

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Estudo teórico QAIM e DFT dos compostos de coordenação: efeito quelato,
titanocenos e ligação química

Hugo Félix Lima dos Santos

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, outubro de 2012

Hugo Félix Lima dos Santos

Estudo teórico QTAIM e DFT dos compostos de coordenação: efeito quelato, titanocenos e ligação química

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Caio Lima Firme
Co-orientador: Daniel de Lima Pontes

NATAL-RN
2012

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede
Catalogação da Publicação na Fonte

Santos, Hugo Félix Lima dos

Estudo teórico QTAIM e DFT dos compostos de coordenação: efeito quelato, titanocenos e ligação química/ Hugo Félix Lima dos Santos. - Natal, RN, 2012.

96 f. : il.

Orientador: Caio Lima Firme.

Co-orientador: Daniel de Lima Pontes.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. QTAIM -Dissertação. 2. DFT - Dissertação. 3. Efeito quelato - Dissertação. 4. Titanocenos- Dissertação. 5. Ligação coordenada - Dissertação. I. Firme, Caio Lima. II. Pontes, Daniel de Lima III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 54

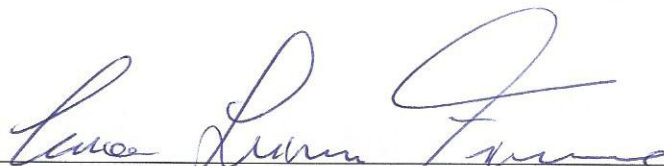
HUGO FÉLIX LIMA DOS SANTOS

**ESTUDO TEÓRICO QTAIM E DFT DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO:
EFEITO QUELATO, TITANOCENOS E LIGAÇÃO QUÍMICA**

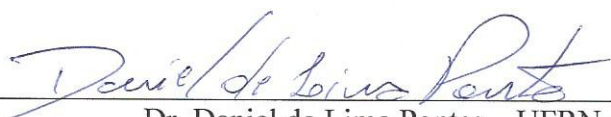
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 15 de outubro de 2012.

Comissão Examinadora:



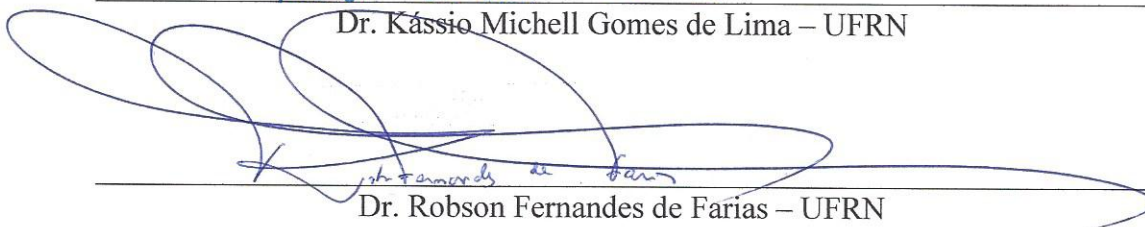
Dr. Caio Lima Firme – UFRN (orientador)



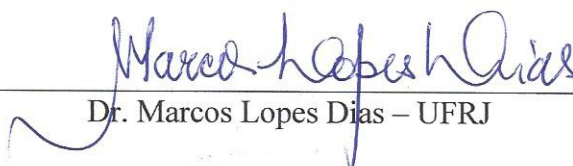
Dr. Daniel de Lima Pontes – UFRN (co-orientador)



Dr. Kássio Michell Gomes de Lima – UFRN



Dr. Robson Fernandes de Farias – UFRN



Dr. Marcos Lopes Dias – UFRJ

Dedico este trabalho a minha esposa e filho: Marília de Oliveira Bezerra dos Santos e Hytalo Mateus Félix Bezerra dos Santos aos quais me entreguei nos momentos difíceis. Sem o amor e a compreensão deles não teria chegado até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos pelo apoio nessa caminhada de minha realização pessoal.

Aos professores:

Caio Lima Firme (Orientador)

Daniel de Lima Pontes (Co-orientador)

Maria Gorette Cavalcante

— Aos professores das disciplinas cursadas pela contribuição intelectual.

Aos familiares:

Marília de Oliveira Bezerra dos Santos (Esposa)

Hytalo Mateus Félix Bezerra dos Santos (Filho)

Maria Aleide de Lima Santos (Mãe)

Hudson Félix Lima dos Santos (Irmão)

Hilton Félix dos Santos (Pai)

Maria de Fátima de Oliveira Bezerra (Sogra)

Aos amigos:

Deus (Pai e amigo)

Jesus Cristo (amigo e confidente)

RESUMO

Esse trabalho consiste no estudo dos compostos de coordenação pela teoria quântica de átomos em moléculas, do inglês, QTAIM, fundamentada na análise topológica da densidade eletrônica dos sistemas moleculares obtida tanto teoricamente quanto experimentalmente. Os temas escolhidos para serem estudados são o efeito quelato, os metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica e a ligação coordenada. No primeiro capítulo, foi investigado o efeito quelato de acordo com parâmetros termodinâmicos e topológicos. A troca de ligante monodentado amônia pelo ligante bidentado 1,2-etanodiamina de mesma natureza química aumenta a estabilidade do íon complexo, tanto pela contribuição da entropia, quanto da entalpia, em alguns casos, esta última teve maior participação para a estabilidade do íon complexo que a entropia. Em todos os íons complexos, a troca de ligante monodentado para bidentado levou ao aumento dos valores eletrônicos da topologia como densidade eletrônica, Laplaciano da densidade eletrônica e índice de deslocalização (número de elétrons compartilhados entre dois átomos). No segundo capítulo, foram estudados os metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica com ligantes- π volumosos ciclopentadienila (Cp) e seus derivados. O estudo topológico mostrou a presença de interações secundárias entre os átomos dos ligantes- π ou dos ligantes- σ . Verificou-se que, para os metallocenos de titânio com pequena diferença de simetria pontual e ligantes volumosos, havia uma relação quase-linear entre a estabilidade e o índice de deslocalização envolvendo átomos de carbono do anel (Cp) e o titânio. Contudo, a estabilidade não é relacionada apenas às interações entre o átomo de titânio e o anel ciclopentadienila, mas às interações secundárias influenciando na estabilidade dos titanocenos com ligantes volumosos. O terceiro capítulo trata da ligação química nos compostos de coordenação por meio da QTAIM. A teoria quântica de átomos em moléculas, até então, classifica as ligações e interações químicas em duas categorias: interação de camada fechada (ligação iônica, ligação de hidrogênio, interação de van der Waals, entre outras) e interação compartilhada (ligação covalente). Baseado nos parâmetros topológicos como densidade eletrônica, Laplaciano da densidade eletrônica, entre outros, classificou-se a ligação coordenada como intermediária entre as interações de camada fechada e interações compartilhadas.

Palavras chaves: QTAIM. DFT. Efeito quelato. Titanocenos. Ligação coordenada.

ABSTRACT

This work is a study of coordination compounds by quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), based on the topological analysis of the electron density of molecular systems, both theoretically and experimentally obtained. The coordination chemistry topics which were studied are the chelate effect, bent titanocene and chemical bond in coordination complexes. The chelate effect was investigated according to topological and thermodynamic parameters. The exchange of monodentate ligands on polydentate ligands from same transition metal increases the stability of the complex both from entropy and enthalpy contributions. In some cases, the latter had a higher contribution to the stability of the complex in comparison with entropy. This enthalpic contribution is explained according to topological analysis of the M-ligand bonds where polidentate complex had higher values of electron density of bond critical point, Laplacian of electron density of bond critical point and delocalization index (number of shared electrons between two atoms). In the second chapter, was studied bent titanocenes with bulky cyclopentadienyl derivative π -ligand. The topological study showed the presence of secondary interactions between the atoms of π -ligands or between atoms of π -ligand and σ -ligand. It was found that, in the case of titanocenes with small difference in point group symmetry and with bulky ligands, there was an nearly linear relationship between stability and delocalization index involving the ring carbon atoms (Cp) and the titanium. However, the titanocene stability is not only related to the interaction between Ti and C atoms of Cp ring, but secondary interactions also play important role on the stability of voluminous titanocenes. The third chapter deals with the chemical bond in coordination compounds by means of QTAIM. The quantum theory of atoms in molecules so far classifies bonds and chemical interactions in two categories: closed shell interaction (ionic bond, hydrogen bond, van der Waals interaction, etc) and shared interaction (covalent bond). Based on topological parameters such as electron density, Laplacian of electron density, delocalization index, among others, was classified the chemical bond in coordination compounds as an intermediate between closed shell and shared interactions.

Keywords: QTAIM. DFT. Chelate effect. Titanocenes. Coordination bond.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Gráfico molecular da água, benzeno e adamantano.	15
Figura 2 -	Mapa de contorno do cloreto de sódio NaCl e o gradiente do campo vetorial $\nabla\rho$	20
Figura 3 -	Aplicação da relação topológica [$n-b+r-c=I$] da regra de Poincaré-Hopf para os pontos críticos das moléculas de dihidrogênio H ₂ , propano C ₃ H ₈ e ciclopropano C ₃ H ₆	22
Figura 4 -	Variáveis independentes na DFT onde $\rho(r)$: densidade eletrônica, $v(r)$: potencial externo, N: número de elétrons, H _{BO} : Hamiltoniano do sistema e E: Energia.....	32
Figura 5 -	Formas dos orbitais d nos eixos tridimensionais X, Y e Z.....	38
Figura 6 -	Desdobramento dos orbitais d do metal para um campo octaédrico.....	39
Figura 7 -	Nível de energia dos orbitais moleculares, orbitais do metal e orbitais do ligante para um complexo octaédrico.....	40
Figura 8 -	Geometria otimizada, nomenclatura e comprimento da ligação metal-ligante no eixo axial e equatorial.....	49
Figura 9 -	Dados topológicos dos íons complexos.....	52
Figura 10 -	Geometrias otimizadas dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica 1 a 10 , com algumas de suas distâncias interatômicas (em Angstroms) e suas nomenclaturas da IUPAC. As linhas tracejadas representam distâncias interatômicas.....	63
Figura 11 -	Gráfico molecular dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica 1 a 10 com propriedades topológicas média [densidade eletrônica (ρ_b), Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho_b$), a razão $ \lambda_1 /\lambda_3$, a razão G_b/ρ_b e a densidade de energia total (H_b), em unidades atômicas] no ponto crítico da ligação entre os átomos Ti e C (dos ligantes- π).....	65
Figura 12 -	Gráficos viriais dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica 1 , 3 , 5 , 7 e 8	66
Figura 13 -	(a) Gráfico da energia eletrônica da reação de formação de 1 a 10 , em Kcal.Mol ⁻¹ , versus seus correspondentes número total de caminhos de ligação; (b) Gráfico da energia eletrônica da reação de formação de 1 , 3 a 8 e 10 , em Kcal.Mol ⁻¹ , versus suas correspondentes médias do δ dos pares	

atômicos Ti-C; (c) Gráfico da energia eletrônica da reação de formação de **1 a 10**, em Kcal.Mol⁻¹, versus suas correspondentes média do δ dos pares atômicos Ti-C..... **69**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Acrônimos, pontos críticos e autovalores.....	16
Tabela 2 -	Energia da molécula AB, a energia dos átomos individuais A e B e a soma delas.....	19
Tabela 3 -	Propriedades topológicas no ponto crítico da ligação (3,-1): densidade eletrônica ρ_b , Laplaciano $\nabla^2\rho_b$, razão dos autovalores $ \lambda_1 /\lambda_3$ e densidade de energia por elétron G_b/ρ_b . para ligações covalentes carbono-carbono no etano, benzeno, eteno e ligações iônicas LiCl, NaF e Ar ₂	27
Tabela 4 -	Reação de formação P=1atm e T=298,15K.....	54
Tabela 5 -	Propriedades atômicas dos átomos de nitrogênio: a= carga atômica; b= momento dipolo atômico; c= volume atômico; d= energia atômica; *N _{axial} ; **N _{equatorial}	57
Tabela 6 -	Variação de ΔG° , ΔH° , $(-T\Delta S^\circ)$ e ΔS para o efeito quelato nas condições de P=1atm e T=298,15K.....	57
Tabela 7 -	Reação de formação dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica 1 a 10 , suas correspondentes simetria de grupo pontual, a energia eletrônica da reação (Kcal.mol ⁻¹), seus correspondentes números de caminhos de ligação dos pares atômicos Ti – C e o valor médio do δ envolvendo os átomos de Ti – C do anel ciclopentadienila.....	67
Tabela 8 -	Energia atômica (em Hartree) dos átomos participantes nas interações secundárias dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica 2 , 3 , 6 , 8 , 9 e 10 , energia atômica de átomos equivalentes sem nenhuma interação secundária nos correspondentes metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica e a diferença de energia atômica entre o átomo participante e seu equivalente, átomo não participante da interação secundária no mesmo metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica.....	72
Tabela 9 -	Propriedades topológicas no ponto crítico da ligação (3,-1): densidade eletrônica ρ_b , laplaciano $\nabla^2\rho_b$, razão dos autovalores $ \lambda_1 /\lambda_3$ e densidade de energia por elétron G_b/ρ_b . para ligações covalentes carbono - carbono no etano, benzeno, eteno e ligações iônicas LiCl, NaF e Ar ₂	78

Tabela 10 - Dados topológicos das interações de camada fechada, ligação coordenada e interações de camada compartilhada.....	84
---	-----------

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

QTAIM	Teoria quântica de átomos em moléculas
DFT	Teoria do funcional de densidade
ρ_b	Densidade eletrônica
$\nabla^2 \rho_b$	Laplaciano da densidade eletrônica
$ \lambda_1 /\lambda_3$	Razão dos autovalores
G_b/ρ_b	Razão da densidade de energia cinética pela densidade eletrônica
H_b	Densidade de energia total
n_{ρ_b}	Ordem da ligação
λ	Índice de localização
δ	Índice de deslocalização
Ψ	Função de onda

SUMÁRIO

1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
1.1	TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS.....	14
1.1.1	Densidade eletrônica.....	14
1.1.2	Ponto crítico.....	15
1.1.3	Matriz Hessiana.....	16
1.1.4	Laplaciano da densidade eletrônica.....	18
1.1.5	Subsistemas atômicos.....	19
1.1.6	Gradiente da densidade de carga.....	19
1.1.7	Ligação Química e gráfico molecular.....	21
1.1.8	Teorema do virial.....	22
1.1.9	Representação da energia cinética.....	23
1.1.10	O negativo do laplaciano.....	23
1.1.11	Classificação das Ligações Químicas.....	25
1.1.12	Localização e deslocalização de elétrons.....	27
1.1.13	Valor médio atômico.....	28
1.1.14	Aplicações da QTAIM.....	29
1.2	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	30
1.2.1	Introdução.....	30
1.2.2	Modelo de Thomas-Fermi-Dirac.....	30
1.2.3	Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	31
1.2.4	Teoria de Kohn-Sham.....	32
1.2.5	Procedimento autoconsistente de cálculo da DFT.....	34
1.3	COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	36
1.3.1	Introdução.....	36
1.3.2	Estrutura eletrônica dos íons metálicos.....	37
1.3.3	Estabilidade dos compostos de coordenação.....	40
1.3.4	Metais cobalto, níquel e cobre.....	41
2	OBJETIVO GERAL.....	44
3	CAPÍTULO 1: EFEITO QUELATO.....	45
3.1	INTRODUÇÃO.....	45
3.2	METODOLOGIA.....	47

3.3	OBJETIVO.....	47
3.4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	47
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
3.6	CONCLUSÃO.....	58
4	CAPÍTULO 2: ESTUDO TOPOLÓGICO DOS METALOCENOS DE TITÂNIO DE ESTRUTURA PSEUDOTETRAÉDRICA.....	59
4.1	INTRODUÇÃO.....	59
4.2	METODOLOGIA.....	60
4.3	OBJETIVO.....	61
4.4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	61
4.5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
4.6	CONCLUSÃO.....	73
5	CAPÍTULO 3: CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAÇÕES COORDENADAS.....	74
5.1	INTRODUÇÃO.....	74
5.2	METODOLOGIA.....	79
5.3	OBJETIVO.....	80
5.4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	80
5.5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	80
5.6	CONCLUSÃO.....	85
6	CONCLUSÕES GERAIS.....	86
7	REFERÊNCIAS.....	87

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS

1.1.1 Densidade eletrônica

A teoria quântica de átomos em moléculas (Quantum Theory of atoms in molecules QTAIM) é baseada na mecânica quântica e fundamentada na análise topológica da densidade eletrônica $\rho(r)$, através do cálculo da integral de sobreposição da função de onda ψ e seu complexo conjugado ψ^* nas coordenadas espaciais (BADER, 1994, p. 6). A função de onda é o ente matemático responsável pelas informações do sistema quântico e escrita em termos das coordenadas dos elétrons, dos núcleos e do tempo $\psi(x,X,t)$, respectivamente. Na QTAIM, a função de onda estacionária $\psi(x,X)$ não possui a dependência da variável tempo t , sendo esta usada para descrever o estado eletrônico. A densidade eletrônica é a densidade de probabilidade de encontrar um elétron em qualquer elemento de volume $d\tau_i$ dependente das coordenadas espaciais. Para uma dada configuração nuclear X com N elétrons, a função de estado é representada abaixo:

$$\psi(x,X)\psi^*(x,X)dx_1dx_2dx_3\dots dx_N \quad \text{eq. (1)}$$

Onde: $dx_i = d\tau_i\sigma_i$; $d\tau_i = dx_i dy_i dz_i$ (elemento de volume) e σ_i (coordenadas spin α ou β).

