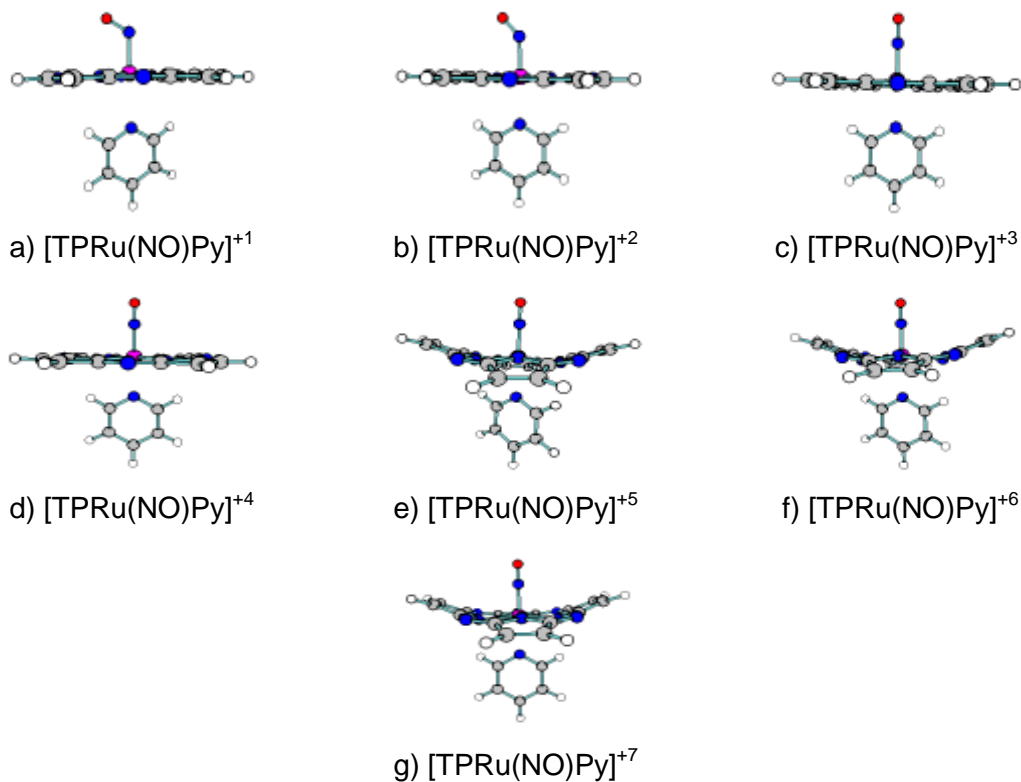


Figura III.10. Geometrias dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com a piridina axial, com a oxidação do Rutênio variando de +1 a +7.

Tendo em vista os dados apresentados e a Figura III.3 percebe-se haver influência dos ligantes na labilidade da ligação Rutênio nitrosil, aumentando sistematicamente os valores de ligação (Ru – NO) para todos os estados de oxidação com acréscimo dos ligantes. A análise dos parâmetros geométricos mostra que o estado onde há uma ligação mais efetiva entre o complexo porfirínico de Rutênio e o grupo nitrosil é quando não há interação de ligante, principalmente para o NOx +3, entretanto para o restante dos estados de oxidação a ligação também parece ser viável. A principal adsorção do grupo nitrosil com complexo de Rutênio é no NOx +3 para todos os ligantes

A aceitação das geometrias como estruturas de mínimos absolutos tornam-se possível através da realização de cálculos de frequência com mesmo nível de teoria e de conjunto de base utilizados nos cálculos de otimização. Este procedimento é realizado para evitar a análise de estruturas de transição, caracterizado por fornecer frequências vibracionais negativas. Dentre as estruturas estudadas somente sete apresentaram frequência vibracional negativa, são elas: [(NO)TAPRu⁺⁴(NH₃)], [(NO)TAPRu⁺⁵(NH₃)], [(NO)TAPRu⁺¹(Py)], [(NO)TAPRu⁺¹], [(NO)TAPRu⁺²], [(NO)TAPRu⁺⁵], [TAPRu⁺⁶] e [TAPRu⁺⁷] entretanto, estas estruturas são aceitáveis para a realização de análises geométricas e eletrônicas, tendo em vista que as frequências negativas encontradas para esta estruturas não comprometem a existência destes complexos. Esta não interferência se deve as frequências vibracionais não levar ao rompimento estrutural destas estruturas que viria a inviabilizar a formação do complexo.

III.2 – CARGAS ATÔMICAS

Cargas atômicas parciais não são observáveis da função de onda, isto é, não existe um operador para a obtenção das cargas. Portanto, as cargas atômicas possuem uma natureza altamente arbitrária, sendo o método de Mulliken, um dos formalismos para a sua obtenção, baseado no compartilhamento igualitário dos elétrons entre os átomos ligados. No entanto, o conceito de cargas atômicas é parte integrante do pensamento químico e são utilizados para explicar vários fenômenos químicos, como por exemplo reatividade.

Os resultados dos cálculos para o complexo porfirínico de Rutênio sem ligantes e sem o grupo nitrosil adsorvidos apresentados na Tabela III.7 mostram que o átomo de Rutênio possui maior carga positiva para o NOx +7, com 2,503e e menor carga positiva para o NOx +1, com 1,598e. Há um aumento gradativo da carga positiva com aumento do

estado de oxidação até o NOx +4, depois há uma queda brusca porém há um outro aumento gradativo até culminar no maior valor de carga no NOx +7. Percebe-se também que ao passo que é retirado elétrons do sistema, os nitrogênios *meso* (nitrogênios que ligam os anéis pirrólicos) começam a acumular carga positiva, ou seja, o excesso de carga positiva é disponibilizada sobre estes nitrogênios.

Tabela III.7. Cargas atômicas (unidades “e”) derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligante e o grupo nitrosil adsorvidos, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).

	[Ru] ⁺¹	[Ru] ⁺²	[Ru] ⁺³	[Ru] ⁺⁴	[Ru] ⁺⁵	[Ru] ⁺⁶	[Ru] ⁺⁷
N ₁	-0.365	-0.321	-0.263	-0.216	-0.097	-0.105	-0.027
N ₆	-0.569	-0.541	-0.560	-0.566	-0.563	-0.475	-0.533
N ₉	-0.365	-0.321	-0.273	-0.216	-0.098	-0.105	-0.027
N ₁₄	-0.569	-0.541	-0.560	-0.566	-0.398	-0.475	-0.533
N ₂₁	-0.365	-0.321	-0.263	-0.216	-0.097	-0.105	-0.027
N ₂₄	-0.569	-0.541	-0.560	-0.566	-0.563	-0.475	-0.533
N ₂₉	-0.365	-0.321	-0.273	-0.216	-0.098	-0.105	-0.027
N ₃₂	-0.569	-0.541	-0.560	-0.566	-0.398	-0.475	-0.533
Ru ₃₃	1.598	1.798	1.899	2.108	1.732	2.153	2.503

Os resultados dos cálculos para o complexo nitrosil porfirínico de Rutênio sem ligante adsorvido apresentados na Tabela III.8 mostram que o átomo de Rutênio possui maior carga positiva para o NOx +5, com 2,355e e menor carga positiva para o NOx +7, com 1,818e. Deveria ser o NOx+7 aquele com maior carga positiva, entretanto supondo-se que a retirada de elétrons do Rutênio são compensados com a deslocalização de carga sobre os átomos de nitrogênio *meso* e do grupo nitrosil, conforme pode-se observar na Tabela III.7, fato que supõe-se levar a distorção do anel porfirínico, já que a planaridade da estrutura é devido a sua estrutura de elétrons π .

Tabela III.8. Cargas atômicas (unidades “e”) derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligante axial, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).

	[Ru(NO)] ⁺¹	[Ru(NO)] ⁺²	[Ru(NO)] ⁺³	[Ru(NO)] ⁺⁴	[Ru(NO)] ⁺⁵	[Ru(NO)] ⁺⁶	[Ru(NO)] ⁺⁷
N ₁	-0,342	-0,300	-0,274	-0,218	-0,165	-0,053	-0,013
N ₆	-0,490	-0,483	-0,402	-0,377	-0,363	-0,301	-0,288
N ₉	-0,365	-0,311	-0,274	-0,218	-0,165	-0,053	-0,017
N ₁₄	-0,448	-0,461	-0,402	-0,377	-0,363	-0,198	-0,172
N ₂₁	-0,456	-0,384	-0,402	-0,377	-0,363	-0,198	-0,172
N ₂₄	-0,342	-0,300	-0,274	-0,218	-0,165	-0,053	-0,017
N ₂₉	-0,490	-0,483	-0,402	-0,377	-0,363	-0,301	-0,288
N ₃₂	-0,365	-0,311	-0,274	-0,218	-0,165	0,053	-0,013
Ru ₃₃	1,844	2,212	2,291	2,317	2,355	1,646	1,818
N ₃₄	-0,742	-0,832	-1,047	-1,013	-0,969	-0,724	-0,675
O ₃₅	0,126	0,123	0,245	0,308	0,370	0,460	0,501

Os resultados dos cálculos para o complexo porfirínico de Rutênio adsorvido com Flúor apresentados na Tabela III.9 mostram que o átomo de Rutênio possui maior carga positiva para o NOx +4, com 1,324e e o NOx +7 menor carga positiva, com 0,633e, este resultado vai de encontro ao senso químico, pois o Flúor é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica e leva o átomo de Rutênio a assumir em todos os NOx's valores positivos de carga. Supondo-se que a retirada de elétrons do Rutênio são compensadas com a deslocalização de carga sobre os átomos de nitrogênio *meso* do anel porfirínico (N₁, N₉, N₂₄ e N₃₂) como mostra a Tabela III.8., fato que supõe-se levar a distorção do anel porfirínico. A análise da carga atômica do nitrogênio do grupo nitrosil mostra que maior carga negativa está com estado de oxidação +1, ainda observando que altos valores de carga negativa levam a tendência pela conformação linear para os complexos de estrutura plana.

Tabela III.9. Cargas atômicas (unidades “e”) derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Flúor axial, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).

