

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ**

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO TEÓRICO DA NATUREZA DA LIGAÇÃO M-  
NO DO COMPLEXO *TRANS*-[M(NO)(OXA-AZA)L]<sup>N</sup>  
(M=Rh<sup>+2</sup>; L=Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ou CN<sup>-</sup> e OXA-AZA = OXA-  
AZAMACROCÍCLICO)**

**FRANCISCO DE ASSIS PEREIRA NETO**

**ORIENTADOR: PROF. DR. FRANCISCO DAS CHAGAS ALVES LIMA**

Teresina – PI  
2017

# **UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ**

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## **ESTUDO TEÓRICO DA NATUREZA DA LIGAÇÃO M- NO DO COMPLEXO *TRANS*-[M(NO)(OXA-AZA)L]<sup>N</sup> (M=Rh<sup>+2</sup>; L=Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ou CN<sup>-</sup> e OXA-AZA = OXA- AZAMACROCÍCLICO)**

**FRANCISCO DE ASSIS PEREIRA NETO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química Teórica e Computacional.

Orientador: Prof. Dr. Francisco das Chagas Alves Lima.

Teresina – PI

2017

**ESTUDO TEÓRICO DA NATUREZA DA LIGAÇÃO M-  
NO DO COMPLEXO *TRANS*-[M(NO)(OXA-AZA)L]<sup>N</sup>  
(M=Rh<sup>+2</sup>; L=Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ou CN<sup>-</sup> e OXA-AZA = OXA-  
AZAMACROCÍCLICO)**

**FRANCISCO DE ASSIS PEREIRA NETO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química Teórica e Computacional.

Aprovado em 03 de Julho de 2017.

Membros da Banca:

---

Prof. Dr. Francisco das Chagas Alves Lima  
(Presidente da Banca – UESPI)

---

Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho  
(Membro Titular – UESPI)

---

Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva  
(Membro Titular – USP)

Teresina – PI

2017

*Aos meus amados pais, Marcos e Tânia, e a minha querida e amada esposa,  
Jéssica.*

## **AGRADECIMENTOS**

---

- ❖ À Jeová Deus, por ter me dado em todos os momentos da vida, força, coragem, motivação e paciência.
- ❖ A toda a minha família, especialmente a minha mãe Tânia Maria Sousa Pereira, e minha esposa Jéssica Gomes Pereira pelo incentivo e por estarem sempre me amparando nos momentos mais difíceis da vida.
- ❖ Aos Professores que ministraram as disciplinas do programa de mestrado, e em especial, ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco das Chagas Alves Lima pelos conselhos, sugestões e orientação que foram significativos à minha formação, ao meu modo de ensinar, e a maneira em como visualizo minha profissão.
- ❖ As instituições/laboratórios: UESPI, GERATEC, CENAPAD-UFC, etc, pelo suporte e estrutura, bem como as agências de fomento que contribuíram com o financiamento dos projetos do grupo (ex: FAPEPI, CAPES, CNPq, etc).
- ❖ Enfim a todos os que direta ou indiretamente fazem ou fizeram parte dessa longa estrada.

*“Força e Honra. Pois o que fazemos em vida ecoa  
pela eternidade.”*

*(Gladiador – David Franzoni, Jhon Logan)*

## RESUMO

Neste trabalho o grande interesse é compreender a natureza da ligação M-NO nos complexos *trans*-[M(NO)(oxa-aza)L]<sup>n</sup> (M= Rh<sup>+2</sup>; L=Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ou CN<sup>-</sup>; oxa-aza = oxa-azamacrocíclico). Foram feitos estudos por meio de cálculos computacionais em nível de teoria DFT (Teoria do Funcional da Densidade). Os complexos foram construídos e depois otimizados, nos três possíveis estados de oxidação do óxido nítrico (NO): NO<sup>+</sup>, NO<sup>0</sup> e NO<sup>-</sup>, utilizando os métodos de aproximação B3LYP, BP86 e PBE1PBE, combinados com os conjuntos de base LANL2DZ e SDD, gerando seis modelos de combinação de método/base. O modelo BP86/SDD foi o que mais se aproximou dos dados experimentais, sendo, desta forma, o escolhido para aprofundar e descrever parâmetros geométricos, energéticos e espectroscópicos. Com a análise das diferentes multiplicidades para o complexo, observou-se que a maior parte tem seu mínimo de energia quando adota um sistema hexacoordenado de geometria octaédrica e estado de spin baixo. Os cálculos de UV-VIS foram realizados para todos os sistemas e a análise da composição dos orbitais e das transferências de carga mostraram que para o NO<sup>-</sup> a transferência de carga observada é TCML, para o NO<sup>0</sup> predomina a TCLM e TCML, e para o NO<sup>+</sup> a TCLM e TCLL, sendo observada a representação qualitativa de cada orbital. O estudo das cargas NBO (ferramenta implementada dentro do GAUSSIAN) e do AOMix mostraram as doações e retrodoações existentes nos complexos. Assim, percebeu-se uma maior interação da ligação M-NO para o sistema formado por (H<sub>2</sub>O/NO<sup>0</sup>), via NBO, e (H<sub>2</sub>O/NO<sup>+</sup>) via AOMix, devido à grande retrodoação do metal (Rh<sup>+2</sup>) para o NO.

**Palavras-chave:** DFT, Complexo Nitrosil, Macrocíclo.

## ABSTRACT

Our major interest in this work is to understand the nature of the M-NO bond in the *trans*-[M(NO)(oxa-aza)L]<sub>n</sub> (M= Rh<sup>+2</sup>; L=Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O or CN<sup>-</sup> ; oxa-aza = oxa-azamacrocyclic) complexes. Studies have been conducted through computational calculations at the level of DFT (Density Functional Theory). The complexes have been built and then optimized in all three oxidation states possible of the nitric oxide (NO): NO<sup>+</sup>, NO<sup>0</sup> e NO<sup>-</sup>, using the B3LYP, BP86 and PBE1PBE approximation methods, combined with the LANL2DZ and SDD basis sets, generating six models of method/basis combination. The model BP86/SDD has shown to be the closest one to the experimental data, and thus chosen to deepen and describe the geometric, energetic and spectroscopic parameters. After the analysis of the different multiplicities for the complex, it has been observed that most have the least energy when adopted a hexacoordinated system of octahedral geometry and low spin rate. The UV-VIS calculations were performed for all systems and the composition analysis of each orbital and charge transfer shows that for NO<sup>-</sup>, the transfer is MLCT, for NO<sup>0</sup>, LMCT and MLCT prevail, whereas for NO<sup>+</sup>, LMCT and LLCT, observing the qualitative representation of each orbital. The study of charges NBO (too implemented within Gaussian) and AOMix has shown the existing donations and back donations in the complexes. Consequently, a larger interaction of the M-NO bond with the system formed by (H<sub>2</sub>O/NO<sup>0</sup>), via NBO, and (H<sub>2</sub>O/NO<sup>+</sup>) via AOMix, due to a large backdonation of metal (Rh<sup>+2</sup>) to NO.

**Keywords:** DFT, Nitrosil Complex, Macrocycle.

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1.1. Diagrama do orbital molecular do óxido nítrico. ....	13
Figura 1.2. Diagrama dos orbitais moleculares das espécies $\text{NO}^+$ e $\text{NO}^-$ . ....	14
Figura 1.3. Etapas da ligação M-NO: a) doação e b) retrodoação. ....	15
Figura 1.4. Exemplo de macrocíclico 1, 7, 11, 17-tetraoxa-2, 6, 12, 16-tetraazacicloicosano. ....	18
Figura 1.5. Efeitos diretos e indiretos do óxido nítrico no organismo. ....	20
Figura 1.6. Estrutura do nitroprussiato de sódio (SNP). ....	21
Figura 1.7. Proposta de mecanismo de liberação do nitroprussiato a óxido nítrico no tecido vascular. ....	21
Figura 1.8. Estrutura do complexo $[\text{Ru}(\text{hedta})(\text{NO})]$ . ....	22
Figura 1.9. Representação estrutural da molécula de um metalofármaco, destacando seus principais ligantes que influenciam na interação com o óxido nítrico (NO). ....	23
Figura 2.1. Fluxograma entre os métodos e conjuntos de base aplicado no sistema. ....	32
Figura 3.1. Geometria otimizada do complexo $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{+2}/(\text{NO}^0)$ com o modelo BP86/SDD. ....	36
Figura 3.2. Geometria do complexo $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{Cl}]^0$ com multiplicidade dubleto. ....	38
Figura 3.3. Geometria do complexo $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{+3}$ com multiplicidade quadubleto. ....	39
Figura 3.4. Geometria do complexo $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{+1}$ com multiplicidade quadubleto. ....	40
Figura 3.5. Espectro UV, teórico, do complexo $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{Cl}]^{n+}$ (n=0 a 2). ....	44
Figura 3.6. Representação dos principais tipos de transição eletrônica referente ao complexo $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{Cl}]^{n+}$ (n=0 a 2), em que cada letra (a, b e c) representam um estado de oxidação do NO; preenchimento dos orbitais na forma transparente. ....	45
Figura 3.7. Espectro UV, teórico, do complexo $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{n+}$ (n=1 a 3). ....	50
Figura 3.8. Representação dos principais tipos de transição eletrônica referente ao complexo $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{n+}$ (n=1 a 3), em que cada letra (a, b e c) representam um estado de oxidação do NO; preenchimento dos orbitais na forma transparente. ....	52

Figura 3.9. Espectro UV , teórico, do complexo $trans-[Rh^{II}NO(oxa-aza)CN]^{n+}$ (n=0 a 2).....	56
Figura 3.10. Representação dos principais tipos de transição eletrônica referente ao complexo $trans-[Rh^{II}NO(oxa-aza)CN]^{n+}$ (n=0 a 2), em que cada letra (a, b e c) representam um estado de oxidação do NO; preenchimento dos orbitais na forma transparente.....	57

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 3.1. Valores dos principais parâmetros geométricos do complexo <i>trans</i> -[Rh <sup>II</sup> NO(oxa-aza)H <sub>2</sub> O] <sup>+2</sup> /(NO <sup>0</sup> ) teórico e experimental e suas diferenças. ....	34
Tabela 3.2. Diferenças de energia eletrônica e principais parâmetros geométricos variando em função das possíveis multiplicidades e estados redox do complexo <i>trans</i> -[Rh <sup>II</sup> (NO)(oxa-aza)L] <sup>n+</sup> , quando L=Cl <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O ou CN <sup>-</sup> e n variando de 0 a 3. ....	37
Tabela 3.3. Composição (%) e energia dos principais orbitais de fronteira do complexo <i>trans</i> -[Rh <sup>+2</sup> (NO)(oxa-aza)Cl] <sup>n</sup> n variando de 0 a 2. ....	41
Tabela 3.4. Principais atribuição de picos do espectro eletrônico do complexo <i>trans</i> -[Rh <sup>+2</sup> (NO)(oxa-aza)Cl] <sup>n</sup> (n=0 a 2), energia e tipos de banda. ....	42
<b>Tabela 3.5.</b> Composição (%) e energia dos principais orbitais de fronteira do complexo <i>trans</i> -[Rh <sup>+2</sup> (NO)(oxa-aza)H <sub>2</sub> O] <sup>n</sup> n variando de 1 a 3. ....	46
Tabela 3.6. Principais atribuição de picos do espectro eletrônico do complexo <i>trans</i> -[Rh <sup>+2</sup> (NO)(oxa-aza)H <sub>2</sub> O] <sup>n</sup> n pode ser 1 a 3. ....	48
Tabela 3.7. Composição (%) e energia dos principais orbitais de fronteira do complexo <i>trans</i> -[Rh <sup>+2</sup> (NO)(oxa-aza)CN] <sup>n</sup> n variando de 0 a 2. ....	53
Tabela 3.8. Principais atribuição de picos do espectro eletrônico do complexo <i>trans</i> -[Rh <sup>+2</sup> (NO)(oxa-aza)CN] <sup>n</sup> n pode ser 0 a 2. ....	54
Tabela 3.9. Dados de Doação (D), retrodoação (RD), via NBO, e comprimento de ligação (Rh-NO) do complexo formado por <i>trans</i> -[Rh <sup>II</sup> (NO)(oxa-aza)L] <sup>n+</sup> onde, L=Cl <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O ou CN <sup>-</sup> e n variando de 0 a 3. ....	59
Tabela 3.10. Dados de Doação (D), retrodoação (RD), via AOMix, e comprimento de ligação (Rh-NO) do complexo formado por <i>trans</i> -[Rh <sup>II</sup> (NO)(oxa-aza)L] <sup>n+</sup> onde, L=Cl <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O ou CN <sup>-</sup> e n variando de 0 a 3. ....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

**L** – Ligante

$\nabla$  - Operador laplaciano

**M** – Metal

**n** – Carga atribuída ao complexo

**Oxa – aza** – ligante macrociclo oxa – azamacrociclo

**Å** – Angstrom

**B3LYP** – Funcional híbrido com parametrizado de Becke junto com Lee-Yang-Parr

**BP86** – Função de correlação de troca de Beckes em conjunto com Perdew

**Rh<sup>+2</sup>** – Metal Ródio

**DFT** – Density Functional Theory

**DM** – Dinâmica Molecular

**DM/MQ** – Forma de hibridação entre os métodos de dinâmica molecular e mecânica quântica

**GAP** – Energia necessária para que o elétron efetue transição para a banda de condução

**GGA** – Generalized Gradient Approximation

**HF** – Hartree – Fock

**HFR** – Hartree – Fock – Roothaan

**HOMO** – Highest Occupied Molecular Orbital

**IUPAC** – International Union of Pure and Applied Chemistry

**LANL2DZ** – Base *Los Alamos National Laboratory* ECPs

**LDA** – Local Density Approximation

**TCLL** – Transferência de Carga Ligante Ligante

**TCLM** – Transferência de Carga Ligante Metal

**LUMO** – Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**m** – Massa do elétron

**TCML** – Transferência de Carga Metal Ligante

**M–NO** – Ligação entre metal e o óxido nítrico

**MQ** – Mecânica Quântica

**NADPH** - Fosfato de nicotinamida adenina dinucleotídio

**NO** – Óxido nítrico

**NO<sup>-</sup>** - Óxido nítrico reduzido

**NO<sup>+</sup>** - Óxido nítrico oxidado

**NO<sup>0</sup>** - Óxido nítrico neutro

**NO<sub>x</sub>** – Variações de estados redox do óxido nítrico

**PBE1PBE** – Funcional puro de Perdew, Burke e Ernzerhof hibridizado por Adamo

**PDB** – Protein Data Bank

**QC** – Química Computacional

**QQ** – Química Quântica

**Ru<sup>+2</sup>** – Metal Rutênio

**S** – Estado de spin

**S<sub>0</sub>** – Estado de spin fundamental

**S<sub>1</sub>** – Primeiro estado excitado

**SDD** – Base Stuttgart/Dresden ECP como efeito relativístico com correlação de átomo pesado

**SNP** – Sodium Nitroprusside

**ħ** – Constante de Planck

## SUMÁRIO

---

<b>Capítulo 1 - Introdução .....</b>	<b>13</b>
1.1 Aspectos Gerais do Óxido Nítrico .....	13
1.2 Ligantes Macrocíclicos .....	17
1.3 Química Computacional (QC) .....	23
1.4 Teoria do Funcional da Densidade – DFT .....	26
1.5 Orbitais Naturais de Ligação – NBOs.....	29
1.6 Objetivos .....	31
1.6.1 Geral.....	31
1.6.2 Específicos .....	31
<b>Capítulo 2 - Metodologia Experimental .....</b>	<b>32</b>
2.1 Detalhes Computacionais.....	32
<b>Capítulo 3 - Resultados e Discussões.....</b>	<b>34</b>
3.1 Escolha do melhor modelo (método/base) por meio de parâmetros geométricos .....	34
3.2 Análise das Multiplicidades .....	36
3.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível .....	40
3.3.1 Espectros do $trans-[Rh^{II}(NO)(oxa-aza)Cl]^n$ em que $n=0$ a 2 .....	40
3.3.2 Espectros do $trans-[Rh^{II}(NO)(oxa-aza)H_2O]^n$ em que $n=1$ a 3.....	46
3.3.3 Espectros do $trans-[Rh^{II}(NO)(oxa-aza)CN]^n$ em que $n=0$ a 2.....	53
3.3.4 Natureza das Doações (D) e retrodoações (RD) do complexo formado por $trans-[Rh^{II}(NO)(oxa-aza)L]^N$ em que $L=Cl, H_2O$ ou $CN$ e $n$ variando de 0 a 3. ...	59
<b>Capítulo 4 - Considerações Finais.....</b>	<b>63</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 Aspectos Gerais do Óxido Nítrico

Uma das moléculas mais estudadas atualmente se trata do óxido nítrico (NO)<sup>1-6</sup>, um composto muito conhecido pela facilidade de desenhar sua forma estrutural, mas bastante versátil no que diz respeito ao seu modo de reagir e se combinar com outras moléculas. Esta espécie formada a partir de uma combinação entre os átomos de nitrogênio e oxigênio unidos por meio de uma ligação química do tipo covalente, nas condições tidas como padrão de pressão e temperatura, é encontrada na fase de agregação gasosa (PE = -151,7°C), incolor e de natureza radicalar (espécies que apresentam um ou mais elétrons desemparelhados, S≠0)<sup>1,7-10</sup>. O óxido nítrico possui a seguinte configuração eletrônica:  $(\sigma_{2s})^2$ ,  $(\sigma_{2s}^*)^2$ ,  $(\sigma_{2pz})^2$ ,  $(\pi_{2p})^4$ ,  $(\pi_{2p}^*)^1$ . Assim se caracteriza como uma espécie paramagnética eis que possui um dos seus elétrons desemparelhados<sup>2,11-16</sup>, conforme pode ser observado no diagrama de orbital molecular na Figura 1.1.

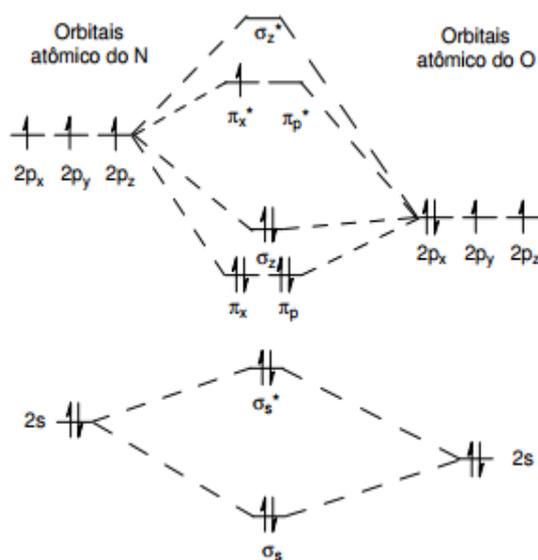
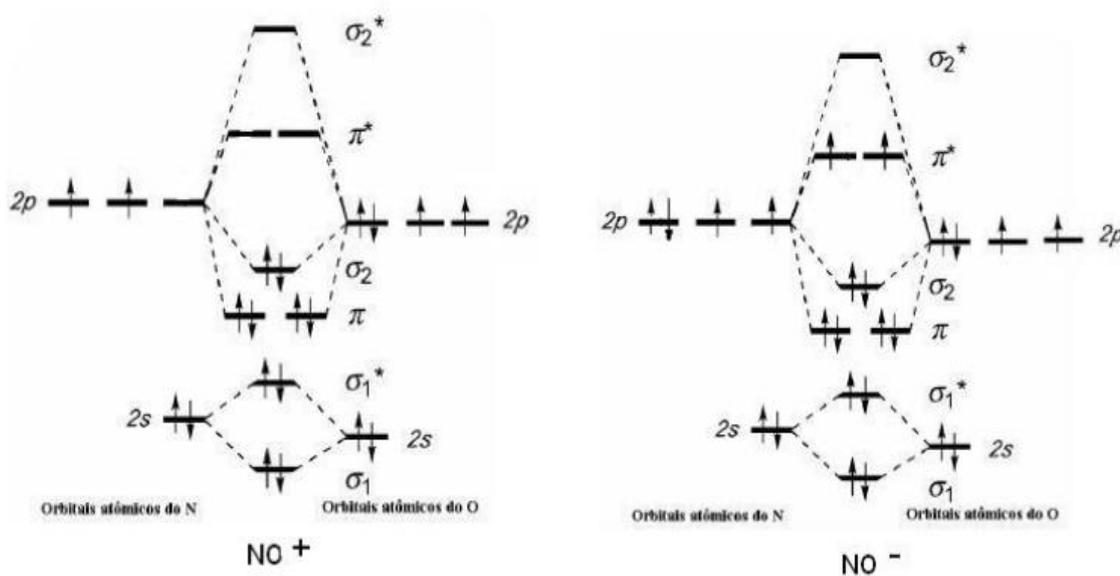


Figura 1.1. Diagrama do orbital molecular do óxido nítrico.

