4
CÁLCULOS TEÓRICOS

4.1
Química Computacional

A utilização de computadores nas mais diversas áreas do conhecimento científico tem sido um fenômeno amplamente difundido, e nesse contexto a Química também tem a sua participação. A possibilidade de compreender os mecanismos existentes nos fenômenos químicos e biológicos através de modelos teóricos faz com que a Química Computacional seja uma potente ferramenta na previsão de diversas propriedades de interesse de compostos químicos. O interesse em modelagem molecular utilizando recursos computacionais está em um processo de crescimento significativo, sustentado pelo melhor desempenho apresentado pelos computadores nas últimas duas décadas. Modelagem molecular, segundo a IUPAC, é a investigação das estruturas e das propriedades moleculares pelo uso de química computacional e técnicas de visualização gráfica, visando fornecer uma representação tridimensional, sob um dado conjunto de circunstâncias [4.1].

Dentro da química computacional existem duas áreas voltadas para o estudo de moléculas: a mecânica molecular, que faz uso das leis da física clássica para predizer as estruturas e suas propriedades moleculares, e a teoria da estrutura eletrônica utilizada na mecânica quântica [4.2]. É interesse notar que até a década de setenta, por limitações computacionais, os pesquisadores utilizavam quase que exclusivamente, cálculos semi-empíricos e aproximações de Hückel em química orgânica e cálculos Wolfsberg-Helmhotz em química inorgânica. A partir da década de 90, com a grande difusão dos métodos computacionais, os métodos de cálculos teóricos mais rigorosos baseados na mecânica quântica foram então popularizados entre os químicos teóricos [4.3, 4.4].

Os métodos que derivam da Mecânica Quântica podem ser divididos em: métodos *ab-initio*, semi-empíricos e de Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Os cálculos *ab-initio* e DFT são os que recentemente mais têm sido utilizados para

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0621172/CA

estudar moléculas simples e, ao contrário dos métodos da mecânica molecular ou semi-empíricos, não usam parâmetros experimentais em seu cálculo. Em contrapartida, esses cálculos são fundamentados nas leis da mecânica quântica e em um número pequeno de constantes físicas como massa e carga do elétron, velocidade da luz e constante de Planck [4.2].

4.2
Métodos *ab-initio* e *semi-empíricos*

Os métodos mecânico - quânticos *ab-initio* (desde o início) e semi-empíricos têm como base o uso de orbitais moleculares (OM) construídos a partir dos orbitais atômicos da molécula em estudo [4.5, 4.6]. Quando o número de núcleos é maior que dois, o procedimento de cálculo é mais complicado e há um aumento substancial nas dificuldades computacionais. No entanto, muitas dessas dificuldades já foram solucionadas, e atualmente os programas existentes para a determinação de estrutura molecular são de uso livre tal como o programa Games, ou são comerciais tais como os programas Gaussian [4.7], Spartan [4.8] ou Hyperchem [4.9].

Para moléculas poliatômicas as funções de onda eletrônicas dependem de vários parâmetros: distâncias de ligação, ângulos entre as ligações e ângulos diedros de rotação ao redor de ligações simples. Um tratamento completo de uma molécula poliatômica compreende cálculos de funções de onda para um conjunto de cada um desses parâmetros. O problema terá uma solução satisfatória quando se atinge os valores das distâncias e ângulos de equilíbrio que minimizam a energia eletrônica.

Para realizar esse tipo de cálculo é necessário definir as “funções de base”. A maioria dos métodos de mecânica - quântica inicia os cálculos com a escolha de um conjunto de bases, sendo que o uso adequado desse conjunto é um requerimento essencial para o êxito do cálculo.

Orbitais atômicos (AO) e a combinação linear de orbitais atômicos (CLOA) são conceitos fundamentais para a realização de cálculos mecânico-quânticos. Para moléculas diatômicas, as funções de base escolhem-se como orbitais atômicos centrados nos átomos. Cada AO pode representar-se como uma combinação linear de um ou mais orbitais do tipo Slater (STO). Para simplificar o

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0621172/CA

cálculo de integrais moleculares, Boys propôs em 1950, o uso de funções tipo Gaussian (GTF_s) ao invés das STO para os orbitais atômicos numa função de onda CLOA.