	(F)Ru ⁺¹	(F)Ru ⁺²	(F)Ru ⁺³	(F)Ru ⁺⁴	(F)Ru ⁺⁵	(F)Ru ⁺⁶	(F)Ru ⁺⁷
N ₁	-0,399	-0,350	-0,276	-0,220	-0,129	-0,075	-0,029
N ₆	-0,203	-0,223	-0,168	-0,174	-0,237	-0,184	-0,123
N ₉	-0,399	-0,311	-0,276	-0,220	-0,129	-0,075	-0,036
N ₁₄	-0,115	-0,210	-0,168	-0,173	-0,124	-0,083	-0,050
N ₂₁	-0,113	-0,212	-0,168	-0,173	-0,124	-0,083	-0,050
N ₂₄	-0,399	-0,363	-0,276	-0,220	-0,129	-0,075	-0,036
N ₂₉	-0,203	-0,216	-0,167	-0,173	-0,237	-0,184	-0,123
N ₃₂	-0,399	-0,349	-0,276	-0,220	-0,129	-0,075	-0,029
Ru ₃₃	1,064	0,932	1,265	1,324	1,175	0,836	0,633
N ₃₄	-0,933	-0,590	-0,898	-0,854	-0,794	-0,598	-0,347
O ₃₅	0,012	0,007	0,179	0,240	0,322	0,366	0,379
L ₃₆ *	-0,363	-0,433	-0,307	-0,286	-0,263	-0,230	-0,214

Os resultados dos cálculos para o complexo porfirínico de Rutênio adsorvido com Cloro apresentados na Tabela III.10 mostram que o átomo de Rutênio possui carga negativa, isto se deve a baixa eletronegatividade do Cloro quando comparada com o Flúor, sendo o NOx +6 o de menor carga negativa, com -1.524e e o NOx +2 maior carga negativa, com -2.487e. Para o complexo adsorvido com o Cloro também há uma deslocalização de carga apenas sobre os átomos de nitrogênio *meso* do anel porfirínico (N₁, N₉, N₂₄ e N₃₂) como mostra a Tabela III.9, este excesso de carga é disponibilizado sobre o átomo de Rutênio. A análise da carga atômica do nitrogênio do grupo nitrosil mostra que as menores cargas negativas estão com os estados de oxidação +1 e +2 percebendo-se que baixos valores de cargas negativas, levam a tendência pela conformação curvada.

Tabela III.10. Cargas atômicas (unidades “e”) derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Cloro axial, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).

	(Cl)Ru ⁺¹	(Cl)Ru ⁺²	(Cl)Ru ⁺³	(Cl)Ru ⁺⁴	(Cl)Ru ⁺⁵	(Cl)Ru ⁺⁶	(Cl)Ru ⁺⁷
N ₁	-0,373	-0,288	-0,27	-0,212	-0,126	-0,086	-0,020
N ₆	0,162	0,309	0,347	0,298	0,121	0,131	0,236
N ₉	-0,400	-0,342	-0,271	-0,212	-0,125	-0,048	-0,010
N ₁₄	0,171	0,267	0,347	0,290	0,344	-0,109	0,197
N ₂₁	0,162	0,292	0,349	0,292	0,343	0,364	-0,197
N ₂₄	-0,400	-0,344	-0,272	-0,212	-0,126	-0,086	-0,017
N ₂₉	0,171	0,265	0,349	0,298	0,121	0,131	0,243
N ₃₂	-0,422	-0,361	-0,272	-0,212	-0,121	-0,049	-0,02
Ru ₃₃	-1,941	-2,487	-2,284	-1,982	-2,002	-1,524	-2,043
N ₃₄	-0,339	-0,212	-0,795	-0,715	-0,632	-0,603	-0,205
O ₃₅	0,023	0,040	0,250	0,290	0,352	0,440	0,416
L ₃₆ *	-0,470	0,041	0,449	0,482	0,561	0,669	0,733

Os resultados dos cálculos para o complexo porfirínico de Rutênio adsorvido com amônia e piridina apresentados nas Tabelas III.11 e III.12, similarmente ao complexo adsorvido com o Cloro, mostram que o átomo de Rutênio possui carga negativa sendo para a amônia o NOx +5 o de menor carga negativa, com -0.973e e o NOx +1 maior carga negativa, com -2.026e e para a piridina com -1.367 para o NOx +5 e o NOx +2 de -2.521. Há também uma deslocalização apenas sobre os átomos de nitrogênio *meso* do anel porfirínico (N₁, N₉, N₂₄ e N₃₂), este excesso de carga é disponibilizado sobre o átomo de Rutênio. A análise da carga atômica do nitrogênio do grupo nitrosil mostra que da mesma forma como observado nos ligantes anteriores, as menores cargas negativas estão com os estados de oxidação +1 e +2 percebendo-se que baixos valores de cargas negativas, levam a tendência pela conformação curvada.

Tabela III.11. Cargas atômicas (unidades “e”) derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com a amônia axial, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).

	(NH ₃)Ru ⁺¹	(NH ₃)Ru ⁺²	(NH ₃)Ru ⁺³	(NH ₃)Ru ⁺⁴	(NH ₃)Ru ⁺⁵	(NH ₃)Ru ⁺⁶	(NH ₃)Ru ⁺⁷
N ₁	-0.327	-0.265	-0.236	-0.180	-0.094	-0.040	-0.008
N ₆	0.129	0.168	0.254	0.282	0.090	0.170	0.343
N ₉	-0.361	-0.300	-0.241	-0.185	-0.114	-0.058	0.007
N ₁₄	0.113	0.148	0.172	0.220	0.102	0.153	0.273
N ₂₁	0.086	0.079	0.226	0.248	0.107	0.170	0.265
N ₂₄	-0.380	-0.332	-0.255	-0.206	-0.088	-0.029	-0.021
N ₂₉	0.078	0.089	0.135	0.170	0.147	0.250	0.231
N ₃₂	-0.395	-0.323	-0.265	-0.210	-0.106	-0.046	-0.017
Ru ₃₃	-2.026	-1.876	-1.496	-1.538	-0.973	-1.422	-1.904
N ₃₄	-0.178	-0.083	-0.672	-0.645	-0.671	-0.441	-0.118
O ₃₅	0.018	0.048	0.262	0.319	0.430	0.468	0.456
L ₃₆ *	-1.051	-1.065	-1.000	-0.958	-1.045	-0.987	-0.968

Tabela III.12. Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com a piridina axial, usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d).

	(Py)Ru ⁺¹	(Py)Ru ⁺²	(Py ₃)Ru ⁺³	(Py)Ru ⁺⁴	(Py)Ru ⁺⁵	(Py)Ru ⁺⁶	(Py)Ru ⁺⁷
N ₁	-0,142	-0,061	-0,069	-0,010	0,101	0,78	0,114
N ₆	0,241	0,329	0,342	0,388	0,259	0,191	0,311
N ₉	-0,333	-0,278	-0,238	-0,181	-0,072	-0,001	0,080
N ₁₄	0,106	0,239	0,342	0,383	0,218	0,132	0,258
N ₂₁	0,235	0,329	0,342	0,383	0,224	0,137	0,249
N ₂₄	-0,328	-0,278	-0,238	-0,181	-0,072	0,004	0,082
N ₂₉	0,132	0,239	0,342	0,388	0,260	0,199	0,325
N ₃₂	-0,297	-0,200	-0,069	-0,010	0,100	0,084	0,105
Ru ₃₃	-1,913	-2,521	-2,464	-2,488	-2,002	-1,367	-1,929
N ₃₄	-0,115	0,086	-0,576	-0,545	-0,496	-0,592	-0,379
O ₃₅	0,083	0,109	0,327	0,383	0,450	0,533	0,572
L ₃₆ *	0,695	0,857	1,211	1,224	1,226	1,133	1,151

III.3 – ORDEM DE LIGAÇÃO

As ordens de ligação nos dão uma idéia da densidade eletrônica entre os átomos adjacentes. Quanto maior for a ordem de ligação mais fortemente os átomos estão conectados. Quando a ligação apresenta um valor ao redor de uma unidade é classificada como sendo simples, valores próximos de um e meio, classifica-se como ressonante, próximos de dois classifica-se com dupla e valores ao redor de três como tripla.

A Tabela III.13 mostra os valores das ordens de ligação obtidas para os complexos de tetraazaporfirina de Rutênio sem ligantes e sem o grupo nitrosil adsorvidos para os sete estados de oxidação. Nota-se que a ordem de ligação entre os nitrogênios dos anéis pirólicos com o Rutênio são em torno de 0,50, caracterizando uma ligação do tipo covalente até o NOx +3, a partir do NOx +4 as ordens de ligação sofrem um aumento para em torno 0,70. Corroborando com os dados geométricos que mostram que a partir do NOx +4 estas ligações se tornam menores, por isso o maior valor para as ordens de ligação.

Tabela III.13. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural dos complexos de tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligantes e grupo nitrosil adsorvidos (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)/NBO 3.1.

	[Ru] ⁺¹	[Ru] ⁺²	[Ru] ⁺³	[Ru] ⁺⁴	[Ru] ⁺⁵	[Ru] ⁺⁶	[Ru] ⁺⁷
N ₆ -Ru ₃₃	0.463	0.428	0.424	0.716	0.708	0.696	0.683
N ₁₄ -Ru ₃₃	0.463	0.428	0.424	0.715	0.452	0.693	0.684
N ₂₁ -Ru ₃₃	0.463	0.428	0.424	0.716	0.709	0.692	0.685
N ₂₉ -Ru ₃₃	0.463	0.428	0.424	0.717	0.453	0.695	0.680

A Tabela III.14 mostra os valores das ordens de ligação obtidas para os complexos de nitrosil TAP de Rutênio sem ligantes adsorvidos para os sete estados de oxidação. Nota-se que a ordem de ligação entre os nitrogênios dos anéis pirólicos com o Rutênio são em torno de 0,5, caracterizando uma ligação do tipo covalente, mas não tão intensa quando comparada com uma do tipo simples. Corroborando com os dados geométricos, percebe-se que o NOx +3 apresenta a maior ordem de ligação entre Rutênio e o grupo nitrosil, com um valor de 1.41, sendo uma ligação química bastante efetiva. Para o restante dos estados de oxidação, a ordem de ligação é um pouco menor, porém efetivas

para esta mesma ligação. Ao se analisar a Figura III.11 percebe-se que todos os valores de ordem de ligação são maiores do que um e de uma forma geral as ordens de ligação para todos os estados de oxidação são maiores para a interação sem ligante, com exceção do NOx +1 para a adsorção do Flúor. Outro fato considerável ocorre para a ligação do nitrogênio com o oxigênio do grupo nitrosil que aumenta gradativamente com o aumento do número de oxidação, variando de 1,796 a 2,263, constituindo-se uma forte ligação em todos os estados de oxidação.

Tabela III.14. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio sem ligante adsorvido (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)//NBO 3.1.