Integrando a Equação (1) sobre todas as coordenadas espaciais, menos uma, resulta na probabilidade de encontrar um elétron num elemento de volume com os demais elétrons variando a sua posição, Equação (2).

$$\Psi^2 = \sum(\text{spins}) \left\{ \int d\tau_2 \int d\tau_3 \dots \int d\tau_N \psi(x,X)\psi^*(x,X) \right\} d\tau_1 \quad \text{eq. (2)}$$

Multiplicando a densidade de probabilidade, Equação (2), pelo número de elétrons N do sistema dá a probabilidade de encontrar os elétrons remanescentes num elemento de volume $d\tau_1$. A densidade eletrônica $\rho(r,X)$ é esse produto:

$$\rho(r,X) = N\Psi^2 \quad \text{eq. (3)}$$

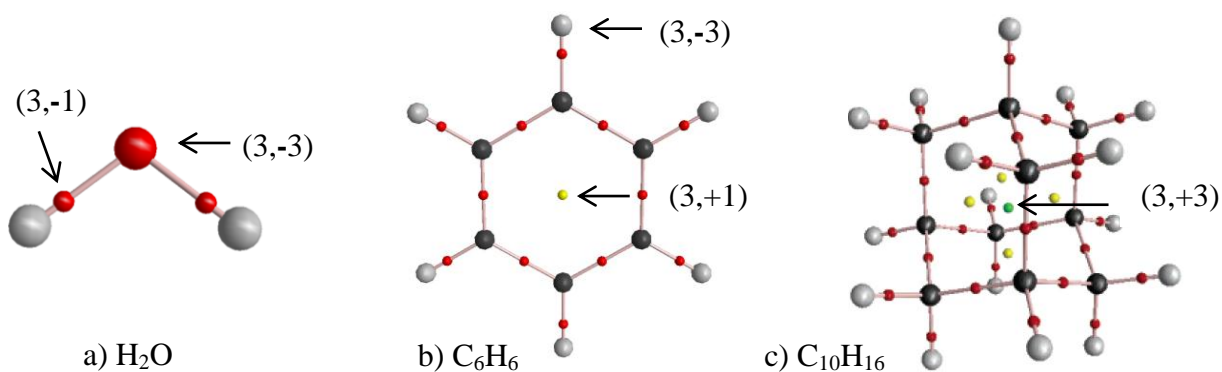
Onde: $r = xi+yj+zk$ (vetor posição).

Esta densidade eletrônica $\rho(r,X)$ pode ser, perfeitamente, comparada com a densidade eletrônica experimental obtida pelo método espectroscópico atômico difração de raios-X (KORITSANSZKY; COPPENS, 2001).

1.1.2 Ponto crítico

A análise topológica do sistema molecular vem do gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho$ obtendo os pontos críticos, ponto de acúmulo da carga elétrica, e o caminho de ligação, linha unindo dois quaisquer átomos num sistema ligado. O Software AIM2000 (BIEGLER-KÖNIG; SCHÖNBOHM, 2002) através do algoritmo Newton-Raphson (BALANARAYAN; GADRE, 2003) busca na região internuclear de quaisquer dois átomos um ponto cujo gradiente da densidade eletrônica seja igual à zero ($\nabla\rho=0$). Um ponto crítico é representado por dois valores independentes: o ranqueamento (ω) e a assinatura (σ), os quais, respectivamente, representam o número de autovalores $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ e a soma de seus sinais Tabela (1) (FIRME, 2007), sendo ao todo quatro pares do tipo (ω, σ) (BADER, 1994, p. 18). O primeiro deles é o ponto crítico (3,-3), chamado de atrator nuclear, NA, com todos os autovalores negativos ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) e sua densidade eletrônica $\rho(r)$ sendo máxima localmente; o segundo ponto crítico (3,-1) é o ponto crítico da ligação, BCP, com dois autovalores negativos (λ_1 e λ_2) e um positivo (λ_3) com $\rho(r)$ sendo um ponto de máximo; o terceiro ponto crítico (3,+1) é o ponto crítico do anel, RCP, com dois autovalores positivos (λ_2 e λ_3) e um negativo (λ_1) com $\rho(r)$ sendo mínimo e por último o ponto crítico (3,+3) ou ponto crítico da gaiola, CCP, com todos os autovalores positivos ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) e $\rho(r)$ sendo um mínimo local. Todos estes pontos críticos estão representados na Figura (1).

Figura 1 - Gráfico molecular da água, benzeno e adamantano.



Fonte: Bader; Fang, 2005

Associado à formação da ligação química está o ponto crítico da ligação (3,-1), refletindo o acúmulo da densidade eletrônica ρ_b na região interatômica. O caminho de ligação (BADER, 1998), uma linha ligando dois átomos que reforça a existência do acúmulo de densidade eletrônica ρ_b no ponto crítico (3,-1), uma vez que ele é uma necessária condição topológica da estabilidade estrutural. O caminho de ligação reflete a geometria molecular de equilíbrio na superfície de energia potencial, onde as forças de repulsão de Feynman atuante entre os prótons são iguais à zero na distância de equilíbrio R_e da ligação (BADER; FANG, 2005). As forças de Feynman são duas: forças de atração (prótons-elétrons) e repulsão (prótons-prótons).

Tabela 1 - Acrônimos, pontos críticos e autovalores.

Nome	Acrônimo	λ_1	λ_2	λ_3	(ω, σ)
Atrator nuclear	NA	-	-	-	(3,-3)
Ponto crítico da ligação	BCP	-	-	+	(3,-1)
Ponto crítico do anel	RCP	-	+	+	(3,+1)
Ponto crítico da gaiola	CCP	+	+	+	(3,+3)

Fonte: Firme, 2007.

A Tabela (1) mostra todos os pontos críticos necessários para o estudo topológico de qualquer sistema molecular além de destacar os autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 e seus sinais. O atrator nuclear (3,-3), o ponto crítico da ligação (3,-1), o ponto crítico do anel (3,+1) e o ponto da gaiola (3,+3) representam, respectivamente, o átomo, o ponto crítico entre dois quaisquer átomos, o ponto crítico numa estrutura anelar e o ponto crítico numa estrutura em gaiola conforme mostrado na Figura (1). Cada ponto crítico citado, anteriormente, possui uma abreviação do inglês por NA, BCP, RCP e CCP conforme destacado na coluna pelo acrônimo.

1.1.3 Matriz Hessiana

A matriz Hessiana é uma matriz quadrada de ordem 3x3 na qual cada elemento a_{ij} representa a derivada segunda da densidade eletrônica em função das coordenadas cartesianas (BADER, 1994, p. 47). Abaixo é mostrada a matriz Hessiana para um ponto r:

$$A(r) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad \text{eq. (4)}$$

Diagonalizando a matriz acima corresponde encontrar a rotação em relação ao sistema de coordenadas original $r(x,y,z)$, gerando um novo sistema de coordenadas $r'(x',y',z')$. A rotação do sistema de coordenada acontece via uma transformação unitária $r'=rU$, onde U é uma matriz obtida assumindo que a matriz A satisfaz a Equação (5).

$$Au_i = \lambda_i u_i \quad \text{eq. (5)}$$

Cada elemento u_i é um vetor coluna da matriz U que expressa o i th componente do vetor r' em termos das componentes de r , Equação (6).

$$U = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix} \quad \text{eq. (6)}$$

Todos três autovalores da Equação (5) para u_i pode ser expresso por uma simples Equação matricial (7).

$$AU = UA \quad \text{eq. (7)}$$

A multiplicação da Equação (7) por U^{-1} impõe a uma transformação similar de U , o qual é substituído pela sua forma diagonalizada, Equação (8).

$$U^{-1}AU = U^{-1}UA = \Lambda \quad \text{eq. (8)}$$

A transformação da matriz A , Equação (4), segundo a equação matricial acima, produz a matriz Λ diagonalizada em termos das derivadas segunda da densidade eletrônica em função das coordenadas cartesianas, Equação (9).

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad \text{eq. (9)}$$

Cada elemento da diagonalização λ_1 , λ_2 e λ_3 , respectivamente, representa os autovalores da densidade eletrônica $\rho(r)$ ao longo dos eixos cartesianos. Os autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 são importantes para caracterizar o tipo de ligação química entre dois átomos. Os dois primeiros autovalores são perpendiculares e o terceiro paralelo ao ponto crítico (3,-1) da ligação (BADER, 1984).

1.1.4 Laplaciano da densidade eletrônica

O Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2 \rho$, dado na Equação (10), é a derivada segunda da densidade eletrônica em relação a cada eixo da matriz Hessiana diagonalizada. A derivada segunda tem a característica de mostrar um ponto de máximo ou de mínimo através de seu sinal. Na QTAIM, a derivada segunda mostra se no ponto crítico da ligação (3,-1) a densidade eletrônica está concentrada ou dispersa.

$$\nabla^2 \rho = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \quad \text{eq. (10)}$$

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} = \lambda_1; \quad \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} = \lambda_2; \quad \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} = \lambda_3 \quad \text{eq. (11)}$$

As derivadas segundas da densidade eletrônica em função dos respectivos eixos cartesianos geram os autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 , Equação (11). Estas variáveis são obtidas pela diagonalização da matriz Hessiana para o Laplaciano no ponto crítico da ligação. As ligações químicas na QTAIM são divididas em interação de camada fechada (ligação iônica, ligação de hidrogênio e interações de Van Der Waals) e interação compartilhada (ligação covalente).

As magnitudes dessas interações são bem definidas pela teoria, permitindo caracterizar um tipo de interação em uma dada molécula. O Laplaciano da densidade eletrônica é

ferramenta fundamental para caracterizar a ligação química através da análise de concentração ou dispersão de carga no ponto crítico (3,-1) (BADER; MACDOUGALL, 1984). Ligações compartilhadas possuem o Laplaciano $\nabla^2\rho_b < 0$ com concentração de carga no ponto crítico. Já ligações camada fechada possuem $\nabla^2\rho_b > 0$ com concentração da carga acumulada em cada átomo.

1.1.5 Subsistemas atômicos

A QTAIM resolve a equação de Schrödinger para um átomo ligado numa molécula pela partição do sistema molecular em subsistemas atômicos (BADER, 1994). Esta partição do sistema é inovadora no estudo da química e através dela a QTAIM fornece informações importantes sobre as propriedades médias dos átomos $M(\Omega)$ na molécula que quando somadas geram a propriedade média $\langle M \rangle$ da molécula, Equação (12), (BADER et al, 1987; BADER et al, 1988; BADER et al, 2000). A Tabela (2) mostra a energia média de cada átomo obtida pela QTAIM e a energia da molécula.

$$\langle M \rangle = \sum_{\Omega} M(\Omega) \quad \text{eq. (12)}$$

Tabela 2 - Energia da molécula AB, a energia dos átomos individuais A e B e a soma delas.

Molécula AB	$\langle M \rangle$	$M(\Omega)$	$M(\Omega)$	$\langle M \rangle$
	Energia AB	Energia A	Energia B	Energia (A + B)
CO ₂	-188,6506	-36,8435	-75,9032	-188,6499
H ₂ O	-76,4241	-0,3899	-75,6682	-76,4480
CH ₄	-40,5367	-38,0284	-0,6264	-40,5340

Todas as energias estão na unidade Hartree.

Fonte: Autor, 2012.

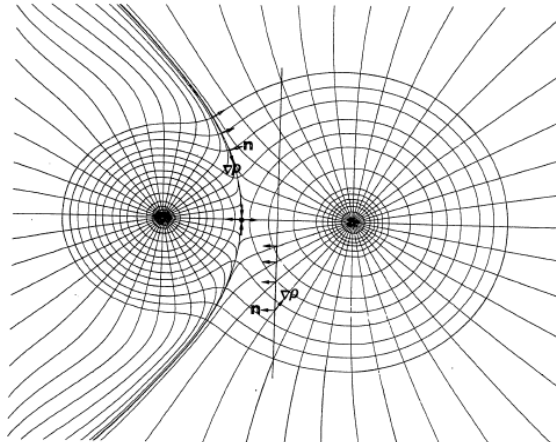
A primeira coluna representa a molécula AB, a segunda coluna sua energia, a terceira e quarta coluna representa a energia individual dos átomos segundo a ordem de apresentação da primeira coluna e a última coluna é a soma das energias dos átomos que constituem a molécula AB considerando a sua estequiometria.

1.1.6 Gradiente da densidade de carga

O caminho do gradiente da densidade de carga $\nabla\rho$ é a trajetória descrita pelo vetor gradiente mostrado na Figura (2). Cada trajetória de $\nabla\rho$ começa num ponto arbitrário r_0

percorrendo distâncias infinitesimais Δr ao longo da direção indicada pelo vetor $\nabla\rho(r_0)$ em três dimensões. A Figura (2) mostra o mapa de contorno do cloreto de sódio e os caminhos de ligação percorridos pelo vetor gradiente $\nabla\rho$. Quando $\nabla\rho=0$ na região entre os átomos de sódio e cloro o vetor gradiente aponta para os núcleos atômicos com a formação do ponto crítico da ligação (3,-1).

Figura 2 - Mapa de contorno do cloreto de sódio NaCl e o gradiente do campo vetorial $\nabla\rho$.



Fonte: Bader, 1994.

Os caminhos do gradiente possuem bem definidos quatro características: 1) o vetor $\nabla\rho$ é tangente a seu caminho do gradiente; 2) todo caminho do gradiente deve iniciar e terminar em pontos onde $\nabla\rho=0$, ou seja, em pontos críticos; 3) o vetor $\nabla\rho$ aponta para o crescimento escalar, e os caminhos do gradiente são perpendiculares aos mapas de contornos da densidade de carga ρ_b e 4) os caminhos do gradiente não podem cruzasse.

Outra propriedade importante definida pelo gradiente da densidade de carga é a bacia atômica (BADER, 1994), que delimita a região do espaço de um átomo composto de núcleo e elétrons localizados. A bacia atômica é delimitada por superfícies de fluxo zero. Superfícies de fluxo zero são aquelas que o produto escalar do vetor $\nabla\rho$ e o vetor normal num ponto se anulam, Equação (13). Outro resultado da condição de fluxo zero é que dois quaisquer átomos estão ligados na QATIM quando compartilham uma superfície na fronteira de suas bacias atômicas (BADER, 2001).

$$\nabla\rho(r).n(r) = 0$$

eq. (13)

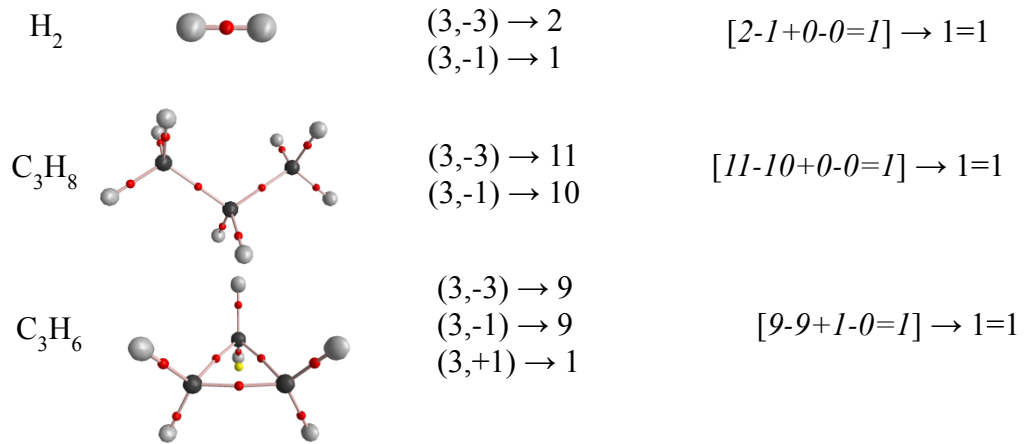
1.1.7 Ligação Química e gráfico molecular

Segundo a QTAIM, a interação entre dois quaisquer átomos resulta da acumulação de densidade eletrônica na região entre seus núcleos, comprovado pelo gradiente da densidade de carga $\nabla\rho$, sendo igual à zero, caracterizando a superfície de fluxo zero entre cada bacia atômica. O resultado é a formação de uma linha de interação entre os pares atômicos através do ponto crítico (3,-1). A densidade eletrônica é máxima ao longo dessa linha em relação a qualquer outra linha vizinha e ela reflete o equilíbrio das forças (prótons-prótons), (prótons-elétrons) e (elétrons-elétrons) para qualquer sistema molecular.