Fonte: Adaptado da referência 3.

Este último elétron que está num orbital de caráter antiligante do NO é o principal responsável por uma série de particularidades inerentes ao NO, como por exemplo, pela ordem de ligação líquida ser 2,5. As reações tidas como mais simples deste óxido são as que estão relacionadas com a perda (oxidação) do elétron do orbital  $\pi^*$  ou ainda com o ganho (redução) de um elétron a este orbital. Quando acontece a perda deste elétron a ligação N-O fica mais fortalecida, e o ganho de um elétron ao orbital  $\pi^*$  enfraquece a ligação N-O. Embora este óxido tenha uma gama enorme de possibilidades de reagir, uma das formas mais estudadas é a reação de compostos contendo o grupo nitrosilo (NO) como ligante, eis que o grupo nitrosilo pode sofrer desproporcionamento em solução e gerar diferentes estados de oxidação como  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}^0$ ,  $\text{NO}^-$ . O diagrama de orbital molecular para as espécies  $\text{NO}^+$  e  $\text{NO}^-$  estão representadas a seguir<sup>3,17</sup>.



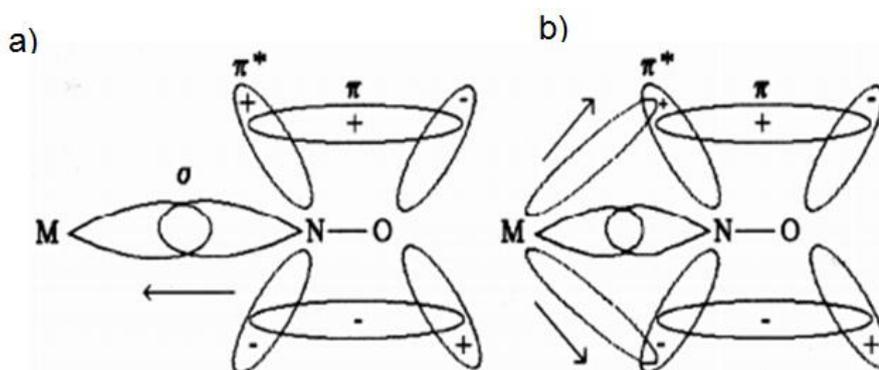
**Figura 1.2.** Diagrama dos orbitais moleculares das espécies  $\text{NO}^+$  e  $\text{NO}^-$ .

Fonte: Adaptado da referência 3.

Mesmo diante dessas três possibilidades observadas nas Figuras 1.1 e 1.2, a ligação formada de um metal com o grupo nitrosilo (M-NO) é marcada pela grande estabilidade, pois a alta capacidade do NO ser  $\pi$ -receptor, permite que a grande densidade eletrônica possa ser transferida para o orbital  $\pi^*$ . Essas reações de perda ou ganho de elétrons influenciam de modo significativo na distância da ligação N-O. Quando se remove o elétron do orbital  $\pi^*$ , gerando o  $\text{NO}^+$  a ligação N-O é fortalecida, diminuindo o comprimento, passando de 1,15 Å no  $\text{NO}^0$  para 1,06 Å no

$\text{NO}^+$ . A aceitação de um elétron no orbital  $\pi^*$  gerando o  $\text{NO}^-$  causa um efeito contrário, enfraquecendo a ligação N-O, passando de 1,15 Å no  $\text{NO}^0$  para 1,26 Å no  $\text{NO}^-$ , como já esperado<sup>3,18,19</sup>.

A ligação entre o centro metálico e o NO pode ocorrer por meio do átomo de nitrogênio (M – NO, formando complexos nitrosilos) ou por meio do oxigênio (M – ON, formando complexos isonitrosilos). A primeira forma é a que mais acontece, dominando de forma extensiva a maioria dessas ligações. A segunda forma é observada em menor quantidade, geralmente como um estado meta-estável (MS-I)<sup>2,4</sup>. Por envolver doação e aceitação de elétrons, tratando assim de interação do tipo ácido/base de Lewis pode-se dividir de modo simplificado a ligação M – NO em duas partes: 1) o NO por meio do seu orbital  $\sigma$  faz uma doação eletrônica para o metal; 2) os orbitais  $d\pi$  ocupados do metal podem doar sua alta densidade eletrônica para os orbitais  $\pi^*$  do óxido nítrico, que possui simetria e energia adequada para essa interação, marcando assim a retrodoação ou *backbonding*, conforme mostra a Figura 1.3 abaixo.



**Figura 1.3.** Etapas da ligação M-NO: a) doação e b) retrodoação.

Fonte: Adaptado da referência 2.

Depois de a ligação ser formada, há duas possibilidades de geometria para o NO, a saber, angular ou linear, cada uma sendo o resultado das interações entre as três formas de NO quando ligadas ao centro metálico. A forma não retilínea pode ser vista sempre que a ligação do centro metálico se dá com o NO muito rico em elétrons ( $\text{NO}^-$ ), isso provoca um grande aumento na densidade eletrônica  $\pi^*$ , levando assim a uma hibridação do tipo  $sp^2$ , resultando em maiores comprimentos de ligação entre o centro metálico e o nitrogênio. Já a geometria linear ocorre geralmente quando o NO se encontra nas formas de  $\text{NO}^+$  ou  $\text{NO}^0$ , pois nessas condições os orbitais  $\pi^*$  desocupados tendem a receber densidade eletrônica do

centro metálico, levando a uma hibridação sp do nitrogênio, resultando em menores comprimentos de ligação do centro metálico ao nitrogênio<sup>4,18</sup>.

Para se caracterizar a magnitude da interação M – NO é necessário analisar a banda de estiramento do NO ( $\nu_{\text{NO}}$ ) por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho<sup>4</sup>. A energia capaz de fazer vibrar a ligação N-O ( a vibração ocorre com  $1677 \text{ cm}^{-1}$ ) é totalmente dependente de fatores como: tipo de interação M–L, carga do complexo, multiplicidade, natureza dos ligantes e influencia dos potenciais de oxidação e redução do NO<sup>4</sup>.

No que diz respeito à obtenção do óxido nítrico, sabe-se que de forma natural acontece, mesmo que em pequenas quantidades, por meio de descargas elétricas no ar atmosférico que levam a reação entre nitrogênio e oxigênio ou ainda pelo trabalho de microrganismos do solo ao reagirem com a matéria orgânica. Mas, a principal fonte de NO e seus derivados é proveniente da queima de combustíveis fósseis e demais derivados do petróleo, em que quando expostos a incidência de altas temperaturas, há a formação do NO e outros derivados altamente reativos, motivo pelo qual se pensou durante anos que o óxido nítrico era apenas um dos vilões ambientais, causador de poluição e problemas respiratórios<sup>2,4</sup>.

Essa quebra de paradigma começou a ocorrer por volta dos anos 80. Nesta década descobriram a habilidade do óxido nítrico agir como antioxidante no sistema fisiológico humano, desde então, muitos têm sido os grupos de pesquisa que vem estudando o óxido nítrico. Em consequência do aumento no número de pesquisas envolvendo o óxido nítrico, em 1992 a revista Science escolheu o óxido nítrico como molécula do ano<sup>2</sup>. Pode-se destacar de modo especial, as contribuições de Robert Furchgott, Louis Ignarro e Ferid Murrad (cientistas laureados com o Nobel em 1998) por pesquisas na área de fisiologia, investigando o óxido nítrico e sua relação com vasodilatação<sup>1</sup>. Daí em diante estudos comprovaram a direta relação entre o NO com processos fisiológicos e funções do organismo humano, a saber, neurotransmissão, vasodilatação e reperfusão, imuno-regulação, antioxidante endógeno, agente de sinalização e de defesa celular, só pra citar alguns<sup>2,20</sup>.

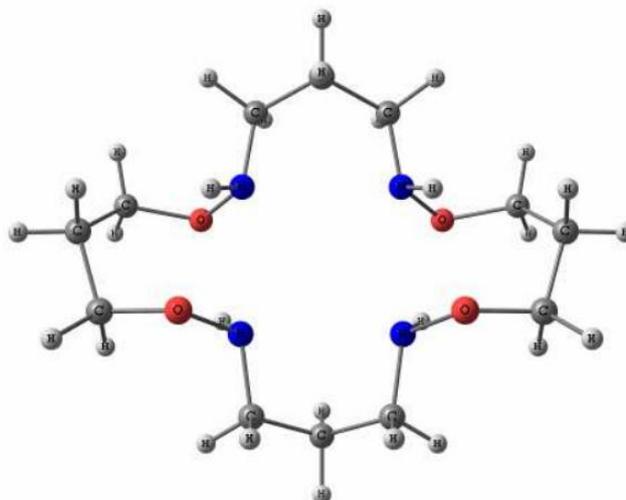
A grande questão envolvendo todos esses processos e óxido nítrico é controlar a dosagem correta desta substância no organismo, eis que ao tempo em que ele tem benefícios, na concentração errada se torna tóxico. Devido a essa gama de possibilidades que esse composto tem, um número muito grande de centro de pesquisas tem pesquisado e publicado artigos com essa temática, esse número é

tão considerável que em 1995 foi criado um jornal específico, publicado pela Elsevier, de nome *Nitric Oxide – Biology and Chemistry*<sup>2,20</sup>.

## 1.2 Ligantes Macrocíclicos

Diante da necessidade de se ter um controle minucioso da dosagem de óxido nítrico *in vivo*, fármacos têm sido de grande ajuda nesse auxílio, quer controlando a quantidade de NO a ser liberada quer a quantidade absorvida. Muitos desses fármacos são macrocíclicos, que dependendo da área de estudo pode ser entendido como - ciclo macromolecular que faz parte de uma molécula - ampliada. Por exemplo, para sistemas orgânicos, macrociclo pode ser compreendido como qualquer molécula que possua um anel formado por sete ou mais átomos. Para química de coordenação é definido como moléculas cíclicas que possuem três ou mais átomos (nitrogênio (N), oxigênio (O), enxofre (S) e fósforo (P)) como potenciais doadores de elétrons e que são capazes de coordenar com um centro metálico<sup>20-22</sup>.

Os compostos macrocíclicos são muito empregados também porque podem ter uma variedade de ligantes em arranjos espaciais definidos ou não, podendo ainda sofrer modificação química de acordo com a necessidade do complexo a ser obtido, aumentando a eficiência do fármaco. Além disso, podem ter centro metálico com estados de oxidação variáveis<sup>3</sup>. No tocante a essa última característica, quando ligado a um centro metálico, o macrociclo altera algumas propriedades e características como, a constante termodinâmica, força de campo ligante, em relação a moléculas de formação similar. Para tanto, há uma total dependência entre outros fatores como, tamanho da cavidade, tipo e tamanho do metal, existência de heteroátomos substituintes ligados aos átomos doadores. Outro fato importante sobre os macrocíclicos é a grande quantidade destes numa vasta quantidade de complexos naturais que os contém em suas estruturas, aumentando ainda mais o interesse pelo estudo destes compostos<sup>3</sup>.



**Figura 1.4.** Exemplo de macrocíclico 1, 7, 11, 17-tetraoxa-2, 6, 12, 16-tetraazacicloicosano.

Fonte: Adaptado da referência 23.

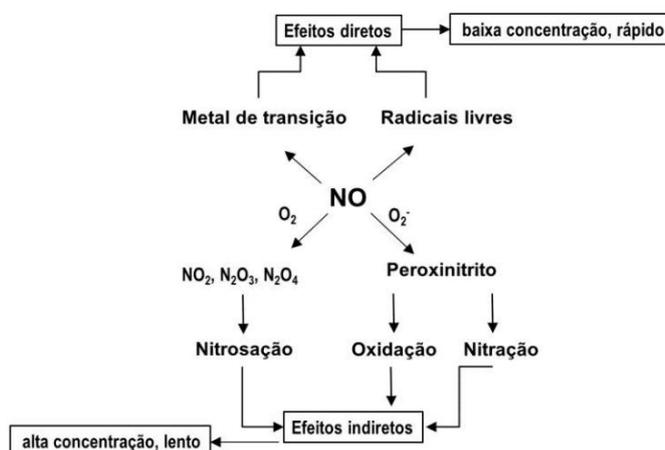
Os macrocíclicos, na ótica da química de coordenação, vêm sendo exaustivamente estudado tanto pela química experimental quanto pela teórica, a fim de se ampliar sua aplicabilidade<sup>20</sup>. A aplicação destes compostos destaca-se em diversos campos do conhecimento como agentes complexantes de cátions metálicos em tratamento de resíduos<sup>24</sup>, utilizados com catalizadores<sup>25</sup>, no campo da medicina como agente terapêutico, dentre outros<sup>26</sup>.

O uso dos compostos macrocíclicos na medicina, como agentes terapêuticos, destaca-se sua aplicação na técnica de imagem de ressonância magnética (*MRI – Magnetics Resonance Imaging*), uma vez que eles possuem um grande potencial na produção de rádio-fármacos para diagnósticos e tratamento de tumores<sup>27</sup>. Este tipo de droga ganha extrema relevância uma vez que são moléculas radioativas que podem ou não transportar doses limites de radiação no local específico da doença, tais como tumores, permitindo, assim imagens ou tratamento de diversas doenças,<sup>25,28</sup>. Este tipo de tratamento ganha destaque por minimizar os danos nos tecidos saudáveis, uma vez que a droga chega à célula afetada em quantidades suficientes para o tratamento. Visto que boa parte da utilização dos compostos macrocíclicos estão ligados a sua capacidade de se ligar de forma efetiva a centros metálicos, faz-se necessário o contínuo estudo para se investigar o controle seletivo ao íon metálico a ser ligado. O controle dessa seletividade embora de muita importância, não é tão fácil, eis que uma série de fatores podem influenciar a seletividade, como já dito anteriormente<sup>14-17</sup>. No que diz respeito ao aspecto

termodinâmico, entre outros fatores pode-se citar: efeitos estéricos e interações eletrônicas.

Como fator estérico os que mais merecem atenção são: tamanho da cavidade que forma o anel macrocíclico bem como a concentração de cargas em cima das espécies ligantes do anel, tamanho do cátion. Este último fator é regido pela lógica, estabelecida a partir de trabalhos publicados, que há uma relação de proporcionalidade direta entre o tamanho do cátion que participa do complexo e estabilidade termodinâmica<sup>18</sup>. Assim, para cátions maiores, faz-se necessário ligantes contendo um grande número de sítios de coordenação para uma efetiva complexação, e para cátions menores, pequeno número de sítios de coordenação. Quanto ao tamanho do anel do macrocíclico, sabe-se que, anéis com grande número de átomos, possuem baixa habilidade de coordenar íons metálicos pequenos, já os anéis com pequeno número de átomos, possuem muita dificuldade de se coordenar a cátions de grande raio<sup>12,23</sup>.

Do ponto de vista das interações eletrônicas, são duas as principais: interações de natureza eletrostáticas e interações baseada na superposição de orbitais. A primeira envolve espécies com cargas bem diferentes, em especial, átomos com alta eletronegatividade e cátions com orbital d com alta energia, tais como os encontrados nas famílias IA e IIA da tabela periódica. Já para a segunda, as espécies envolvidas são ligantes de caráter básicos, que contenham átomos de nitrogênio, e metais com orbital d disponíveis e com baixa energia<sup>8</sup>. A presença do óxido nítrico no organismo humano e as reações químicas resultantes da presença deste causam inúmeros efeitos fisiológicos, conforme pode ser visto na Figura 1.5 abaixo, que em suma podem ser resumidos em efeitos diretos e indiretos, a partir do tipo de efeito e da concentração de óxido nítrico<sup>8</sup>.



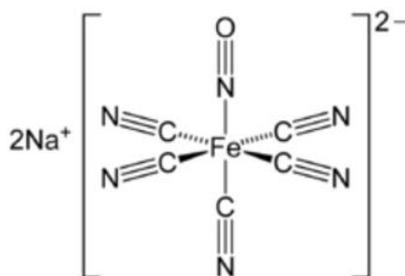
**Figura 1.5.** Efeitos diretos e indiretos do óxido nítrico no organismo.

Fonte: Adaptado da referência 8.

O primeiro tipo de efeito, o direto, como visto na figura ocorre com baixa concentração de NO e é muito rápido, nesse caso o óxido nítrico reage diretamente com uma determinada molécula biológica. O mecanismo reacional pode se dar por meio de um processo de oxirredução com a presença de complexos metálicos contendo dioxigênios, por complexos de elevada valência, ou ainda por meio da interação direta do óxido nítrico com o sítio metálico<sup>8</sup>. Quanto ao efeito indireto, neste caso não envolve diretamente o NO, mas, sim, outros derivados, exigindo alta concentração destes e são marcados por serem reações mais lentas. As reações dos efeitos indiretos podem resultar em intermediários como ONOO<sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que provocam na maioria das vezes *stress* oxidativo e podem até levar a destruição total do DNA ou proteínas. Mais uma vez constatando a necessidade desafiadora de se sintetizar fármacos capazes de ter controle na absorção e liberação de óxido nítrico em um sítio específico<sup>8</sup>.

A exploração de compostos metálicos com o intuito de diagnosticar e utilizar no tratamento de doenças como: doenças cardiovasculares, diabetes, câncer, agentes antimicrobianos, artrite, tem se mostrado muito promissora e de muito valor para a medicina e, com isso, sendo bastante estudado por pesquisadores dessa área. Entre essas possibilidades de estudo é a utilização de compostos que possuem a capacidade de doar ou capturar o óxido nítrico<sup>29-32</sup>.

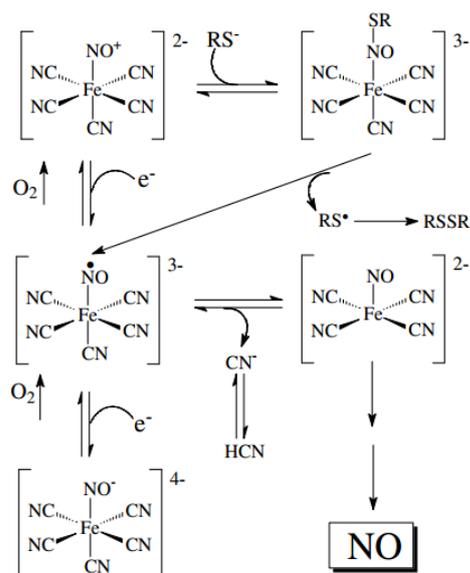
Entre os primeiros doadores de NO conhecidos e aplicados à medicina está o nitroprussiato de sódio, descoberto no metade do século passado<sup>5</sup>. Ele é conhecido como Nipride<sup>®</sup>, Figura 1.6, bastante utilizado em casos de emergências cardíacas, servindo como vasodilatador quer para diminuir de forma imediata a pressão arterial (hipertensão) quer para indução de hipotensão durante procedimentos cirúrgicos. Quando esse fármaco está agindo no organismo, além de liberar o NO, há também a liberação da molécula de CN<sup>-</sup> que é muito tóxica ao organismo humano. Logo, em virtude desse segundo efeito, faz-se necessário o uso de medicamentos que diminua a atuação do cianeto, como por exemplo, o tiosulfato de sódio. Vale ressaltar ainda que caso a dosagem do Nipride<sup>®</sup> seja feita de forma errada, pode ocorrer os seguintes sintomas: taquicardia e rubor, níveis reduzidos de consciência, coma e morte<sup>4, 5, 33-37</sup>.



**Figura 1.6.** Estrutura do nitroprussiato de sódio (SNP).

Fonte: Adaptado da referência 5.