	$[\text{Ru}(\text{NO})]^{+1}$	$[\text{Ru}(\text{NO})]^{+2}$	$[\text{Ru}(\text{NO})]^{+3}$	$[\text{Ru}(\text{NO})]^{+4}$	$[\text{Ru}(\text{NO})]^{+5}$	$[\text{Ru}(\text{NO})]^{+6}$	$[\text{Ru}(\text{NO})]^{+7}$
$\text{N}_6\text{-Ru}_{33}$	0,438	0,437	0,497	0,491	0,484	0,518	0,538
$\text{N}_{14}\text{-Ru}_{33}$	0,477	0,427	0,497	0,491	0,484	0,494	0,528
$\text{N}_{21}\text{-Ru}_{33}$	0,497	0,457	0,497	0,491	0,484	0,494	0,528
$\text{N}_{29}\text{-Ru}_{33}$	0,438	0,437	0,497	0,491	0,484	0,517	0,538
$\text{Ru}_{33}\text{-N}_{34}$	1,051	1,129	1,410	1,370	1,326	1,173	1,039
$\text{N}_{34}\text{-O}_{35}$	1,796	1,797	1,881	1,952	2,024	2,144	2,263

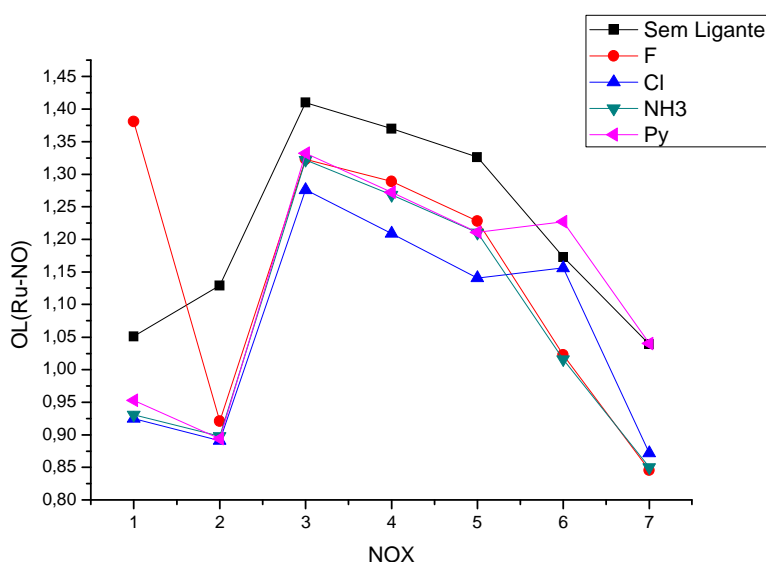


Figura III.11 . Gráfico das ordens de ligação do Rutênio com o NO para os sete estados de oxidação do Rutênio para os ligantes de Flúor, Cloro, amônia e piridina e sem ligante.

A Tabela III.15 mostra os valores das ordens de ligação obtidas para os complexos de tetraazaporfirina de Rutênio adsorvida com Flúor para os sete estados de oxidação. Nota-se que a ordem de ligação entre os nitrogênios dos anéis pirólicos com o Rutênio bem como do Rutênio com o Flúor são em torno de 0.5 caracterizando uma ligação do tipo covalente. De forma semelhante com os dados geométricos percebe-se que o NOx +1 apresenta a maior ordem de ligação entre Rutênio e o grupo nitrosil, com um valor de 1,381, sendo uma ligação química bastante efetiva. Para o restante dos estados de oxidação, a ordem de ligação é um pouco menor, porém efetivas. Percebe-se que quando a estrutura assume a conformação curvada para as estruturas planares a ordem de ligação entre o Rutênio e o nitrogênio do grupo nitrosil é menor do que um. Fato interessante ocorre para a ligação do nitrogênio com o oxigênio do grupo nitrosil que também aumenta gradativamente com o aumento do número de oxidação, variando de 1,74 a 2,30, constituindo-se uma forte ligação em todos os estados de oxidação.

Tabela III.15. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural do complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Flúor axial (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)//NBO 3.1.

	(F)Ru ⁺¹	(F)Ru ⁺²	(F)Ru ⁺³	(F)Ru ⁺⁴	(F)Ru ⁺⁵	(F)Ru ⁺⁶	(F)Ru ⁺⁷
N ₆ -Ru ₃₃	0,466	0,460	0,445	0,448	0,438	0,434	0,494
N ₁₄ -Ru ₃₃	0,451	0,449	0,445	0,448	0,441	0,511	0,540
N ₂₁ -Ru ₃₃	0,466	0,451	0,445	0,448	0,438	0,434	0,494
N ₂₉ -Ru ₃₃	0,452	0,456	0,445	0,448	0,441	0,511	0,541
Ru ₃₃ -N ₃₄	1,381	0,921	1,323	1,289	1,228	1,023	0,846
N ₃₄ -O ₃₅	1,740	1,757	1,848	1,948	2,020	2,156	2,294
Ru ₃₃ -L ₃₆ *	0,376	0,350	0,476	0,431	0,445	0,489	0,546

As Tabelas III.16, III.17 e III.18 mostram os valores das ordens de ligação obtidas para os complexos de tetraazaporfirina de Rutênio adsorvida com Cloro, amônia e piridina, respectivamente para os sete estados de oxidação. Nota-se que as ordens de ligação nestes complexos seguem o mesmo comportamento, tal como ter ordem de ligação em torno de 0.5 para os nitrogênios dos anéis pirólicos com o Rutênio bem como do Rutênio com os ligantes, com algumas variações em torno 0.20 para os estados de oxidação +1 e +2. Em acordo com os dados geométricos percebe-se que o NOx +3

apresenta a maior ordem de ligação entre Rutênio e o grupo nitrosil, com valores em torno 1.3, sendo ligações química bastante efetivas. Para o restante dos estados de oxidação, a ordem de ligação é um pouco menor, porém efetivas. Percebe-se que quando a estrutura assume a conformação curvada para as estruturas planares a ordem de ligação entre o Rutênio e o nitrogênio do grupo nitrosil é menor do que um, como se vê para os NOx's +1 e +2. Semelhante ao Flúor a ligação do nitrogênio com o oxigênio do grupo nitrosil também aumenta gradativamente com o aumento do número de oxidação, variando de 1.70 a 2.40, constituindo-se uma forte ligação em todos os estados de oxidação.

Tabela III.16. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural do complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com o Cloro axial (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)//NBO 3.1.

	(Cl)Ru ⁺¹	(Cl)Ru ⁺²	(Cl)Ru ⁺³	(Cl)Ru ⁺⁴	(Cl)Ru ⁺⁵	(Cl)Ru ⁺⁶	(Cl)Ru ⁺⁷
N ₆ -Ru ₃₃	0,477	0,454	0,449	0,445	0,434	0,426	0,527
N ₁₄ -Ru ₃₃	0,459	0,444	0,449	0,445	0,436	0,442	0,459
N ₂₁ -Ru ₃₃	0,477	0,452	0,449	0,445	0,436	0,442	0,460
N ₂₉ -Ru ₃₃	0,459	0,446	0,449	0,445	0,434	0,452	0,527
Ru ₃₃ -N ₃₄	0,925	0,891	1,276	1,209	1,141	1,156	0,872
N ₃₄ -O ₃₅	1,766	1,778	1,912	1,974	2,045	2,105	2,266
Ru ₃₃ -L ₃₆ *	0,182	0,387	0,502	0,529	0,555	0,439	0,600

Tabela III.17. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural do complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio adsorvido com amônia (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)//NBO 3.1.

	(NH ₃)Ru ⁺¹	(NH ₃)Ru ⁺²	(NH ₃)Ru ⁺³	(NH ₃)Ru ⁺⁴	(NH ₃)Ru ⁺⁵	(NH ₃)Ru ⁺⁶	(NH ₃)Ru ⁺⁷
N ₆ -Ru ₃₃	0,473	0,452	0,457	0,454	0,447	0,500	0,529
N ₁₄ -Ru ₃₃	0,454	0,442	0,458	0,455	0,442	0,439	0,486
N ₂₁ -Ru ₃₃	0,472	0,450	0,458	0,453	0,438	0,436	0,483
N ₂₉ -Ru ₃₃	0,455	0,443	0,458	0,454	0,447	0,498	0,527
Ru ₃₃ -N ₃₄	0,931	0,898	1,322	1,268	1,210	1,016	0,850
N ₃₄ -O ₃₅	1,809	1,838	1,971	2,037	2,105	2,233	2,360
Ru ₃₃ -L ₃₆ *	0,129	0,282	0,340	0,357	0,381	0,437	0,485

Tabela III.18. Ordem de ligação derivadas da análise populacional natural dos complexos de nitrosil tetraazaporfirinas de Rutênio com a piridina axial (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d)//NBO 3.1.

	(Py)Ru ⁺¹	(Py)Ru ⁺²	(Py)Ru ⁺³	(Py)Ru ⁺⁴	(Py)Ru ⁺⁵	(Py)Ru ⁺⁶	(Py)Ru ⁺⁷
N ₆ -Ru ₃₃	0,430	0,449	0,456	0,452	0,443	0,456	0,494
N ₁₄ -Ru ₃₃	0,450	0,441	0,456	0,451	0,436	0,441	0,450
N ₂₁ -Ru ₃₃	0,472	0,450	0,456	0,451	0,437	0,442	0,452
N ₂₉ -Ru ₃₃	0,452	0,441	0,456	0,452	0,443	0,461	0,495
Ru ₃₃ -N ₃₄	0,953	0,894	1,332	1,272	1,211	1,227	1,040
N ₃₄ -O ₃₅	1,809	1,840	1,969	2,032	2,092	2,128	2,250
Ru ₃₃ -L ₃₆ *	0,099	0,274	0,326	0,356	0,385	0,271	0,352

III.4 – ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA

Na Figura III.12 (de a até g) são apresentados os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) da tetraazaporfirazina de Rutênio. Ao se retirar elétrons da estrutura, em alguns estados de oxidação o sistema passa a ser de camada aberta, com multiplicidade dois. O cálculo recomendado para este caso é tratar separadamente os elétrons α e β , calcula-se dois HOMO's e dois LUMO's: HOMO- α e HOMO- β , LUMO- α e LUMO- β . Ao se analisar os orbitais LUMO's para os sete estados de oxidação percebe-se que ao passo que vai sendo retirado elétrons do sistema, estes orbitais disponibilizam densidade eletrônica sobre o átomo de Rutênio para que haja interação. Sendo os NOx +2, +5 e +7 aqueles com lóbulos de caráter σ sobre o átomo de rutênio e lóbulos com caráter π sobre o átomo de Rutênio para o restante dos NOx.