As características da formação da ligação química são quatro em relação às propriedades topológicas e às forças de interação: 1) superfície de fluxo zero entre os pares atômicos; 2) acúmulo de densidade eletrônica ρ_b na região internuclear; 3) formação da linha de interação ligando os núcleos atômicos e 4) formação de ponto crítico de ligação (3,-1) entre os núcleos atômicos (BADER; NGUYENDANG, 1981). A linha de interação é conhecida por caminho de ligação (BADER, 1998) e representa a estabilidade estrutural da distribuição da densidade eletrônica na distância de equilíbrio da ligação química R_e , onde as forças eletrostáticas atrativas entre prótons e elétrons são predominantes (BADER; FANG, 2005). Estas forças eletrostáticas são definidas como forças de Ehrenfest e elas são de dois tipos: atrativas (prótons-elétrons) e repulsiva (elétron-elétron). A estrutura da molécula é representada pelo gráfico molecular com os átomos ligados pelo caminho de ligação e pontos críticos. O gráfico molecular é construído a partir da principal propriedade da distribuição da carga no espaço: a formação do ponto crítico (3,-3), que ocorre no núcleo definindo o átomo, e o ponto crítico de ligação (3,-1), ligando o caminho de ligação entre os átomos Figura (1) (BADER; NGUYENDANG, 1981). Os demais pontos críticos (3,+1) e (3,+3) são, respectivamente, pontos contidos num anel, Figura 1b, e numa estrutura em gaiola, Figura 1c, formado por no mínimo dois pontos críticos do anel (3,+1).

Qualquer sistema topológico deve satisfazer a relação de Poincaré-Hopf (BADER; NGUYENDANG, 1981). Esta relação é governada pela expressão $[n-b+r-c=1]$, onde n representa o número de núcleos atômicos (3,-3), b o número de pontos críticos da ligação (3,-1), r o número de pontos críticos do anel (3,+1) e c o número de pontos críticos da gaiola (3,+3). A relação de Poincaré-Hopf mostra que a soma de todos os pontos críticos de uma molécula deve ser igual a um, Figura (3).

Figura 3 - Aplicação da relação topológica $[n-b+r-c=1]$ da regra de Poincaré-Hopf para os pontos críticos das moléculas de hidrogênio (H_2), propano (C_3H_8) e ciclopropano (C_3H_6).



Fonte: Autor, 2012.

1.1.8 Teorema do virial

O teorema do virial relaciona a energia total do sistema em termos da energia eletrônica cinética e potencial. Ele foi primeiro usado na discussão da ligação química por Slater (SLATER, 1933). Slater tinha o objetivo em estender a mecânica quântica molecular em termos das forças existentes para uma geometria de equilíbrio molecular.

Da definição do teorema do virial atômico, a energia total $E(\Omega)$ do átomo é igual a menos duas vezes a densidade de energia cinética que é igual a densidade de energia potencial, Equação (14).

$$E(\Omega) = -2T(\Omega) = v(\Omega) \quad \text{eq. (14)}$$

onde: $T(\Omega)$:densidade de energia cinética; $v(\Omega)$:densidade de energia potencial.

Como a energia da bacia atômica Ω é bem definida em termos das energias cinética e potencial, a energia da molécula é o resultado da soma das energias de cada bacia atômica Ω , ou seja, cada átomo da molécula, Equação (15).

$$E_e = \sum_{\Omega} E_e(\Omega) \quad \text{eq. (15)}$$

1.1.9 Representação da energia cinética

Existem no mínimo duas formas de representar os operadores da energia cinética média através das definições matemática de G e K (MATTA; BOYD, 2007, p.17).

$$K(\Omega) = -\hbar^2/4m N \int_{\Omega} dr \int dr' [\psi \nabla^2 \psi^* + \psi^* \nabla^2 \psi] \quad \text{eq. (16)}$$

ou

$$G(\Omega) = \hbar^2/4m N \int_{\Omega} dr \int dr' \nabla_i \psi^* \cdot \nabla_i \psi \quad \text{eq. (17)}$$

onde: \hbar : constante de Planck dividido por 2π ; m: massa da partícula; N: número de elétrons; ψ : função de onda; ∇ : gradiente e dr: operador diferencial em termos da coordenada espacial e spin do elétron.

A Equação (16) representa a energia cinética média usada por Schroedinger, enquanto a Equação (17) representa o gradiente da energia cinética. Na QTAIM elas tornam-se iguais, somente, quando considerado o sistema molecular como um sistema aberto (BADER, 1980; BADER, 1994).

O negativo do Laplaciano da bacia atômica $L(\Omega)$ está conectado a essas duas formas de energia cinética, mas com a existência da superfície de fluxo zero (BADER, 2001), o negativo do Laplaciano $L(\Omega)$ integrado sobre a bacia atômica Ω é zero, Equação (18), e $G(\Omega)$ e $K(\Omega)$ tornam-se iguais a $T(\Omega)$, Equação (19).

$$L(\Omega) = K(\Omega) - G(\Omega) = 0 \quad \text{eq. (18)}$$

$$K(\Omega) = G(\Omega) = T(\Omega) \quad \text{eq. (19)}$$

1.1.10 O negativo do laplaciano

O negativo do Laplaciano da densidade de carga $L(r)$ é dependente do vetor posição r que descreve a densidade de carga a cada ponto dentro da bacia atômica, Equação (20).

$$L(r) = -(\hbar^2/4m) \nabla^2 \rho(r) \quad \text{eq. (20)}$$

A integral de $L(r)$ em relação à bacia atômica Ω gera o negativo do Laplaciano do átomo $L(\Omega)$, Equação (21).

$$L(\Omega) = \int_{\Omega} L(r) d\tau = (-\hbar^2/4m) \int_{\Omega} \nabla^2 \rho(r) d\tau \quad \text{eq. (21)}$$

Na Equação (21), a integral da bacia atômica é semelhante obter a integral de superfície, Equação (22).

$$L(\Omega) = \int_{\Omega} L(r) d\tau = (-\hbar^2/4m) \oint_{\partial\Omega} \rho(r) \nabla \rho(r) \cdot n \quad \text{eq. (22)}$$

Usando a definição de fluxo zero para um átomo, o negativo do Laplaciano da bacia atômica $L(\Omega)$ torna-se zero, Equação (23).

$$L(\Omega) = \int_{\Omega} L(r) d\tau = (-\hbar^2/4m) \oint_{\partial\Omega} \rho(r) \nabla \rho(r) \cdot n = 0 \quad \text{eq. (23)}$$

Para $L(\Omega)=0$, as densidades de energia cinética $K(r)$ e $G(r)$ tornam-se iguais a energia cinética eletrônica do átomo $T(\Omega)$, Equação (24).

$$K(\Omega) = G(\Omega) = T(\Omega) \quad \text{eq. (24)}$$

Usando a relação entre o negativo do Laplaciano mais o teorema do virial, encontra-se que $L(\Omega)$ torna-se $L(r)$ para a densidade eletrônica no ponto crítico (3,-1), Equação (25).

$$L(r) = (-\hbar^2/4m) \nabla^2 \rho(r) = 2G(r) + v(r) \quad \text{eq. (25)}$$

A energia eletrônica E_e total do sistema molecular é a soma das densidades de energia cinética $G(r)$ e potencial $v(r)$, Equação (26).

$$E_e(r) = G(r) + v(r) \quad \text{eq. (26)}$$

A Equação (26) mostra a variação da densidade de energia eletrônica $E_e(r)$ a cada ponto r do espaço. Usando o teorema do virial para a bacia atômica Ω , Equação (27),

relaciona-se a energia eletrônica $E_e(r)$, Equação (26), com a energia da bacia atômica $E(\Omega)$, Equação (27).

$$E(\Omega) = -2T(\Omega) = v(\Omega) \quad \text{eq. (27)}$$

ou

$$E(\Omega) = E_e(\Omega)$$

Portanto:

$$E_e(\Omega) = \int_{\Omega} E_e(r) d\tau = -2T(\Omega) = v(\Omega) \quad \text{eq. (28)}$$

A densidade de energia eletrônica da bacia atômica $E_e(\Omega)$ é representada por menos duas vezes o negativo da densidade de energia cinética $T(\Omega)$, que é igual a densidade de energia potencial $v(\Omega)$.

1.1.11 Classificação das Ligações Químicas

As interações atômicas são o resultado de duas características topológicas importantes da densidade de carga: 1) a formação de pontos críticos da ligação (3,-1) e 2) os caminhos de ligação mostrando os átomos ligados um ao outro. No ponto crítico da ligação (3,-1), a densidade eletrônica ρ_b , o Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2 \rho_b$, a razão dos autovalores $|\lambda_1|/\lambda_3$, a razão da densidade de energia cinética pela densidade de energia eletrônica G_b/ρ_b e a densidade de energia total H_b avaliam a magnitude de todos os tipos de interações químicas, ou seja, as interações das moléculas do grupo de camada fechada (ligações iônicas, ligações de hidrogênios, complexos de Van Der Waals) e as interações das moléculas do grupo de camada compartilhada (ligações covalentes).

No ponto crítico da ligação (3,-1), a densidade de energia cinética $T(\Omega)$ ou a densidade de energia potencial $v(\Omega)$ contribuem mais para a densidade de energia eletrônica do átomo $E_e(\Omega)$ conforme o sinal do Laplaciano da densidade eletrônica, Equação (20). Se o Laplaciano for negativo, a densidade de energia potencial $v(\Omega)$ contribui mais para a densidade de energia eletrônica $E_e(\Omega)$, se o Laplaciano for positivo, a densidade de energia cinética $T(\Omega)$ contribui mais para a densidade de energia eletrônica $E_e(\Omega)$. Em regiões do espaço onde a carga eletrônica está concentrada, a densidade de energia potencial $v(\Omega)$ domina a contribuição para a densidade de energia eletrônica $E_e(\Omega)$, enquanto em regiões do espaço

onde a carga eletrônica é dispersa localmente, a densidade de energia cinética $T(\Omega)$ o faz para $E_e(\Omega)$ (BADER, 1994, p. 290).

As interações de camada fechada (ligação iônica, ligações hidrogênicas, complexos de Van Der Waals) são características do Laplaciano com sinal positivo e a densidade de energia cinética $T(\Omega)$, contribuindo mais para a energia eletrônica $E_e(\Omega)$. Já as interações de camada compartilhada (ligações covalentes) são o caso contrário das interações de camada fechada, com o Laplaciano negativo e a densidade de energia potencial $v(\Omega)$ contribuindo mais para a energia eletrônica do átomo $E_e(\Omega)$.

Interações atômicas com $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$ são interações típicas de camada fechada com o autovalor λ_3 maior que λ_1 . Já as interações compartilhadas possuem a razão dos autovalores maior que um, ou seja, $|\lambda_1/\lambda_3| > 1$, com λ_1 maior que λ_3 .

A densidade de energia cinética $G(r)$ no ponto crítico da ligação (3,-1) é um referencial para avaliar o comportamento da densidade eletrônica ρ_b em relação à sua energia. Embora, a densidade de energia eletrônica $E_e(r)$ seja a soma da densidade de energia cinética $G(r)$ e a densidade de energia potencial $v(r)$, é a densidade de energia cinética $G(r)$ que é usada para avaliar o comportamento da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação.

A densidade de energia cinética $G(r)$ pode ser dividida em duas componentes, uma paralela $G_{||}(r)$ e outra perpendicular $G_{\perp}(r)$ no ponto crítico da ligação (3,-1). A componente perpendicular da densidade de energia cinética $G_{\perp}(r)$ refere-se ao autovalor λ_1 , enquanto a componente paralela da densidade de energia cinética $G_{||}(r)$ refere-se a λ_3 . Portanto, em interações de camada fechada o autovalor λ_3 e $G_{||}(r)$ são característicos, enquanto nas interações compartilhadas são λ_1 e $G_{\perp}(r)$. Para avaliar a densidade de energia cinética por elétron, fazemos o quociente entre G_b/ρ_b no ponto crítico da ligação (3,-1). Quando as interações atômicas possuírem uma razão $G_b/\rho_b > 1$, a interação é dita interação de camada fechada (ligação iônica, ligações hidrogênio, complexos de Van Der Waals), enquanto a razão $G_b/\rho_b < 1$ é dita interação de camada compartilhada (ligação covalente).

O outro referencial de energia é a densidade de energia total H_b , que é a soma das densidades de energia cinética $G(r)$ e potencial $v(r)$ no ponto crítico da ligação (3,-1). Para interações de camada fechada ela é maior que um, $H_b > 1$, e para interações compartilhadas menor que um, $H_b < 1$. Considerando todos os parâmetros topológicos para caracterização das interações atômicas ρ_b , $\nabla^2 \rho_b$, $|\lambda_1/\lambda_3|$, G_b/ρ_b e H_b temos condições bem definidas para distinguir quaisquer interações. Para interações de camada fechada (ligações iônicas, ligação hidrogênio, complexos de Van Der Waals) temos ρ_b relativamente baixo (6×10^{-2} au.), o Laplaciano

$\nabla^2\rho_b > 0$, a razão $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$, a razão $G_b/\rho_b > 1$ e $H_b > 1$. Já para interações compartilhadas (ligações covalentes) temos ρ_b na ordem 10^{-1} , $\nabla^2\rho_b < 0$, $|\lambda_1/\lambda_3| > 1$, $G_b/\rho_b < 1$ e $H_b < 1$ (FIRME; PONTES, 2010). A Tabela 3 mostra exemplos da classificação das interações.

Tabela 3 - Propriedades topológicas no ponto crítico da ligação (3,-1): densidade eletrônica ρ_b , Laplaciano $\nabla^2\rho_b$, razão dos autovalores $|\lambda_1/\lambda_3|$ e densidade de energia por elétron G_b/ρ_b para ligações covalentes carbono-carbono no etano, benzeno, eteno e ligações iônicas LiCl, NaF e Ar₂.

Molécula e interação	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	$ \lambda_1/\lambda_3 $	G_b/ρ_b
Ligação CC no etano	0,252	-0,661	1,63	0,200
Ligação CC no benzeno	0,327	-1,013	2,64	0,300
Ligação CC no eteno	0,363	-1,190	4,31	0,383
LiCl	0,046	0,266	0,18	1,400
NaF	0,055	0,465	0,14	1,940
Ar ₂	0,096	0,445	0,20	1,330

Fonte: Firme, 2007.

A Tabela (3) mostra a caracterização de algumas interações atômicas do etano ao diargônio em função da densidade eletrônica, Laplaciano, razão dos autovalores e a densidade de energia cinética por elétron. Quanto maior a ordem da interação maior a densidade eletrônica ρ_b no ponto crítico da ligação. Para as interações C-C no etano, benzeno e eteno o Laplaciano $\nabla^2\rho_b$ é negativo e mostra concentração de carga no eixo internuclear entre os dois átomos C-C. Para os demais compostos o Laplaciano é positivo $\nabla^2\rho_b$ e representa a dispersão de carga no eixo internuclear.

1.1.12 Localização e deslocalização de elétrons

A localização do número médio de elétrons numa determinada região Ω do espaço é representado por uma função distribuição. O primeiro trabalho mostrando a localização espacial de partículas indistinguíveis e relacionando-as a densidade eletrônica foi de Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1952). Elétrons de mesmo spin (α ou β) carregam ao torno de si o chamado buraco de Fermi (BADER; STEPHENS, 1975). O buraco de Fermi é uma região do espaço ao redor do elétron que outro elétron de mesmo spin não pode ocupar devido à força de repulsão entre eles. O buraco de Fermi é uma consequência do princípio de exclusão de Pauli que estabelece a antissimetria da função de onda dos elétrons.