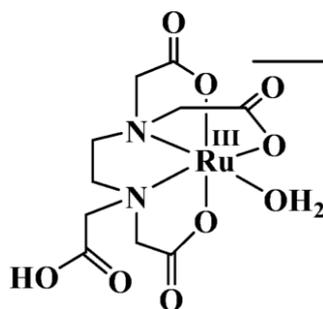
O SNP compõe um conjunto de fármacos que tem como princípio a fototerapia. Eles agem no sistema biológico com grande eficiência devido a sua capacidade de ficar estável até atingir o alvo onde se deseja executar a ação. Assim, ele pode ser ativado por meio de um feixe de luz (quer por meio de um laser quer por meio de uma fibra ótica). O seu mecanismo como vasodilatador tem sido postulado por meio da transferência de eletro do  $CN^-$  ou  $Fe^{+2}$  para o  $NO^-$ . A redução do  $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$  leva à formação do  $[Fe(CN)_5(NO)]^{3-}$ , o que provoca a liberação do  $CN^-$  levando por consequência ao pentacoordenado  $[Fe(CN)_4(NO)]^{2-}$ , que atua como espécie final liberadora de NO. Há também a possibilidade da participação do ânion tiolato juntamente com uma cisteína, localizada na parte exposta de uma proteína endógena ou peptíde, reagir com o NO deste ânion levando a formação do  $[Fe(CN)_5\{N(=O)SR\}]^{3-}$ , intermediário reativo<sup>2</sup>. O esquema está representado abaixo.



**Figura 1.7.** Proposta de mecanismo de liberação do nitroprussiato a óxido nítrico no tecido vascular.

Fonte: Adaptado da referência 1.

Existem também os complexos que são muito eficientes em sequestrar o NO, é o caso do  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ . Este complexo tem uma característica muito interessante que favorece a captura de NO, o seu ligante edta (etilenodiaminatetracetato) é um ligante polidentado, possuindo cinco possibilidades de coordenação, fazendo cinco ligações das seis que existe no sítio de coordenação do rutênio, neste complexo, disponibilizando, assim, uma posição para substituição da  $\text{H}_2\text{O}$  pelo óxido nítrico<sup>5</sup>, resultando no composto  $[\text{Ru}(\text{hedta})(\text{NO})]$ , conforme figura abaixo.

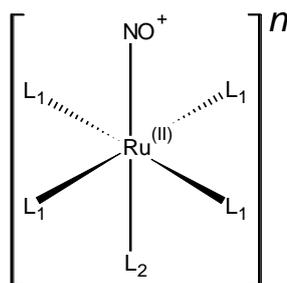


**Figura 1.8.** Estrutura do complexo  $[\text{Ru}(\text{hedta})(\text{NO})]$ .

Fonte: Adaptado da referência 6.

Uma classe de complexos que vem se destacando bastante são os complexos com ligantes tetraazamacrocíclicos, sendo que os primeiros foram sintetizados por Collman, Schneirder e Boursall<sup>3</sup>. Estes ligantes contendo cadeias laterais com um grupo funcional podem permitir encapsular o complexo com ligante macrocíclico funcionalizado, sendo isso possível graças à presença do grupo substituinte<sup>3,5, 38-40</sup>. O referido ligante é uma amina secundária cíclica saturada com força equivalente a várias amônias.

Os complexos tetraamina de rutênio e tetraazomacrocíclico rutênio nitrosil tem sido um dos que mais se destacam. As pesquisas envolvendo estes tipos de complexos dão-se devido a sua capacidade em liberar NO além de possuir vantagens como: formação de complexos estáveis, solubilidade em água, baixa toxicidade biológica, possibilidade de coordenação de um ligante *trans* ao NO podendo adotar a fórmula  $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{L}_1)_x(\text{L}_2)^{n+}]$  ou  $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{L}_1)_x(\text{L}_2)^{n+}]$ , onde:  $\text{L}_1$  é o ligante na posição equatorial,  $\text{L}_2$  é o ligante na posição *trans* ao NO e  $n+$  é a carga associada ao complexo<sup>41,42</sup>.



**Figura 1.9.** Representação estrutural da molécula de um metalofármaco, destacando seus principais ligantes que influenciam na interação com o óxido nítrico (NO).

Fonte: Adaptado da referência 42.

### 1.3 Química Computacional (QC)

Com o crescente desenvolvimento científico e tecnológico, a criação de máquinas com alta velocidade e capacidade de processamento tornou-se possível a realização de cálculos de grande complexidade utilizando super computadores<sup>43</sup>. É neste ponto que nasce a Química Computacional (QC). Os programas computacionais possuem cálculos baseados em modelos matemáticos que são capazes de fornecer parâmetros, dados e informações de processos físico-químicos, facilitando a interpretação química de resultados experimentais ou até propor sistemas ainda não estudados. Esse ramo da química pode ser entendido como um *mix* de diversas áreas de conhecimento, como por exemplo, física, química, matemática, biologia, computação e medicina<sup>43-48</sup>.

São diversas as aplicações como, por exemplo, ela simula propriedades químicas sustentando-se nas leis da física e da química, permitindo, com isso, o estudo de fenômenos químicos por meio de cálculos computacionais em menor tempo do que se costumam fazer experimentalmente, além do fator financeiro envolvido, pois geralmente pode se economizar muito dinheiro com reagentes e maquinário. Os cálculos químicos computacionais podem fornecer informações de modelos estáveis e não estáveis, como: intermediários estáveis, estados de transição, tempo de meia vida, e diversas outras informações que talvez, experimentalmente, fossem até impossíveis de serem analisadas<sup>43,49-53</sup>.

Outro exemplo da importância da química computacional é no que diz respeito ao planejamento reacional de fármacos. A possibilidade de projetar

compostos com atividade cada vez mais específicas, por meio de uma melhor definição de suas propriedades, assim evitando custos de síntese experimental, bem como a redução de seu tempo, exploratória de inúmeras substâncias tem impulsionado muitas pesquisas nessa área<sup>54,56,57</sup>. O planejamento racional de fármacos permite aos pesquisadores simular o possível comportamento de uma droga ao reagir com uma dada molécula existente no corpo humano, através de modelos teóricos, possibilitando assim a redução, mas não eliminar, o número de animais usados nos testes de novos produtos farmacológicos<sup>51,56,58</sup>. Parâmetros como energias de dissociação, frequências vibracionais, geometria e energias relativas muitas das vezes são tão confiáveis em relação ao valor experimental, que chegam até a desafiá-los, especialmente no tocante aos metais de transição, que muitas das vezes são muito difíceis de terem algumas de suas propriedades desvendadas<sup>42,43,56</sup>.

O grau de confiança e de credibilidade que deve ser dado aos modelos teóricos computacionais depende em grande parte do nível de teoria adotado a determinado sistema. Mesmo que os resultados não possam ser considerados perfeitos, na maioria das vezes eles conseguem chegar a uma precisão acima de noventa por cento. Como cada método tem um gigantesco ferramental matemático envolvido, para uma melhor eficiência, aqueles que usam a QC devem examinar cuidadosamente a fim de escolher o conjunto de método mais adequado para os seus sistemas. No que diz respeito aos modelos teóricos envolvidos utilizados são: Dinâmica Molecular e Mecânica Quântica (MD/QM)<sup>59</sup>.

A dinâmica (mecânica) molecular (MD) é um método no qual a energia é calculada por comparação entre ângulos e distâncias de ligação entre os átomos que participam da molécula com valores tabelados<sup>61</sup>. Geralmente consiste em uma equação algébrica mais simples, não em uma função de onda, considerando apenas o núcleo dos átomos e não incluindo os elétrons nos cálculos. É possível transferir um parâmetro de determinado átomo para outro desde que eles possuam características semelhantes. Essa possibilidade de extrapolação permite a descrição de propriedades como: as forças de Van der Waals e eletrostáticas, ângulos de ligações, comprimento de ligação, dentre outras, o que quase sempre demonstra uma alta similaridade entre os resultados teóricos e experimentais<sup>61-63</sup>. Ainda existe outra possibilidade de aplicação destes métodos, quando há a aplicação dos dois em conjunto num único sistema<sup>43</sup>. Uma hibridação entre eles, MD/QM<sup>61</sup>, este

possibilita sanar dificuldades encontrados em cada um e pode corroborar para um melhor resultado<sup>62,63</sup>. Por exemplo, sabe-se que os modelos baseados em dinâmica molecular, por não levarem em consideração a participação dos elétrons, as propriedades que se relacionam com isso como formação e quebra de ligações químicas não são precisas e, portanto, este modelo não descreve com boa aproximação tais propriedades. Por outro lado, quando se fala em grandes sistemas moleculares contendo uma grande variedade de átomos, se mostra muito útil. Diante disso, o ideal é separar o sistema e considerar cada parte com o seu respectivo método mais apropriado<sup>43,62,63</sup>. Assim, tem-se como objetivo da dinâmica molecular a predição da energia de uma determinada molécula levando-se em consideração a sua referida conformação.

Muito diferente do processo de dinâmica molecular, a mecânica quântica (MQ) se baseia em sistemas de equação de física quântica com o objetivo de analisar características e propriedades de determinada molécula, tendo como principal base as interações resultantes entre os elétrons e os núcleos. Uma série de aproximações são realizadas, algumas baseadas em postulados matemáticos outras em dados empíricos, de forma geral a MQ pode ser dividida em *ab initio*, considerado um método padrão, as equações destes métodos são governadas pelas observações de Hartree–Fock–Roothaan–HFR<sup>64,65</sup> e semi-empírico<sup>64,65</sup>.

O método *ab initio*, que em latim quer dizer “do princípio” leva em conta a resolução de cálculos sem a adição de parâmetros experimentais. As equações de Hartree–Fock foram as primeiras equações de cálculo de estrutura molecular, nelas o núcleo é considerado fixo, aproximação conhecida como de Born-Oppenheimer<sup>43</sup>. A função de onda descrita na resolução da equação de Schödinger é formada pelas combinações lineares dos orbitais atômicos ou pelas funções de base<sup>43</sup>. Os métodos *ab initio* são melhores utilizados para sistemas com poucos elétrons, pois embora seja mais preciso e não necessite de dados experimentais, quando se trata de sistemas de muitos elétrons a resolução da equação de Schödinger fica muito comprometida, ou quase impossível, eis que há uma necessidade gigantesca de supercomputadores, com elevadas memória, demandando muito tempo.

Os métodos semi-empíricos são métodos em que também há a resolução de equações matemáticas, no entanto, neste método parâmetros experimentais são implementados, sendo que, alguns até mesmo desconsideram o formalismo analítico ao tentarem resolver alguns cálculos, o que na prática pode suscitar o resultado a

erros ou a não serem tão precisos, mas em compensação, o tempo e o custo computacional exigido são menores. Para sistemas multieletrônicos, chegando até a 120 átomos, estes métodos têm se mostrado útil e com certo grau de confiança<sup>66-68</sup>.

## 1.4 Teoria do Funcional da Densidade – DFT

Visto que os métodos anteriores apresentaram grandes limitações, Thomas e Fermi propuseram um novo esquema, agora baseado na densidade eletrônica dos sistemas  $\rho(r)$ . Este modelo foi uma espécie de embrião da Teoria do Funcional da Densidade, que tem como foco principal a densidade eletrônica como variável mais importante. Com o tempo, em meados da década de sessenta, Walter Kohm e Hohenberg desenvolveram a base para a teoria DFT (*Density Function Theory*), completamente dominada pela densidade eletrônica. A base principal para a utilização de métodos DFT em QC só foi realizado a partir das observações de orbitais feitas por Kohn e Sham<sup>68-70</sup>. Para o método DFT, o sistema é considerado como possuindo uma densidade de elétrons uniforme. Essa consideração criava uma barreira quanto à eficácia do método, necessitando de métodos de gradientes corrigidos para que o sistema eletrônico pudesse ser melhor descrito. Dentre os diversos gradientes, pode-se citar a Lee, Yang e Parr (LYP), que após receber um tratamento matemático, correção de gradiente de Beck com três parâmetros, se chama B3LYP<sup>43</sup>.

Em contraste com os métodos semi-empírico, o DFT apresenta o hamiltoniano bem definido. Na derivação das equações do DFT nenhum parâmetro em princípio necessita ser ajustado ou determinado empiricamente<sup>68,70</sup>. Esta teoria leva vantagem metodológica sobre a *ab initio* por diminuir o tempo computacional e espaço em memória. O DFT diminui o número de funções de base do sistema quando comparado com o método HF, como por exemplo, considerando um sistema qualquer, modelado com  $n$  funções de base, quando utilizado a DFT o aumento é na ordem de  $n^3$ , já para o HF o aumento passa para  $n^4$  ou  $n^5$ . Sendo desta forma inevitável o esforço computacional quando cálculos são submetidos a teoria de HF<sup>68,70</sup>. Desta forma, o DFT é um dos métodos mais utilizados atualmente, pois este é particularmente útil na descrição mais realística, com muita relevância em sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos dentre outros.

Como analisado por Morgon<sup>68</sup> a utilização da densidade eletrônica  $\rho(r)$  proposto e consolidado por Hohenberg e Kohn é o fundamento da Teoria do Funcional da Densidade. Graças ao formalismo estabelecido por eles, uma variedade de conceitos importantes na área de química foram definidos de modo mais preciso, como por exemplo: maciez e dureza, equalização da eletronegatividade e potencial químico.

Pode se dizer também que independentemente do modo que o método DFT esteja sendo representado, quer pelos conceitos modernos de Hohenberg e Kohn (1964) formulados para estados não-degenerados, Kohn e Sham (1965, 1966) para estudo de equações auto-consistentes, o que já leva em consideração os efeitos de correlação e troca de Levy (1979) e Lieb (1983); quer pelos conceitos iniciais como as contribuições de Fermi e Thomas (1927), Dirac (1930) e Slater (1951), de forma resumida pode-se representar de duas formas: a) todas as propriedades do estado fundamental bem como o a própria função de onda deste estado são consideradas funcionais da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e b) a energia do estado fundamental para sistemas com vários elétrons diante de um potencial externo determinado  $v(r)$  pode ser representado segundo a equação (1) abaixo.

$$E_v[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (1).$$

Onde F é denominado de funcional universal de  $\rho$ , que independe do potencial externo  $v(r)$ <sup>68</sup>.

É digno de nota comparar a equação (2) que é aplicação da equação de Schorödinger independentemente do tempo (baseada na função de onda),

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - K \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2).$$

Onde  $k = 1/4\pi\epsilon_0$ ,  $\hbar$  - é a constante de Planck,  $m$  - massa do elétron,  $\nabla$  - operador laplaciano, função de onda  $\Psi$ .

Com a equação de Hohenberg e Kohn (3) (baseada na densidade eletrônica).

$$E[\rho(\vec{r})] = E_k + E_{p,e,N} + E_{p,e,e} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3).$$

Onde  $E_k$  é a energia cinética total,  $E_p$  e  $E_{p,e,N}$  – energia potencial elétron-núcleo,  $E_{p,e,e}$  – energia potencial eletrônica e  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é a energia de troca e correlação que leva em conta os efeitos de spin.

Quando do surgimento da equação (2) surgiu também a possibilidade de se quantificar a função de onda quântica, seja de um átomo ou molécula, permitindo com isso a possibilidade de fazer um estudo detalhado das principais informações do sistema. A problemática gira em torno de que tal equação é aplicada com eficiência apenas a sistemas hidrogenóides<sup>71-75</sup>. Já na equação (3) que permite calcular a energia fundamental de uma molécula com N elétrons, o último termo da equação, a saber, a correlação eletrônica, que inclui o termo de troca que se refere à correlação entre elétrons de mesmo *spin*, e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem, é de suma importância, pois ele leva em consideração todas as informações da energia não clássica, embora o modo exato de expressá-lo ainda não seja definido<sup>68</sup>.

Para ajudar na resolução deste termo com alta confiabilidade, visto que não se conhece exatamente a forma deste funcional de energia, bem como não há uma forma clara e consistente para, no formalismo, aperfeiçoar o cálculo, faz-se necessário o uso de algumas expressões matemáticas, as quais podemos resumir em duas: aproximação da densidade local (*Local Density Approximation – LDA*) e aperfeiçoamento chamado de aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation – GGA*)<sup>43</sup>.

A aproximação da densidade local (subestima o sistema) baseia-se na introdução do efeito de correlação eletrônica no modelo de gás uniforme de elétrons, “a aproximação é válida para sistemas onde a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica, ou seja, cada parte da molécula comporta-se como um gás uniforme de elétrons”<sup>68</sup>. Assim, a descrição da energia fica sendo como a probabilidade de encontrar um elétron numa dada posição do espaço. Essa aproximação gera excelentes resultados, em especial no desenvolvimento de estruturas para complexos de metais de transição e sistemas no estado sólido<sup>76</sup>, no entanto, a energia de troca pode ser subestimada ou às vezes superestimada em até 100%<sup>8</sup>, como nos casos de sistemas reais em que não se comportam como um gás homogêneo<sup>23</sup>.

Com o intuito de solucionar os problemas com a subestimação ou superestimação podem ser utilizadas expansões, que é o caso da Aproximação de Gradiente Generalizado – GGA em que a expansão ocorre usando métodos de escalonamento para a expansão não lineares que dependem apenas da densidade e magnitude do gradiente num ponto específico. De um modo geral, a GGA procura corrigir o potencial LDA resultando assim erros abaixo de 1%. Entre os funcionais de correção pelo gradiente mais comum estão o Lee-Yang-Parr (LYP), (P86) de Perdew, (B96) de Becke e (E) de Ernzerhof. Estes três últimos propuseram um funcional de correlação que não tem parâmetros empíricos (PBE), e tem sido muito utilizado e considerado um dos mais “nobres” atualmente<sup>76</sup>. O funcional híbrido B3LYP é uma das mais conhecidas e populares aproximações aplicadas sistemas com muitos elétrons e que contém metais de transição<sup>43</sup>.

Visto a grande variedade de funcionais de correlação de troca, e ainda que muitos deles possuam parâmetros que são otimizados com o intuito de reproduzir determinada característica exigida por um dado sistema quântico, tem levado a uma grande discussão dos pesquisadores quanto à natureza do método DFT, se é semi empírico ou *ab initio*. O que pode ajudar a chegar num ponto comum é compreender que o formalismo DFT é um método com poucas aproximações, sendo que o que vai determinar se este é *ab initio* ou não, dependerá puramente do funcional troca-correlação escolhido<sup>76</sup>.

## 1.5 Orbitais de Ligação Naturais – NBOs

Considera-se NBOs os orbitais descritos por alguns centros localizados (1 ou 2) que proporcionam a mais precisa representação possível da estrutura de Lewis e de maior densidade eletrônica total, isso por que rigorosos detalhes matemáticos foram incorporados durante a otimização com o intuito de obter o maior percentual de densidade eletrônica possível. Faz parte de um dos conjuntos de base que por meio de uma combinação linear pode ser possível construir uma função de onda  $\Psi$ <sup>77,78</sup>.

Dentro da série de orbitais: OAs → NAOs → NHOs → NBOs → NLMOs → MOS, que respectivamente são, orbitais atômicos (OAs), orbitais naturais atômicos (NAOs), orbitais naturais híbridos (NHOs), orbitais naturais de ligação (NBOs), orbitais naturais moleculares localizados (NLMOs), e orbitais moleculares (MOs),

onde cada orbital do conjunto seguinte é composto pela combinação de todos os orbitais do conjunto anterior. Assim, os NBOs contêm em sua formação orbitais naturais híbridos (NHOs), de poucos centros e de máxima ocupação, que, por lógica, são combinações lineares de NAOs em dado átomo. Estes orbitais são naturais, pois são escolhidos naturalmente pela própria função de onda, sendo considerados os mais “naturais” ou “ideais” para a descrição daquela função<sup>8,78</sup>.

Os NBOs podem ser tipificados segundo a combinação linear que os formam, entre os tipos pode-se citar, *core-NBOs* que são os que têm caráter muito próximo ao de NAOs, NBOs de pares de elétrons não ligantes, *LP-NBOs*, que são os que são formados por um único NHO, e por fim, *BD-NBOs* (NBOs ligantes) e *BD\*-NBOs* (NBOs antiligante), nestes dois últimos casos a combinação é entre dois centros de NHOs. Cabe-se registrar que os *BD\*-NBOs* são os orbitais (doadores e receptores) mais importantes, pois contribuem de modo decisivo para a estabilização do sistema<sup>77,78</sup>.