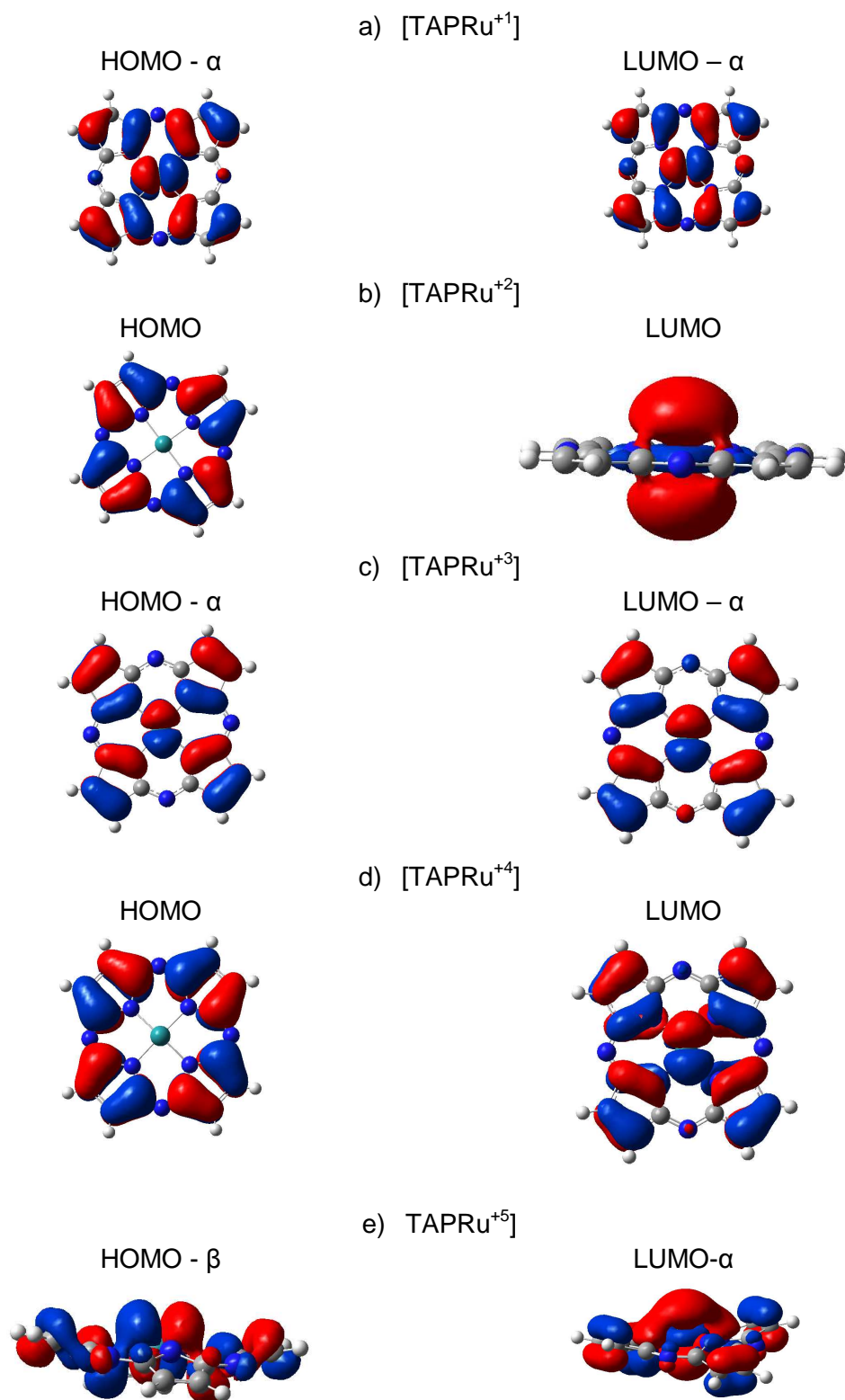


Figura III.12. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio sem ligante adsorvido.

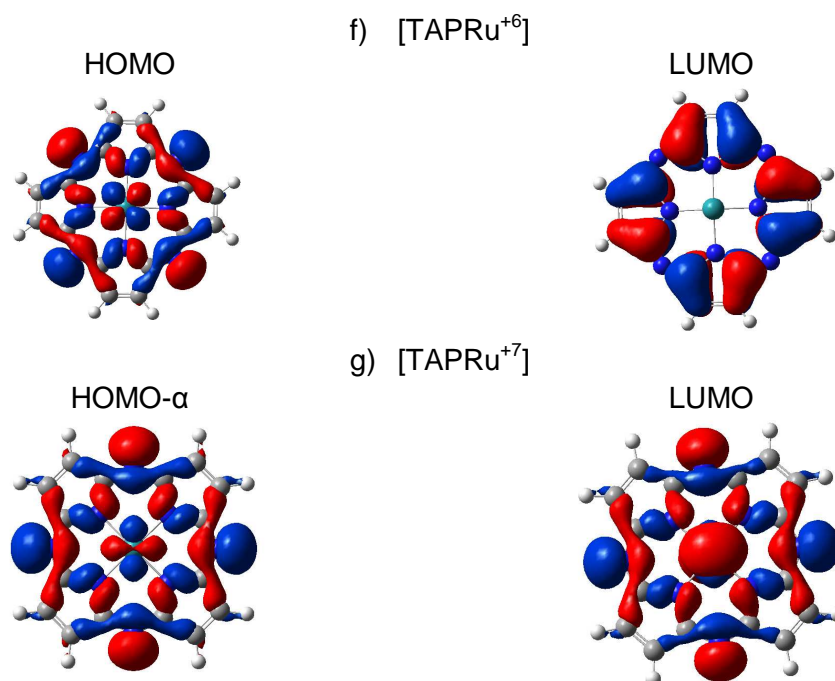


Figura III.12. (Continuação) Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio sem ligante adsorvido.

Na Figura III.13 (de a até g) são apresentados os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) da nitrosil tetraazoporfirazina de Rutênio sem ligantes adsorvidos. Ao se analisar os orbitais HOMO's para os sete estados de oxidação percebe-se que eles contribuem para a formação da ligação entre o grupo nitrosil e o Rutênio, com exceção do NO_x +3. É interessante observar que as estruturas que apresentam o grupo nitrosil na posição curvada tem um dos seus lóbulos interagindo com o Rutênio com caráter σ . Já as interações do nitrosil do tipo linear apresentam interações com caráter π entre o grupo nitrosil e o Rutênio.

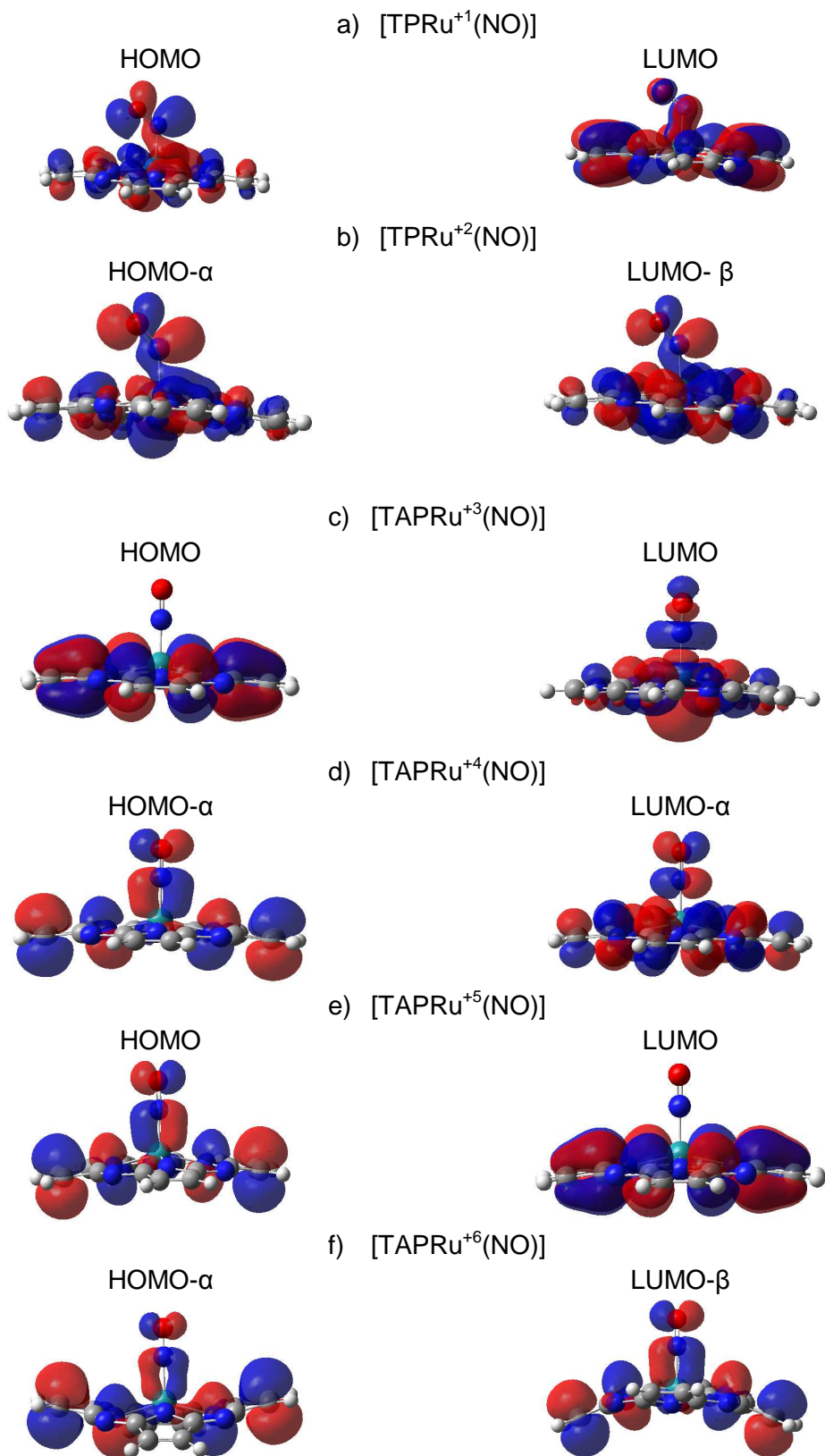


Figura III.13. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio sem ligante adsorvido.

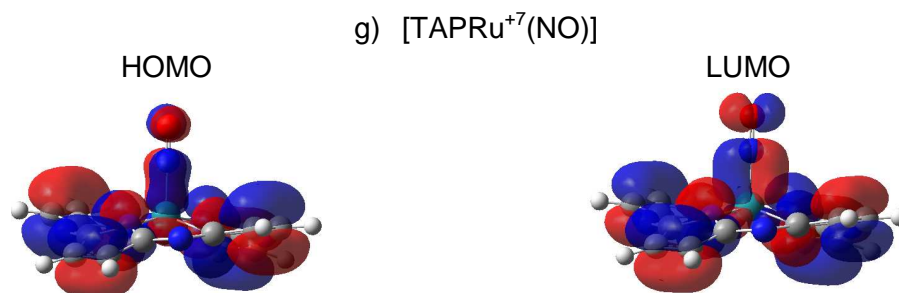


Figura III.13. (Continuação) Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio sem ligante adsorvido.

Na Figura III.14 (de a até g) são apresentados os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) da nitrosil tetraazaporfirazina de Rutênio adsorvido com Flúor. Da mesma forma que observado para a estruturas sem ligantes, nos orbitais HOMO's para os sete estados de oxidação percebe-se que eles contribuem para a formação da ligação entre o grupo nitrosil e o Rutênio, com exceção do NO_x +1 e +3. Pode-se observar que as estruturas do grupo nitrosil na posição linear para estes estados de oxidação não apresentam contribuição dos orbitais de fronteira na região de interação do nitrosil com o Rutênio.