O índice de localização λ e deslocalização δ são propriedades da correlação do spin do elétron obtidas a partir da integral da densidade em par numa determinada região espacial Ω (BADER et al, 1996) e ambas são derivadas da densidade do buraco de Fermi. O índice de localização λ mostra a extensão da localização da densidade eletrônica $\rho(r)$ de spins apostos (α e β) num átomo, assim como a quantidade de elétrons localizados num átomo. O índice de deslocalização δ é a extensão do buraco de Fermi para os elétrons na camada de valência e refere-se ao número médio de elétrons compartilhados entre dois átomos (BADER; JOHNSON, 1996).

1.1.13 Valor médio atômico

Uma propriedade média atômica $A(\Omega)$ é gerada pela integração da densidade de carga $\rho_A(r)$ da bacia atômica (BADER, 1994, p. 180). Cada propriedade atômica produzida está associada à atuação de um determinado operador sobre a densidade de carga $\rho_A(r)$ da bacia atômica. A Equação (29) mostra o procedimento matemático de obtenção de um valor médio atômico $A(\Omega)$.

$$A(\Omega) \equiv \langle \hat{A} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} d\tau \int d\tau' (N/2) \{ \Psi^* \hat{A} \Psi + (\hat{A} \Psi)^* \Psi \} \quad \text{eq. (29)}$$

Na Equação (29) a segunda integral é a expressão da densidade de carga da bacia atômica $\rho_A(r)$, Equação (30), que contém informações sobre a distribuição da carga eletrônica no átomo.

$$\rho_A(r) = \int d\tau' (N/2) \{ \Psi^* \hat{A} \Psi + (\hat{A} \Psi)^* \Psi \} \quad \text{eq. (30)}$$

Dessa forma, substituindo a segunda integral pela densidade de carga da bacia atômica $\rho_A(r)$, o valor médio atômico $A(\Omega)$ é o resultado da integração da densidade de carga da bacia atômica, Equação (31).

$$A(\Omega) = \int d\tau \rho_A(r) \quad \text{eq. (31)}$$

A Equação (32) reflete o valor da observável média $\langle \hat{A} \rangle$ da molécula obtida pela soma de todas as contribuições atômicas $A(\Omega)$.

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega} A(\Omega) \quad \text{eq. (32)}$$

A Equação (32) traz uma importante informação sobre a participação dos átomos ou grupos de átomos contribuindo sobre a propriedade do sistema molecular. Determinada característica molecular, somente, pode existir devido à presença de certos átomos (BADER, 1994, p. 181).

Algumas equações sobre as propriedades médias atômicas como o número médio de elétrons do átomo $N(\Omega)$, a carga atômica $q(\Omega)$, momento de dipolo atômico $M(\Omega)$ e o momento de quadrupolo atômico $Q_{zz}(\Omega)$ são apresentadas abaixo, respectivamente.

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) d\tau \quad \text{eq. (33); } q(\Omega) = (Z_{\Omega} - N(\Omega))e \quad \text{eq. (34); } M(\Omega) = -e \int_{\Omega} r_{\Omega} \rho(r) d\tau \quad \text{eq. (35);}$$

$$Q_{zz}(\Omega) = -e \int_{\Omega} (3Z_{\Omega}^2 - r_{\Omega}^2) \rho(r) d\tau \quad \text{eq. (36)}$$

1.1.14 Aplicações da QTAIM

A QTAIM tem diversas aplicações dentro da química, não ficando restringida ao estudo das interações atômicas de moléculas simples como no caso dos íons complexos cujos tamanhos moleculares podem ser considerados relativamente pequenos quando comparados às proteínas complexas.

As diversas aplicações da teoria são no estudo do estado sólido, na determinação do número de sítios ativos na superfície de um sólido, no estudo de proteínas, na modelagem de drogas, na reatividade química, na ligação química metal-ligante, na análise conformacional, na aromaticidade e na ligação hidrogênio-hidrogênio (MATTA; BOYD, 2007).

No trabalho de (CORTÉS-GUZMÁN; BADER, 2005) a ligação coordenada é abordada sobre a ótica da QTAIM sendo mostrado a estabilidade estrutural com as interações metal-ligante através dos caminhos de ligação tanto para os complexos com carbonilas $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, quanto para os metallocenos $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$, $[\text{Al}(\text{Cp})_2]^+$ e $[\text{Ge}(\text{Cp})_2]$. Os dados topológicos no ponto crítico da ligação como densidade eletrônica ρ_b , Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2 \rho_b$, a razão dos autovalores $|\lambda_1|/\lambda_3$, a razão da densidade de energia cinética por elétron G_b/ρ_b e a densidade de energia total H_b são apresentados para cada interação metal-ligante, tanto para complexos de carbonilas, quanto das ciclopentadienilas. Outros parâmetros eletrônicos como o índice de localização λ e deslocalização δ também são usados na caracterização da ligação metal-CO e metal-Cp.

1.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

1.2.1 Introdução

A teoria do funcional da densidade do inglês (Density Functional Theory-DFT) é um método baseado na análise do sistema molecular através da densidade eletrônica. O primeiro trabalho com a densidade eletrônica foi no início do século XX com Drude (MORGON; KALINE, 2007, p. 74) aplicando o modelo dos gases aos metais, considerando este como um gás homogêneo de elétrons. O objetivo do trabalho de Drude era explicar as propriedades térmicas e elétricas dos metais. Outros trabalhos de Sommerfeld, Thomas, Fermi e Dirac foram criados e desenvolvidos, refinando a descrição do método da densidade eletrônica. Dentre todos estes, o trabalho de Thomas-Fermi-Dirac (LATTER, 1955; COWAN; ASHKIN, 1957) usou ferramentas da mecânica estatística para descrever a distribuição do gás de elétrons e produzir o funcional de energia. Este modelo é considerado propriamente o início da DFT. Contudo, a confirmação da densidade eletrônica como representante única do estado eletrônico só ocorreu após a publicação do trabalho de Hohenberg-Kohn ao descrever a energia do sistema molecular como variável dependente da densidade eletrônica (HOHENBERG; KOHN, 1964). Ainda assim, o método precisava buscar os funcionais adequados, chamados funcionais exatos, necessários para serem incorporado na expressão da energia total eletrônica.

Somente com os trabalhos de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965) melhorando o tratamento matemático das equações da densidade e do funcional, que a DFT avançou como ferramenta de cálculo teórico para estudar propriedades moleculares com aplicações computacionais (KOHN et al, 1996). Kohn-Sham contornaram o problema de conhecer o verdadeiro funcional (ou exato) desenvolvendo os funcionais de troca e correlação, aproximando suas equações, e obtiveram propriedades moleculares com boa reprodução teórica como energia, potencial químico, afinidade eletrônica, potencial de ionização e índice de reatividade.

1.2.2 Modelo de Thomas-Fermi-Dirac

O modelo de Thomas-Fermi-Dirac surgiu no início de 1920 na descrição da energia do sistema por meio da densidade eletrônica $E(\rho)$ (SOUSA; FERNANDES; RAMOS, 2007). A

energia do sistema molecular através da densidade $\rho(r)$ no estado fundamental é dada pela Equação (37) (MORGON; KALINE, 2007, p. 74).

$$E_{\text{TFD}}[\rho(r)] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad \text{eq. (37)}$$

$$\text{onde: } C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \quad \text{e} \quad C_x = \frac{3}{4}(3/\pi)^{1/3}$$

Cada termo na expressão corresponde, respectivamente, à energia cinética, ao potencial externo, ao potencial de Coulomb e à energia de troca.

Este modelo recebeu uma contribuição para sua funcionalidade dos teoremas de Hohenberg e Kohn (MORGON; KALINE, 2007, p. 75), mostrando a obtenção da energia do sistema molecular por meio da densidade eletrônica $\rho(r)$ como variável determinante da representação do sistema molecular.

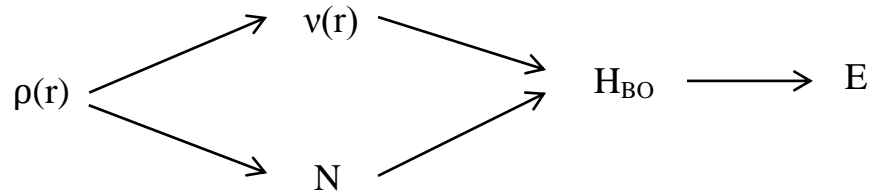
1.2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O uso da densidade eletrônica na descrição do sistema molecular foi estabelecido depois dos teoremas de Hohenberg-Kohn que mostraram a descrição da energia molecular dependente da densidade eletrônica (HOHENBERG; KOHN, 1964). O primeiro teorema confirma a densidade eletrônica $\rho(r)$ como determinante do potencial externo $v(r)$ e o número de elétrons N do sistema e conseqüentemente o hamiltoniano H_{BO} do sistema, Figura (4). O segundo teorema reflete o caráter variacional da DFT, em que a densidade eletrônica média $\bar{\rho}(r)$ deve ser maior ou igual a zero e a integral dessa densidade média seja igual ao número de elétrons N do sistema, ou seja, $\bar{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \bar{\rho}(r)dr=N$. Dessa forma a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, em outras palavras, $E[\bar{\rho}] \geq E[\rho]=E_0$ (MORGON; KALINE, 2007, p. 76-77). De acordo com este teorema, através da aproximação da densidade eletrônica média chega-se ao funcional universal: $F[\rho(r)]=\langle \psi|T + V_{ee}|\psi \rangle$ de Hohenberg-Kohn, onde T e V_{ee} são operadores, respectivamente, da energia cinética e potencial dos elétrons. Esse funcional é um componente da expressão do funcional de energia $E[\rho(r)]$ (HOLTHAUSEN, 2001), Equação (38):

$$E[\rho(r)] = \underbrace{\int \rho_o(r) V_{Ne} dr}_a + \underbrace{\langle \psi|T + V_{ee}|\psi \rangle}_b \quad \text{eq. (38)}$$

Onde: a=Energia da interação prótons-elétrons; b=Funcional universal

Figura 4 - Variáveis independentes na DFT onde $\rho(r)$: densidade eletrônica, $v(r)$: potencial externo, N: número de elétrons, H_{BO} : Hamiltoniano do sistema e E: Energia.



Fonte: Morgon; Kaline, 2007.

1.2.4 Teoria de Kohn-Sham

O método Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965) contorna o problema do teorema de Hohenberg-Kohn para um conjunto de elétrons interagindo, considerando um sistema de elétrons que não interage, com a densidade eletrônica no estado fundamental, semelhante à densidade eletrônica do conjunto de elétrons do sistema químico que interagem. Além disso, a participação da energia cinética na expressão da energia total foi separada na energia cinética dos elétrons que não interagi mais a energia cinética dos elétrons corrigida para a interação elétron-elétron. A abordagem de Kohn-Sham foi usar orbitais para gerar a densidade eletrônica do estado fundamental e a energia do sistema. Um sistema de N elétrons e X núcleos tem a densidade eletrônica representada pela Equação (39):

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad \text{eq. (39)}$$

A energia do sistema como funcional da densidade eletrônica $E[\rho(r)]$ é dada pela Equação (40):

$$E[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \psi_i^*(r_1) \nabla_i^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{X=1}^N \int \frac{Z_X}{r_{X1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E^{XC}[\rho] \quad \text{eq. (40)}$$

Na equação (40), ψ_i ($i = 1, 2, 3, 4, \dots, n$) representam os orbitais Kohn-Sham, o primeiro termo a energia cinética média dos elétrons que não interagem, o segundo termo as interações médias próton-elétron, o terceiro termo as interações repulsivas dadas por Coulomb e por

último a energia de troca e correlação E^{XC} . Na DFT, o grande desafio é encontrar o funcional de troca e correlação que melhor descreve a energia do sistema eletrônico.

A função de onda Kohn-Sham Ψ^{KS} é obtida a partir do determinante de Slater pelo produto antissimetrizado de funções de onda de um elétron $\psi_i(r_1)$ apresentado na Equação (41).

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(r_1) & \psi_2^{KS}(r_1) & \cdots & \psi_n^{KS}(r_1) \\ \psi_1^{KS}(r_2) & \psi_2^{KS}(r_2) & \cdots & \psi_n^{KS}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{KS}(r_n) & \psi_2^{KS}(r_n) & \cdots & \psi_n^{KS}(r_n) \end{vmatrix} \quad \text{eq. (41)}$$

Os orbitais Kohn-Sham são conhecidos pela resolução da autoequação de kohn-Sham, Equação (42):

$$H_i \Psi^{KS}(r_i) = E_i \Psi^{KS}(r_i) \quad \text{eq. (42)}$$

O operador da energia H_i é representado pela Equação (43):

$$H_i = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{X=1}^N \frac{Z_X}{r_{X_i}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V^{XC} \quad \text{eq. (43)}$$

Na Equação (43), V^{XC} é o funcional obtido do resultado da derivada da energia de troca e correlação em função da densidade eletrônica, Equação (44):

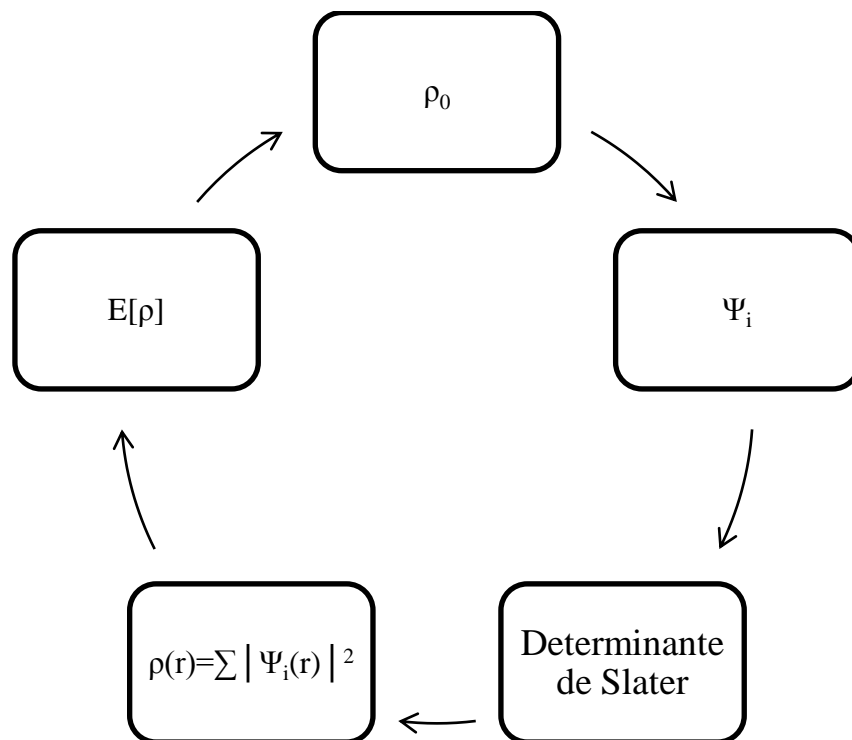
$$V^{XC}[\rho] = \frac{\partial E^{XC}[\rho]}{\partial \rho} \quad \text{eq. (44)}$$

A Equação (44) vem dos funcionais de troca e correlação introduzidos na Equação (40) do funcional da energia. Portanto, quanto mais acurado o funcional de troca e correlação mais acurado será o potencial V^{XC} .

1.2.5 Procedimento autoconsistente de cálculo da DFT

O procedimento de cálculo de química quântica usado na DFT é o autoconsistente (MORGON; KALINE, 2007, p. 80-81). A sequência autoconsistente de cálculo é descrita pelo Esquema (1) abaixo.

Esquema 1



Fonte: Autor, 2012.

Com a molécula construída é gerado um arquivo de saída, o qual será usado no cálculo da DFT. O cálculo DFT começa com uma densidade eletrônica fundamental ρ_0 e a cada mudança nos parâmetros estruturais da molécula como comprimento e ângulo da ligação é produzido as funções de onda de um elétron Ψ_i com as informações da molécula. As funções de onda de um elétron Ψ_i vão compor o determinante de Slater que produz a função de onda Kohn-Sham da molécula, que por sua vez são usadas para construir a densidade eletrônica da molécula $\rho(r)$. Por último, esta densidade eletrônica é a variável única que a energia eletrônica do sistema molecular é dependente $E[\rho]$.