Com a análise do NBOs é possível decompor a energia eletrônica em um grande número de perturbações, sendo possível com isso compreender como as interações em determinadas regiões da molécula são influenciadas ao se fazer alguma alteração estrutural por meio da adição ou exclusão de grupos, avaliando os efeitos de deslocalização eletrônica, permitindo até mesmo quantificar a energia correspondente à interação de um orbital vazio ( $\sigma^*$  receptor) e preenchido ( $\sigma$  – doador), e determinar a percentagem de caráter s e p e suas variações ao longo da formação de uma ligação de hidrogênio<sup>77,78</sup>.

Implementada dentro do NBO, a Energia de Perturbação de Segunda Ordem  $E(2)^{79,80}$  é muito utilizada para fazer uma avaliação da natureza das interações doador-receptor, e esta mesma foi utilizada neste trabalho. Essa energia está associada com uma perturbação ocorrida na estabilização de dois elétrons entre os orbitais ocupados do ligante (doador, i) e os orbitais tidos como virtuais do metal (receptor, j), podendo com isso ser um poderoso instrumento para se calcular doação de carga e retrodoação de carga.

A equação (4) abaixo é a utilizada para se estimar a energia de perturbação de segunda ordem  $E(2)$ .

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_j/[F(i,j)^2(e_j - e_i)], \quad (4)$$

onde  $q_i$  é o orbital ocupado doador,  $e_j$  e  $e_i$  são os elementos da diagonal (energia dos orbitais) e  $F(i,j)$  refere-se ao elemento da matriz de Fock NBO não diagonal<sup>23</sup>.

## 1.6 Objetivos

### 1.6.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar a natureza da ligação M-NO dos complexos *trans*-[M(NO)(oxa-aza)L]<sup>n</sup> (M= Rh<sup>+2</sup>; n= 0 a 3; L=Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ou CN<sup>-</sup> e oxa-aza = oxa-azamacrocíclico), por meio de cálculos quânticos

### 1.6.2 Específicos

Verificar qual modelo (método/base) DFT que melhor descreve o complexo quando comparado alguns parâmetros em relação ao valor experimental;

Determinar os parâmetros geométricos, energéticos e espectroscópicos de alguns complexos;

Analisar a espectroscopia eletrônica de complexos por meio da espectroscopia na região do ultravioleta e visível, visando caracterizar as transições eletrônicas;

Entender a estabilidade eletrônica em razão do ligante *trans* ao NO.

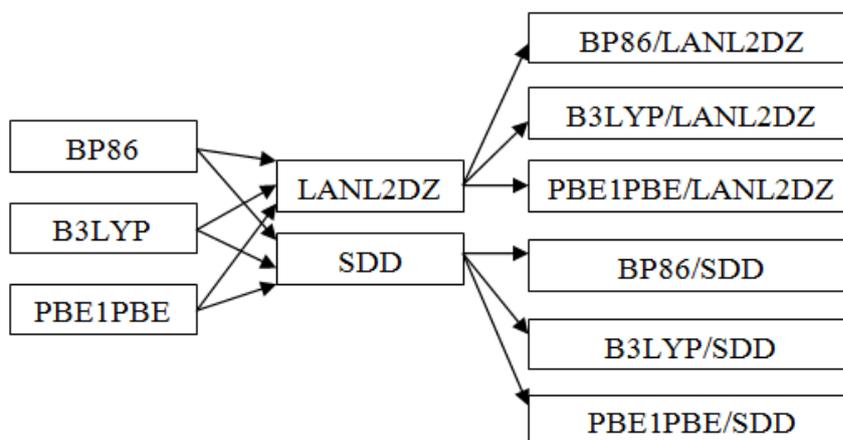
# Capítulo 2

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

### 2.1 Detalhes Computacionais

Os cálculos encontrados no presente trabalho foram estudados em nível da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory – DFT*), utilizando o pacote computacional GAUSSIAN 09<sup>79</sup>, em conjunto com a sua interface gráfica GAUSSVIEW 5.0<sup>80</sup>. Utilizou-se três métodos de aproximação (GGA) do DFT: funcional de troca de Beckes<sup>81,82</sup> em conjunto com a correlação de Perdew<sup>83-85</sup> (BP86), funcional híbrido de correlação desenvolvido por Beckes, Lee-Yang-Parr<sup>81</sup> e Volsko-Wilk-Nusair<sup>81</sup> (B3LYP), e o funcional puro de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE1PBE)<sup>86</sup>. Estes métodos foram combinados com dois conjuntos de bases: LANL2DZ e SDD, gerando assim 6 (seis) modelos de conjunto método/base, aumentando com isso o efeito comparativo, conforme Figura 2.1. O objetivo de fazer a combinação entre os métodos e conjunto de bases é buscar entre as seis possibilidades (método/base) o melhor modelo para descrever os parâmetros estudados nesse trabalho: geométricos, energéticos e espectroscópicos, e com isso compará-los com os valores experimentais encontrados nas publicações científicas<sup>87,88</sup>.



**Figura 2.1.** Fluxograma entre os métodos e conjuntos de base aplicado no sistema.

Fonte. Próprio autor.

Na verificação do mínimo de energia para cada complexo, calculou-se as frequências vibracionais de cada um deles, utilizando apenas as frequências reais para caracterizar o menor configuração de energia. Também se levou em conta os diversos estados de oxidação que o NO pode ter, tentando buscar assim o estado espectroscópico de menor estado energético para cada um dos estados oxidativos do NO, desde que o óxido nítrico esteja descarregado ( $\text{NO}^0$ ), oxidado ( $\text{NO}^+$ ) e reduzido ( $\text{NO}^-$ ). Além disso, observaram-se os diferentes estados de multiplicidade que variou de singlete a quípleto, dependendo de cada caso. Quanto ao meio reacional, registra-se que todos os cálculos foram realizados no *vacuum*.

Para simular os espectros teóricos vibracional e de absorção foi utilizado o programa SWizard<sup>89</sup> que também permite analisar a composição e a energia dos orbitais de fronteiras do complexo.

Utilizou-se os dados obtidos do NBOs, módulo implementados como ferramenta do próprio GAUSSIAN 09, bem como dados do *software* AOMix<sup>90</sup> para compreender de modo mais detalhado a natureza das ligações existentes no complexo, tanto entre o metal ( $\text{M}^{n+}$ ) e o ligante *trans* ao óxido nítrico ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CN}^-$ ), como entre o metal ( $\text{M}^{n+}$ ) e o NO. Para uso no AOMix o complexo foi dividido em dois fragmentos, no qual o primeiro é formado pelo metal, o macrocíclico e o ligante *trans*-posicionado ao NO, o segundo formado pelo óxido nítrico. Tanto o NBOs quanto o AOMix permitem quantificar as transferências de cargas existente entre esses ligantes e o metal, que no caso de maior interesse deste trabalho, pode ser tipificada como sendo doação e retrodoação, que respectivamente ocorre, quando a transferência de carga acontece do ligante para o metal, quando a transferência de carga acontece do metal para o ligante.

# Capítulo 3

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Escolha do melhor modelo (método/base) por meio de parâmetros geométricos

Com o intuito de obter o modelo (método/base) que melhor descreve os parâmetros geométricos e as propriedades físico-químicas do sistema estudado neste trabalho, comparou-se as seis possibilidades de modelos com dados experimentais encontrados na literatura, a fim de escolher o melhor modelo para nosso sistema. Entretanto, é importante ressaltar, que não há na literatura um sistema exatamente igual aos aqui estudados. Sendo assim procurou-se dados de outros sistemas, mas que se assemelham aos do estudo de caso. A Tabela 3.1 mostra esses resultados.

**Tabela 3.1.** Valores dos principais parâmetros geométricos do complexo  $trans\text{-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{+2}/(\text{NO}^0)$  teórico e experimental e suas diferenças.

$trans\text{-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{+2}/(\text{NO}^0)$							
	LANL2DZ			SDD			
	B3LYP	BP86	PBE1PBE	B3LYP	BP86	PBE1PBE	Exp.
Rh–NO	1,943	1,942	1,943	1,939	1,949	1,939	1,998 <sup>a</sup>
Δr	-0,055	-0,056	-0,055	-0,059	-0,049	-0,059	
N–O	1,251	1,247	1,243	1,254	1,240	1,266	1,190 <sup>a</sup>
Δr	0,061	0,057	0,053	0,054	0,050	0,066	
Rh–H <sub>2</sub> O	2,341	2,406	2,305	2,316	2,375	2,282	2,366 <sup>a</sup>
Δr	-0,025	0,040	-0,061	-0,050	0,009	-0,084	
<RhNO	118,1	120,1	118,2	119,1	120,7	118,7	122,1 <sup>a</sup>
Δr	-4,0	-2,0	3,9	-3,0	-1,4	-3,4	
<H <sub>2</sub> ORhNO	175,1	167,6	175,3	174,6	168,1	174,9	176,7 <sup>b</sup>
Δr	-1,6	-9,1	-1,4	-2,1	-8,6	-1,8	
νRh–NO	627	625	649	637	633	661	656 <sup>b</sup>
Δr	-29	-31	-7	-19	-23	5	
νN–O	1583	1503	1631	1570	1494	1615	1677 <sup>b</sup>

---

$\Delta r$	-94	-174	-46	-107	-183	-62
------------	-----	------	-----	------	------	-----

---

$\Delta r$  Diferença entre dado teórico e experimental.

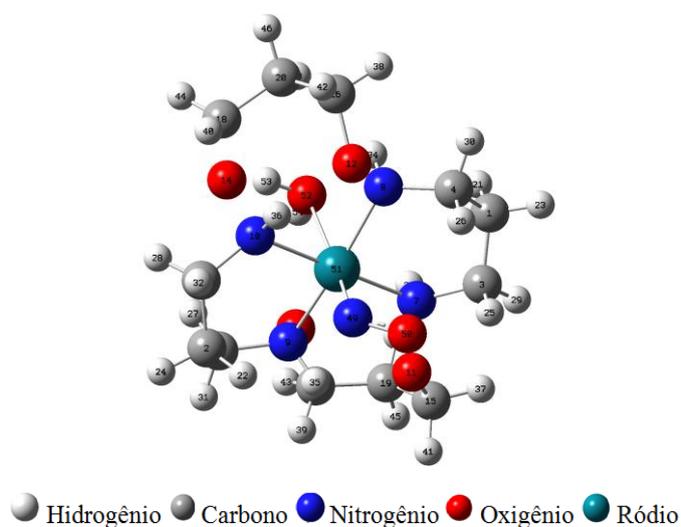
As unidades de comprimento de ligação, ângulos e frequência vibracional estão em angstrom (Å), graus ( $^{\circ}$ ) e centímetros ( $\text{cm}^{-1}$ ), respectivamente.

<sup>a</sup> Kristian, K.; Song, W.; Ellern, A.; Guzei, I. A.; Bakac, A. Inorg. Chem. 2010, 49, 7182-7187

<sup>b</sup> Assignments and data from:  $\text{Na}_2\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Ru, Fe) ref. : Khanna, R. K.; Brown, C. W.; Jones, L. H. Inorg. Chem. 1969, 8, 2195.

A Tabela 3.1 contém valores de sete parâmetros geométricos do complexo  $\text{trans}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{+2}/(\text{NO}^0)$  e a diferença em relação ao valor experimental. Quando se analisa o parâmetro distância de ligação Rh-NO, a diferença entre o valor teórico e o experimental é de -0,055 Å para o modelo B3LYP/LANLD2Z, -0,056 Å para o modelo BP86/LANL2DZ, -0,055 Å para PBE1PBE/LANL2DZ, -0,059 Å para B3LYP/SDD, -0,049 Å para o modelo BP86/SDD e -0,059 para PBE1PBE/SDD, assim, o modelo computacional BP86/SDD que mais se aproxima do valor experimental. Quando se analisa a distância de ligação N-O, a diferença entre a distância teórica e experimental, na mesma ordem e para os mesmos modelos citados anteriormente, é de 0,061 Å, 0,057 Å, 0,053 Å, 0,054 Å, 0,050 Å (BP86/SDD) e 0,066 Å. Mais uma vez o modelo BP86/SDD é quem mais se aproxima do experimental. Observando a Tabela 3.1 percebe-se que em outros dois parâmetros, distância de ligação Rh- $\text{H}_2\text{O}$  e ângulo  $\angle \text{RhNO}$ , o modelo BP86/SDD é entre os modelos o que mais se aproxima dos valores experimentais, com uma diferença de 0,009 Å em relação ao valor experimental da ligação Rh- $\text{H}_2\text{O}$ , e  $-1,4^{\circ}$  de diferença em relação ao valor experimental do ângulo  $\angle \text{RhNO}$ . Como entre os seis modelos (método/base) comparados, o modelo BP86/SDD, em quatro dos sete parâmetros, é o que mais se aproxima dos valores experimentais. Assim, este conjunto (BP86/SDD) é o mais adequado para representar o sistema aqui estudado, pois quando os resultados obtidos são comparados com valores experimentais de sistemas idênticos, a diferença entre eles é a menor, representando de forma mais confiável o sistema estudado.

Para o complexo  $\text{trans}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{+2}/(\text{NO}^0)$ , Figura 3.1, o modelo BP86/SDD é o que melhor descreve os parâmetros geométricos e vibracionais, pois este é modelo que mais se aproxima dos valores experimentais. Deste modo, todos os resultados foram obtidos usando o modelo BP86/SDD.



**Figura 3.1.** Geometria otimizada do complexo  $trans\text{-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{+2}/(\text{NO}^0)$  com o modelo BP86/SDD.

### 3.2 Análise das Multiplicidades

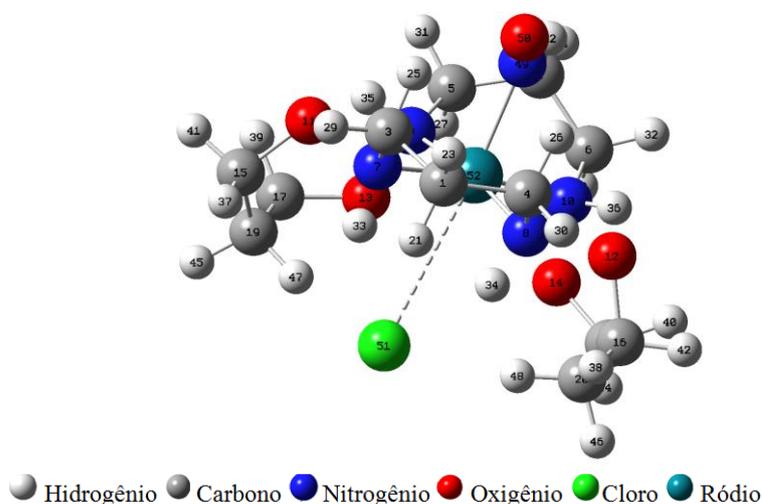
A seguir é apresentado os principais parâmetros geométricos das estruturas dos complexos  $trans\text{-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{L}]^{n+}$ . Na Tabela 3.2 pode-se observar como os valores energéticos, comprimentos e ângulos de ligação, de cada sistema, variam de acordo com a mudança de multiplicidade, de estado de oxidação do óxido nítrico, e do ligante *trans*. Para salientar, as multiplicidades testadas foram em ordem desde o singleto até quípleto, sendo que as multiplicidades ausentes na Tabela 3.2 para um dado sistema, assim estão, pois registrou-se apenas as duas multiplicidades de menor energia, desconsiderando as demais em virtude da diferença de energia entre as duas menores e as demais multiplicidades ser muito grande.

**Tabela 3.2.** Diferenças de energia eletrônica e principais parâmetros geométricos variando em função das possíveis multiplicidades e estados redox do complexo *trans*-[Rh<sup>II</sup>(NO)(oxa-aza)L]<sup>n+</sup>, quando L=Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ou CN<sup>-</sup> e n variando de 0 a 3.

L	Multiplicidade	ΔE(kcal/mol)	Rh-NO(Å <sup>o</sup> )	Rh-L(Å)	<Rh-N-O(°)
NO <sup>0</sup> (n=1)					
	Singleto	0,0	1,958	2,519	118,9
	Tripleto	13,6	2,049	2,496	127,0
NO <sup>+</sup> (n=2)					
Cl <sup>-</sup>	Dubleto	0,0	1,927	2,394	138,3
	Quadupleto	41,6	2,099	2,403	126,09
NO <sup>-</sup> (n=0)					
	Dubleto	0,0	2,131	3,678	119,1
	Quadupleto	33,6	1,972	2,573	133,3
NO <sup>0</sup> (n=2)					
	Singleto	0,0	1,949	2,375	120,4
	Tripleto	18,9	2,027	2,195	130,1
NO <sup>+</sup> (n=3)					
H <sub>2</sub> O	Dubleto	0,0	1,905	2,102	140,9
	Quadupleto	50,0	3,939	2,195	170,5
NO <sup>-</sup> (n=1)					
	Dubleto	13,1	2,132	3,296	114,7
	Quadupleto	0,0	2,063	2,122	127,2
NO <sup>0</sup> (n=1)					
	Singleto	0,0	2,023	2,115	118,9
	Tripleto	4,9	2,113	2,094	124,9
NO <sup>+</sup> (n=2)					
CN <sup>-</sup>	Dubleto	0,0	2,012	1,984	133,9
	Quadupleto	48,5	2,124	1,995	124,8
NO <sup>-</sup> (n=0)					
	Dubleto	0,0	2,127	3,573	117,8
	Quadupleto	38,9	2,289	3,742	135,6

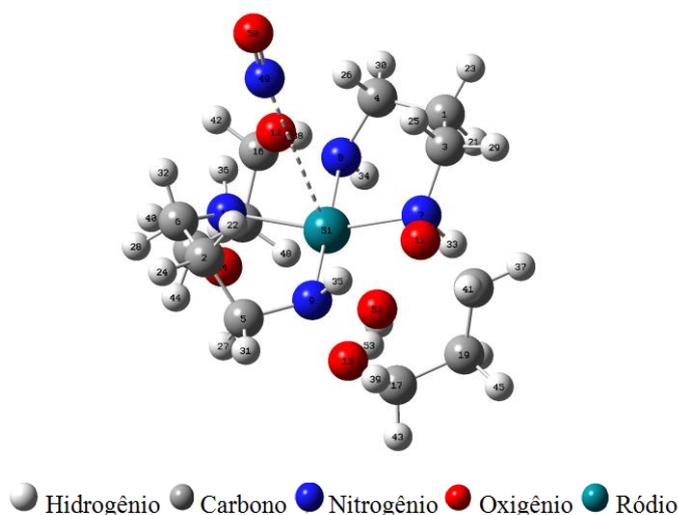
\_ átomo que está ligado ao metal.

Analisando a Tabela 3.2, na qual todos os valores são teóricos, o zero em energia foi adotado para poder quantificar de forma proporcional o quanto as demais energias são maiores que o zero (sistema mais estável e de menor energia). Assim, pode-se observar que quando o ligante é o cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), duas diferentes multiplicidades são possíveis, a depender do estado de oxidação que o NO se encontre. Quando o óxido nítrico está neutro ( $\text{NO}^0$ ) as multiplicidades possíveis são singlete e tripleto, sendo que a última é  $13,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  menos estável em energia do que a primeira. Neste sistema, não é possível se chegar a uma convergência útil para análise se considerar as multiplicidades dubleto e quadreleto. Quando o NO está oxidado ( $\text{NO}^+$ ) as duas multiplicidades são dubleto e quadreleto, em que a primeira forma é energeticamente menos favorável em  $41,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  do que a última, não sendo possível otimizar a multiplicidade singlete ou tripleto. Para o estado reduzido ( $\text{NO}^-$ ) do óxido nítrico, dubleto e quadreleto são as multiplicidades, sendo que a última é  $33,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  menos estável que a forma dubleto. Os resultados acima descritos estão em boa concordância com os da literatura<sup>1,3</sup> eis que nos complexos hexacoordenados com geometria octaédrica contendo o cátion  $\text{Rh}^{+2}$  como centro metálico, os estados de spin baixo chegam a um mínimo de energia, sendo assim mais estáveis. Cabe ressaltar aqui que quando o NO está na forma reduzida ( $\text{NO}^-$ ), no estado dubleto, não há a formação de um complexo hexacoordenado, mas sim pentacoordenado, como mostrado na Figura 3.2, pois o comprimento de ligação do metal para o ligante  $\text{Cl}^-$  ( $\text{Rh}-\text{Cl}$ ) é de  $3,678 \text{ \AA}$ , não existindo essa ligação.