Não entraremos no mérito de discutir toda a simbologia usada nos diferentes procedimentos mecânico - quânticos que visam à determinação de propriedades físico-químicas das moléculas, aspecto esse abordado em livros de química quântica [4.10]. Usamos aqui os programas comerciais com o propósito de assistência na atribuição vibracional dos complexos que submetemos a estudo neste trabalho. Basta-nos entender o mecanismo do funcionamento destes programas, frisando que a base deles são as diferentes combinações lineares das funções de onda dos orbitais atômicos. Cada função de onda conforma um dado isolado num banco de dados amplo, e os programas estão confeccionados de acordo às diferentes aproximações e bases que sejam usadas. A interpretação correta dos dados correspondentes à atribuição vibracional são os que merecem nossa atenção.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0621172/CA

4.3
Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Essa metodologia surgiu em meados dos anos 60, iniciada pelo cientista austríaco Walter Kohn [4.11]. Representa um avanço significativo nos cálculos de química quântica ao juntar simplicidade e precisão nos resultados obtidos.

O eixo norteador dessa teoria está no fato de que a Mecânica Quântica deixa de ser baseada em funções de onda, sendo usada a densidade eletrônica $\rho_{(r)}$ na descrição dos estados eletrônicos e na obtenção das propriedades do sistema. Na Mecânica Quântica, a resolução da equação não relativística e independente do tempo, a equação de Schröndiger, permite descrever os sistemas utilizando o Hamiltoniano eletrônico H_e e as funções de onda orbitais ψ_j. Para a obtenção das funções de onda, necessitam-se das 4N coordenadas de todos os N elétrons do sistema (três para as coordenadas espaciais e uma para o spin). A densidade eletrônica, equação 1, que pode ser obtida a partir do quadrado da função de onda integrada sobre (n-1) coordenadas eletrônicas, tem a vantagem de ser obtida na dependência de apenas três coordenadas de espaço, independente do número de

elétrons em questão. Esta é uma grande vantagem dos métodos DFT em relação aos *ab-initio*.

$$\rho (r_1) = \int | \psi (r_1, r_2 , ... , r_N) |^2 \, dr_1 dr_2 ... \, dr_N \qquad \text{(equação 1)}$$

A teoria DFT foi mais amplamente divulgada com os trabalhos de Kohn e Hohenberg, que através de teoremas demonstraram que a energia total de um sistema E_0, assim como todas as propriedades do estado fundamental, são determinadas unicamente pela densidade eletrônica do estado fundamental. Dessa forma a energia é vista então com um funcional universal da densidade eletrônica $E_0 = E_0 (\rho)$. O valor exato da energia só será obtido quando ρ for exato, caso contrário a energia será sempre maior que o valor exato, de forma análoga ao que ocorre com o método variacional usado na teoria dos orbitais moleculares. O principal problema consiste em obter uma expressão analítica para o funcional [4.12].

O termo de troca e correlação representa o principal problema das equações DFT, muito embora o DFT inclua algum efeito de correlação eletrônica menos dispendioso que os métodos *ab-initio* correlacionados, como o Método de Perturbação de Moller-Plesset de Segunda Ordem (MP2). Existem na literatura diversos funcionais aproximados que podem ser utilizados para resolver as equações de DFT, sendo este o fator que diferencia as várias metodologias baseadas na teoria DFT [4.2].

Uma das aproximações mais simples é a Aproximação da Densidade Local, (LDA). Não é do interesse desse trabalho aprofundar os conhecimentos teóricos dessa teoria, nem o seu formalismo matemático, de forma que são propostos apenas os principais fundamentos da teoria. O modelo LDA apresenta problemas quando aplicado a sistemas reais, pois não leva em consideração de forma precisa as correlações reais entre as partículas. Desse modo, vários funcionais têm sido desenvolvidos [4.13 – 4.15] para contornar esse problema, como os funcionais de correlação de Vosko [4.16], as Aproximações de Gradientes Generalizados [4.17] e os métodos híbridos. Basicamente, os funcionais de troca e correlação adicionam ao funcional LDA um termo de correção dependente do gradiente. Como exemplos de funcionais de troca obtidos desta forma temos o funcional de Becke “B” ou “B88” [4.18]. Para os funcionais de correlação temos como

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0621172/CA

exemplo, e o utilizado nesse trabalho, o de Lee, Yang e Parr "LYP" [4.19]. Com isso, dentre os métodos DFT, destacamos o funcional de Becke, com funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (B3LYP), que fornece geometrias e cálculos estruturais mais satisfatórios. O método B3LYP necessita de menos recursos computacionais, além da possibilidade da utilização de conjuntos de bases mais sofisticados [4.2].

Os cálculos realizados neste trabalho utilizaram os conjuntos de bases 3-21G (d, p), 6-31G (6d, 7f) e 6-311G (d, p). Esses conjuntos de base são denominados "split valence", o que significa que há duas funções gaussianas para descrever separadamente a parte eletrônica interna e o nível de valência do átomo. A inserção dos termos "d , p" implica na utilização de funções de polarização: *d* para átomos pesados e *p* para o hidrogênio.