O processo descrito, anteriormente, é repetido até ser obtida a densidade eletrônica do estado fundamental da molécula. Neste momento, fala-se que a estrutura da molécula está otimizada, ou seja, todos os parâmetros estruturais são ideais e coloca a molécula no estado de menor energia ou energia do estado fundamental.

1.3 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

1.3.1 Introdução

A química de compostos de coordenação iniciou com os trabalhos de Alfred Werner e Sophus Mads Jørgensen, interpretando os fenômenos experimentais de forma surpreendente à época e fizeram uso das teorias vigentes para explicar as moléculas estudadas. Alfred Werner e Sophus Mads Jørgensen (HUHEEY et al, 1993, p. 387-390) foram químicos experimentalistas e durante suas vidas dedicaram o tempo em seus laboratórios realizando sínteses e elucidando as estruturas das moléculas, hoje, conhecidas como compostos de coordenação. Contudo, Werner saiu na frente de Jørgensen pela abordagem feita aos dados experimentais como número de isômeros formados e a massa do cloro precipitado ao reagir com o íon prata, ou seja, tudo baseado em simples análises de reações. Sophus Jørgensen desenvolveu uma teoria elaborada por Blomstrand (MIESSLER; TARR. p. 300), a qual propunha às moléculas de amônia unir-se uma a outra como faz os átomos de carbono e assim o átomo de nitrogênio teria uma valência cinco. Isto foi uma tentativa, por ele, de explicar as ligações das moléculas de amônia com o metal cobalto. Em algumas condições, as amônias estavam ligadas diretamente ao metal cobalto, onde há interação amônia-amônia semelhante à cadeia de átomos de carbonos e em outras o íon cloreto participava efetivamente ligado ao cobalto ou ele interagiu com as moléculas de amônia.

Em sua teoria Werner estabeleceu a chamada valência primária e secundária (ATKINS, et al, 2010, p. 199-200) para representar dois tipos de interações, as interações não direcionadas e direcionadas, respectivamente. As interações não direcionadas, a valência primária, são as interações entre os íons de carga oposta como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{Cl}^{3-}$, em outras palavras interações eletrostáticas iônicas ou na linguagem da QTAIM interações de camada fechada (BADER, 1984). As interações direcionadas, as valências secundárias, são fundamentais para formar a identidade do complexo, pois os ligantes ocupam posições bem específicas conhecidas por esfera de coordenação. O íon metálico Co^{3+} no íon complexo Hexaamincobalto(III), acima, está ligado a seis moléculas de amônia, as quais ocupam posições específicas, formando o complexo octaédrico. Para Werner os ligantes amônia estão bem mais próximos do íon Co^{3+} que os íons cloro, caracterizando as valências direcionais.

Todo esse desenvolvimento teórico dado por Werner para estudar os compostos de coordenação foi elaborado por volta do ano de 1893 (LEE, 1999, p. 99), três anos antes da descoberta do elétron por Joseph John Thompson (ADAMS, 1997) e antes da elaboração da

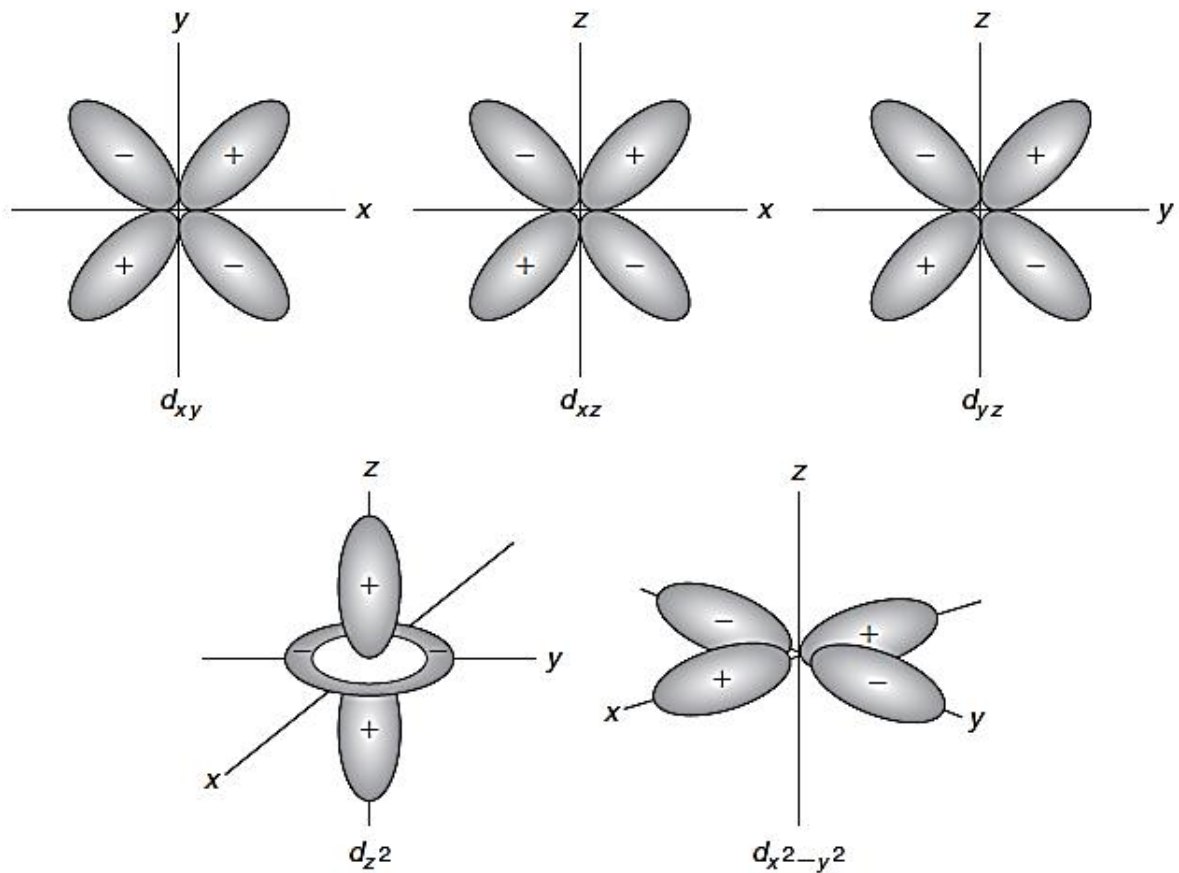
teoria eletrônica de valência (PAULING, 1931). Ainda neste cenário da elaboração de teorias por Werner e Jørgensen, a poderosa técnica de difração de raios-X para análise de moléculas não fora descoberta.

Tanto Jørgensen quanto Werner tentaram explicar as ligações dos compostos de coordenação pelo conhecimento à época disponível através de métodos de condutância e técnicas de purificação. Durante anos os dois usaram suas ideias em benefício próprio na tentativa de explicar as interações nos compostos de coordenação como também na descoberta de novas sínteses. Tudo isto convergiu para o desenvolvimento da química dos compostos de coordenação cujas ideias de Werner e Jørgensen tiveram um momento ímpar para confrontasse no âmbito da ciência.

1.3.2 Estrutura eletrônica dos íons metálicos

O termo composto de coordenação é uma referência à ligação covalente coordenada (ou dativa) na qual um átomo doa um par de elétrons a outro. Essa classe de composto é constituída de ligantes (íons, moléculas neutras e átomos) doadores de elétrons a um íon ou átomo metálico (MIESSLER; TARR. p. 299; COTTON; WILKINSON, 1972, p. 528-529; ATKINS et al, 2010, p. 199). Os compostos de coordenação carregados, íon complexo, são em grande maioria de metais de transição com participação dos elétrons da camada d. A forma dos orbitais d é importante para entender a geometria dos compostos e as teorias usadas na descrição da ligação entre metal e o ligante. São cinco os orbitais d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) representados por suas funções de onda, embora o orbital d_{z^2} é o resultado da combinação linear das funções de onda $d_{z^2-y^2}$ e $d_{z^2-x^2}$ (HUHEEY et al, 1993, p. 395). A representação espacial das funções de onda dos orbitais d é mostrada na Figura (5):

Figura 5 - Formas dos orbitais d nos eixos tridimensionais X, Y e Z.



Fonte: House, J.E, 2008.

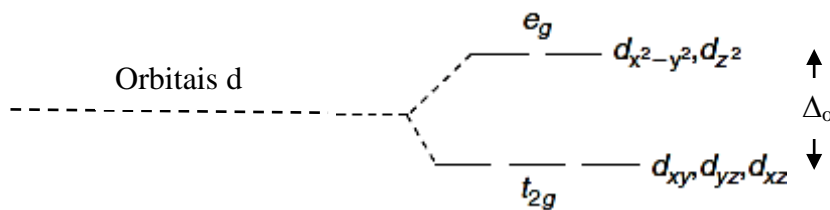
A geometria mais comum em compostos de coordenação é octaédrica com seis ligantes, embora outras geometrias existam como linear, trigonal planar, tetraédrica, quadrada planar, prisma trigonal e bipiramidal pentagonal. Entre todas estas, as duas mais comuns são tetraédrica e quadrado planar possuindo número de coordenação quatro.

A ligação metal-ligante é descrita por três teorias: a teoria da ligação de valência (TLV), a teoria do campo cristalino (TCC) e a teoria dos orbitais moleculares (TOM). A primeira desenvolvida por Linus Pauling considera o ligante doando um par de elétrons ao metal com orbitais vazios, mostrando a sobreposição dos orbitais dos ligantes com os do metal. Ela permite determinar a geometria do composto, analisando a sobreposição dos orbitais do ligante e do metal. Porém, a teoria da ligação de valência nem explicava a cor nem a variação do momento magnético com a temperatura.

A segunda teoria considera no ato da ligação metal-ligante, o desdobramento dos orbitais d em dois conjuntos t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) e e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$). Os ligantes que se aproximam dos orbitais t_{2g} contribuem para o abaixamento da energia do sistema molecular, uma vez que

se encontram entre os eixos X, Y e Z numa direção não frontal com os elétrons do metal. Já os outros ligantes que se aproximam dos orbitais e_g elevam a energia do sistema molecular, pois estão na direção frontal com os elétrons do metal. A diferença de energia entre os dois conjuntos de orbitais t_{2g} e e_g , Figura (6), é representada por Δ_o , para uma geometria octaédrica e inclusa na energia de estabilização do campo cristalino EECC representada pela Equação (45):

Figura 6 - Desdobramento dos orbitais d do metal para um campo octaédrico.



$$\text{EECC} = [-0,4n(t_{2g}) + 0,6n(e_g)]\Delta_o \quad \text{eq. (45)}$$

Onde: n representa o número de elétrons nos orbitais t_{2g} e e_g ; Δ_o é a diferença de energia entre t_{2g} e e_g .

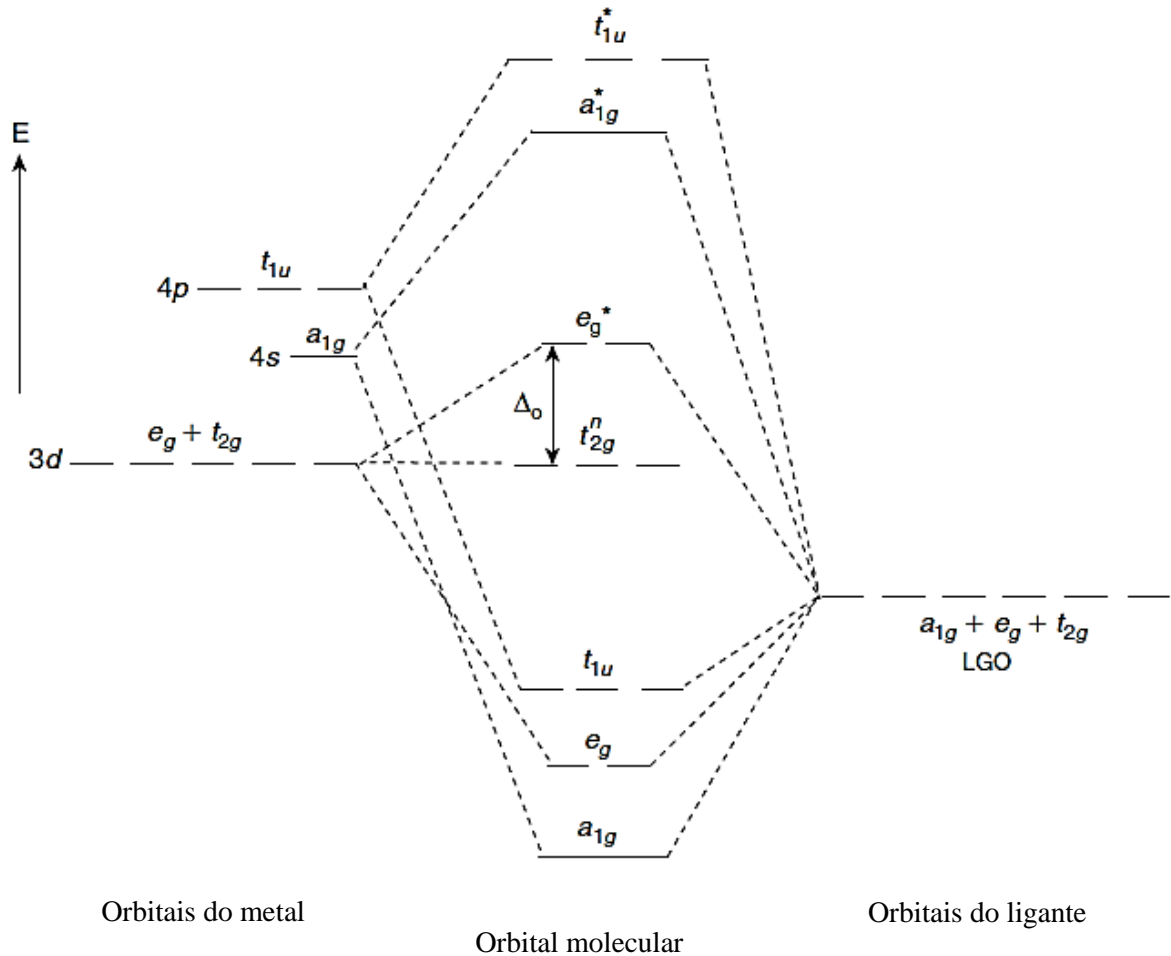
Fonte: House; J.E, 2008.

A teoria considera a interação metal-ligante semelhante às interações íon-íon de forças eletrostáticas. Propriedades magnéticas e espectros eletrônicos são explicados considerando o desdobramento dos orbitais d. Este desdobramento tem origem na não uniformidade do campo elétrico produzido pelos ligantes, uma vez que alguns ligantes aproximam mais dos elétrons do metal que outros.

A terceira teoria dos orbitais moleculares incorpora o caráter covalente à ligação metal-ligante. Além de explicar as propriedades magnéticas e espectros eletrônicos também explica a formação de compostos de coordenação cujo metal está em estado de oxidação zero.

A formação de orbitais moleculares é o resultado da combinação dos orbitais atômicos do metal e ligante como mostrado na Figura (7).

Figura 7 - Nível de energia dos orbitais moleculares, orbitais do metal e orbitais do ligante para um complexo octaédrico.



Fonte: House; J.E, 2008.

1.3.3 Estabilidade dos compostos de coordenação

Na química de coordenação três informações referentes à estabilidade dos compostos são conhecidas: 1) a estabilidade aumenta com aumento da carga do íon metálico; 2) quando o metal atingir a configuração eletrônica do gás nobre de mesmo período; e 3) com a troca de ligantes monodentados por ligantes polidentados resultando em compostos quelatos. Os compostos quelatos constituem o efeito quelato com ganho de estabilidade, quando um metal ligado a ligantes monodentados reagi com ligantes polidentados da mesma natureza química, por exemplo, a troca de moléculas de amônia por etilenodiamina. Termodinamicamente, a estabilidade com a formação do complexo é consequência do aumento da função de estado entropia da reação ΔS° .