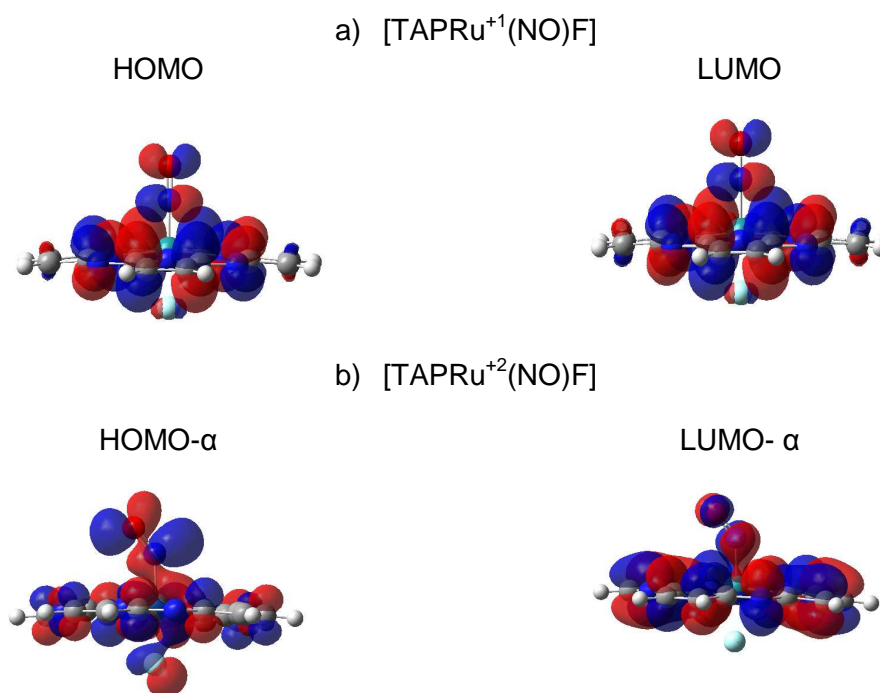


Figura III.14. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com Flúor.

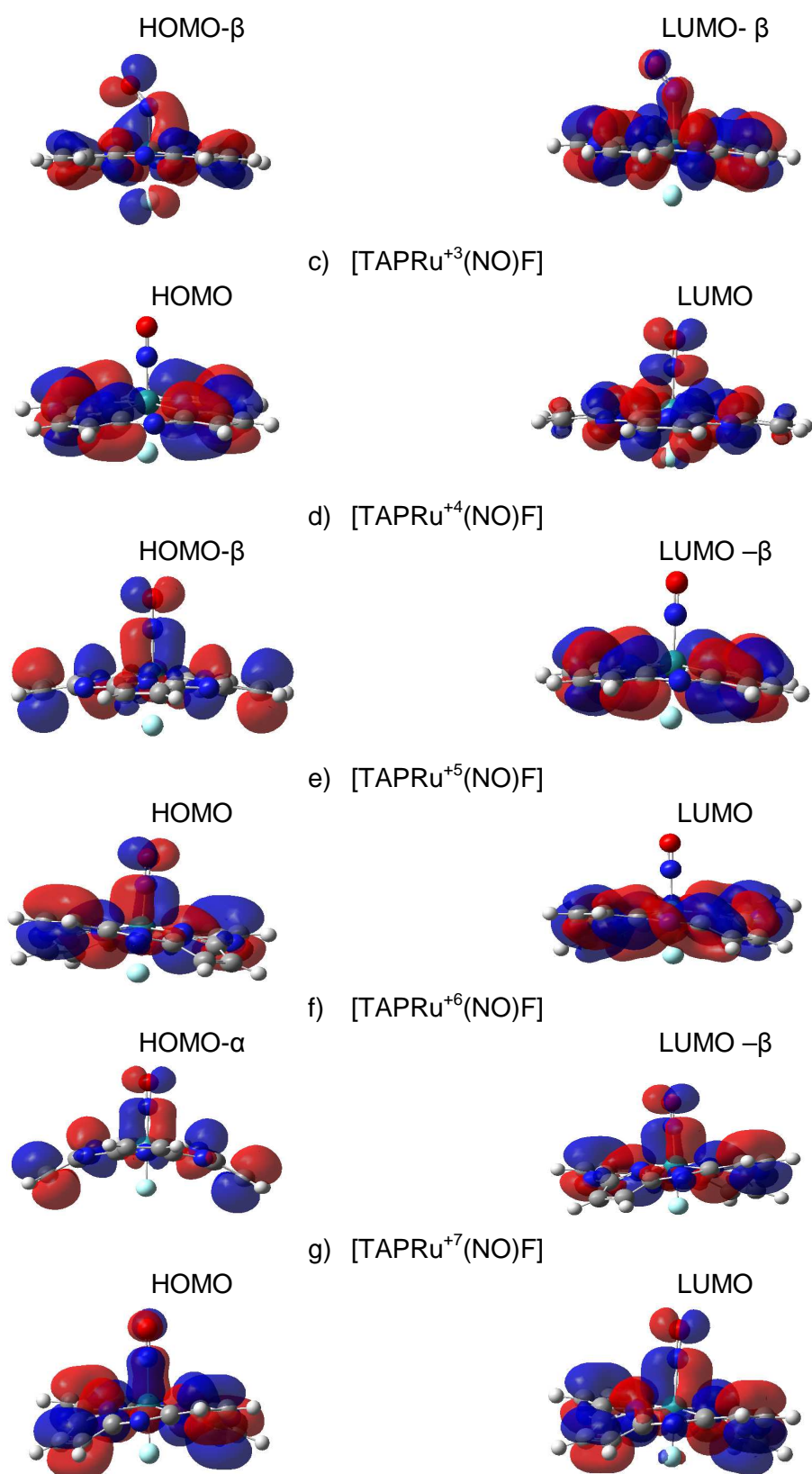


Figura III.14. (Continuação) Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com Flúor.

Nas Figuras III.15, III.16 e III.17 (de a até g), são apresentados os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) da nitrosil tetraazaporfirazina de Rutênio adsorvido com Cloro, amônia e piridina, que de certa forma apresentam características geométricas e eletrônicas semelhantes para região de interação entre o nitrosil e o Rutênio. E a mesma semelhança é observada na análise dos orbitais de fronteira. Ou seja, para os estados de ligação onde se tem o grupo nitrosil na posição curvada tem seus lóbulos interagindo com o Rutênio com caráter σ e interações na posição linear com caráter π . Interações do grupo nitrosil na posição curvada, como pode-se ver na Figura III.10 leva há um significativo enfraquecimento entre o Rutênio e o nitrosil, entretanto os orbitais de fronteira para interações do tipo linear não contribuem significativamente para o fortalecimento da ligação.

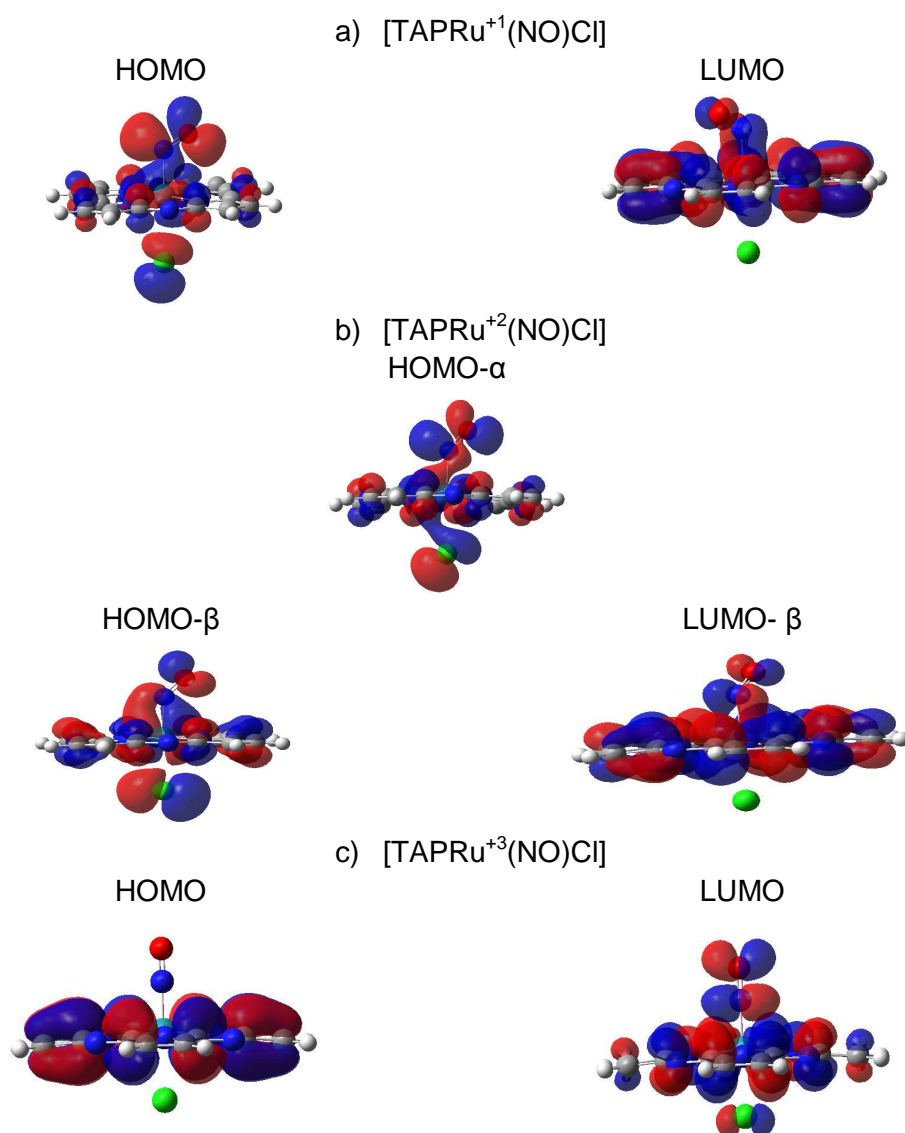


Figura III.15. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com Cloro.