No conjunto de base 3-21G, são usadas 3 funções gaussianas para descrever a estrutura eletrônica dos átomos. A primeira delas é uma contração de 3 gaussianas primitivas e representa a estrutura eletrônica interna. A segunda função é obtida pela contração de 2 gaussianas primitivas, e a terceira é 1 função gaussiana não contraída. A segunda e terceira funções representam a camada de valência do átomo. Por essa razão esse conjunto é denominado 3-21. As funções contraídas são obtidas por combinação linear das gaussianas primitivas. Esse conjunto de base é adequado para estudos de geometrias de moléculas [4.20].

O conjunto de base 6-311G [4.21] tem como principal característica a otimização dos expoentes e coeficientes das gaussianas em nível MP2 para os átomos do primeiro período da tabela periódica para melhor descrição das camadas de valência. Nessa base a estrutura eletrônica interna é representada por uma contração de 6 gaussianas primitivas, e a camada de valência é desdobrada em três funções.

4.4
Cálculos NBO: Orbitais Naturais de Ligação

Quando fazemos referência aos orbitais de ligação pensamos na combinação linear dos orbitais atômicos (CLOA). Esta idéia traz consigo a descrição de uma geometria fixa determinada pelos orbitais híbridos que compõem a molécula. Assim, por exemplo, na molécula de metilamina ilustrada na figura 4.1 do ponto

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0621172/CA

de vista clássico, observamos que a hibridização dos átomos de carbono e de nitrogênio é sp^3, de forma que na formação da ligação entre o carbono e o nitrogênio pensamos no recobrimento orbital dos orbitais híbridos de cada átomo, e a descrevemos como uma ligação sigma (σ) sp^3-sp^3 indicando o caráter simples dessa ligação. Por sua vez, as três ligações C-H serão do tipo sigma s-sp^3, indicando a participação do orbital atômico s do hidrogênio junto com o orbital híbrido sp^3 do átomo de carbono. As duas ligações N-H se descrevem da mesma forma.

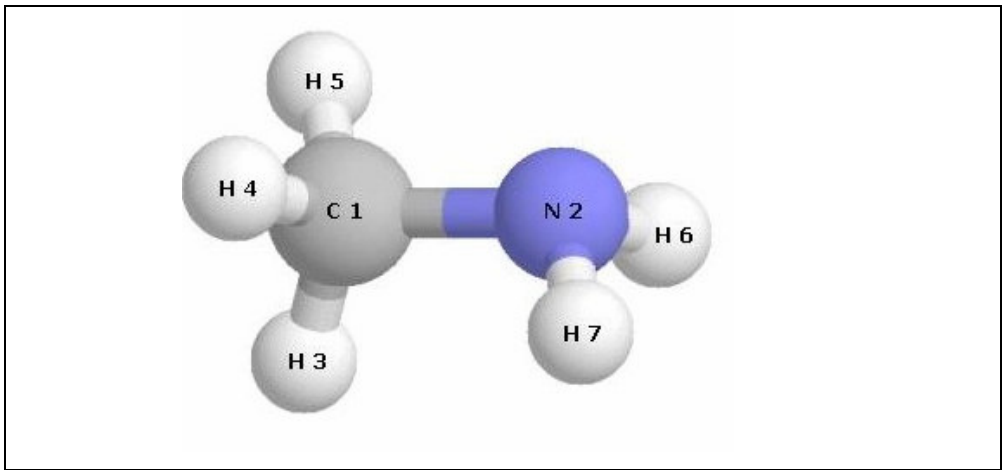

Figura 4.1 Estrutura da metilamina.

A descrição dos orbitais moleculares como a simples combinação linear de orbitais atômicos, sejam estes hibridizados ou não, gera uma geometria preestabelecida de acordo com a geometria dos orbitais que participam na ligação, também traz consigo a idéia de Lewis do par eletrônico como condição para formar uma ligação simples. No entanto, os sistemas moleculares não têm esse comportamento tão rígido, e através de modelos de cálculos baseados na mecânica quântica, comprovamos que uma ligação simples pode ter menos de dois elétrons como ocupância desse orbital de ligação, ou mais de dois; também comprovamos que os orbitais atômicos híbridos não conservam na maioria das vezes a geometria preestabelecida que os descreve, daqui se gera a descrição do que denominamos como Orbitais Naturais de Ligação (NBO).