A reação de coordenação de um ligante com nitrogênio e um íon metálico é mais propícia ocorrer do que a reação entre um ligante de oxigênio e o mesmo íon metálico. O trabalho de Hancock (HANCOCK; MARTELL, 1989) mostra esta tendência que íons metálicos tem em ligasse a amônia e seus derivados, em vez de moléculas de água ou outros ligantes que contenham oxigênios. A comparação entre ligantes nitrogenados e oxigenados é feita com base no cálculo da constante de equilíbrio de formação K_f do complexo. Considerando o efeito quelato, sua obtenção pode vir da diferença entre as constantes de equilíbrio de ligantes polidentados e monodentados de mesma natureza química, Equação (46) (VALLET; WAHLGREN; GRENTHE, 2003).

$$\text{Efeito Quelato} = \log K_{\text{chel}} - \log \beta_n \quad \text{eq. (46)}$$

Na expressão acima $\log K_{\text{chel}}$ representa a constante de equilíbrio dos ligantes polidentados e $\log \beta_n$ é a constante de equilíbrio associado aos ligantes monodentados. Essa ideia numa sintaxe diferente é mostrada na Equação (47) (HANCOCK; MARTELL, 1989).

$$\text{Log } K_1(\text{polidentados}) = \log \beta_n(\text{monodentado}) + (n-1) \log 55,5 \quad \text{eq. (47)}$$

A variável $\log K_1$ é a constante de equilíbrio dos ligantes polidentados, $\log \beta_n$ é a constante de equilíbrio referente aos ligantes monodentados e por último $\log 55,5$ representa a entropia de translação de 1 mol de soluto em 1 Molar de concentração. A Equação (47) gera bons resultados na determinação da constante de equilíbrio para ligantes poliaminas e isto levou a considera-la como uma ferramenta confiável para o estudo do efeito quelato (HANCOCK; MARTELL, 1989).

O aumento de entropia ΔS° com a reação de troca de ligantes monodentados por polidentados de mesma natureza química acontece, porque diversas moléculas do ligante monodentado são liberadas da esfera de coordenação para o meio reacional, aumentando tanto a entropia translacional quanto rotacional destes ligantes (CHUNG, 1979).

1.3.4 Metais cobalto, níquel e cobre

Os metais selecionados para o estudo do efeito quelato são Co (cobalto), Ni (níquel) e Cu (cobre) localizados na primeira série de transição. Os metais de transição são assim classificados pela ocupação dos elétrons ao nível d. Assim, seguindo a ordem de

preenchimento $n+1$ dos elétrons nos subníveis, os elétrons dos orbitais 3d possuem energia menor que os elétrons 4s. Pela baixa blindagem dos elétrons d, propriedades atômicas como o raio não varia uniformemente ao longo da série com aumento da carga nuclear. Isto é semelhante à contração lantanídica que envolve elétrons dos subníveis f.

O cobalto é um metal que apresenta estado de oxidação variável. Em alguns compostos este metal está presente como íon Co^{2+} e em outros como Co^{3+} . Compostos simples com haletos, por exemplo, o íon Co^{2+} é bastante comum de ser encontrado, já o íon Co^{3+} é, comumente, encontrado em compostos de coordenação. O níquel é bastante comum no estado de oxidação Ni^{2+} , podendo ser encontrado também em estado de oxidação mais elevado, porém em casos muito raros em condições drásticas de agentes oxidantes fortes. O íon níquel origina íons complexos com a geometria octaédrica, quadrado planar e tetraédrica.

Um complexo de níquel com geometria tetraédrica é o composto tetracarbonilníquel(0) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ que apresenta alta volatilidade com o metal no estado de oxidação zero. O cobre é uma exceção à regra $n+1$ de preenchimento dos elétrons nos subníveis eletrônicos e suas funções de ondas ψ são $3d^{10}$ e $4s^1$ para o penúltimo e último nível eletrônico respectivamente. Para o cobre são possíveis dois estados de oxidação Cu^+ e Cu^{2+} , embora o estado de oxidação bastante comum na química de coordenação é do íon Cu^{2+} . Pela assimetria da distribuição eletrônica dos elétrons nos orbitais d, por excelência os compostos do íon Cu^{2+} de geometria octaédrica possuem quatro ligações mais curtas que as demais. À luz do efeito Jahn-Teller (JAHN, 1938) os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ do conjunto e_g possuem ao todo três elétrons, possivelmente dois elétrons emparelhados no orbital $d_{x^2-y^2}$ e o outro elétron no orbital d_{z^2} ou também numa configuração inversa a esta, levando a alteração na simetria do composto e conseqüente quebra de degenerescência desses orbitais, ou seja, os ligantes que se aproximam segundo as direções $+z$ e $-z$ geram menor instabilidade que $+x$, $-x$, $+y$ e $-y$. O cobre também possui uma importância para a indústria, porque é um bom condutor de eletricidade e estável nas condições ambientais e encontrado como metal Cu^0 . Isso permite o emprego dele como condutor de corrente elétrica devido a fatores como alto valor de entalpia de vaporização ΔH_v^0 (LEE, 1999, p. 415-424). O cobre também participa dos compostos de coordenação em metaloproteínas do sistema biológico. Estas proteínas possuem papel importante para o funcionamento dos organismos nos processos de amino oxidases (responsáveis pela oxidação de amins) e ascorbato oxidases (responsáveis pela oxidação do ácido ascórbico). Em mamíferos, o complexo do íon Fe^{2+} é responsável pelo transporte do gás dióxigênio O_2 e pela cor vermelha do sangue, já o complexo do íon Cu^{2+} é responsável pela

cor azul do sangue e também pelo transporte do dióxigênio O_2 em alguns invertebrados como caranguejos, escorpiões, polvos, lagostas e etc.

2 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito quelato, os metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica com ligantes- π volumosos e a ligação coordenada com a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) a partir das estruturas otimizadas com a teoria do funcional de densidade eletrônica (DFT).

3 CAPÍTULO 1: EFEITO QUELATO

3.1 INTRODUÇÃO

O efeito quelato é originado quando ligantes monodentados são substituídos por ligantes polidentados de mesma natureza química em um complexo (HANCOCK, 1992). São exemplos de ligantes polidentados (1,2-etanodiamina) en, (2,2'-bipiridina) bipy (1,3-propanodiamina) pn e (oxalato) ox. Desde as propostas iniciais para explicar o efeito quelato (ADAMSON, 1954) que foram relatados vários trabalhos dos metais da primeira série de transição (BERTSCH; FERNELIUS; BLOCK, 1958) com amônia e seus derivados, 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina, 2,2'-bipiridina e edta. A 1,2-etanodiamina é o ligante nitrogenado bastante estudado na química de coordenação, apresentando em sua estrutura dois átomos de nitrogênio doadores, os quais podem se coordenar simultaneamente a um mesmo metal de transição. Na química de coordenação é estabelecido que as reações químicas envolvendo metais e seus ligantes são classificadas como reações ácido-base de Lewis (ATKINS et al, 2010, p. 199). O metal atua como um ácido de Lewis, por receber pares de elétrons dos átomos doadores dos ligantes que sua vez atuam como base de Lewis.

Quando um ou mais ligantes polidentados substituem ligantes monodentados de mesma natureza química em um composto de coordenação ocorre, então, um favorecimento energético deste complexo ocasionado pelo aumento nos valores de entropia (ΔS°) para a reação. Algumas condições importantes na análise termodinâmica de ΔS° são essenciais para avaliar o favorecimento energético dos reagentes em detrimento aos produtos. São estas: 1) estado de oxidação do metal; 2) o período do metal na tabela periódica; 3) as condições de temperatura e pressão; 4) número de anéis quelatos formados no complexo; 5) número de átomos envolvidos na formação dos anéis quelatos e 6) os componentes entrópicos do ΔS° (CHUNG, 1979). Como exemplo para o primeiro efeito pode ser considerado o metal cobalto, para o qual dois estados de oxidação são bastante comuns Co^{2+} e Co^{3+} . Quando no estado de oxidação 3+, o complexo de cobalto tem maior estabilidade ΔG° que o complexo no estado de oxidação 2+, para um mesmo ligante, segundo a teoria do campo cristalino (ATKINS et al, 2010, p. 475). No segundo caso, ao descer um grupo da tabela periódica é observado uma variação nos valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° com a mudança do íon metálico para o mesmo ligante (SPIKE; PARRY, 1953). As condições de temperatura e pressão são importantes, pois alteram os valores de H° (entalpia), S° (entropia) e G° (energia livre). O quarto caso é relevante o número de coordenação seis, bastante comum, e sua geométrica octaédrica encontrada para

um grande número de compostos de coordenação. Quando um íon metálico M^{n+} reage com três ligantes 1,2-etanodiamina ocorre à formação de um complexo com três anéis quelatos (HANCOCK, 1992). Com o primeiro anel formado, o segundo e terceiro anéis sofrem influências de fatores estéricos devido às forças de repulsão de Van der Waals (HANCOCK; MARTELL, 1988). O quinto caso é bem discutido na literatura científica (BERTSCH; FERNELIUS; BLOCK, 1958; HANCOCK; MCDOUGALL; MARSICANO, 1979; HANCOCK; MARTELL, 1989; HANCOCK, 1992) mostrando a influência de anéis de cinco e seis membros na estabilidade dos compostos com o efeito quelato. Para metais com maior raio, os anéis quelatos de cinco membros são favorecidos com aumento do ângulo da ligação L-M-L. Por outro lado, os metais de menor raio são preferenciais para manter o ângulo da ligação L-M-L dentro do valor ideal para anéis quelatos de seis membros (HANCOCK, 1992). Por último, o valor de ΔS° é a soma de várias contribuições entrópicas que podem sofrer variações com o efeito quelato (CHUNG, 1979), são elas a solvatação, a translação, a rotação intrínseca, a simetria, a isômeria, a vibração e a rotação interna. No trabalho anterior de (CHUNG, 1979) o ligante usado para estudo do efeito quelato foi amônia e de todas as contribuições entrópicas para ΔS° , as contribuições positivas e determinantes são a translacional, movimento de saída do ligante amônia da esfera de coordenação e o seu movimento rotacional intrínseco. O efeito de solvatação contribui negativamente para ΔS° , pois a amônia forma ligações de hidrogênios. Por outro lado, esta interação para 1,2-etanodiamina é pouco favorecida com as substituições de hidrogênios por carbonos. A rotação intrínseca da molécula de amônia é também uma contribuição positivamente para ΔS° , enquanto para o complexo com 1,2-etanodiamina ela é zero ou próxima de zero. A simetria do ligante é um fator que influencia no ΔS° da reação do efeito quelato e ligantes como amônia e 1,2-etanodiamina contribuem positivamente para o aumento de ΔS° , embora a 1,2-etanodiamina contribua mais. O número de isômeros para um complexo de fórmula $[M(X_4Y_2)]^{n+}$ também influencia no efeito quelato aumentando positivamente a entropia da reação. O efeito quelato, ou seja, a troca de ligantes monodentados por ligantes polidentados permite o movimento vibracional aumentar dos ligantes monodentados em relação aos ligantes polidentados com a saída do primeiro da esfera de coordenação.

Por fim, tanto a rotação interna de ligantes monodentados quanto polidentados contribui negativamente para a variação de entropia da reação do efeito quelato, embora as contribuições do ligante polidentados sejam maiores que dos ligantes monodentados.

O efeito quelato é representado pela reação química de troca de ligantes monodentados por ligantes polidentados de mesma natureza química (HANCOCK; MARTELL, 1988).

Assim, uma representação deste sistema de troca de ligantes está descrito pela Equação (48) abaixo:



3.2 METODOLOGIA

Os íons complexos escolhidas foram submetidas à construção da estrutura molecular com o programa GaussView 5.0 e inseridas para cálculos de química quântica no Gaussian (FRISCH et al, 2009) em três etapas: 1) otimização da estrutura; 2) otimização da estrutura com frequência e 3) geração da matriz densidade eletrônica pelo cálculo WFN. Todas estas etapas foram executadas usando a teoria do funcional de densidade DFT (SOUSA; FERNANDES; RAMOS, 2007), que é fundamentada na análise da densidade eletrônica do sistema molecular, na qual a etapa 1 foi realizada com uma função de base M062X/6-31G(2d,2p), prosseguindo nas etapas 2 e 3 com M062X/6-311G++(2d,2p) (ZHAO; TRUHLAR, 2008). No referente estudo, os complexos foram calculados usando o funcional híbrido M062X (ZHAO; TRUHLAR).

3.3 OBJETIVO

Estudar o efeito quelato com base na análise topológica da densidade eletrônica dos compostos de coordenação de cobalto, níquel e cobre com ligantes- σ amônia e 1,2-etanodiamina. O critério de escolha destes metais e ligantes está na simplicidade de encontrá-los nos livros de química inorgânica.

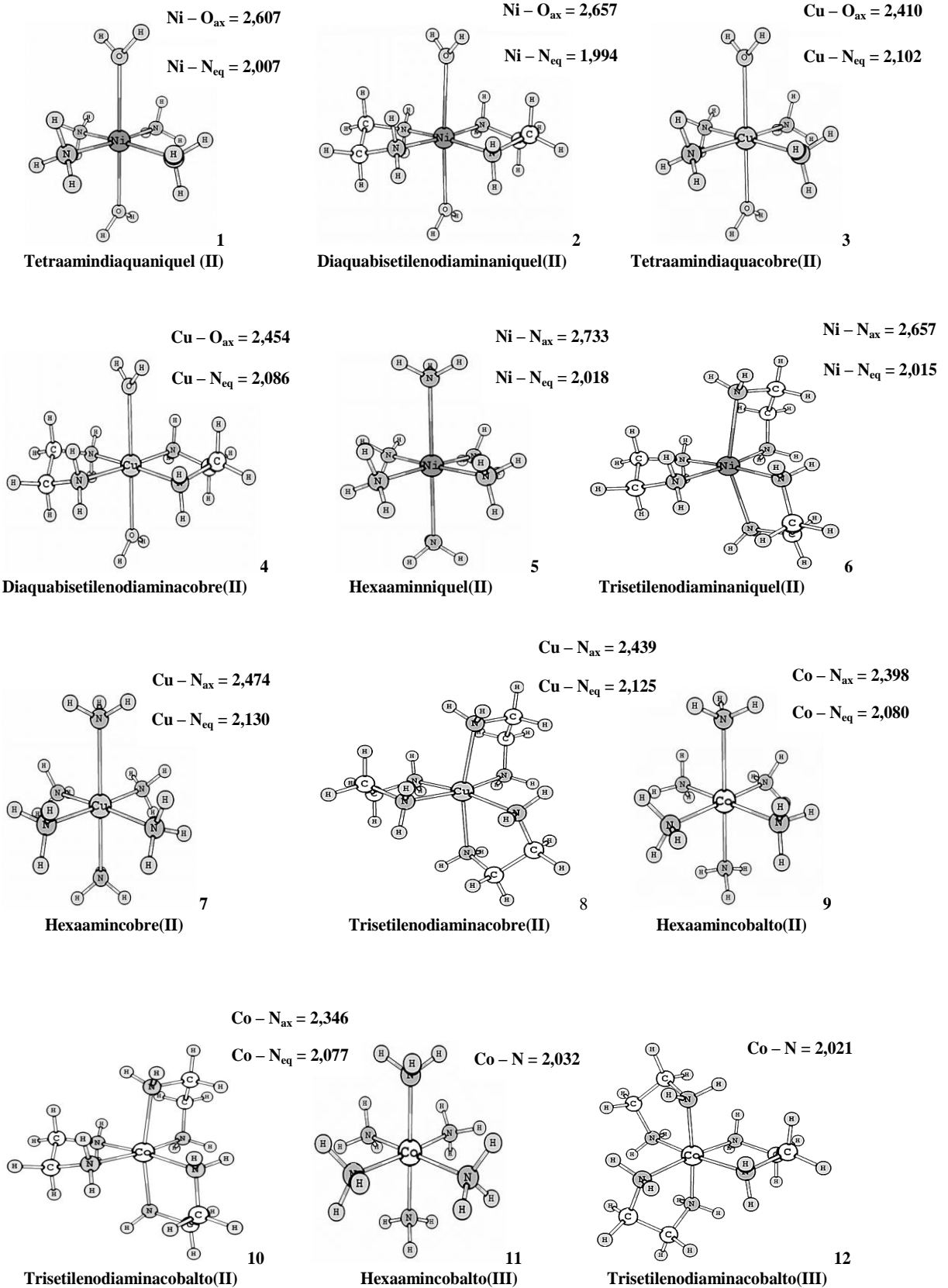
3.4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O índice de deslocalização δ é uma medida do número de elétrons que são compartilhados ou trocados entre dois átomos (ou bacia) e é derivado da integração da densidade do buraco de Fermi (BADER; STEPHENS, 1975; BADER et al, 1996). O índice de localização λ é a quantidade de elétrons não compartilhados dentro de cada bacia atômica (BADER; STEPHENS, 1975; BADER et al, 1996).