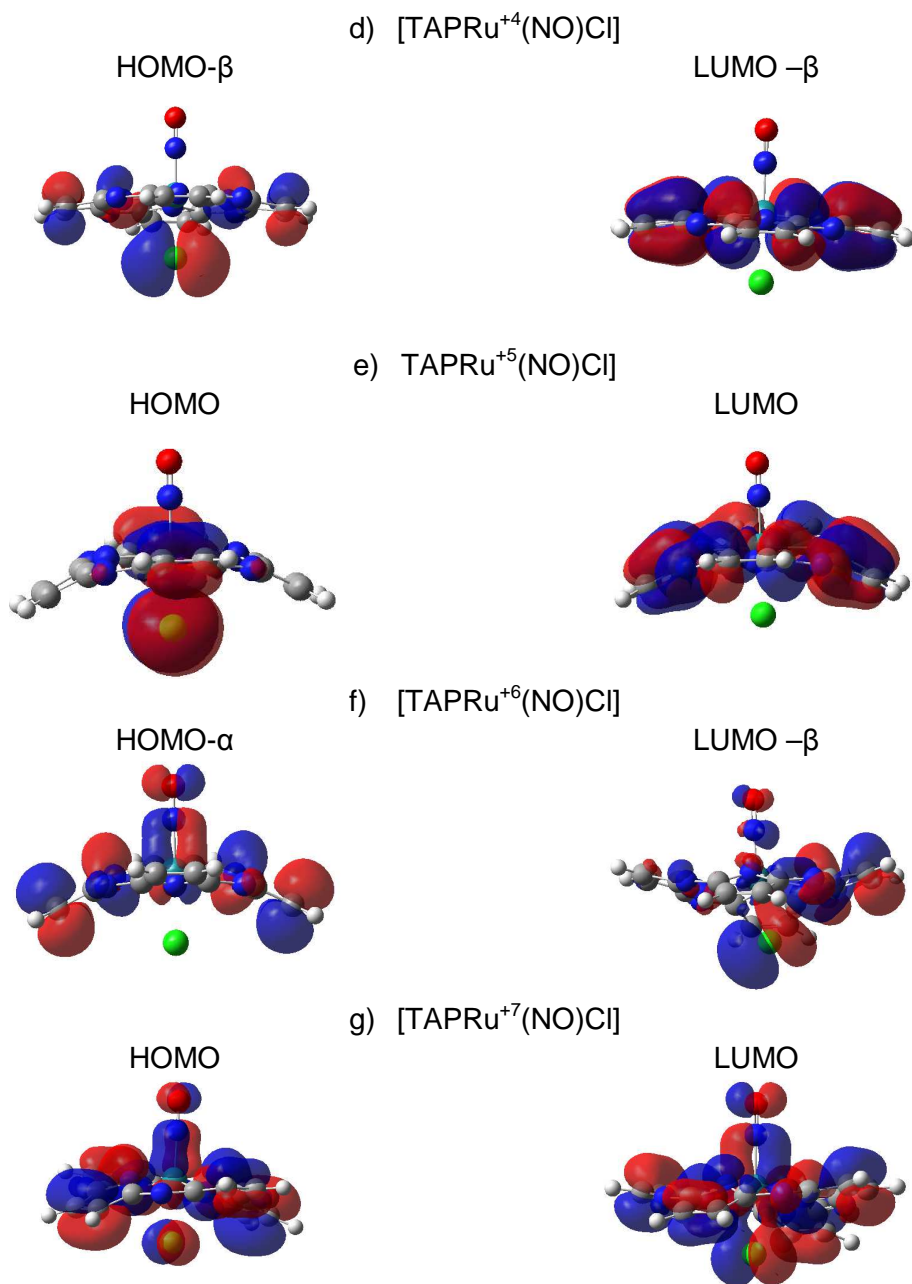


Figura III.15. (Continuação) Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com Cloro.

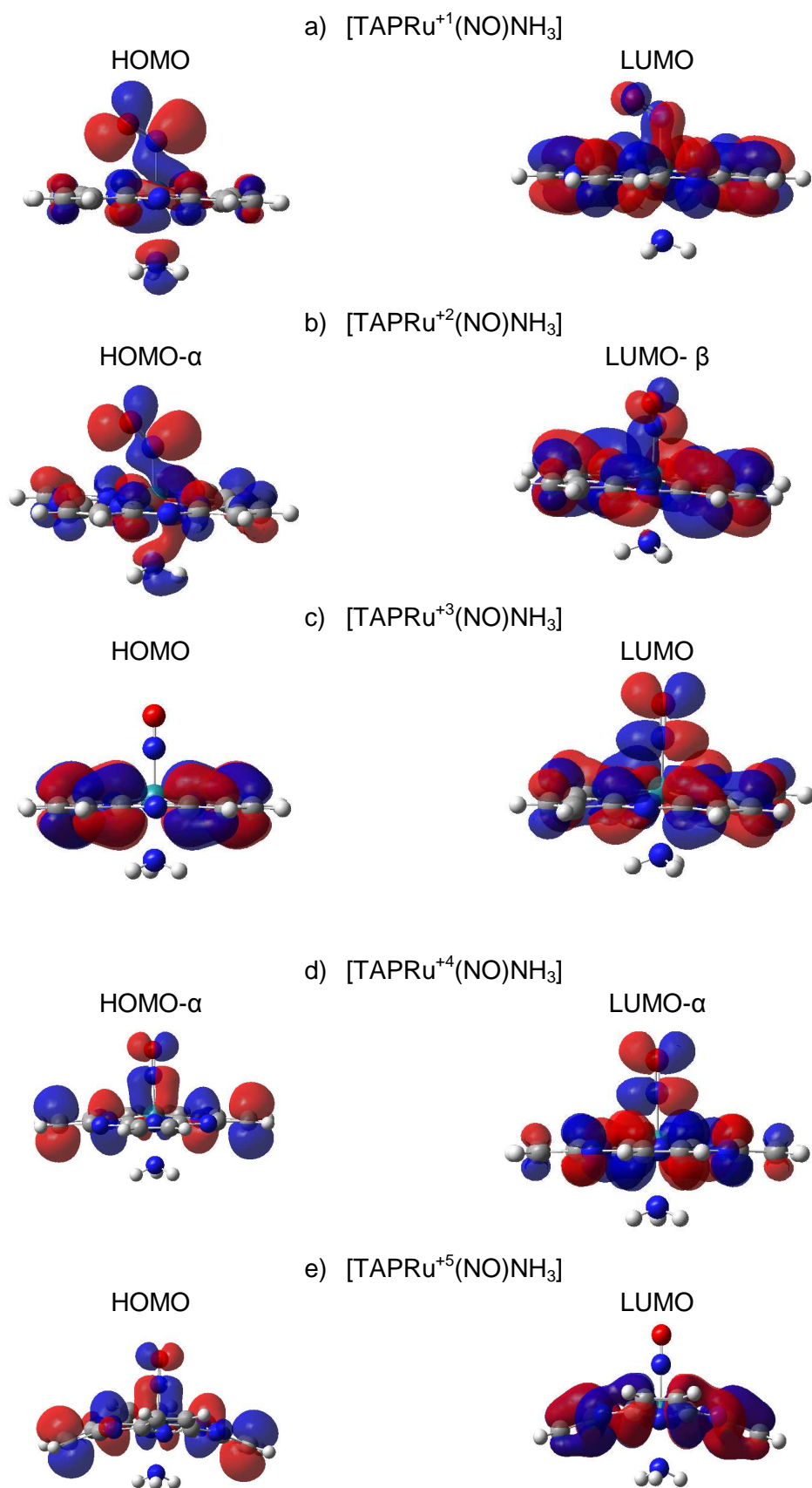


Figura III.16. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com amônia.

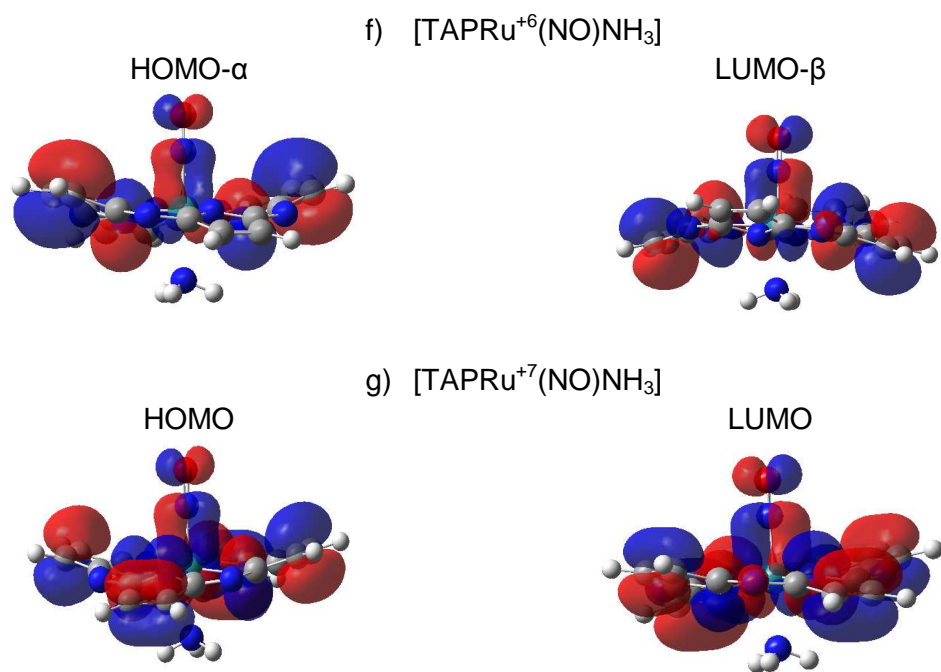


Figura III.16. (Continuação) Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com amônia.