Os NBO estão localizados como alguns orbitais centrados, tipicamente um ou dois, ou mais de dois. Esses orbitais descrevem as ligações moleculares em termos do modelo do par eletrônico de Lewis (ou de elétrons individuais no caso de camadas abertas) numa forma otimamente compacta. Dito de outra forma, os

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0621172/CA

NBO são um conjunto de orbitais ortonormais localizados com máxima ocupância comportando N/2 membros (N = número total de elétrons),ou N membros nos casos de camadas abertas, originando a descrição mais apurada possível da densidade N-eletrônica do tipo de Lewis [4.22].

A forma dos orbitais híbridos, as localizações de ligações e as dos pares de elétrons livres são pré - determinadas, e o posicionamento e quantificação do número de elétrons que possuem (ocupância) são determinados através do cálculo no processo da análise dos orbitais naturais de ligação. Os orbitais naturais de ligação do tipo Lewis determinam a representação das funções de onda localizadas da Estrutura Natural de Lewis (ENL). No entanto, os Orbitais Naturais de Ligação do tipo não Lewis complementam a base para o cálculo e descrevem efeitos residuais de deslocalização eletrônica. Dessa formam, os Orbitais Naturais de Ligação proporcionam a descrição do tipo da ligação de valência da função de onda, proximamente conectada aos conceitos das estruturas clássicas de Lewis.

Os NBO estão compostos pelos Orbitais Naturais Híbridos, $\{h_A\}$, cada um deles otimizado pela combinação linear dos Orbitais Atômicos Naturais (OAN) de um dado centro, de acordo com a equação 2 dada abaixo:

$$h_A = \Sigma_A a_k \, \Theta_K^{(a)} \qquad \text{(equação 2)}$$

No caso do exemplo da metilamina, a descrição dos orbitais de ligação híbridos é demonstrada na tabela 4.1 abaixo:

Tabela 4.1 Descrição dos orbitais de ligação híbridos da metilamina

Átomo	Configuração eletrônica natural
C1	[core]2s(1,09)2p(3,35)
N2	[core]2s(1,43)2p(4,47)
H3	1s(0,81)
H4	1s(0,78)
H5	1s(0,78)
H6	1s(0,64)
H7	1s(0,64)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0621172/CA

A configuração eletrônica natural do carbono é $1s^2\ 2s^{1.09}\ 2p^{3.35}$, similar à hibridização $1s^2\ 2s^1\ 2p^3$ do carbono tetraédrico. Da mesma forma, a configuração eletrônica do átomo de nitrogênio é: $1s^2\ 2s^{1.43}\ 2p^{4.47}$, gerando uma geometria orbital tetraédrica distorcida diferente da hibridização sp^3 do átomo de nitrogênio [4.22]. As configurações eletrônicas dos átomos constituintes da metilamina são as seguintes:

H : $1s^1$, e como são cinco átomos de H, totalizamos 5 elétrons

C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ totalizando 6 elétrons.

N : $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ totalizando 7 elétrons

O número total de elétrons é de 18.

A análise dos orbitais naturais de ligação para o átomo de carbono conduz ao seguinte resultado (figura 4.2), onde CR = dois elétrons no caroço; BD = 6 elétrons de ligação; 3C = 0 ligações de três centros e LP=1, um par de elétrons solitário.

		Occupancies		Lewis Structure				Low	High	
Cycle	Occ. Thresh.	Lewis	Non-Lewis	CR	BD	3C	LP	occ (L)	occ (NL)	Dev
1(1)	1.90	17.95048	0.04952	2	6	0	1	0	0	0.02

Structure accepted: No low occupancy Lewis orbitals

Figura 4.2 Esquema dos resultados da análise de NBO para o átomo de carbono.

As ocupâncias revelam que somente uma pequena fração dos elétrons de Lewis ocupa sítios diferentes. Os dados apresentados na figura 4.3 apresentam a ocupância, o orbital de ligação, os coeficientes e os híbridos do conjunto de orbitais que se estende no espaço dos orbitais atômicos.

A leitura para o NBO é a seguinte: NBO 1 é uma ligação entre os átomos de carbono um (C1), e o átomo de nitrogênio 2 (N2) que resulta da sobreposição de um híbrido $sp^{3,61}$ sobre o átomo de C com um híbrido $sp^{2,34}$ sobre o átomo de N. Assim:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0621172/CA

$\sigma_{CN} = 0.633(sp^{3.61})_C + 0.774(sp^{2.24})_N$

A eletronegatividade maior do átomo de N (N2) se reflete na grandeza do coeficiente de polarização 90.774 para o N híbrido.