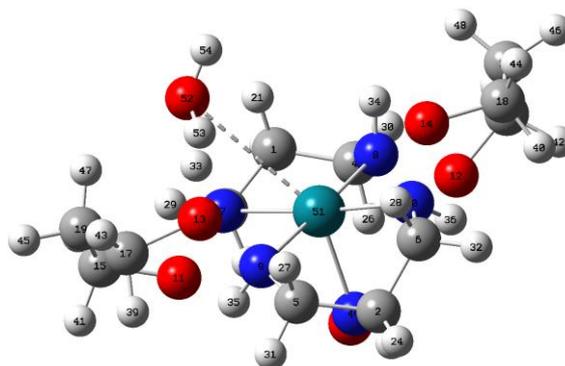


**Figura 3.2.** Geometria do complexo  $\text{trans}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{Cl}]^0$  com multiplicidade dubleto.

Quando se analisa o sistema contendo os ligantes água e óxido nítrico neutro, a multiplicidade de menor energia (mais estável) é singlete e a de maior energia é tripleto. O estado singlete é  $18,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável do que quando tripleto. O NO oxidado possui as multiplicidades dubleto e quadoubleto, e em termos de energia, no estado quadoubleto possui  $50,0 \text{ kcal mol}^{-1}$  a mais de energia, vale destacar que neste estado também não há possibilidade de formação de composto hexacoordenado, pois a distância da ligação (Rh-NO) é de  $3,939 \text{ \AA}$ , portanto não existe, fazendo com que este complexo seja pentacoordenado, Figura 3.3. Dubleto e quadoubleto são as multiplicidades possíveis para o NO reduzido, no entanto, neste caso, a última multiplicidade foi a que se mostrou mais estável em  $3,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Este resultado é contrário ao relatado na literatura<sup>23</sup> para sistemas hexacoordenados contendo  $\text{Rh}^{+2}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , e tal explicação pode ser atribuída ao fato de que o sistema não está hexacoordenado, e sim pentacoordenado, uma vez que a distância de ligação (Rh- $\text{H}_2\text{O}$ ) é aproximadamente  $3,301 \text{ \AA}$ , o que na prática torna inexistente a referida ligação, conforme Figura 3.4.



**Figura 3.3.** Geometria do complexo  $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{+3}$  com multiplicidade quadoubleto.





**Figura 3.4.** Geometria do complexo  $trans\text{-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{+1}$  com multiplicidade quadublete.

Para o complexo formado com o ligante cianeto ( $\text{CN}^-$ ) na posição *trans* ao ligante NO, pode-se adotar diferentes estados de multiplicidade quando o óxido está descarregado, os quais são singleto e tripleto, sendo que a multiplicidade singleto é  $4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais favorável que a tripleto. As multiplicidades dublete ou quadublete são as possíveis para sistema nos estados de oxidação  $\text{NO}^+$  ou  $\text{NO}^-$ . Quando se encontra carregado como  $\text{NO}^+$  a multiplicidade de menor energia é a dublete, tendo energia relativa de  $48,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  menor que a multiplicidade quadublete. Quando o sistema possui o ligante  $\text{NO}^-$ , a multiplicidade dublete também é a mais estável, no entanto, a energia relativa é de  $38,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais baixa quando comparada a multiplicidade quadublete.

Pode-se registrar assim que o complexo  $trans\text{-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{L}(\text{NO})(\text{oxa-aza})]^{n+}$ , em que  $\text{L}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CN}^-$ , e  $n$  pode variar entre 0 e 3, formam complexos com diferentes estados de multiplicidade, em que sua maioria segue um sistema de coordenação hexacoordenado e uma geometria do tipo octaédrica para as multiplicidades com menores valores energéticos.

### 3.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

Todos os complexos otimizados foram caracterizados por espectroscopia na região do ultravioleta e visível. Os espectros eletrônicos para todos os ligantes *trans* ao NO, estão colocados nas Figuras 3.5, 3.7 e 3.9, sendo que os espectros de um mesmo ligante *trans* foram colocados num único gráfico, mesmo que variando o estado de oxidação do NO.

#### 3.3.1 Espectros do $trans\text{-}[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{oxa-aza})\text{Cl}]^n$

Para um entendimento dos espectros na região do ultravioleta e visível do complexo  $trans\text{-}[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{oxa-aza})\text{Cl}]^{n+}$  ( $n= 0$  a  $2$ ) é necessário primeiro identificar quais as características dos principais orbitais de fronteiras HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

presentes nesses complexos. Nesse tocante, a Tabela 3.3 é útil, uma vez que esta mostra quais os principais orbitais de fronteiras bem como cada um desses orbitais é composto, levando em conta cada um dos estados de oxidação possível do NO, permitindo com isso observar como a densidade de carga se distribui ao longo dos orbitais.

**Tabela 3.3.** Composição (%) e energia dos principais orbitais de fronteira do complexo  $trans-[Rh^{+2}(NO)(oxa-aza)Cl]^n$  n variando de 0 a 2.

Orbitais	Composição dos Orbitais
n=0/NO <sup>-</sup>	
(108α) LUMO+2	98% oxa-aza
(103α) HOMO -2	95% Rh dt <sub>2g</sub> ; 5% oxa-aza
(108β) LUMO+3	40% Rh dt <sub>2g</sub> ; 55% NO px; 5% oxa-aza
(105β) LUMO	18% Rh deg; 35% NO px; 47% oxa-aza
(103β) HOMO-1	95% Rh dt <sub>2g</sub> ; 5% oxa-aza
(102β) HOMO-2	98% Rh dt <sub>2g</sub> ; 2% oxa-aza
n=1/NO <sup>0</sup>	
(108) LUMO+3	34% Rh deg; 29% NO py; 37% oxa-aza
(105) LUMO	10% Rh dt <sub>2g</sub> ; 90% NO pz
(101) HOMO-3	72% Rh deg; 10% Cl px
(91) HOMO -12	100% oxa-aza
n=2/ NO <sup>+</sup>	
(107α) LUMO+2	60% Rh deg; 22% NO px; 18% Cl px
(106α) LUMO+1	70% Rh deg; 30% oxa-aza
(103α) HOMO-1	40% Cl py; 60% oxa-aza
(102α) HOMO-2	10% Rh dt <sub>2g</sub> ; 10% NO pz; 80% Cl pz;
(101α) HOMO-3	10% Rh dt <sub>2g</sub> ; 70% Cl py; 12% oxa-aza
(106β) LUMO+2	80% Rh dt <sub>2g</sub> ; 20% oxa-aza
(104β) LUMO	25% Rh deg; 40% NO px,py; 35% Cl py
(103β) HOMO	60% Cl py; 30% oxa-aza
(101β) HOMO-2	10% Rh deg; 30% Cl py; 60% oxa-aza
(89β) HOMO-14	30% Cl py; 70% oxa-aza

Obs: as demais porcentagens estão distribuídas em baixa quantidade no restante da molécula.

Uma vez que os principais orbitais estão identificados, é possível saber quais os tipos de transferências de cargas existentes. Por exemplo, quando ocorre uma transferência de carga do orbital HOMO-2 (103 $\alpha$ ) para o LUMO+2 (108 $\alpha$ ), o tipo de transferência de carga é Transferência de Carga Metal para Ligante (TCML), resultante da transferência de carga eletrônica dos orbitais do metal para os orbitais de energias mais favoráveis do ligante.

A Tabela 3.4 além de mostrar as transferências de carga, mostra também as principais transições envolvidas e os respectivos comprimentos de ondas em que acontecem essas transições eletrônicas.

**Tabela 3.4.** Principais atribuição de picos do espectro eletrônico do complexo *trans*-[Rh<sup>+2</sup>(NO)(oxa-aza)Cl]<sup>n</sup> (n=0 a 2), energia e tipos de banda.

Comprimento de Onda (nm)/Força do oscilador ( <i>f</i> )	Composição	Energia (eV)	Tipo de Transferência de Carga
n=0/NO <sup>-</sup>			
353 [0,0135]	103 $\alpha$ $\rightarrow$ 108 $\alpha$ (42%)	3,51	TCML
377 [0,0093]	103 $\beta$ $\rightarrow$ 105 $\beta$ (63%)	3,29	TCML
359 [0,0091]	102 $\beta$ $\rightarrow$ 105 $\beta$ (43%)	3,45	TCML
356 [0,0065]	102 $\beta$ $\rightarrow$ 108 $\beta$ (27%)	3,48	TCML
n=1/NO <sup>0</sup>			
244 [0,0795]	91 $\rightarrow$ 105 (31%)	5,08	TCLL
257 [0,0360]	101 $\rightarrow$ 108 (39%)	4,82	TCML
251 [0,0285]	91 $\rightarrow$ 105 (61%)	4,93	TCLL
n=2/ NO <sup>+</sup>			
377 [0,0267]	101 $\beta$ $\rightarrow$ 106 $\beta$ (33%)	3,28	TCLM
	101 $\alpha$ $\rightarrow$ 106 $\alpha$ (28%)		TCLM
	102 $\alpha$ $\rightarrow$ 107 $\alpha$ (20%)		TCLM
328 [0,0156]	89 $\beta$ $\rightarrow$ 104 $\beta$ (46%)	3,78	TCLL
401 [0,0131]	103 $\alpha$ $\rightarrow$ 106 $\alpha$ (38%)	3,09	TCLM
	103 $\beta$ $\rightarrow$ 106 $\beta$ (27%)		TCLM

Pode-se observar na Tabela 3.4 que quando o óxido nítrico está reduzido, NO<sup>-</sup>, a região de maior intensidade é formada pelos comprimentos de ondas de 353 nm (o maior pico), 377 nm, 359 nm e 356 nm. Estes comprimentos apresentam o

oscilador com maior força, e os picos são formados a partir da mistura de várias transições, onde as maiores contribuições para cada pico e a porcentagem da transferência de carga eletrônica total, respectivamente, são dos orbitais moleculares  $103 \rightarrow 108 \alpha$  (42%),  $103 \rightarrow 105 \beta$  (63%),  $102 \rightarrow 105 \beta$  (43%) e  $102 \rightarrow 108 \beta$  (27%).

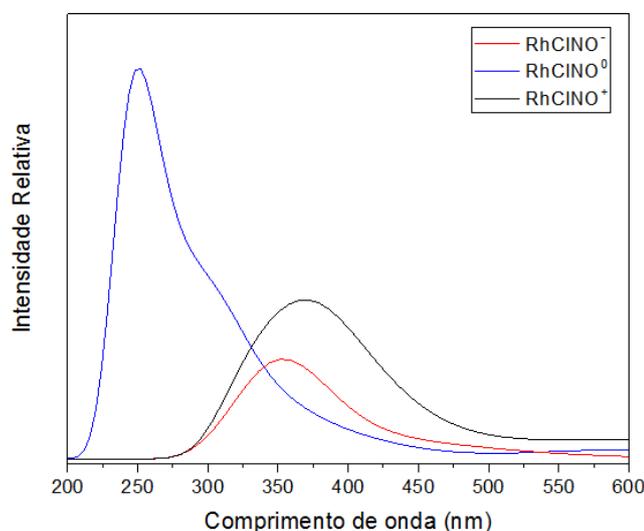
Assim, no caso considerado anteriormente, o  $\text{NO}^-$ , o pico de 353 nm é do tipo TCML, devido ao deslocamento da densidade de carga do HOMO-2 que é predominantemente no metal (95%  $d_{t2g}$  do Rh) para o LUMO+2, que é 98% orbital do ligante oxa-aza, a transferência de carga é caracterizada como TCML:  $\text{Rh}(d_{t2g}) \rightarrow$  oxa-aza, forma que se utilizará daqui por diante.

Para o complexo com o NO em seu estado neutro, os comprimentos de onda com maior força de oscilador são, 244 nm, 257 nm e 251 nm, que respectivamente, referem-se aos orbitais moleculares  $91 \rightarrow 105$  com 31%,  $101 \rightarrow 108$  com 39% e  $91 \rightarrow 105$  com 61% da transferência de carga eletrônica total. Na transição que ocorrem em 244 nm, a transferência de carga é do tipo Transferência de Carga do Ligante para Ligante (TCLL), devido ao deslocamento da densidade de carga do HOMO-12 que se encontra totalmente sobre o ligante oxa-aza, para o LUMO que é formado por 90% do ligante NO (pz). Para 257 nm ocorre uma TCML  $\text{Rh}(\text{deg}) \rightarrow$  oxa-aza e NO py.

Já para o complexo formado pelo  $\text{NO}^+$  os comprimentos de onda que apresentam maiores frequências de oscilador encontram-se em 377 nm, 328 nm e 401 nm. O primeiro comprimento de onda é composto pelos seguintes orbitais moleculares  $101 \rightarrow 106 \beta$  (33%),  $101 \rightarrow 106 \alpha$  (28%) e  $102 \rightarrow 107 \alpha$  (20%), sendo que a transferência de carga existente é do tipo Transferência de Carga do Ligante para o Metal (TCLM), devido ao deslocamento da densidade de carga do HOMO-2 que se encontra 60% sobre o ligante oxa-aza, para o LUMO+2 que é formado por 80% do metal Rh, que pode ser resumidamente descrito como, TCLM oxa-aza  $\rightarrow$  Rh ( $d_{t2g}$ ). Já quando se analisa o segundo comprimento de onda, 328nm, percebe-se que a porcentagem da transferência de carga eletrônica total, respectivamente, é do orbital  $89 \rightarrow 104 \beta$  (46%), que se refere ao HOMO-14 (dominado pelo ligante oxa-aza) para o LUMO (composto em maior parte pelos ligantes), logo se trata de uma transferência de carga do tipo TCLL oxa-aza  $\rightarrow$  NO ( $p_x, p_y$ ) e  $\text{Cl}_{p_y}$ . Para o comprimento de onda 401 nm, a transferência de carga ocorre do orbital  $103 \rightarrow 106 \alpha$  (38%)  $103 \rightarrow 106 \beta$  (27%). Ambas às transferências são do tipo TCLM, a diferença é

que a primeira é do HOMO-1 (oxa-aza) para o LUMO+1 (Rh  $d_{eg}$ ) e a segunda do HOMO (Cl e oxa-aza) para o LUMO+2 (Rh  $d_{eg}$ ).

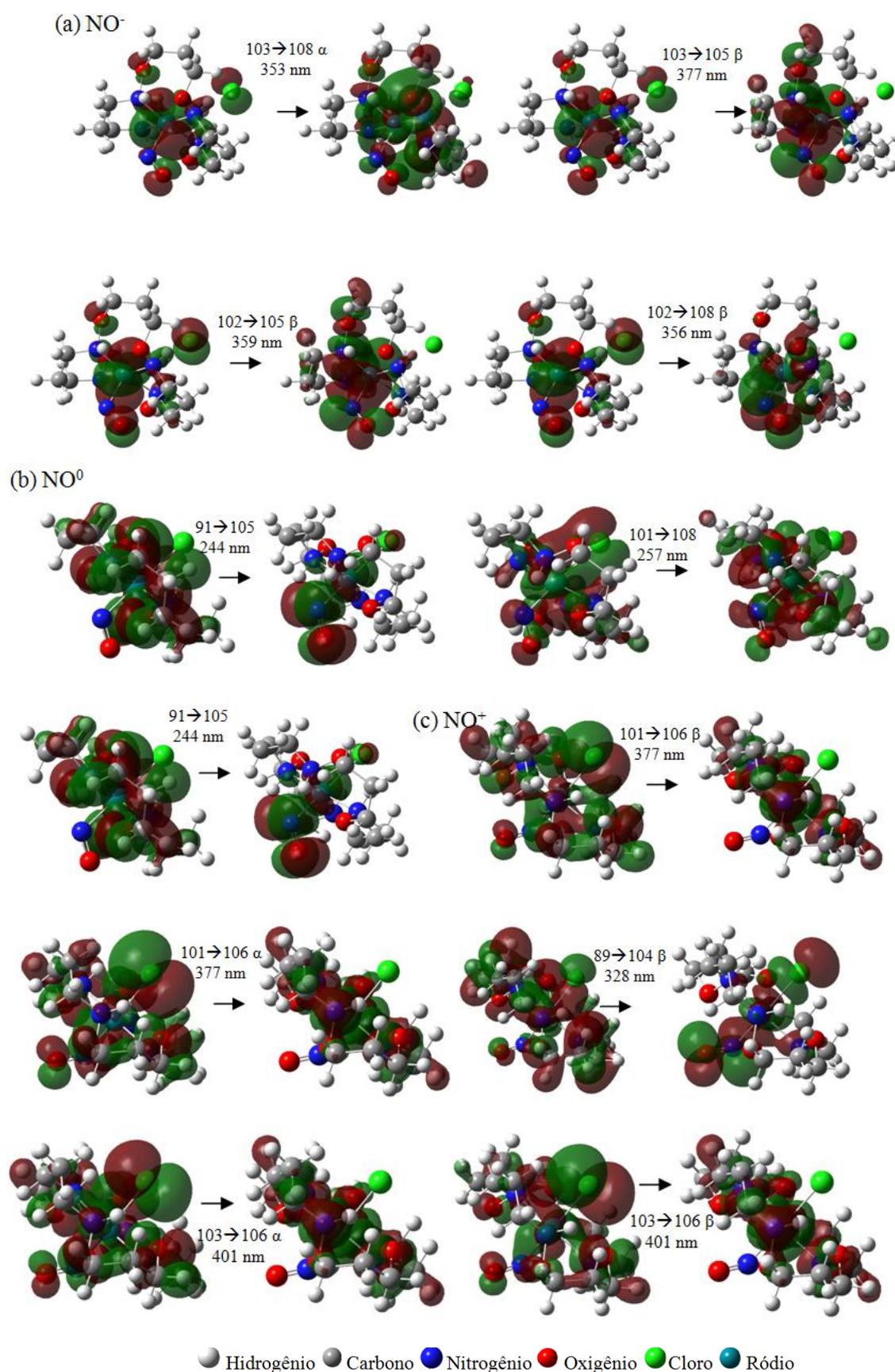
Sabendo quais os orbitais de fronteiras que participam do complexo, e uma vez observado como cada um deles é composto, Tabela 3.3, é possível identificar os principais tipos de transferências de carga e as transições eletrônicas existentes para um determinado comprimento de onda, é possível uma melhor compreensão do Espectro UV do complexo  $trans\text{-}[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{oxa-aza})\text{Cl}]^{n+}$  ( $n= 0$  a  $2$ ), conforme mostrado na Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Espectro UV, teórico, do complexo  $trans\text{-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{Cl}]^{n+}$  ( $n=0$  a  $2$ ).

Vale destacar que quando o complexo está com o  $\text{NO}^0$  apenas uma banda com pico de alta intensidade, principalmente em relação aos demais, é observado. A explicação para este fato deve-se a forte doação sigma e forte retrodoação envolvida entre o  $\text{NO}^0$  e o centro metálico.

Na Figura 3.6 são mostrados as superfícies de contorno dos orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas dos presentes no complexo  $trans\text{-}[\text{Rh}^{2+}(\text{NO})(\text{oxa-aza})\text{Cl}]^n$ , considerando os três estados de oxidação do NO.



**Figura 3.6.** Representação dos principais tipos de transição eletrônica referente ao complexo  $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{Cl}]^{n+}$  ( $n=0$  a 2), em que cada letra (a, b e c)

representam um estado de oxidação do NO; preenchimento dos orbitais na forma transparente.

Em termos energéticos, observar-se que quando o  $n=0$ , as bandas em torno de 353 nm, 377 nm, 359 nm e 356 nm, que são marcadas por transferências de cargas dos tipos TCML e que possuem, respectivamente, os seguintes GAPs (energia necessária para que o elétron efetue transição para a banda de condução) de energia, 3,51 eV, 3,29 eV, 3,45 eV e 3,48 eV, ficando assim claro que o maior GAP acontece quando há a transferência de carga do metal Rh( $d_{t2g}$ ) para o ligante oxa-aza. Quando comparamos os GAPs entre os três estados de oxidação do NO, observa-se que na forma oxidada há os menores GAPs e as transições são predominantemente do tipo TCLM, na forma reduzida os GAPs são intermediários com transições predominantemente do tipo TCML, e quando descarregado é onde se obtém os maiores GAPs de energia, a saber, 5,08 eV, 4,93 eV e 4,82 eV, respectivamente, para as transições com comprimentos de onda 244 nm, 251 nm e 257 nm, em que as transições mais fortes é do TCLL.