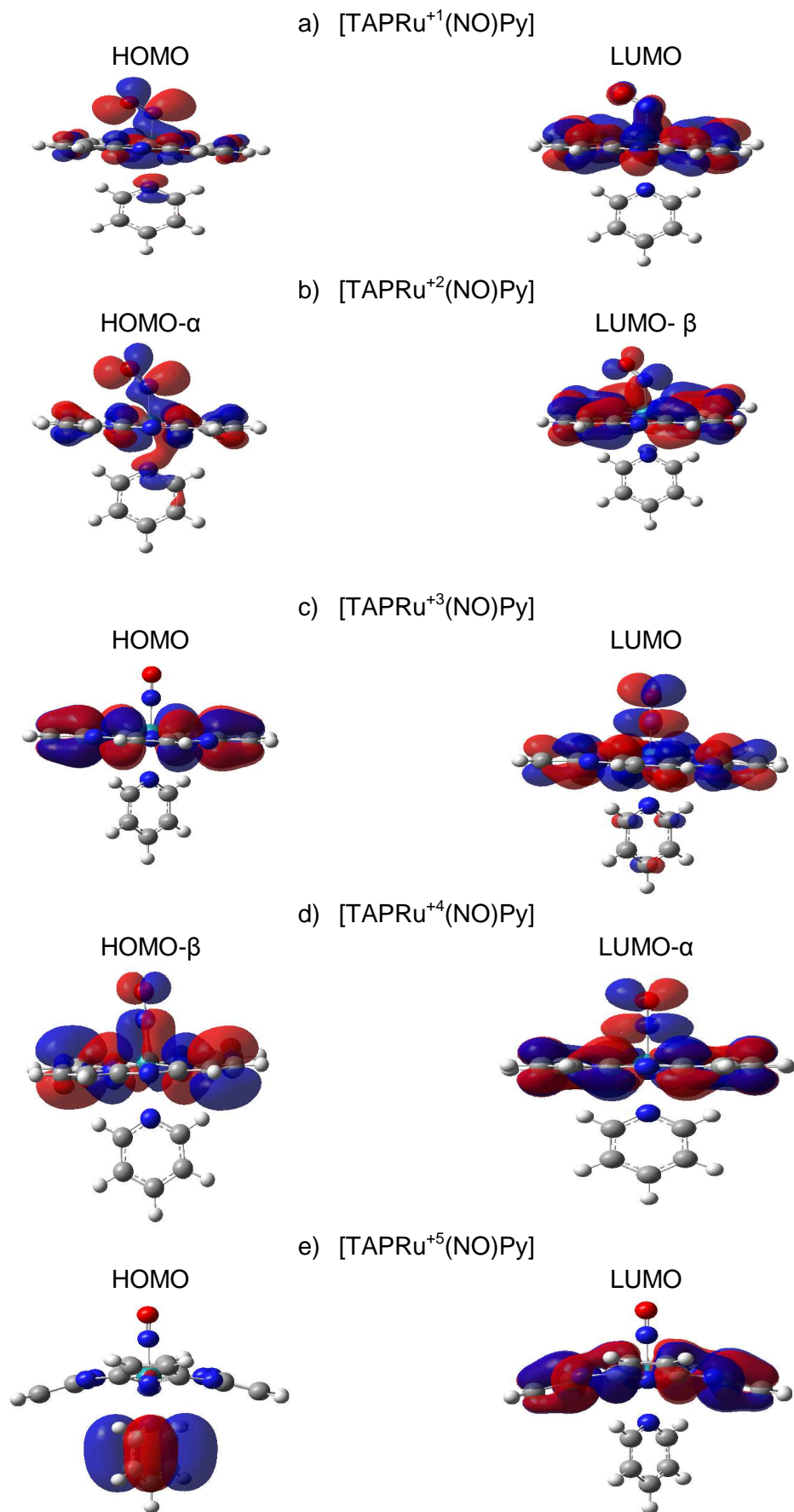


Figura III.17. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com piridina.

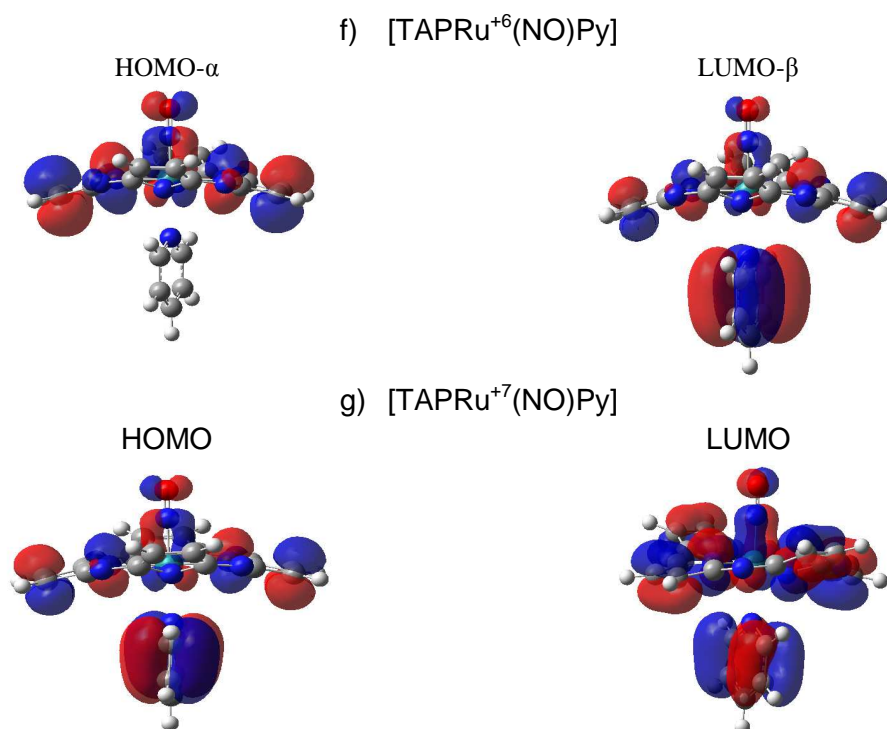


Figura III.17. (Continuação) Orbitais moleculares de fronteira obtidos para a nitrosil tetraazaporfirina de Rutênio com piridina.

III.5 ENERGIAS DE LIGAÇÃO

Para se ter um melhor entendimento da força em uma ligação molecular pode-se utilizar o parâmetro de energia de interação para esta avaliação. O cálculo da energia para a formação de um complexo pode ser compreendida como diferença da energia dos produtos pela energia dos reagentes. Nos cálculos de energia do seguinte trabalho não foram utilizados as correções da energia do ponto zero de vibração (ZPVE), nem a energia devido ao problema de sobreposição de funções de base (BSSE).

A Tabela III.19 mostra a energia de interação entre TAPRu com o grupo nitrosil. Percebe-se a que para todos os estados de oxidação há formação de ligações muito fortes entre o complexo e o grupo nitrosil, com energias variando de -34 a -74Kcal/mol, ficando bem evidenciado pela Figura III.18. Estas energias são do tipo covalentes, variando de -30 a -100Kcal/mol [48]. Percebe-se que a maior energia de interação acontece para o estado de oxidação +4 se aproximando bastante do que mostra os dados geométricos, ou seja, este estado está dentre aqueles com menor distância de interação. Percebe-se que a maior distância de interação acontece para o estado de oxidação +1, corroborando também com os dados energéticos. É interessante perceber que a menor distância de ligação que acontece para o NOx +3 não foi necessariamente

aquela que apresentou menor energia. Este fato se deve possivelmente ao início da deformação da estrutura do anel porfirínico fazendo com que haja uma melhor interação entre o macrociclo e o grupo nitrosil.

Tabela III.19. Energia de Ligação entre o grupo porfirínico de rutênio com o grupo nitrosil.

NOx	[TAPRu(NO)]	[TAPRu]	NO	$\Delta E(\text{Kcal/Mol})$
+1	-1276,5231	-1146,5771	-129,8918	-34,0462
+2	-1276,4285	-1146,4440	-129,8944	-56,5645
+3	-1276,1845	-1146,1939	-129,8955	-59,6501
+4	-1275,7789	-1145,7643	-129,8953	-74,8998
+5	-1275,2263	-1145,2238	-129,8949	-67,5084
+6	-1274,5327	-1144,5410	-129,8939	-61,3340
+7	-1273,6816	-1143,7004	-129,8924	-55,7101

A Tabela III.20 mostra a energia de interação entre TAPRuF com o grupo nitrosil. Percebe - se que para todos os estados de oxidação há formação de ligações muito fortes entre o complexo de flúor e o grupo nitrosil, com energias variando de -34 a -74Kcal/mol, ficando bem evidenciado pela Figura III.18. Percebe-se que a maior energia de interação acontece para o estado de oxidação +3 indo de encontro com os dados geométricos que mostra ser uma das menores distâncias de ligação, já para o NOx +1 este fato não ocorre, levando a uma energia de interação muito fraca quando comparado com sua distância de interação.

Tabela III.20. Energia de Ligação entre o grupo Flúor porfirínico de rutênio com o grupo nitrosil.

NOx	[TAPRu(NO)F]	[TAPRuF]	NO	$\Delta E(\text{Kcal/Mol})$
+1	-1376,3431	-1246,3745	-129,8943	-46,6262
+2	-1376,3866	-1246,4354	-129,8860	-40,8589
+3	-1376,2953	-1246,2856	-129,8955	-71,6427
+4	-1375,9606	-1246,0075	-129,8954	-36,1961
+5	-1375,6074	-1245,6203	-129,8928	-59,1298
+6	-1375,0368	-1245,0543	-129,8938	-55,6407
+7	-1374,3237	-1244,3599	-129,8898	-46,3836

A Tabela III.21 mostra a energia de interação entre TAPRuCl com o grupo nitrosil. Percebe - se a que para todos os estados de oxidação há formação de ligações muito fortes entre o complexo de cloro e o grupo nitrosil, com energias variando de -37 a -67Kcal/mol, ficando bem evidenciado pela Figura III.18. Percebe-se que a maior energia de interação acontece para os estados de oxidação +4 e +6 se aproximando bastante do que mostra os dados geométricos, ou seja, estes estados estão dentre aqueles com

menores distâncias de interação. Percebe-se que a maior distância de interação acontece para o estado de oxidação +1, corroborando também com os dados energéticos. É interessante perceber que a menor distância de ligação que acontece para o NOx +3 não foi necessariamente aquela que apresentou menor energia. Este fato se deve possivelmente ao início da deformação da estrutura do anel porfirínico fazendo com que haja uma melhor interação entre o macrociclo e o grupo nitrosil.

Tabela III.21. Energia de Ligação entre o grupo Cloro porfirínico de rutênio com o grupo nitrosil.

NOx	[TAPRu(NO)Cl]	[TAPRuCl]	NO	$\Delta E(\text{Kcal/Mol})$
+1	-1736,7200	-1606,7731	-129,8866	-37,8430
+2	-1736,7574	-1606,8101	-129,8913	-35,1147
+3	-1736,6544	-1606,6592	-129,8932	-63,9788
+4	-1736,3780	-1606,3794	-129,8931	-66,2135
+5	-1735,9663	-1605,9957	-129,8928	-48,8807
+6	-1735,4064	-1605,4069	-129,8921	-67,3270
+7	-1734,6936	-1604,7345	-129,8902	-43,2326

As Tabelas III.22 e III.23 mostram as energias de interação entre TAPRu de amônia e de piridina com o grupo nitrosil. Percebe - se a que para todos os estados de oxidação há formação de ligações muito fortes entre o complexo Rutênio e o grupo nitrosil, com energias variando de -33 a -72Kcal/mol para amônia e de -33 a -69Kcal/mol para a piridina. Percebe-se que de forma análoga as estruturas anteriores a maior energia de interação acontece para o estado de oxidação +4 se aproximando bastante do que mostra os dados geométricos, ou seja, este estado está dentre aqueles com menores distâncias de interação. É interessante perceber que para todos os complexos estudados, o NOx +4 foi aquele que apresentou ligação mais estável independente do ligante.

Tabela III.22. Energia de Ligação entre o grupo amônia porfirínico de rutênio com o grupo nitrosil.

NOx	[TAPRu(NO)NH3]	[TAPRuNH3]	NO	$\Delta E(\text{Kcal/Mol})$
+1	-1333,0846	-1203,1409	-129,8903	-33,4913
+2	-1333,0116	-1203,0618	-129,8945	-34,7152
+3	-1332,7875	-1202,7890	-129,8953	-64,7379
+4	-1332,3922	-1202,3822	-129,8949	-72,2268
+5	-1331,8645	-1201,8780	-129,8944	-57,7607
+6	-1331,1746	-1201,1853	-129,8930	-60,4505
+7	-1330,3422	-1200,3714	-129,8911	-50,0869

Tabela III.23. Energia de Ligação entre o grupo piridina porfirínico de rutênio com o grupo nitrosil.