Para a descrição anti-ligante o orbital de ligação se descreve como:

$\sigma_{CN} = 0.633(sp^{3.61})_C - 0.774(sp^{2.24})_N$

```
    (Occupancy)   Bond orbital/ Coefficients/ Hybrids
-------------------------------------------------------------------
---------
  1. (1.99858) BD ( 1) C 1- N 2
               ( 40.07%)   0.6330* C 1 s( 21.71%)p 3.61( 78.29%)
                                    -0.0003 -0.4653 -0.0238 -0.8808
-0.0291
                                    -0.0786 -0.0110  0.0000  0.0000
               ( 59.93%)   0.7742* N 2 s( 30.88%)p 2.24( 69.12%)
                                    -0.0001 -0.5557  0.0011  0.8302
0.0004
                                     0.0443 -0.0098  0.0000  0.0000
  2. (1.99860) BD ( 1) C 1- H 3
               ( 59.71%)   0.7727* C 1 s( 25.78%)p 2.88( 74.22%)
                                    -0.0002 -0.5077  0.0069  0.1928
0.0098
                                     0.8396 -0.0046  0.0000  0.0000
```

Figura 4.3 Análise de NBO.

A figura 4.4 descreve a forma desses orbitais originados desde a combinação linear dos orbitais híbridos de C e de N.

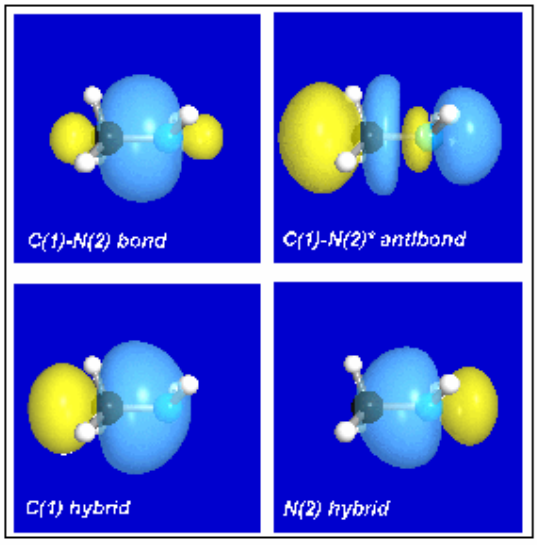

Figura 4.4 Forma dos orbitais resultantes da combinação de orbitais híbridos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0621172/CA

Feita esta análise prévia e descritiva sobre a natureza e significado do NBO, cabe estender a idéia para o caso dos complexos inorgânicos que estudamos nesta tese.

As distribuições eletrônicas dos três metais que tratamos são as seguintes:

$_{28}$Ni: [Ar]$3d^8 4s^2$

$_{30}$Zn: [Ar] $3d^{10} 4s^2$

$_{48}$Cd: [Kr]$4d^{10} 5s^2$

O níquel com coordenação 6 forma complexos de estequiometria pseudo-octaédrica. Os complexos de níquel com coordenação 5 têm estruturas que são geralmente próximas a uma das duas geometrias limitantes, a piramidal quadrada de simetria C_{4v}, e a bipirâmide trigonal de simetria D_{3h}. A maioria dos complexos de níquel com número de coordenação 4, são quadrado planos e invariavelmente apresentam diamagnetismo. De acordo com a Teoria da Repulsão do Par Eletrônico de Valência, as geometrias octaédrica, quadrado plana, piramidal quadrada e bipirâmide trigonal apresentam as seguintes hibridizações [4.23]:

Octaédrica: d^2sp^3 (O_h) ; $d_{x2-y2} + d_{z2} + p_x + p_y + pz$

Quadrado plana: dsp^2 (D_{4h}); $d_{x2-y2} + s_2 + p_x + p_y$

Piramidal quadrada: dsp^3 (C_{4v}); $d_{x2-y2} + s + p_x + p_y + pz$

Bipirâmide trigonal: dsp^3 (D_{3h}); $d_{z2} + s + p_x + p_y + pz$

Para os complexos de Zn e Cd, os números de coordenação mais usuais são 6 e 4, e a variação da estereoquímica compreende complexos octaédricos até complexos tetraédricos. Zinco e cádmio preferem o número de coordenação 4. No estado de oxidação +2, os íons de Zn(II) e Cd(II) tomam a configuração eletrônica [caroço] d^{10}.

Pelo exposto, é interessante considerar através do conceito de Orbitais Naturais de Ligação nos diferentes complexos de Zn,Cd e Ni como a hibridização desses metais é variável de acordo com a sua interação com os ligantes aminoácidos, seja nos complexos binários ou ternários que eles formam. Daqui o propósito de estender a análise dos Orbitais Naturais de Ligação para os complexos que estudamos nesta tese.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0621172/CA