### 3.3.2 Espectros do $trans-[Rh^{II}(NO)(oxa-aza)H_2O]^n$ em que $n=1$ a 3

Com a presença do ligante  $H_2O$  posicionado *trans* ao NO, o complexo passa agora a ser  $trans-[Rh^{2+}(NO)(oxa-aza)H_2O]^n$ ,  $n$  variando de 1 até 3. As mudanças podem ser observadas na Tabela 3.5, a seguir.

**Tabela 3.5.** Composição (%) e energia dos principais orbitais de fronteira do complexo  $trans-[Rh^{2+}(NO)(oxa-aza)H_2O]^n$   $n$  variando de 1 a 3.

Orbitais	Composição dos Orbitais
$n=1/NO^-$	
(105 $\alpha$ ) LUMO+2	Rh 20% deg; 80% oxa-aza
(101 $\alpha$ ) HOMO-1	Rh 30% deg; 45% NO px, py; 25% $H_2O$ pz
(101 $\beta$ ) LUMO+1	60% Rh deg; 25% NO py, pz; 15% $H_2O$ pz
(100 $\beta$ ) LUMO	20% Rh $dt_{2g}$ ; 80% oxa-aza
(93 $\beta$ ) HOMO-6	10% $H_2O$ py; 90% oxa-aza
(92 $\beta$ ) HOMO-7	30% Rh deg; 70% oxa-aza
$n=2/NO^0$	

(110) LUMO+9	100% oxa-aza
(106) LUMO+5	100% oxa-aza
(102) LUMO+1	90% Rh dt <sub>2g</sub> ; 10% oxa-aza
(100) HOMO	40% Rh deg; 60% NO py,pz
(97) HOMO-3	80% Rh deg; 20% oxa-aza
(92) HOMO-8	90% oxa-aza
(91) HOMO-9	25% H <sub>2</sub> O px,py,pz; 75% oxa-aza
n=3/ NO <sup>+</sup>	
(102α) LUMO+1	90% Rh dt <sub>2g</sub> ; 10% oxa-aza
(101α) LUMO	5% Rh dt <sub>2g</sub> ; 95% NO py
(99α) HOMO-1	100% oxa-aza
(103β) LUMO+3	83% Rh deg; 15% NO px, pz
(102β) LUMO+2	90% Rh dt <sub>2g</sub> ; 10% oxa-aza
(101β) LUMO +1	5% Rh dt <sub>2g</sub> ; 95% NO py
(99β) HOMO	100% oxa-aza
(98β) HOMO-1	100% oxa-aza

Obs: as demais porcentagens estão distribuídas em baixa quantidade no restante da molécula.

Uma vez que os principais orbitais estão identificados juntamente com a distribuição de carga sobre cada parte do complexo, fica possível identificar entre quais orbitais a carga se transfere ao longo de uma transição eletrônica, permitindo determinar o tipo de transferência de carga existente. Neste sentido, a Tabela 3.6 reúne os principais comprimentos de ondas que formam a região com maior intensidade relativa e quais os orbitais envolvidos e a energia nessa transição.

**Tabela 3.6.** Principais atribuição de picos do espectro eletrônico do complexo *trans*-[Rh<sup>+2</sup>(NO)(oxa-aza)H<sub>2</sub>O]<sup>n</sup> n pode ser 1 a 3.

Comprimento de onda (nm) / Força do Oscilador	Composição	Energia (eV)	Tipo de Transferência de Carga
<i>n</i> =1/NO <sup>-</sup>			
373 [0.0191]	92 β → 100 β (73%)	3.32	TCLL
344 [0.0135]	92 β → 101 β (52%)	3.60	TCLM
404 [0.0068]	101 α → 105 α (51%)	3.06	TCLL
354 [0.0063]	93 β → 101 β (79%)	3.50	TCLM
<i>n</i> =2/NO <sup>0</sup>			
225 [0.0284]	91 → 102 (23%)	5.50	TCLM
224 [0.0279]	97 → 106 (35%)	5.52	TCML
227 [0.0273]	100 → 110 (36%)	5.45	TCLL
228 [0.0255]	92 → 102 (25%)	5.45	TCLM
<i>n</i> =3/ NO <sup>+</sup>			
398 [0.0388]	99 β → 102 β (51%)	3.11	TCLM
	99 α → 102 α (30%)		TCLM
347 [0.0100]	99 β → 103 β (64%)	3.56	TCLM
370 [0.0057]	98 β → 102 β (42%)	3.34	TCLM

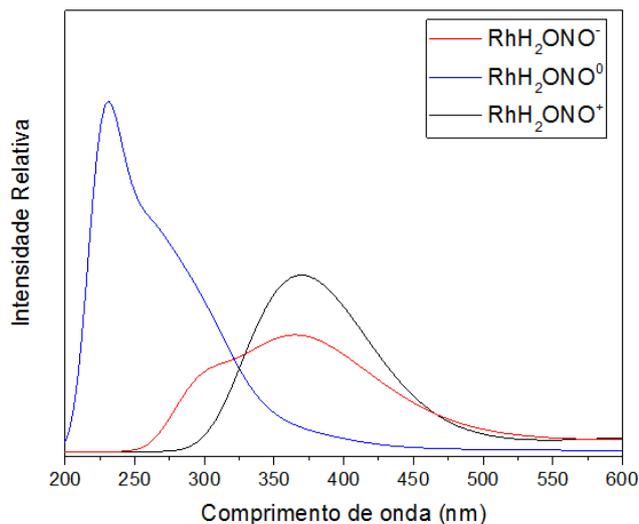
Para o óxido nítrico reduzido, na Tabela 3.6, os resultados mostram que a transição que ocorre em 373 nm envolve uma transição dos orbitais 92 beta para o 100 beta; como o primeiro orbital é composto por 70% do ligante oxa-axa e o segundo por 80% do ligante oxa-aza, Tabela 3.5, a transição de transferência de carga existente é do tipo Transferência de Carga do Tipo Ligante – TCLL. O outro comprimento de onda, 404 nm, envolve uma transição dos orbitais 101 e 105 alfas, orbitais estes que são compostos por, 45% do ligante NO e 25% H<sub>2</sub>O, 80% oxa-aza, respectivamente, conforme primeira parte da Tabela 5 que trata dos orbitais quando o óxido nítrico está no seu estado reduzido. Os comprimentos de onda 344 nm e 354 nm são marcados por transições do tipo TCLM, e, assim, são, por conta da composição dos orbitais envolvidos nas transições de cada um desses comprimentos de onda. O orbital 92 beta é formado por 70% do ligante oxa-axa, e a transferência de densidade ocorre para o orbital 101 beta composto por 60% do

metal Rh deg, caracterizando a transição para o primeiro comprimento de onda. A segunda TCLM ocorre aos 354 nm, eis que o orbital 93 beta é formado em 90% pelo ligante oxa-aza, e a transferência é feita para o orbital 101 beta, concentrado no metal.

Para o complexo com  $\text{NO}^0$  é onde se tem a maior quantidade diferente de transferência de carga diferente, a saber, TCLM, TCML, TCLL e TCLM, respectivamente para os comprimentos de onda, 225 nm, 224 nm, 227 nm, 228 nm. Para 225 nm o deslocamento de carga sai do HOMO-9 que se encontra 75% sobre o ligante oxa-aza para o LUMO+1 que é formado em 90% do metal, ou seja, TCLM oxa-aza  $\rightarrow$  Rh ( $dt_2g$ ). Em 224 nm ocorre uma TCML, pois como já dito, envolve os orbitais 97 $\rightarrow$ 106 (HOMO-3) para o LUMO+5), que a carga envolvida é em maior quantidade concentrada no metal Rh deg e oxa-aza, respectivamente. Já para os comprimentos 227 nm e 228 nm os tipos de transferências são assim descritos, TCLL e TCLM, pois envolvem transições do, 60% NO<sub>py,pz</sub>  $\rightarrow$  100% oxa-aza e 90% oxa-aza  $\rightarrow$  90% Rh  $dt_2g$ , nesta ordem.

Quando consideramos o óxido nítrico no seu estado oxidado, com  $n=3$ , os comprimentos de onda destacados são 398 nm, 347 nm e 370 nm. Para o primeiro comprimento, temos que as principais transições com deslocamento de carga acontecem entre o HOMO que se encontra 100% sobre o ligante oxa-aza, para o LUMO+2 que é formado por 90% do metal Rh, sendo a transição do tipo TCLM oxa-aza  $\rightarrow$  Rh ( $dt_2g$ ). Já para o segundo comprimento, os orbitais que participam são 99 beta (HOMO) e o 103 beta (LUMO+3). A carga sobre o HOMO se encontra 100% sobre o ligante oxa-aza, e é transferida para o LUMO+3 que está 83% sobre o metal, portanto, transição do tipo TCLM oxa-aza  $\rightarrow$  Rh  $dt_2g$ . O último comprimento de onda também é uma TCLM, pois envolve deslocamento de carga do HOMO-1 (100% sobre o ligante oxa-aza) para o LUMO+2, ou seja, TCLM oxa-aza  $\rightarrow$  Rh ( $dt_2g$ ).

A partir disso, é possível ter uma visão melhor do Espectro UV do complexo *trans*-[Rh<sup>II</sup>(NO)(oxa-aza)H<sub>2</sub>O]<sup>n+</sup> ( $n= 1$  a 3), conforme mostrado na Figura 3.7.



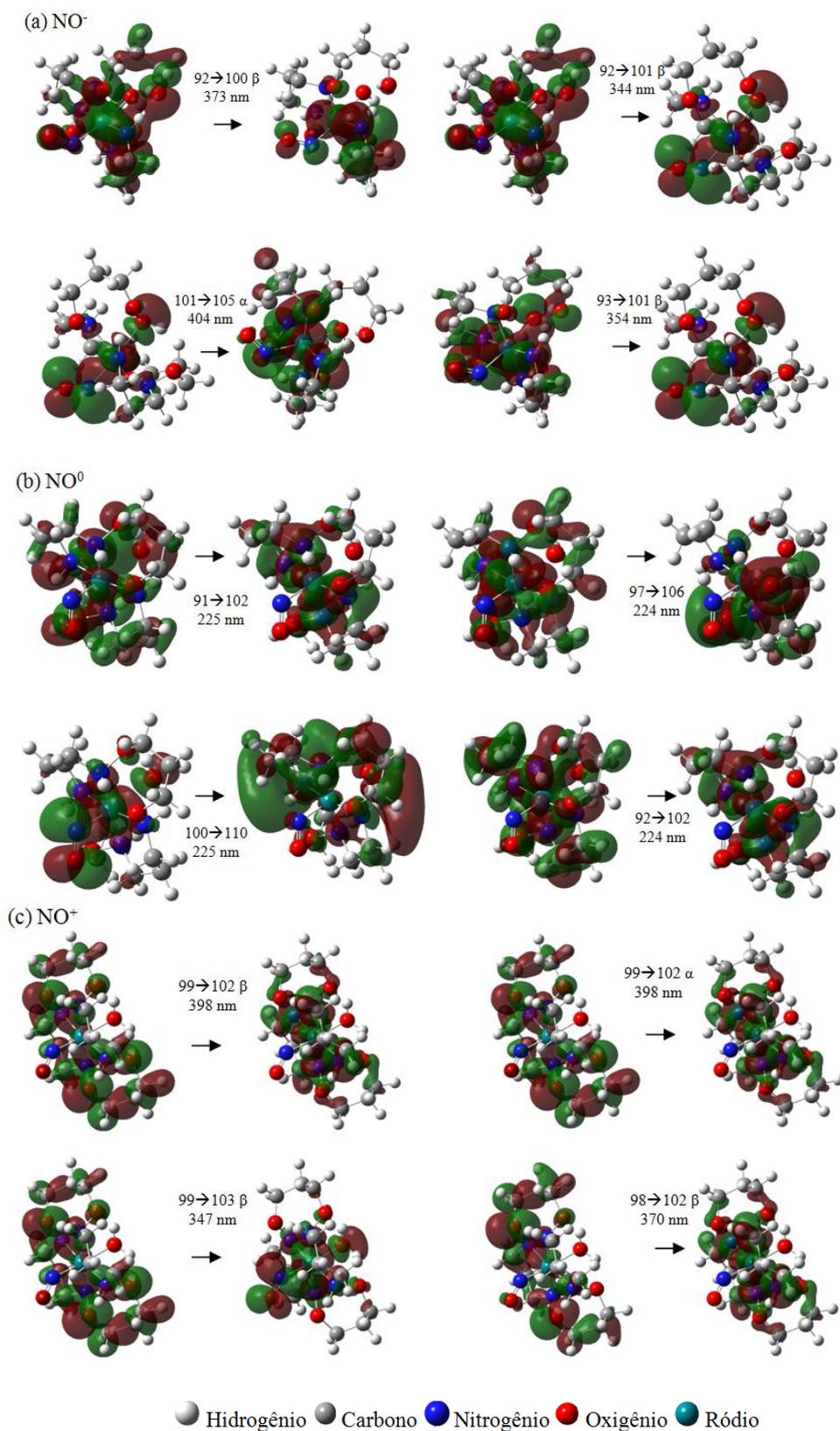
**Figura 3.7.** Espectro UV , teórico, do complexo  $trans\text{-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{n+}$  ( $n=1$  a 3).

Na Figura 3.7 mostrada anteriormente pode-se visualizar que quando o complexo está com o NO carregado negativamente, há dois “ombros” ou regiões de maior destaques, sendo que a região com maior elevação se encontra com pico em torno de 373 nm. Quando o complexo está com o óxido nítrico carregado positivamente apenas uma região de maior destaque é observada, essa região é em torno dos comprimentos de ondas 370 nm e 398 nm, sendo que o primeiro comprimento o pico máximo. Já para o NO em seu estado neutro, em azul, novamente a banda tem altíssima intensidade quando comparada aos demais, sendo as bandas em torno de 225 nm e 228 nm aquelas que apresentam maior força do oscilador.

Na Figura 3.8 é possível visualizar de forma qualitativa as principais bandas de transição presentes no complexo  $trans\text{-}[\text{Rh}^{2+}(\text{NO})(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^n$ , considerando os três estados de oxidação do NO.

No que diz respeito aos GAPs de energias envolvidos nas transições, pode-se registrar que quando  $n=1$  (óxido nítrico reduzido), os comprimentos de onda 373 nm, 344 nm, 404 nm e 354 nm, possuem nesta ordem, os GAPs de energia 3,32 eV, 3,60 eV, 3,06 eV e 3,50 eV. Quando o sistema se encontra com carga +2 e consequentemente o óxido nítrico está descarregado, os GAPs para os comprimentos de onda 225 nm, 224 nm, 227 nm e 228 nm são, nesta mesma ordem, 5,50 eV, 5,52 eV, 5,45 eV e 5,45 eV. Assim, os dois maiores balanços energéticos acontecem nas transferências de carga do tipo TCML e TCLM. Vale

ressaltar novamente que, os maiores GAPs, entre os três estados de oxidação trabalhados aqui para o NO, são encontrados quando o óxido nítrico está descarregado, assim, como foi quando o ligante cloreto estava presente no complexo passado. De outra parte, quando o óxido nítrico está na forma de NO<sup>+</sup>, para os dois sistemas utilizados até aqui, a saber, com os ligantes cloreto e água, ele apresentou os menores GAPs de energia.



**Figura 3.8.** Representação dos principais tipos de transição eletrônica referente ao complexo  $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO}(\text{oxa-aza})\text{H}_2\text{O}]^{n+}$  ( $n=1$  a  $3$ ), em que cada letra (a, b e c) representam um estado de oxidação do NO; preenchimento dos orbitais na forma transparente.

### 3.3.3 Espectros do $trans-[Rh^{II}(NO)(oxa-aza)CN]^n$ em que $n=0$ a 2

O último ligante *trans* ao NO a ser neste trabalho é o cianeto, logo o novo complexo passa a ser  $trans-[Rh^{2+}(NO)(oxa-aza)CN]^n$ , em que  $n$  varia de 0 até 2. As implicações resultantes deste ligante quanto aos seus orbitais de fronteiras que atuam na formação do complexo e a composição destes estão na Tabela 3.7.

**Tabela 3.7.** Composição (%) e energia dos principais orbitais de fronteira do complexo  $trans-[Rh^{2+}(NO)(oxa-aza)CN]^n$   $n$  variando de 0 a 2.

Orbitais	Composição dos Orbitais
$n=0/NO^-$	
(106 $\beta$ ) LUMO+3	10% Rh $dt_{2g}$ ; 80% NO px; 10% oxa-aza
(103 $\beta$ ) LUMO	15% Rh $dt_{2g}$ ; 40% NO py,pz; 45% oxa-aza
(101 $\beta$ ) HOMO-1	95% Rh $dt_{2g}$ ; 5% oxa-aza
(100 $\beta$ ) HOMO-2	95% Rh $dt_{2g}$ ; 5% oxa-aza
$n=1/NO^0$	
(117) LUMO+14	90% Rh deg; 10% oxa-aza
(109) LUMO+6	60% Rh $dt_{2g}$ ; 25% NO pz; 15% oxa-aza
(107) LUMO+4	100% oxa-aza
(103) LUMO	95% NO px
(102) HOMO	25% Rh deg; 65% NO px,py,
(101) HOMO-1	60% Rh $dt_{2g}$ ; 40% CN py
(100) HOMO-2	60% Rh $dt_{2g}$ ; 40% CN Px
$n=2/NO^+$	
(104 $\alpha$ ) LUMO+1	95% Rh $dt_{2g}$
(103 $\alpha$ ) LUMO	10% Rh $dt_{2g}$ ; 90% NO pz
(101 $\alpha$ ) HOMO-1	95% oxa-aza
(90) HOMO-12	5% Rh deg; 15% CN px, 80% oxa-aza
(104 $\beta$ ) LUMO+2	95% Rh $dt_{2g}$ ;
(101 $\beta$ ) HOMO	95% oxa-aza

Obs: as demais porcentagens estão distribuídas em baixa quantidade no restante da molécula.

Entendendo a natureza de cada orbital que forma o complexo é possível observar como se dá a transferência de carga. Na Tabela 3.8 estão reunidos os

principais comprimentos de onda que contribuem para formação do espectro UV dos complexos, além das transições envolvidas, a contribuição energética e o tipo de transição envolvida.

**Tabela 3.8.** Principais atribuição de picos do espectro eletrônico do complexo *trans*-[Rh<sup>2+</sup>(NO)(oxa-aza)CN]<sup>n</sup> n pode ser 0 a 2.

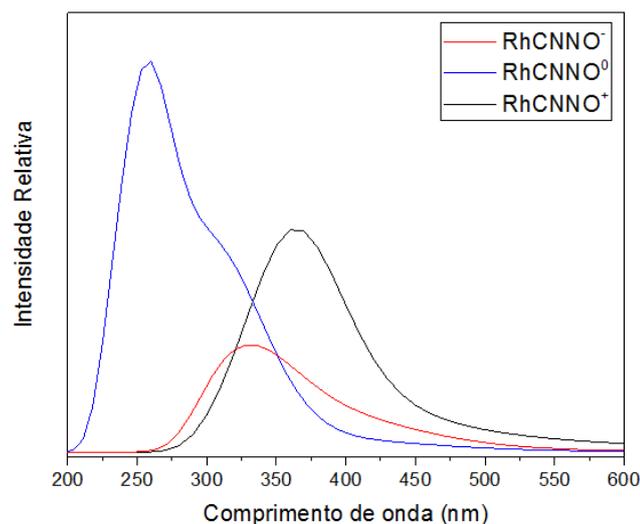
Comprimento de onda (nm) / Força do Oscilador	Composição	Energia (eV)	Tipo de Transferência de Carga
n=0/NO <sup>-</sup>			
348 [0,0110]	100→106 β (37%)	3,56	TCML
	101→106 β (14%)		TCML
382 [0,0067]	101→103 β (57%)	3,25	TCML
346 [0,0059]	101→106 β (19%)	3,57	TCML
n=1/NO <sup>0</sup>			
254 [0,0509]	101→109 (31%)	4,87	d-d
234 [0,0340]	102→117 (30%)	5,29	TCLM
264 [0,0321]	100→107 (59%)	4,70	TCML
n=2/ NO <sup>+</sup>			
368 [0,0619]	101→104 α (42%)	3,37	TCLM
	101→104 β (39%)		TCLM
373 [0,0177]	90→103 α (47%)	3,32	TCLL
363 [0,0172]	90→103 α (33%)	3,41	TCLL

É possível perceber que para o NO<sup>-</sup> a transição que ocorre no comprimento de onda 348 nm é do TCML, uma vez que os orbitais envolvidos 100β (HOMO-2) e 106 β (LUMO+3), juntamente com os orbitais 101 (HOMO-1) e 106 β (LUMO+3) são compostos, respectivamente, por 95% do metal Rh dt<sub>2g</sub> e 80% NO pz, juntamente com 95% do metal Rh dt<sub>2g</sub> e 80% NO pz, havendo uma transferência de carga do tipo meta para o ligante NO. Como em 382 nm a transferência acontece saindo dos orbitais 100β (HOMO-1) para o 103β (LUMO), e como estes orbitais são compostos, respectivamente, por 95% do metal Rh dt<sub>2g</sub> e 40% NO py,pz; 45% oxa-aza, a transferência é do tipo TCML. Para 346 nm a transferência é do tipo TCML, pois envolve HOMO-1 (95% do metal Rh) → LUMO+3 (80 % NO pz).