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os compostos selecionados para o presente estudo foram os pares *trans*-[Ni(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺ **1** e **2** *trans*-[Ni(en)₂(H₂O)₂]²⁺, *trans*-[Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺ **3** e **4** *trans*-[Cu(en)₂(H₂O)₂]²⁺, [Ni(NH₃)₆]²⁺ **5** e **6** [Ni(en)₃]²⁺, [Cu(NH₃)₆]²⁺ **7** e **8** [Cu(en)₃]²⁺, [Co(NH₃)₆]²⁺ **9** e **10** [Co(en)₃]²⁺ e [Co(NH₃)₆]³⁺ **11** e **12** [Co(en)₃]³⁺. Os dois primeiros pares de compostos são isômeros *trans* com fórmula geral MX₄Y₂, tendo água e amônia como ligantes. A geometria *cis* não foi obtida pelo cálculo teórico devido à saída dos ligantes da esfera de coordenação. Isto indica a geometria *trans* como mais favorável termodinamicamente que a geometria *cis*. Os dois últimos pares de complexos **9-12** são idênticos na estequiometria e composição molecular, embora com o estado de oxidação diferente para o íon metálico central. A análise desses quatro complexos **9-12** é importante topologicamente e termodinamicamente para o efeito quelato considerando, somente, a mudança no estado de oxidação do íon cobalto.

Figura 8 - Geometria otimizada, nomenclatura e comprimento da ligação metal-ligante no eixo axial e equatorial.



Fonte: Autor, 2012.

A Figura (8) mostra as estruturas, comprimento de ligação e nomenclatura segundo as regras da IUPAC (LEE, 1999, p. 116-117). Os valores dos comprimentos de ligação informados correspondem à média aritmética entre os átomos das posições axiais e equatoriais para os compostos de **1-10**. Já para **11** e **12**, o comprimento da ligação é a média aritmética de todas as ligações ligante-metal no complexo. Em todos os complexos, uma mudança no comprimento da ligação ocorre quando substituímos o ligante monodentado pelo ligante polidentado de mesma natureza química. Esta troca de ligantes resultou na diminuição do comprimento da ligação metal-N(quelato), por causa do aumento da força da ligação. Nos pares **1-2** e **3-4** o comprimento da ligação $M^{2+}-O$ aumenta, mostrando uma fraca interação do ligante água com o metal quando da substituição dos quatro ligantes equatoriais amônia por duas moléculas de 1,2-etanodiamina. Isso implica em dizer que o ligante água atua fracamente interagindo com o íon metálico. Portanto, podemos aproximar um número de coordenação 4 com geometria quadrado planar para estes casos, em vez de número de coordenação 6 (FUJITA; OHTAKI, 1983).

O íon Cu^{2+} sofre efeito Jahn-Teller (JAHN, 1938) numa geometria octaédrica, então nos compostos **3** e **4** cujos comprimentos da ligação $Cu^{2+}-OH_2$ nas posições axiais é maior em relação aos ligantes nitrogênio nas posições equatoriais apresentam uma pequena magnitude na interação. Já nos compostos **7** e **8**, o efeito Jahn-Teller está presente com os dois átomos de nitrogênio nas posições axiais segundo os eixos $+z$ e $-z$. Também é fato o aumento da força da ligação $Cu^{2+}-N_{ax}$ pela substituição do ligante amônia por 1,2-etanodiamina, que leva a diminuição do comprimento da ligação, apesar de que esse valor seja ainda maior que os valores $Cu^{2+}-N_{eq}$. Os complexos **9** e **10** do íon Co^{2+} também passa pelo efeito Jahn-Teller pela assimetria da distribuição eletrônica. Os nitrogênios nas posições axiais de ambos compostos possuem comprimentos de ligações maiores que os nitrogênios nas posições equatoriais, mas semelhante aos compostos **7** e **8** a força da ligação $Co^{2+}-N_{ax}$ em **10** é menor que em **9**. Já nos compostos **11-12**, o íon Co^{3+} passa a ter uma distribuição eletrônica simétrica e, portanto, sem efeito Jahn-Teller. Isto está representado com todas as ligações $Co^{3+}-N$ de mesmo valor tanto para **11** como para **12**. No trabalho experimental de (NEWMAN et al, 1991) é apresentado o comprimento da ligação $Co^{2+}-N$ no $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ e $Co^{2+}-N$ no $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, respectivamente, sendo 2,164 e 1,965 Å.

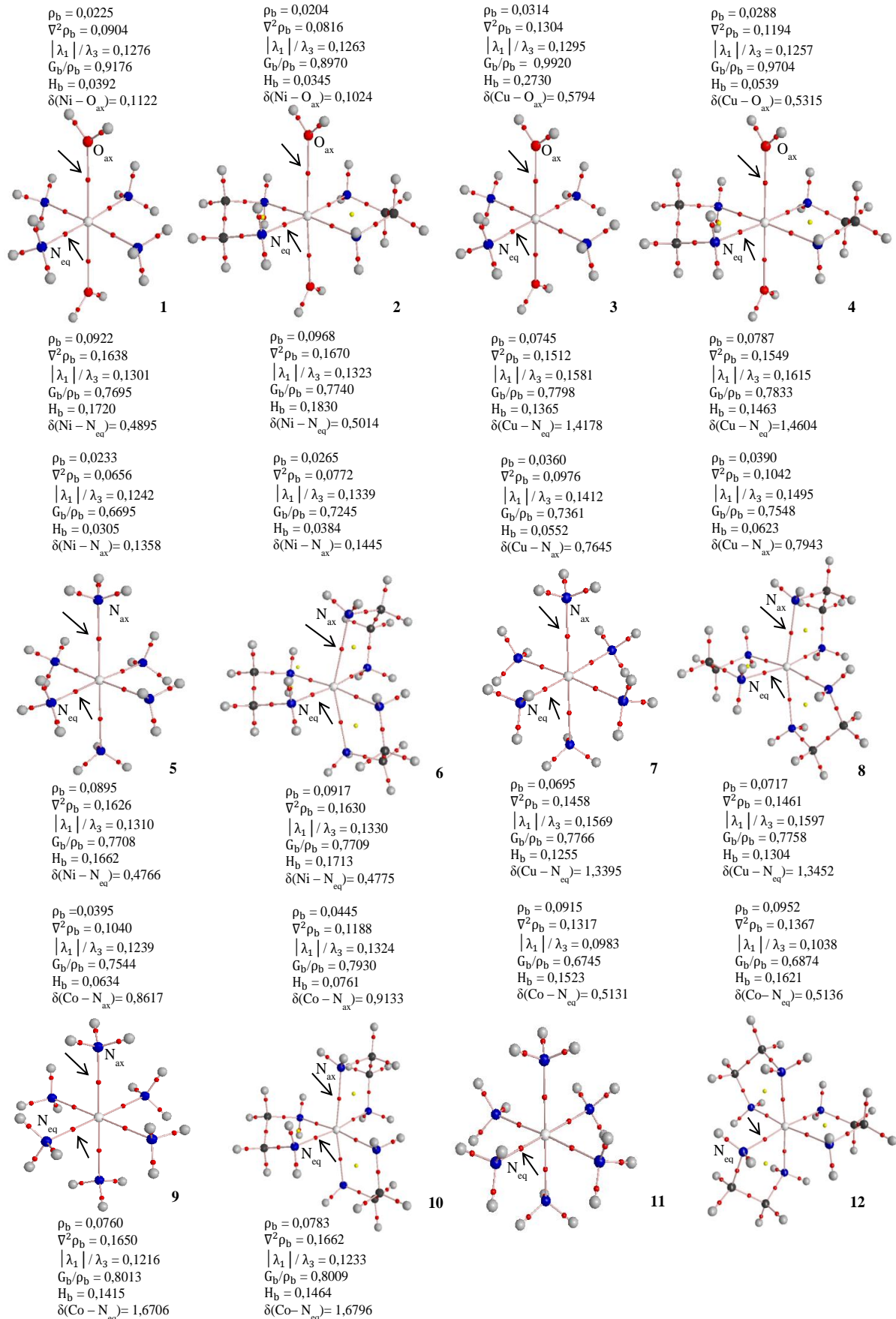
Neste trabalho, para os mesmos compostos, os valores dos comprimentos das ligações $Co^{2+}-N$ são, respectivamente, 2,080 e 2,032 Å, Figura (8). Apesar do contra íon dos complexos de cobalto no trabalho experimental de (NEWMAN et al, 1991) ser diferente do contra íon dos mesmos complexos usados neste trabalho, os valores dos comprimentos da

ligação $\text{Co}^{2+}\text{-N}$ de ambos métodos teórico e experimental são bem próximos e, portanto, é relevante e satisfatório os dados de comprimento da ligação apresentados na Figura (8). Significa dizer que o método DFT gera resultados relevantes para os compostos de coordenação pela boa correspondência com os dados experimentais.

Os dados topológicos nos pontos críticos da ligação entre os ligantes e seus respectivos metais são mostrados na Figura (9). Os compostos **1-10** possuem dois pontos críticos característicos a serem analisados nas posições axiais e equatoriais entre o ligante-metal. Nos compostos **1-4**, os átomos nas posições axiais são oxigênios de moléculas de água, enquanto os átomos nas posições equatoriais são nitrogênio de moléculas de amônia **1** e **3** e 1,2-etanodiamina em **2** e **4**. Nos compostos **5-10**, ambos os átomos nas posições axiais e equatoriais são nitrogênios de amônia e 1,2-etanodiamina. Estes compostos apresentam duas ligações com maior comprimento que as outras quatro, devido à repulsão dos ligantes que se aproximam ao longo dos orbitais do metal no eixo Z. Segundo o efeito Jahn-Teller (JAHN, 1938), a distribuição assimétrica dos elétrons nos orbitais d leva ao aumento das repulsões para alguns ligantes que se aproximam da direção dos orbitais com elétrons desemparelhados.

A presença do efeito Jahn-Teller pode ser comprovada pelos valores topológicos obtidos dos ligantes nitrogênios nas posições axiais e equatoriais. Nos compostos **11** e **12**, não existe, a princípio, assimetria na distribuição eletrônica e, portanto, não existe efeito Jahn-Teller. Assim, as moléculas **1-10** são destacados átomos nas posições axiais e equatoriais pelo efeito Jahn-Teller ou natureza química diferente. Os pontos críticos caracterizados entre os ligantes (axial e equatorial) e o metal são valores médios. A interação $\text{M}^{n+}\text{-N}_{\text{eq}}$ e $\text{M}^{n+}\text{-N}_{\text{ax}}$ é, respectivamente, a média dentre todas quatro ligações do plano equatorial e a média das duas ligações do plano axial. Semelhantemente, $\text{M}^{n+}\text{-O}_{\text{ax}}$ é a média dentre as duas ligações do plano axial.

Figura 9 - Dados topológicos dos íons complexos.



Fonte: Autor, 2012.

Os parâmetros topológicos densidade eletrônica ρ_b , Laplaciano $\nabla^2\rho_b$, a razão dos autovalores $|\lambda_1|/\lambda_3$, a razão da densidade de energia cinética pela densidade eletrônica G_b/ρ_b e a densidade de energia total H_b são ferramentas bem definidas da QTAIM (BADER, 1994, p. 291) para avaliar a interação (BADER, 1984) de dois quaisquer átomos num sistema molecular. Além destes, outra referência eletrônica para o estudo do efeito quelato é o índice de deslocalização δ (FRADERA; AUSTEN; BADER, 1999), o qual reflete o número de elétrons na camada de valência compartilhados entre o metal e o ligante. Os caminhos de ligação de todos os complexos estudados são espelhados pelos seus correspondentes caminhos viriais e, portanto, confirmam que todos os caminhos de ligação são caminhos do virial.

Com base nos resultados apresentados na Figura (9), verifica-se que a densidade eletrônica metal-nitrogênio aumentou com a substituição de amônia por 1,2-etanodiamina, tanto para os átomos de nitrogênio nas posições axiais quanto equatoriais **5-12**, apesar de existir o efeito Jahn-Teller para as moléculas **5-10**. Os demais dados topológicos aumentaram também, mostrando uma exclusividade eletrônica do efeito quelato. A análise dos dados topológicos da Figura (9) e Tabela (4) evidência que o efeito quelato é um efeito causado pelo aumento da interação metal-ligante, ou seja, a força da ligação metal-ligante aumentou e o comprimento de sua ligação diminuiu. Nas moléculas **2** e **4**, a densidade eletrônica no ponto crítico da ligação metal- N_{eq} aumenta no complexo de 1,2-etanodiamina, enquanto a densidade eletrônica do ponto crítico da ligação metal- O_{ax} diminuiu quando comparado ao complexo **1** e **3**.

A densidade eletrônica da ligação metal- O_{ax} **1-4** tem a magnitude da densidade eletrônica de ligações de hidrogênio (BADER, 1984). Isto pode ser uma evidência da fraca basicidade da molécula de água em atuar como ligante. Nas moléculas **2** e **4** há formação de dois anéis quelato de cinco membros, enquanto nos outros casos **6, 8, 10** e **11** o número de anéis formados são três de cinco membros. Isto tem importância para a estabilidade da molécula, porque numa geometria octaédrica de um composto de coordenação, três anéis intensificam as forças de repulsão de Van Der Waals entre os ligantes. De certa forma, tudo isto influência na interação metal-nitrogênio refletida nos parâmetros topológicos. Portanto, nos complexos **2** e **4**, os dois nitrogênios de cada ligante 1,2-etanodiamina aproximam-se mais do íon metálico. O índice de deslocalização δ confirma o aumento da força da ligação metal- N_{eq} **2** e **4** pelo aumento do número de elétrons compartilhados entre eles. Nos demais complexos **5-12**, também a análise dos dados topológicos de densidade eletrônica evidenciam que o aumento do efeito quelato é acompanhado do aumento da força da ligação metal-

ligante, mas agora com formação de três anéis quelatos de cinco membros. Comparando a diferença de densidade eletrônica no ponto crítico da ligação entre os pares *trans*-[Ni(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺ **1** e **2** *trans*-[Ni(en)₂(H₂O)₂]²⁺, *trans*-[Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺ **3** e **4** *trans*-[Cu(en)₂(H₂O)₂]²⁺, [Ni(NH₃)₆]²⁺ **5** e **6** [Ni(en)₃]²⁺, [Cu(NH₃)₆]²⁺ **7** e **8** [Cu(en)₃]²⁺, [Co(NH₃)₆]²⁺ **9** e **10** [Co(en)₃]²⁺, [Co(NH₃)₆]³⁺ **11** e **12** [Co(en)₃]³⁺ chega-se a maior diferença entre os estereoisômeros **1-2** e **3-4** de respectivamente 0,0046 e 0,0042 ua. A segunda maior diferença está nos pares **11** e **12** pelo estado de oxidação mais três do íon cobalto Co³⁺. A terceira maior diferença reside ainda com os complexos de cobalto, agora com o íon no estado de oxidação mais dois Co²⁺ **9** e **10**, o qual possui maior raio em comparação com os íons metálicos de transição Ni²⁺ e Cu²⁺. O íon Co²⁺ permite ao anel quelato formado uma melhor conformação (HANCOCK, 1992), resguardando as condições ótimas do ângulo L-M-L e do comprimento de ligação M-L comparado aos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ localizados no final da primeira série de transição. Em complexos quelatos, a formação de anéis de cinco membros é favorecida com íons metálicos de maior raio (HANCOCK, 1992), enquanto anéis de seis membros são favorecidos por íons metálicos de menor raio. Dentre as moléculas **5-12**, o efeito quelato leva ao aumento da densidade eletrônica e o índice de deslocalização δ entre o metal e átomo ligante, além dos demais valores como Laplaciano, a razão da densidade de energia cinética pela densidade eletrônica e a densidade de energia total. Em todos pares de moléculas, o índice de deslocalização δ aumentou com a troca de amônia por 1,2-etanodiamina com o efeito quelato. Na Tabela (4) estão os dados termoquímicos da reação de formação de todos os complexos da Figura (9).