NOx	[TAPRu(NO)Py]	[TAPRuPy]	NO	$\Delta E(\text{Kcal/Mol})$
+1	-1524,8152	-1394,8721	-129,8905	-33,0437
+2	-1524,7419	-1394,7940	-129,8945	-33,4765
+3	-1524,5212	-1394,5281	-129,8950	-61,5734
+4	-1524,1350	-1394,1289	-129,8950	-69,7414
+5	-1523,6190	-1393,6402	-129,8945	-52,9060
+6	-1522,9538	-1392,9491	-129,8941	-69,3533
+7	-1522,1532	-1392,1939	-129,8927	-41,7941

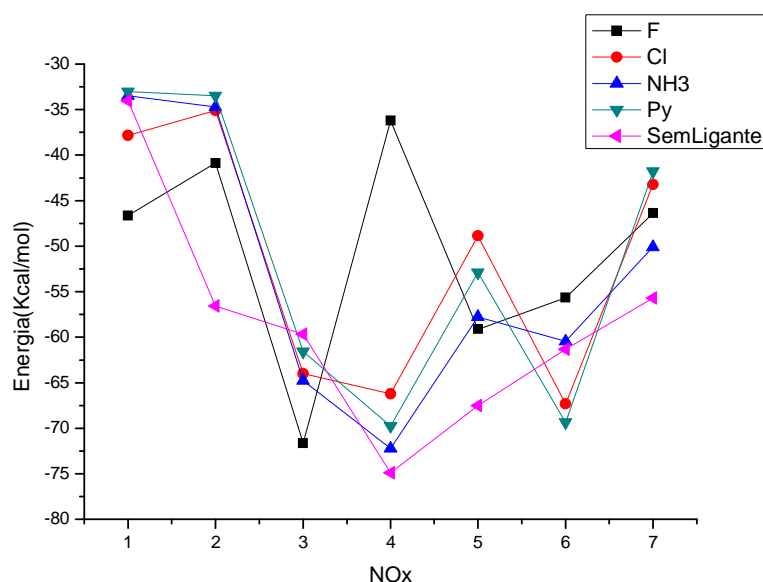


Figura III.18. Gráfico da energia de ligação *versus* NOx para os vários complexos estudados.

Alguns dados energéticos não foram de encontro com os dados geométricos, fato que se deve a não consideração das correções da energia do ponto zero de vibração (ZPVE), nem a energia devido ao problema de sobreposição de funções de base (BSSE). Estas correções não foram realizadas devido ao custo computacional ser muito alto e falta de tempo para realizá-los. Também deve-se perceber que com o aumento do estado de oxidação o macrociclo começa o processo de deformação, aumentando ainda mais a interação entre o grupo nitrosil e o anel porfirínico.

III.6 CONCLUSÃO

Os cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade com funcional híbrido B3LYP/6-31+G(d) mostraram haver uma acentuada dependência do estado de oxidação com a ligação Rutênio com o nitrogênio do grupo nitrosil e também dependem da interação com um dos ligantes. Evidenciou-se que o complexo de tetraazaporfirina de rutênio sem nenhum ligante apresentou ligações mais fortes com o nitrogênio do grupo nitrosil para todos os NOx's, quando comparado com os outros complexos com ligantes. Dentre os ligantes, o complexo com Flúor adsorvido para os NOx's +1 e +3 foi o que apresentou ligações mais fortes. Já para os demais ligantes (Cl, NH₃ e Py), o NOx +3 apresentou ligações de caráter forte, entretanto todos os outros também apresentam interações fortes. Porém, ao se fazer a análise energética dos complexos percebe-se que o NOx mais estável energeticamente é o +4, mas, com energias bem próximas ao estado de oxidação +3, que apresentou maior estabilidade geométrica. Dentre as estruturas estudadas aquelas que se mostraram mais interessante para uma candidata a transportador de NO, são as estruturas com NOx +2, +3 e +4 pois sofrem uma maior variação no tamanho e na força da ligação. A análise da carga atômica do nitrogênio do grupo nitrosil mostra que altos valores de carga negativa levam a tendência pela conformação linear para os complexos porfirínicos planares. A partir do NOx +4, para todos os complexos de tetraazaporfirina de Rutênio sofre uma distorção acentuada em sua estrutura assumindo uma conformação de sela. A interação do complexo de tetraazaporfirina de rutênio com o grupo nitrosil não afeta significativamente a estabilidade da tetraazaporfirina, pois não desestabiliza fortemente o macrociclo. Tendo em vista os dados geométricos, eletrônicos e energéticos pode-se supor que os complexos estudados se tornam fortes candidatos a transportadores de NO.

BIBLIOGRAFIA

- [1] QUEIROZ, S.L. *Química Nova*. **1999**, v.22, n.4.
- [2] KURTIKYAN, T.S.; FORD, P.C. *Coord Chem. Rev.* **2007**, 252, 1486.
- [3] ANDREWS, L.; CITRA, A. *Chem. Rev.* 2001, 102, 885.
- [4] RESS, D.D.; PALMER, R.M.J.; MONCADA, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **1989**, 86, 3375.
- [5] EDELMAN, G.M.; GALLY, J.A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **1992**, 89, 11651.
- [6] SIRI, O.; TABARD, A.; PULLUMBI, P.; GUILARD, R. *Inorg. Chimica Acta.* **2002**, 350, 633.
- [7] LOPES, L.G.F.; SOUSA, E.H.S.; MIRANDA, J.C.V; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1903.
- [8] ROSE, M.J.; MASCHARAK, P.K. *Coordination Chemistry Reviews.* **2008**, 252, 2093.
- [9] CARLOS, R. M.; CARDOSO, D. R.; CASTELLANO, E. E.; et al. *Journal of the American Chemical Society.* **2004**, 126, 2546.
- [10] CARLOS, R. M.; FRANCO, D. W.; CAMARGO, A. J.; et al. *Inorganica Chimica Acta.* **2004**, 357, 3147.
- [11] CONRADIE, J.; WONDIMAGEGN, T.; GHOSH, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4968.
- [12] KURTIKYAN, T.S.; MARDYUKOV, A.N.; GOODWIN, J.A. *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, 34, 606.
- [13] FURCHGOTT, R.F.; ZAWADZKI, J.V. *Nature.* **1980**, 288, 373.
- [14] LEZNOFF, C.C. ;LEVER, A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications.* Vol 1,2 e 3. New York. **1989**.
- [15] KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. *The Porphyrin Handbook – Applications: Past, Present and Future.* Vol 6. Academic Press. New York. **2000**.
- [16] MACHADO, A.E.H. *Química Nova.* **1999**, 23(2), 237.
- [17] MORGAN, A.R.; PETOUSIS, N.H.; VAN LIER, J.E. *J. Med. Chem.* **1997**, 32, 21.
- [18] ELLIS, P. E.; LYONS, J. E. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 105, 181.
- [19] DENG, K.; HUANG, F.; WANG, D.; PENG, Z.; ZHOU, Y. *Chemistry Letters.* **2004**, 33, 34.
- [20] THEODORIDIS, A.; MAIGUT, J.; PUCHTA, R.; KUDRIK, E. V.; VAN ELDIK, R. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2994.

- [21] FERNANDEZ-SANCHEZ, J.F.; NEZEL, T.; STEIGER, R.; *et al. Sensors and Actuators B-Chemical.B.* **2006**, 113, 630.
- [22] CHEBOTAREVA, N.; NYOKONG, T. *Electrochimica Acta.* **1997**, 42, 3519.
- [23] BANFI, S.; MAIOCCHI, A.; MOGGI, A., MONTANARI, F.; QUICI, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1794.
- [24] ZBIK, D.R.; WITKO, M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **2007**, 275, 113.
- [25] LEVINE, I.N. *Quantum Chemistry*. 5.th. New York, Prentice Hall, p.709, **1991**.
- [26] BOWLER, D.R.; GILLAN, M.J. *Computer Phys. Comm.* **1998**, 112, 103.
- [27] CAMARGO, A.J.; NAPOLITANO, H.B.; OLIVEIRA, S.S. *Estudos.* **2005**, 32, 1223.
- [28] CAMARGO, A.J.; Estudo Químico-Quântico ab initio e Semi Empírico de Compostos Inorgânicos e orgânicos com possíveis aplicações tecnológicas. São Carlos. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, p.221, **2001**.
- [29] CAMARGO, J.C. Estudo químico-quântico da relação estrutura atividade de compostos neolignânicos e derivados análogos contra E. coli e P. brasiliensis. São Carlos. Dissertação de mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, p.147, **1998**.
- [30] CAMARGO, L. T. F. de M. Estudo Teórico da Relação Estrutura Atividade da Indolo [2,1 B] Quinazolina e seus Derivados Análogos contra o Câncer de Mama. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares). Universidade Estadual de Goiás, Campus Henrique Santillo. Anápolis, **2008**.
- [31] SZABO, A.; OSTULAND, n. s.; *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. New York, Macmillan, p.446, **1982**.
- [32] THOMAS, L.H. *Proc. Cam. Phil. Soc.* **1927**, 23, 542.
- [33] FERMI, E. *Z. Phys.* **1928**, 48, 73.
- [34] PARR, R.G.; YANG, W. *Density – Funcional Theory of atoms and molecules*, General, Oxford University Press. New York. Clarendon Press Oxford, p.338, **1989**.
- [35] LUNDQVIST, S.; MARCH, N.H. *Theory of the inhomogeneous electron gas, physics of solids and liquids*. New York, Plenum, p.273, **1983**.
- [36] HONENBERG, P.; KOHN, W. s. *Physics Rev.* **1964**, 136, B864.
- [37] KOHN, W.; SHAM, L.J. *Physics Rev.* **1965**, 136, A1133.
- [38] VOSKO, S.H.; WILK, L.; NUSAIR, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [39] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; *et al.* Gaussian 03, inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [40] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, B 37, 785.
- [41] BECKE, A. D. *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098.

- [42] BECKER, A.D. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 8554.
- [43] SCHIMIDER, H.L.; BECKER, A.D. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 9624.
- [44] Hyperchem. Molecular Visualization and Simulation. Ontario, Hypercub, **1995**.
- [45] A. PETERSSON AND M. A. AL-LAHAM, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6081.
- [46] PETERSSON, G. A.; BENNETT, A.; TENSFELDT, T. G.; *et al.* *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 2193.
- [47] BASTOS, C. C. Química com Quarks. Tese de MSc., UFPE, Recife, PE, Brasil. **2007**.
- [48] CHAMBERS, C.; HOLLIDAY, A.K. Modern inorganic chemistry. Editora Rhadon. Londres. p.48. **1975**.