Para o sistema formado com  $\text{NO}^0$ ,  $n=1$ , a transição que ocorre com comprimento de onda de 254 nm envolve uma transferência entre os orbitais formados pelo HOMO-1 e LUMO+6. Os orbitais mencionados são compostos da seguinte forma, este tem a carga total distribuída (60% Rh  $d_{2g}$ ; 25% NO pz; 15% oxa-aza) e aquele por 60% Rh  $d_{2g}$ ; 40% CN py. Como a maior parte está sendo transferida do centro metálico para o centro metálico do outro orbital, este tipo de transição eletrônica é do tipo d-d, que é encontrada quando ocorrem entre níveis de energias originado pelo desdobramento dos orbitais d do íon metálico resultante das interações eletrostáticas como ligante. Cabe ressaltar ainda que este tipo de transição, d-d, por envolverem bandas de transição proibida por Laport, são caracterizados pelo  $\epsilon$  (épsilon) muito grande. O outro comprimento de onda, 234 nm, é caracterizado por uma transferência de carga do ligante para o metal (TCLM). Esta ocorre entre os orbitais HOMO que contém 60% da carga sobre o NO e o LUMO+14 que está aproximadamente 90% centralizado no metal Rh. Já para o comprimento de onda em 264 nm, há uma transferência envolvendo os orbitais 100 (HOMO-2) e 107 (LUMO+4). Como a carga nestes orbitais está distribuída em (60% Rh  $d_{2g}$ ; 40% CN px) e (100% oxa-aza), o referido comprimento de onda é marcado por uma transferência de carga do tipo TCML.

Para o  $\text{NO}^+$  são três os principais pontos. Em 368 nm, a transição é do tipo Transferência de Carga do Ligante para o Metal (TCLM), que pode ser assim resumido, TCLM oxa-aza (95%)  $\rightarrow$  Rh  $d_{2g}$  (95%). Para o comprimento de 373 nm, a transferência ocorre do orbital 90 (HOMO -12) em que a carga ocupa 80% o ligante oxa-aza, para o orbital 103 $\alpha$  (LUMO) em que a carga está 90% sobre o ligante  $\text{NO}^+$ , assim, no referido comprimento, a transferência é do tipo Transferência de Carga Ligante para Ligante (TCLL). Quando o comprimento de onda é 363 nm, a transição é também do tipo TCLL, pois os orbitais participantes são os mesmos descritos para o comprimento de onda passado, a saber, orbitais 90 e 103 $\alpha$ .

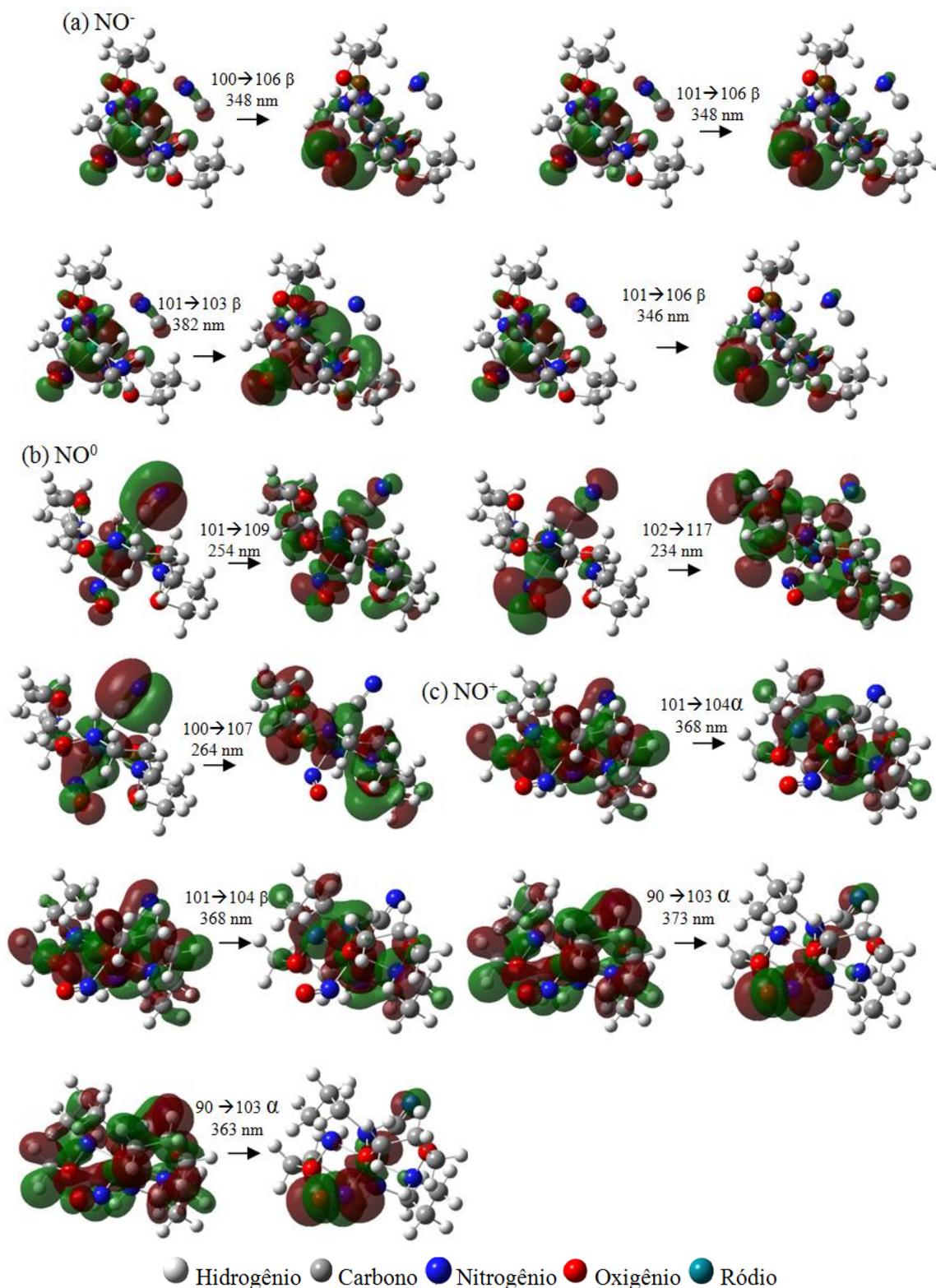
Com as Tabelas 3.7 e 3.8 analisadas, é possível compreender o Espectro UV, Figura 3.9, do complexo  $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{oxa-aza})\text{CN}]^{n+}$  ( $n= 0$  a 2).



**Figura 3.9.** Espectro UV , teórico, do complexo  $trans-[Rh^I NO(oxa-aza)CN]^{n+}$  ( $n=0$  a 2).

Assim como nos gráficos anteriores, os que contêm os ligantes cloreto e água, o ligante NO se encontra com maior intensidade relativa quando está descarregado, depois reduzido, e por fim, oxidado.

Por meio da Figura 3.10 é possível visualizar de forma qualitativa as principais bandas de transição presentes no complexo  $trans-[Rh^{2+}(NO)(oxa-aza)CN]^n$ , para o  $NO^-$ ,  $NO^0$  e  $NO^+$ .



**Figura 3.10.** Representação dos principais tipos de transição eletrônica referente ao complexo  $\text{trans-}[\text{Rh}^{\text{II}}\text{NO(oxa-aza)CN}]^{n+}$  ( $n=0$  a  $2$ ), em que cada letra (a, b e c) representam um estado de oxidação do NO; preenchimento dos orbitais na forma transparente.

Quanto aos GAPs de energias encontradas entre as diversas transições comentadas aqui, é possível verificar que, quando o óxido nítrico se encontra na sua forma reduzida,  $\text{NO}^-$ , os GAPs envolvidos são 3,56 eV, 3,25 eV e 3,57 eV, que correspondem respectivamente aos comprimentos de onda, 348 nm, 382 nm e 346 nm. Neste sistema a transferência de carga predominante é TCML. Para o sistema formando quando o óxido nítrico se entra carregado positivamente, os comprimentos de onda de 368 nm, 373 nm e 363 nm, possuem respectivamente os GAPs 3,37 eV, 3,32 eV e 3,41 eV, e os dois tipos de transferências de cargas para esses GAPs são, TCLM para o primeiro comprimento de onda, e TCLL para os outros dois comprimentos. No que diz respeito ao sistema composto pelo  $\text{NO}^0$  é de bom tom realçar que os GAPs, a saber, 4,87 eV, 5,29 eV e 4,76 eV, que se referem aos comprimentos 254 nm, 234 nm e 264 nm, nesta ordem. que os encontrados nos demais sistemas, são bem maiores que os demais sistemas.

A análise dos GAPs de energia nos permite raciocinar que independente do ligante a ser considerado (cloreto, cianeto ou água), a energia necessária para que o elétron efetue transição para a banda de condução (GAP) será maior sempre que o estado de oxidação do NO for zero.

Vale ressaltar que os resultados obtidos de UV-VIS obtidos via TD-DFT para os complexos  $\text{trans}[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{oxa-aza})\text{L}]^{n+}$  (L=  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CN}^-$ ; n= 0 a 3) possuem picos semelhantes, no entanto, diferem no que diz respeito ao tipo de banda atribuída a cada um deles, bem como a composição dos orbitais que os formam. Sabe-se ainda que diversos fatores podem influenciar no deslocamento das bandas de um determinado espectro, entre elas está o tipo de solvente utilizado na obtenção do espectro, e está variável não foi considerada neste trabalho, uma vez que todos os cálculos aqui realizados foram submetidos no *vacuum*.

Na literatura de um modo geral, é comum encontrar diferentes maneiras para estimular a liberação do grupo óxido nítrico do complexo, como por exemplo, a redução química e eletroquímica, e por meio de atividade fotoquímica<sup>4</sup>. Foge do escopo deste trabalho propor o mecanismo de liberação do NO da esfera de coordenação, mas vale registrar que tais processos são essenciais para a produção de novos fármacos, e, portanto, de grande importância química, biológica e medicinal. Sobre a liberação, sabe-se por meio da literatura<sup>4</sup> que em muitos complexos o ligante nitrosil perde sua afinidade pelo metal por meio da quebra da

ligação M-NO<sup>+</sup>, e com isso o óxido nítrico é reduzido a NO<sup>0</sup>. Os comentários a seguir abordam a natureza da ligação M-NO.

### 3.3.4 Natureza das Doações (D) e retrodoações (RD) do complexo formado por *trans*-[Rh<sup>II</sup>(NO)(oxa-aza)L]<sup>n</sup> em que L=Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ou CN<sup>-</sup> e n variando de 0 a 3.

Para um entendimento melhor da natureza das interações eletrônicas e energéticas existentes na ligação entre o metal e o NO em seus diferentes estados de oxidação, levando em conta cada um dos ligantes *trans*-posicionado ao óxido nítrico, obteve-se por meio de dados do NBO os valores de doação e retrodoação das ligações entre os ligantes e o metal, conforme registrados na Tabela 3.9.

**Tabela 3.9.** Dados de Doação (D), retrodoação (RD), via NBO, e comprimento de ligação (Rh-NO) do complexo formado por *trans*-[Rh<sup>II</sup>(NO)(oxa-aza)L]<sup>n+</sup> onde, L=Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ou CN<sup>-</sup> e n variando de 0 a 3.

	L=Cl <sup>-</sup>			L=H <sub>2</sub> O			L=CN <sup>-</sup>		
	NO <sup>-</sup>	NO <sup>0</sup>	NO <sup>+</sup>	NO <sup>-</sup>	NO <sup>0</sup>	NO <sup>+</sup>	NO <sup>-</sup>	NO <sup>0</sup>	NO <sup>+</sup>
	Rh <sup>2+</sup>								
D <sup>L-Rh</sup>	2,730	5,101	2,224	2,599	21,298	1,512	1,386	6,535	5,754
RD <sup>Rh-L</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,112	2,372
D <sup>NO-Rh</sup>	33,38	32,39	101,51	3,61	69,21	75,94	34,40	26,49	4,07
RD <sup>Rh-NO</sup>	3,38	19,05	5,51	1,10	20,46	5,73	3,69	13,68	7,41
Rh-NO	2,131	1,958	1,927	2,063	1,949	1,905	2,127	2,124	2,023

As unidades de doação, retrodoação e comprimento de ligação, estão em energia (kcal mol<sup>-1</sup>), (kcal mol<sup>-1</sup>) e centímetros (cm<sup>-1</sup>), respectivamente.

As contribuições de doação e retrodoação nos permitem fazer uma avaliação mais cuidadosa do comportamento do NO, em seus diferentes estados de oxidação, frente a cada ligante colocado na posição *trans* a ele. Inicialmente descreveremos a influencia do ligante, e por fim, como a ligação Rh-NO é influenciada.

No que diz respeito as doações, percebemos que os diferentes ligantes doam com intensidades diferentes ao centro metálico, como é de se esperar, no entanto, percebe-se que independente do ligante, sempre as maiores doações ocorrem quando o óxido nítrico se encontra descarregado, sendo de 5,101 kcal mol<sup>-1</sup> a

doação do ligante cloreto, 21,298 kcal mol<sup>-1</sup> a doação do ligante água e de 6,535 kcal mol<sup>-1</sup> a do ligante cianeto. Desta forma, podemos observar uma grande diferença entre a intensidade de doação do ligante água e os demais ligantes, uma vez que a água é o mais forte doador sigma entre eles. Esses valores são registrados na Tabela 3.9 e a altíssima intensidade observada nas Figuras 3.5, 3.7 e 3.9, para o sistema formado pelos ligantes (H<sub>2</sub>O/NO<sup>0</sup>) considerados anteriormente, uma constatação disso.

É também sabido que entre os três ligantes aqui considerados, apenas o CN<sup>-</sup> é marcado como ligante com orbitais π\* receptores, esse fato também é evidenciado na Tabela 3.9, pois, quando se observa os valores de retrodoação (transferência de densidade eletrônica do metal para orbitais π\* do ligante), não há valores de retrodoação para o ligante cloreto e água, sendo observado apenas para o cianeto, com os valores 3,112 kcal mol<sup>-1</sup> e 2,372 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente, para o óxido nítrico na forma de NO<sup>0</sup> e NO<sup>+</sup>.

Boa parte dos estudos envolvendo compostos macrocíclicos com centro metálico e óxido nítrico, como o caso aqui considerado, gira em torno da ligação M<sup>n+</sup>-NO, em especial, no entendimento dos fatores que influenciam a absorção ou liberação do óxido nítrico. Neste sentido, comparou-se a natureza da ligação M-NO, quanto aos valores de doações e retrodoações envolvidos, de duas formas diferentes, primeiro via NBO (Tabela 3.9) e segundo por meio do software AOMix (Tabela 3.10).

Conforme Tabela 3.9, as maiores energias de retrodoação, independentemente do ligante, são para os sistemas com NO<sup>0</sup>. Entre os três ligantes, a água é ligante que mais influencia para a alta retrodoação do NO, resultando numa maior interação M-NO. Cabe ressaltar que quando se adiciona um ligante doador sigma, há um aumento na densidade eletrônica do metal, que por sua vez resulta numa maior retrodoação para os orbitais π\* do NO, aumentando a estabilidade do complexo.

Um efeito contrário na retrodoação para o NO acontece quando um ligante com orbitais π receptor é colocado *trans* a ele, como o cianeto, pois este ligante trava uma severa competição com o NO<sup>0</sup> em busca de receber densidade eletrônica do metal, o que provoca uma diminuição da retrodoação do metal para o NO (BD<sup>Rh-NO</sup>), visto que parte dessa densidade é também retrodoada para o cianeto, o que explica a razão do sistema com cianeto ter uma menor energia de retrodoação

(metal para o  $\text{NO}^0$ ) do que o sistema com cloro, que por sua vez é menor do que o sistema com água. Sendo assim, via NBO, o sistema formado com  $\text{H}_2\text{O}/\text{NO}^0$  é o mais apropriado para absorção do NO junto a esfera de coordenação.

Na Tabela 3.10 encontramos os valores das doações e retrodoações obtidas via AOMix, cabe ressaltar que apenas os valores relativos a ligação M-NO estão sendo considerados.

**Tabela 3.10.** Dados de Doação (D), retrodoação (RD), via AOMix, e comprimento de ligação (Rh-NO) do complexo formado por *trans*- $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{oxa-aza})\text{L}]^{\text{n}+}$  onde,  $\text{L}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CN}^-$  e n variando de 0 a 3.

	L= $\text{Cl}^-$			L= $\text{H}_2\text{O}$			L= $\text{CN}^-$		
	$\text{NO}^-$	$\text{NO}^0$	$\text{NO}^+$	$\text{NO}^-$	$\text{NO}^0$	$\text{NO}^+$	$\text{NO}^-$	$\text{NO}^0$	$\text{NO}^+$
	$\text{Rh}^{2+}$								
$D^{\text{NO-Rh}}$	0,547	0,165	0,024	0,540	0,185	0,089	0,419	0,209	0,201
$RD^{\text{Rh-NO}}$	0,089	0,004	0,194	0,125	0,007	0,295	0,128	0,218	0,248
Rh-NO	2,131	1,958	1,927	2,063	1,949	1,905	2,127	2,124	2,023

As unidades de doação, retrodoação e comprimento de ligação, estão em energia ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) e centímetros ( $\text{cm}^{-1}$ ), respectivamente.

Conforme observado na Tabela 3.10, para o mesmo ligante *trans*-posicionado ao NO, quando o óxido nítrico está reduzido é onde se encontra as maiores doações para o centro metálico. Sendo de  $0,547 \text{ kcal mol}^{-1}$  a doação do  $\text{NO}^-$  quando está com o ligante  $\text{Cl}^-$  coordenado *trans* ao NO,  $0,540 \text{ kcal mol}^{-1}$  a doação do  $\text{NO}^-$  quando possui *trans* ao NO, a água como ligante e  $0,419 \text{ kcal mol}^{-1}$  na presença do ligante cianeto *trans* posicionado. Essa constatação,  $\text{NO}^-$  como um grande doador, é compreendida em razão da sua alta densidade eletrônica – como pode ser visto por meio do diagrama de orbital molecular do NO nos seus três estados de oxidação possível (Figura 1.2, página 14). Assim, o NO na forma reduzida transfere de forma mais efetiva sua densidade eletrônica para os orbitais “d” do metal.

Quanto a retrodoação, verifica-se que a retrodoação ( $\text{M} \rightarrow \text{NO}$ ) é mais forte na forma NO. Essa facilidade em receber retrodoação do óxido nítrico oxidado se deve ao fato deste possui orbitais  $\pi^*$  (Figura 1.2, página 14) completamente vazios e de simetria e energias apropriados para receber densidade eletrônica por meio de retrodoação de elétrons do orbital “d” do metal. Tal afirmação está em harmonia com uma série de trabalhos registrados na literatura<sup>91-93</sup>. Vale ressaltar que quando

acontece a retrodoação, a ordem de ligação M-NO aumenta, resultante da diminuição do comprimento de ligação M-NO, fato esse confirmado na Tabela 3.10, eis que, o comprimento de ligação Rh-NO é menor sempre que o óxido nítrico encontra-se oxidado. Entre os três ligantes *trans* ao NO, percebe-se que o ligante H<sub>2</sub>O é o que mais influencia para a retrodoação da carga metálica ao NO<sup>+</sup>, uma vez que é na presença deste ligante que a retrodoação acontece de forma mais intensa.

Assim, quando se utilizou o software AOMix para análise das doações e retroações, percebeu-se uma maior interação da ligação M-NO, quando o sistema é formado por H<sub>2</sub>O/NO<sup>+</sup>, dando uma maior estabilidade a ligação M-NO e ao complexo.

É evidente as diferenças entre os resultados obtidos via NBO e os via AOMix. Este aponta para uma maior estabilidade da ligação quando o sistema é formado por H<sub>2</sub>O/NO<sup>+</sup>, enquanto aquele para o sistema com H<sub>2</sub>O/NO<sup>0</sup>. As duas formas de se quantificar os valores de doação e retrodoação apontam para a ligante água como sendo o que mais contribui para grande interação da ligação M-NO, no entanto, divergem quanto ao estado de oxidação do óxido nítrico. Vale ressaltar que tanto o NBO quanto o AOMix são muito utilizados para análises de doação e retrodoação, e a bem da verdade, em boa parte se complementam, levando quase sempre aos mesmos resultados, mesmo que de forma diferente<sup>23,93</sup>. No entanto, nesse trabalho os resultados de NBO e AOMix foram divergentes. Uma possível explicação para esse caso deve se ao do complexo possuir um grande número de variáveis, tais como: grande número de elétrons, grande número de multiplicidades, de ligantes, de estados de oxidação. Outra razão dessa diferença possa ser as formas de se analisar os dados gerados pelos dois modos (NBO e AOMix), pois no primeiro as energias obtidas são divididas em centenas de fragmentos, na qual tem-se que achar cada uma delas, o que pode ter feito com que este subscritor, devido a sua falta de sensibilidade, possa ter se equivocado; já o segundo modo é direto, gerando um valor absoluto.

Como os dados gerados pelo AOMix estão em harmonia com a tendência registrada na literatura<sup>91-93</sup>, consideramos os seus resultados os que melhor reproduz as características da ligação M-NO.

# Capítulo 4

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

A partir dos resultados expostos, é possível sugerir que dentre os seis modelos (método/base) aqui estudados, o método de aproximação BP86 combinado com a base funcional SDD, formando o modelo (BP86/SDD), é o modelo que mais se aproxima dos dados experimentais. Assim, este modelo é o mais adequado para analisar a natureza da ligação M-NO no complexo *trans*-[M(NO)(oxa-aza)L]<sup>n</sup> (M= Rh<sup>+2</sup>; L=Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ou CN<sup>-</sup>; oxa-aza = oxa-azamacrocíclico e n= estado de oxidação do complexo que pode variar de 0 até 3, por meio de cálculos em nível da Teoria do Funcional da Densidade - DFT.

As diferentes multiplicidades possíveis para os três estados de oxidação do óxido nítrico (NO<sup>+</sup>, NO<sup>-</sup> e NO<sup>0</sup>) mostraram que em sua maioria, independentemente do ligante na posição *trans* ao NO, possuem o estado de menor energia, evidenciando a sua estabilidade, quando se encontra com estado de *spin* baixo, se organizando estruturalmente na forma hexacoordenada e com geometria octaédrica.

A caracterização do complexo por meio da espectroscopia na região do UV-VIS mostrou a intensidade de cada um dos sistemas, e como tal intensidade varia de acordo com o ligante. Foi possível evidenciar a presença de transferência de cargas, às quais quando o sistema está com o óxido nítrico na forma reduzida predomina a TCML. Para o sistema com o óxido nítrico descarregado predominam as transferências do tipo TCLM e TCML e quando o óxido está carregado positivamente. A compreensão destas transferências de cargas foi realizada por meio da análise de como cada orbital é composto.

Foi possível confirmar que o caráter e a força do ligante “L” influenciam diretamente os valores de doação e retrodoação entre o centro metálico e o óxido nítrico. O estudo do NBO mostrou as doações e retrodoações envolvendo o metal e os ligantes “L”, bem como entre o metal e o NO, evidenciando que os ligantes influenciam diretamente na retrodoação. Assim, percebeu-se uma maior interação da ligação M-NO para o sistema formado por (H<sub>2</sub>O/NO<sup>0</sup>), via NBO, e (H<sub>2</sub>O/NO<sup>+</sup>) via AOMix, devido a grande retrodoação do metal (Rh<sup>+2</sup>) para o NO.

Fica evidente que os objetivos foram alcançados e que a metodologia se mostrou eficaz para a realização do trabalho, permitindo evidenciar a importância da pesquisa.

A abordagem dos resultados deste trabalho é o que antecede o estudo do mecanismo de liberação e/ou absorção do NO ao centro metálico. Doravante poderá se realizar cálculos do efeito de diferentes solventes junto ao complexo, verificar a atuação biológica destes macrocíclicos, podendo até sintetizar e propor um fármaco que tenha a habilidade de controlar o NO na esfera de coordenação.

---

# REFERÊNCIAS

---

1. METZKER, G. **Nitrosilo complexos de rutênio (II) como captadores de radicais de interesse biológico**. 2009. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. 2009.
2. VON POELHSITZ, G. **Nitrosilo complexos de rutênio com ligantes bifosfínicos: espectroscopia, eletroquímica, estudo da reatividade e liberação de NO**. 2010. 285f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de São Carlos. 2010.
3. FERREIRA, K. Q. **Síntese, caracterização e propriedades químicas e fotoquímicas de nitrosilo complexos de rutênio com ligantes tetraazamacrocíclicos**. 2004. 242f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. 2010.
4. CÂNDIDO, M. C. et al. Photochemical and Electrochemical Study of the Release of Nitric Oxide from [Ru (bpy) 2L (NO)](PF6) n Complexes (L= Imidazole, 1-Methylimidazole, Sulfite and Thiourea), Toward the Development of Therapeutic Photodynamic Agents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 9, p. 1824-1830, 2015.
5. GASPARI, A. P. S. **Considerações sobre a liberação fotoquímica de óxido nítrico, sensibilizada por corantes, a partir de um nitrosilo de rutênio**. 2013. 132f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. 2013.
6. CHATTERJEE, D. et al. Ru III (EDTA) mediated S-nitrosylation of cysteine by nitrite. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 48, p. 18042-18046, 2014.
7. IGNARRO, L. J. et al. Endothelium-derived relaxing factor produced and released from artery vein is nitric oxide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 84, n. 24, p. 9265–9269, 1987.
8. ANDRIANI, Karla Furtado et al. **Estudo teórico da interação {RuNO} n em nitrosilo complexos de rutênio como potenciais liberadores de óxido nítrico**. 2013. 174f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. 2013.
9. BECKMAN, J. S.; KOPPENOL, W. H. Nitric oxide, superoxide, and peroxynitrite: the good, the bad, and ugly. **Am J Physiol**, v. 271, n. 5, p.1424-1437, 1996.
10. GRANIK, V. G.; RYABOVA, S. Y.; GRIGORIEV, N. B. Exogenous nitric oxide donors and inhibitors of its formation (the chemical aspects). **Russian Chemical Reviews**, v. 66, n. 8, p. 717, 1997.
11. CALVERT, J. W.; LEFER, D. J. Clinical translation of nitrite therapy for cardiovascular diseases. **Nitric Oxide**, v. 22, n. 2, p. 91-97, 2010.

- 
12. MONCADA, S.; HIGGS, E. A. The discovery of nitric oxide and its role in vascular biology. **British journal of pharmacology**, v. 147, n. S1, p. S193-S201, 2006.
  13. DHIR, A.; KULKARNI, S. K. Nitric oxide and major depression. **Nitric Oxide**, v. 24, n. 3, p. 125-131, 2011.
  14. CURY, Y. et al. Pain and analgesia: The dual effect of nitric oxide in the nociceptive system. **Nitric Oxide**, v. 25, n. 3, p. 243-254, 2011.
  15. TODA, N.; IMAMURA T.; OKAMURA, T. Alteration of nitric oxide-mediated blood flow regulation in diabetes mellitus. **Pharmacology & therapeutics**, v. 127, n. 3, p. 189-209, 2010.
  16. RASHEED, Z. et al. Biochemical and immunological studies on erythrocytes superoxide dismutase modified by nitric oxide in patients with alopecia areata: Implications in alopecia patchy persistent and alopecia universalis. **Immunology letters**, v. 160, n. 1, p. 50-57, 2014.
  17. FERRANDO, S. et al. Neuronal nitric oxide synthase (nNOS) immunoreactivity in the olfactory system of a cartilaginous fish. **Journal of chemical neuroanatomy**, v. 43, n. 2, p. 133-140, 2012.
  18. BARRETO, R. L. et al. Óxido nítrico: propriedades e potenciais usos terapêuticos. **Quim. Nova**, v. 28, n. 6, p. 1046-1054, 2005.
  19. BOULET, P. et. al. DFT investigation of metal complexes containing a nitrosyl ligand. 2. Excited states. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 39, p. 8999-9003, 2001.
  20. THOMSEN, L. L. et al. Nitric oxide synthase activity in human breast cancer. **British Journal of Cancer**, v. 72, n. 1, p. 41, 1995.
  21. CRONIN, L. 17 Macrocyclic coordination chemistry. **Annual Reports Section" A"(Inorganic Chemistry)**, v. 101, p. 319-347, 2005.
  22. SINGH, A. K. et al. Recent advances in supramolecular and biological aspects of arene ruthenium (II) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 270, p. 31-56, 2014. L.
  23. LIMA, F. C. A. L. **Estudo Teórico de Propriedades Químicas de Sistemas Hetero-Macrocíclos que Complexam Metais de Transição Divalentes da Primeira e Segunda Filas**. 2008. 159f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. 2008.
  24. FARACO, R. F. P. et al. Bioactive macrolactams and synthesis of macrocycles by tri-n-butyltin hydride-mediated radical carbocyclization reaction. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1499-1513, 2008.
  25. HUSSAIN, A.; CHAKRAVARTY, A. R. Photocytotoxic lanthanide complexes. **Journal of Chemical Sciences**, v. 124, n. 6, p. 1327-1342, 2012.

- 
26. DELGADO, R. et al. Lanthanide complexes of macrocyclic derivatives useful for medical applications. **Pure and applied chemistry**, v. 77, n. 3, p. 569-579, 2005.
27. STOCHEL, G. et al. Light and metal complexes in medicine. **Coordination chemistry reviews**, v. 171, p. 203-220, 1998.
28. SEVDIĆ, D.; MEIDER, H. Macrocyclic polythiaethers as solvent extraction reagents—IV Ag (I) and Hg (II) complexes with 1, 4, 7, 10, 13, 16-hexathiacyclooctadecane. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 153-157, 1981.
29. HAAS, K. L.; FRANZ, K. J. Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology. **Chemical reviews**, v. 109, n. 10, p. 4921-4960, 2009.
30. DE MURUA, E. O. et al. Combination cyclophosphamide, adriamycin, and cis-platinum in recurrent and metastatic cervical carcinoma. **Gynecologic oncology**, v. 26, n. 2, p. 225-227, 1987.
31. HOFFMAN, Mitchel S. et al. Treatment of recurrent and metastatic cervical cancer with cis-platin, doxorubicin, and cyclophosphamide. **Gynecologic oncology**, v. 29, n. 1, p. 32-36, 1988.
32. TANTRAY, M. A. et al. Synthesis of aryl anilinomaleimide based derivatives as glycogen synthase kinase-3 $\beta$  inhibitors with potential role as antidepressant agents. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 6109-6119, 2016.
33. TOLEDO, J. C. et al. Release of NO by a nitrosyl complex upon activation by the mitochondrial reducing power. **Journal of inorganic biochemistry**, v. 89, n. 3, p. 267-271, 2002.
34. CLARKE, M. J. Ruthenium metallopharmaceuticals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 236, n. 1, p. 209-233, 2003.
35. ALLARDYCE, C. S.; DYSON, P. J. Ruthenium in medicine: current clinical uses and future prospects. **Platinum Metals Review**, v. 45, n. 2, p. 62-69, 2001.
36. REEDIJK, J.. Metal-ligand exchange kinetics in platinum and ruthenium complexes. **Platinum Metals Review**, v. 52, n. 1, p. 2-11, 2008.
37. DEUBEL, D.V.; LAU, J.K. In silico evolution of substrate selectivity: comparison of organometallic ruthenium complexes with the anticancer drug cisplatin. **Chemical communications**, n. 23, p. 2451-2453, 2006.
38. DYKE, J. et al. Aza-macrocyclic complexes of the Group 1 cations—synthesis, structures and density functional theory study. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 31, p. 13853-13866, 2015.
39. TFOUNI, E. et al. Biological activity of ruthenium nitrosyl complexes. **Nitric Oxide**, v. 26, n. 1, p. 38-53, 2012.

- 
40. TFOUNI, E. et al. Ru (II) and Ru (III) complexes with cyclam and related species. **Coordination chemistry reviews**, v. 249, n. 3, p. 405-418, 2005.
41. TFOUNI, E. et al. Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes. **Coordination chemistry reviews**, v. 236, n. 1, p. 57-69, 2003.
42. NASCIMENTO, L. A. **Natureza da ligação M-NO no complexo trans-[M(NO)(OXA-AZA)L]<sup>N</sup>: uma investigação teórica**. 2015. 79f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Piauí. 2015.
43. PAVAN, J. R.; MORIGAKI, Milton Koiti. **Síntese de complexos organometálicos de Cobalto (II) e Ferro (II)**. 2008. 70f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Espírito Santo. 2008.
44. SAWYER, K. R. et al. Direct observation of photoinduced bent nitrosyl excited-state complexes. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 37, p. 8505-8514, 2008.
45. WANG, X. Y.; DEL GUERZO, A.; SCHMEHL, R. H. Photophysical behavior of transition metal complexes having interacting ligand localized and metal-to-ligand charge transfer states. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 5, n. 1, p. 55-77, 2004.
46. WAGENKNECHT, P. S.; FORD, P. C. Metal centered ligand field excited states: their roles in the design and performance of transition metal based photochemical molecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 5, p. 591-616, 2011.
47. FONTES, A. P. S.; CÉSAR, E. T.; BERALDO, H. A química inorgânica na terapia do câncer. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 6, p. 13-18, 2005.
48. BERALDO, H. Contribuições da química inorgânica para a química medicinal. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 6, p. 4-6, 2005.
49. COSTA, M. S.; KIRALJ, R.; FERREIRA, M. C. Estudo teórico da interação existente entre a artemisinina e o heme. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 25-31, 2007.
50. BORGES, E. G. et al. Estudo QSPR sobre os coeficientes de partição: descritores mecânico-quânticos e análise multivariada. **Química Nova**, v. 25, n. 6/B, p. 1061-1066, 2002.
51. BARREIRO, E. J. et al. Molecular modeling: a tool for rational drug design in medicinal chemistry. **Química nova**, v. 20, n. 3, p. 300-310, 1997.
52. DE MOLFETTA, F. A. **Planejamento de quinonas com atividade tripanossomicida**. 2007. 124f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. 2007.

- 
53. GUIDO, R. V. C.; ANDRICOPULO, A. D.; OLIVA, G. Planejamento de fármacos, biotecnologia e química medicinal: aplicações em doenças infecciosas. **estudos avançados**, v. 24, n. 70, p. 81-98, 2010.
54. MARTINS, J. P. A. Química computacional aplicada a QSAR. **Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo–CENAPAD-SP**, v. 52, 2010.
55. PUPO, M. T. et al. Biologia química: uma estratégia moderna para a pesquisa em produtos naturais. **Química nova**, v. 30, n. 6, p. 1446, 2007.
56. NAMBA, A. M. et al. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclética Química**, v. 33, n. 4, p. 13-24, 2008.
57. VERLI, H. et al. Bioinformática da Biologia à flexibilidade molecular. **Porto Alegre, Brasil**, v. 1, p. 1, 2014.
58. CAMARGO, A. J.; NAPOLITANO, H. B.; OLIVEIRA, SOLEMAR S. **Método de química quântica computacional aplicado a modelagem molecular**. 2005.
59. ARROIO, A. et al. Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 694-699, 2010.
60. CARVALHO, I. et al. Introdução a modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 428-438, 2003.
61. MA, C. et al. QMMMW: A wrapper for QM/MM simulations with Quantum ESPRESSO and LAMMPS. **Computer Physics Communications**, v. 195, p. 191-198, 2015.
62. MORGON, N. H. et al. Computação em química teórica: informações técnicas. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 676-682, 2001.
63. ARROIO, A. et al. The teaching of quantum chemistry and the computer from the perspective projects. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 360-363, 2005.
64. ZHAO, Y.; LYNCH, B. J.; TRUHLAR, D. G. Development and assessment of a new hybrid density functional model for thermochemical kinetics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 14, p. 2715-2719, 2004.
65. OTTO, C. M. et al, Prendergast. Review Article. **Computer Physics Communications**, v. 1, n 19, p. 10439–10452, 2014
66. PATRICK, G. L. **An introduction to medicinal chemistry**. 2013.
67. BRAGA, A. A. C. Technical aspects of beowulf cluster construction. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 401-406, 2003.
68. MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, v. 18, p. 44-54, 1995.

- 
69. KOHN, W.; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.
70. MARQUES, MIGUEL AL; BOTTI, SILVANA. O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade. **Gazeta de física**, v. 29, n. 4, p. 10-15, 2006.
71. LAURENT, A. D.; JACQUEMIN, D. TD-DFT benchmarks: A review. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, n. 17, p. 2019-2039, 2013.
72. FURCHE, F.; RAPPOPORT, D. III. Density functional methods for excited States: Equilibrium structure and electronic spectra. **Theoretical and computational chemistry**, v. 16, p. 93-128, 2005.
73. MARQUES, M. **Time-dependent density functional theory**. Springer Science & Business Media, 2006.
74. PARR, R. G. Density functional theory of atoms and molecules. In: **Horizons of Quantum Chemistry**. Springer Netherlands, 1980. p. 5-15..
75. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of chemical physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993..
76. COUTINHO, K.; MORGON, N. H. Métodos de química teórica e modelagem molecular. **São Paulo**, 2007.
77. SILVA FILHO, A. J. et al. **Ligações de hidrogênio intermoleculares: um estudo teórico da interação entre os heterocíclicos (RC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N), R=-H,-OH e-CH<sub>3</sub> e ácidos monoproticos HX, COM X= F, Cl e CN**. 2014. 153f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. 2014.
78. Laboratório de Físico-Química Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.iq.usp.br/mcpl/wiki/nbo.html>>. Acesso em 25 de novembro de 2016.
79. FRISCH, M. J. et al. Gaussian 09, revision D. 01. 2009.
80. BECKE, A.I D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **The Journal of chemical physics**, v. 98, n. 2, p. 1372-1377, 1993.
81. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical review B**, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
82. VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.

- 
83. PERDEW, J. P. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 34, n. 10, p. 7406, 1986.
84. PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986.
85. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
86. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. P. Burke, and ernzerhof reply. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 4, p. 891, 1998.
87. VEAL, J. T.; HODGSON, D. J. Crystal and molecular structure of ammonium pentachloronitrosylruthenate (II),  $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ . **Inorganic Chemistry**, v. 11, n. 6, p. 1420-1424, 1972.
88. BOTTOMLEY, F.; WHITE, P. S. Redetermination of the structure of disodium pentacyanonitrosylferrate (sodium nitroprusside). **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 35, n. 9, p. 2193-2195, 1979.
89. GORELSKY, S.I.; **Swizard**: Department of Chemistry, York University: Toronto. ON, **1999**.
90. GORELSKY, S. I. **AOMix-Software Package for Electronic Structure Analysis**, revision 6.82; <http://www.sg-chem.net>, Ottawa, ON, 2013.
91. TFOUNI, Elia et al. Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes. **Coordination chemistry reviews**, v. 236, n. 1, p. 57-69, 2003.
92. MASCHARAK, P. K. NO- and CO-donors: An emerging class of pharmaceuticals in current medicine. **Indian Journal of Chemistry Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**, v. 51, n. 1-2, p. 99-107, 2012.
93. BORDINI, J., FORD, P. C., TFOUNI, E. Photochemical release of nitric oxide from a regenerable, sol-gel encapsulated Ru-salen-nitrosyl complex. **Chemical Communications**, n. 33, p. 4169-4171, 2005.