Tabela 4 - Reação de formação P=1atm e T=298,15K

Reação de formação	Molécula	MO62X				
		ΔE (Kcal/Mol)	ΔG (Kcal/Mol)	ΔH (Kcal/Mol)	$-T\Delta S$ (Kcal/Mol)	ΔS (Cal/Mol.K)
NiCl ₂ + 4NH ₃ + 2H ₂ O → [Ni(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺ + 2Cl ⁻	1	176,0165	230,4216	186,3704	44,0512	-147,70
NiCl ₂ + 2en + 2H ₂ O → [Ni(en) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ + 2Cl ⁻	2	162,2113	199,0461	169,2394	29,8067	-99,90
CuCl ₂ + 4NH ₃ + 2H ₂ O → [Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺ + 2Cl ⁻	3	200,5521	253,2002	209,5883	43,6119	-150,60
CuCl ₂ + 2en + 2H ₂ O → [Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ + 2Cl ⁻	4	189,3825	224,5230	195,4066	29,1164	-86,20
NiCl ₂ + 6NH ₃ → [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ + 2Cl ⁻	5	175,3262	230,7354	185,8057	44,9297	-146,20
NiCl ₂ + 3en → [Ni(en) ₃] ²⁺ + 2Cl ⁻	6	162,0230	193,5868	167,8589	25,7279	-97,60
CuCl ₂ + 6NH ₃ → [Cu(NH ₃) ₆] ²⁺ + 2Cl ⁻	7	196,3478	248,5567	205,5095	43,0471	-144,30
CuCl ₂ + 3en → [Cu(en) ₃] ²⁺ + 2Cl ⁻	8	183,6721	211,2826	188,4412	22,8413	-76,60
CoCl ₂ + 6NH ₃ → [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ + 2Cl ⁻	9	153,8654	210,7178	164,2821	46,4357	-155,70
CoCl ₂ + 3en → [Co(en) ₃] ²⁺ + 2Cl ⁻	10	140,1857	171,8749	145,9588	25,9161	-86,90
CoCl ₃ + 6NH ₃ → [Co(NH ₃) ₆] ³⁺ + 3Cl ⁻	11	430,0326	485,4417	441,3905	44,0512	-147,70
CoCl ₃ + 3en → [Co(en) ₃] ³⁺ + 3Cl ⁻	12	390,1857	418,6746	396,3353	22,3393	-74,90

Fonte: Autor, 2012.

A reação de formação dos íons complexos partiu de sais de cloreto do metal e os ligantes água, amônia e 1,2-etanodiamina calculados com o funcional de densidade M062X (ZHAO; TRUHLAR). Os valores ΔE° , ΔG° , ΔH° e $(-T\Delta S)$ são positivos devido ao fato do cálculo ser feito em fase gás, em que os ânions formados não são estabilizados pelo solvente, diferente do que ocorre de um procedimento experimental na síntese desses complexos. Um caso da influência do solvente aparece na análise da basicidade da amônia e seus derivados aminas em fase gás e em solução aquosa (TAFT et al, 1978). Na fase gás, a amina dissubstituída é mais básica que a amônia, já em solução aquosa ela diminui sua basicidade por conta das interações com o solvente. A análise dos dados da Tabela (4) indica que há aumento da estabilidade do sistema molecular com o efeito quelato, tanto a energia eletrônica como a energia livre de Gibbs e a entalpia diminuem ao irmos de um complexo com ligantes monodentados para um complexo com ligantes polidentados.

O aumento de estabilidade com a troca de amônia por 1,2-etanodiamina é condizente com o aumento dos parâmetros eletrônicos na Figura (9). Nela os complexos com 1,2-etanodiamina aumentaram o valor da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação, assim como o valor do índice de deslocalização que juntos confirmam o aumento na força da ligação $M^{n+}-N(en)$. O aumento da força da ligação $M^{n+}-N(en)$ pode ser comprovado pela diminuição da energia eletrônica e entalpia ao compararmos o complexo com ligante simples e complexo quelato, Tabela (4). Tanto a energia eletrônica como a energia livre de Gibbs e entalpia diminuem quando se vai de um complexo com ligantes monodentados para o complexo com ligantes polidentados. O ΔG° também se torna menor à medida que o número de ligantes 1,2-etanodiamina cresce (**2-6** e **4-8**), substituindo ligantes água, mostrando ganho de estabilidade pela formação de novas ligações com 1,2-etanodiamina. Comparando os metais Co, Ni e Cu da primeira série de transição com os valores termoquímicos dos seus complexos com 1,2-etanodiamina, respectivamente, temos o complexo mais estável para o íon Co^{2+} . Isto é uma evidência da característica do tamanho do metal empregado na formação de anéis quelatos, uma vez que anéis de cinco membros são favorecidos pelos íons metálicos de maior raio. Os complexos dos íons Co^{2+} e Co^{3+} com 1,2-etanodiamina mostram uma diferença de valores bastante significativa comparando seus ΔG° de reação. Existem alguns fatores que interferem na estabilidade deles os quais são refletidos na grande diferença dos seus ΔG° . O primeiro é o estado de oxidação aumentado em uma unidade que além de afetar na atração dos ligantes, também afeta o tamanho do íon Co^{3+} na formação do anel de cinco membros. Na Figura (9) os complexos **10** e **12** possuem valores de densidade eletrônica diferentes, levado pelo aumento no estado de oxidação. Em **12**, a densidade eletrônica ρ_b no ponto crítico da ligação

metal- N_{eq} é maior do que em **11**. Com base nos demais parâmetros topológicos como Laplaciano $\nabla^2\rho_b$ e densidade de energia cinética por elétron G_b/ρ_b , a interação em **12** tem um caráter covalente da ligação maior que em **11** pelo aumento no estado de oxidação. Ao mesmo tempo, o íon Co^{3+} , com menor raio em comparação ao íon Co^{2+} , favorece uma maior aproximação dos átomos dos anéis quelatos formados que, conseqüentemente, aumentam as forças de repulsão de Van Der Waals. Isto explica os valores termoquímicos altos em relação ao complexo de Co^{2+} .

Na Tabela (5) estão os dados de propriedades atômicas para o átomo de nitrogênio de ambos ligantes amônia e 1,2-etanodiamina obtidos pela QTAIM. O efeito quelato traz mudanças para as propriedades atômicas do nitrogênio como carga atômica, dipolo atômico, volume atômico e energia atômica. Em todos pares de complexos, a mudança é bem ampla numa faixa definida de valores que pode ser associado ao efeito quelato. Todos os valores médios das propriedades atômicas para o nitrogênio do ligante 1,2-etanodiamina reforçam a análise dos dados da Tabela (4) em relação ao aumento da interação $M^{n+}-N(en)$. O par **11-12** com o íon cobalto em estado de oxidação maior, quando comparado com o par **9-10** tem semelhante faixa de variação de propriedades entre seus ligantes nas posições axiais e equatoriais.

A análise dos dados da Tabela (5) dos quatro parâmetros atômicos escolhidos indica uma maior participação dos elétrons do nitrogênio do ligante polidentado no aumento da força da ligação $M^{n+}-N(en)$ de acordo com a diminuição da carga negativa: revelando maior interação com o metal no complexo quelato, aumento do momento de dipolo atômico, diminuição do volume atômico e a diminuição da energia do átomo: mostrando maior interação com o metal no complexo quelato. Os pares **5-6**, **7-8** e **9-10** com efeito Jahn-Teller também possuem aumento em suas propriedades atômicas entre os ligantes nas posições axiais. Todos os resultados apresentados levam a importância do efeito eletrônico da ligação metal-ligante associado ao efeito quelato, ou seja, eles confirmam uma maior participação do par de elétrons do nitrogênio do ligante polidentado para a ligação com o íon metálico. Os valores de energia eletrônica e entalpia confirmam o aumento da estabilidade pelo aumento da interação $M^{n+}-N(en)$, uma vez que ela diminui quão cresce a interação do ligante com o metal.

Tabela 5 - Propriedades atômicas dos átomos de nitrogênio: a= carga atômica; b= momento dipolo atômico; c= volume atômico; d= energia atômica. *N_{axial}; **N_{equatorial}.

Molécula	M062X			
	Q ^a (N)	Mag ^b (N)	V ^c (N)	E(Hartree) ^d (N)
[Ni(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺	-0,9937	0,1142**	89,5976	-55,0246
[Ni(en) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	-0,9572	0,1792**	78,1095	-55,0393
[Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺	-0,9569	0,1569**	92,7551	-54,9515
[Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	-0,9092	0,2333**	80,3998	-54,9733
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	-0,9909	0,2269* - 0,1203**	108,1870* - 90,3864**	-54,9896
[Ni(en) ₃] ²⁺	-0,9433	0,3015* - 0,1830**	92,6668* - 77,2405**	-55,0102
[Cu(NH ₃) ₆] ²⁺	-0,9524	0,2127* - 0,1711**	102,4030* - 93,6979**	-54,9285
[Cu(en) ₃] ²⁺	-0,8912	0,2917* - 0,2417**	88,2589* - 80,5689**	-54,9603
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	-0,9437	0,2037* - 0,1447**	99,0967* - 90,1818**	-54,9896
[Co(en) ₃] ²⁺	-0,8789	0,2753* - 0,2257**	84,7230* - 77,2765**	-54,9681
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	-1,0032	0,1387	87,2221	-55,0199
[Co(en) ₃] ³⁺	-0,9511	0,1925	74,8741	-55,0298

Fonte: Autor, 2012.

A Tabela (6) mostra a diferença de energia (G, H, TS e S) entre os íons complexos com ligantes monodentados e polidentados associado ao efeito quelato.

Tabela 6 - Variação de ΔG° , ΔH° , $(-T\Delta S^\circ)$ e ΔS para o efeito quelato nas condições de P=1atm e T=298,15K.

Molécula	M062X							
					Efeito quelato			
	ΔG (Kcal/Mol)	ΔH (Kcal/Mol)	$-T\Delta S$ (Kcal/Mol)	ΔS (Cal/Mol.K)	$\Delta(\Delta G)$ (Kcal/Mol)	$\Delta(\Delta H)$ (Kcal/Mol)	$\Delta(-T\Delta S)$ (Kcal/Mol)	$\Delta(\Delta S)$ (Cal/Mol.K)
[Ni(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺	230,4216	186,3704	44,0512	-147,70	-31,3755	-17,1310	-14,2445	47,80
[Ni(en) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	199,0461	169,2394	29,8067	-99,90				
[Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺	253,2002	209,5883	43,6119	-150,60	-28,6772	-14,1817	-14,4955	64,40
[Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	224,5230	195,4066	29,1164	-86,20				
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	230,7354	185,8057	44,9297	-146,20	-37,1486	-17,9468	-19,2018	48,60
[Ni(en) ₃] ²⁺	193,5868	167,8589	25,7279	-97,60				
[Cu(NH ₃) ₆] ²⁺	248,5567	205,5095	43,0471	-144,30	-37,2741	-17,0683	-20,2058	67,70
[Cu(en) ₃] ²⁺	211,2826	188,4412	22,8413	-76,60				
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	210,7178	164,2821	46,4357	-155,70	-38,8429	-18,3233	-20,5196	68,80
[Co(en) ₃] ²⁺	171,8749	145,9588	25,9161	-86,90				
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	485,4417	441,3905	44,0512	-147,70	-66,7671	-45,0552	-21,7119	72,80
[Co(en) ₃] ³⁺	418,6746	396,3353	22,3393	-74,90				

Fonte: Autor, 2012.

Os dados termoquímicos mostram um aumento de estabilidade ΔG do complexo de 1,2-etanodiamina para todos os íons metálicos em relação aos complexos de amônia. Os complexos **1-2** são um pouco mais estáveis, com $\Delta(\Delta G)$ mais negativo, que os complexos **3-4** pela maior contribuição da diferença da variação de entalpia $\Delta(\Delta H)$, uma vez que a diferença da variação de entropia $\Delta(-T\Delta S)$ é bem semelhantes entre eles. Nos demais complexos **5-10** a estabilidade aumenta, $\Delta(\Delta G)$, com uma maior contribuição da diferença da variação de entropia $\Delta(-T\Delta S)$ frente à entalpia $\Delta(\Delta H)$. Com o estado de oxidação do íon Co^{3+} nos complexos **11-12** a contribuição mais decisiva para a estabilidade com o efeito quelato é da diferença da variação de entalpia $\Delta(\Delta H)$ em valor bem maior que da entropia.

Entre os pares de complexos de cobalto **9-10** e **11-12**, a diferença da variação de entalpia $\Delta(\Delta H)$ para o aumento da estabilidade $\Delta(\Delta G)$ é maior em **11** e **12** com o cobalto em estado de oxidação mais três. Portanto, podemos concluir que complexos de mesmo metal e ligantes a estabilidade com o efeito quelato aumenta para o íon complexo com o metal em maior estado de oxidação.

Diante dos dados apresentados podemos afirmar que o efeito quelato possui uma contribuição entálpica considerável para a estabilidade do complexo com ligante polidentado, além da contribuição entrópica. Significa dizer que em fase gás, o peso da entalpia é tão importante quanto da entropia na temperatura ambiente.

3.6 CONCLUSÃO

O uso da química teórica para estudar os compostos de coordenação mostra ser eficiente na investigação das características eletrônicas entre metais e ligantes. A QTAIM mostra mudanças na densidade eletrônica, Laplaciano e índice de deslocalização com o efeito quelato. Os dados topológicos, juntamente, com as propriedades atômicas confirmam um aumento na força da ligação $\text{M}^{2+}\text{-N(en)}$. Fica clara a importância da entalpia para a estabilidade dos complexos com o efeito quelato em fase gás, uma vez que ela é bem próxima dos valores de entropia.

4 CAPÍTULO 2: ESTUDO TOPOLÓGICO DOS METALOCENOS DE TITÂNIO DE ESTRUTURA PSEUDOTETRAÉDRICA

4.1 INTRODUÇÃO

Os metallocenos são compostos de coordenação organometálicos nos quais um metal de transição está ligado a dois ânions η^5 ciclopentadienila (Cp) que ocupam planos paralelos (CHIEN, 1963; CRABTREE, 2005). O ferroceno, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, foi o primeiro metalloceno descoberto em 1951 (KEALY; PAUSON, 1951). Logo depois, uma variação do metalloceno, o qual é capaz de ligar até três ligantes em associação aos grupos Cp, tais como Cp_2TiCl_2 e Cp_2ZrCl_2 , foi descoberto por Wilkinson and Birmingham (WILKINSON; BIRMINGHAM, 1954). Esses compostos foram chamados metallocenos de estrutura pseudotetraédrica, porque os grupos Cp dobram para trás longe dos ligantes adicionais (GREEN, 1998).

A primeira geração de catalisadores Ziegler-Natta foi usada na síntese de poliolefinas cristalinas e amorfas (NATTA et al, 1955). Em 1957, Natta usou Cp_2TiCl_2 , juntamente com o trimetil alumínio, um co-catalisador na polimerização da olefina, para obter o polietileno (NATTA et al, 1957). Depois disso, o grupo 4 dos metallocenos de estrutura pseudotetraédrica tornou-se a segunda geração de catalisadores Ziegler-Natta para polimerização de olefinas (ERKER; KEHR; FRÖHLICH, 2006). Usualmente, eles são ativados pelo metilaluminoxano (MAO), co-catalisador cuja reação gera ânions aluminoxano e cátions metallocenos, os quais são as verdadeiras espécies ativas na polimerização (EWEN, 1984; BOCHMANN, 1996; ALT; KOPPL, 2000; RESCONI et al, 2000). Metallocenos de estrutura pseudotetraédrica tem dois tipos de ligantes: dois ligantes- π (usualmente substituído ou grupos ciclopentadienila não substituídos) e dois ligantes- σ (usualmente cloro ou grupo metila), o qual dá a ele a geometria pseudotetraédrica (VITZ; BRUBAKER, 1974; PETERSEN; DAHL, 1975; VITZ; WAGNER; BRUBAKER, 1976; TSAI; BRUBAKER, 1979). Nesses catalisadores, os ligantes- π ligados fortemente influenciam na estereo e regiorregularidade dos polímeros produzidos (VENDITO et al, 1990; CAVALLO et al, 1991; BUSICO et al, 1994; GUERRA et al, 1994; GUERRA et al, 1996) e ligantes alcóolicos- σ volumosos ligados afetam o peso molecular ou a regiorregularidade dos polipropilenos produzidos (LOPES et al, 2000; DIAS; LOPES; GRAFOV, 2002; FIRME; GRAFOV; DIAS, 2005).

Muitos ligantes- π comuns são ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind), fluorenila (Flu), tetraidroindenila (Thind) e arilindenila (ArInd). Eles podem ser conectados um ao outro por

uma ponte, formando um metalloceno estereorígido ou ansa-metallocenos, ou eles podem ter livre rotação ao longo do centro metálico, formando um metalloceno não rígido (ALT; KOPPL, 2000). Os principais tipos de pontes são: os grupos isopropileno ($\text{MeC}<$), etileno ($-\text{C}_2\text{H}_4-$) e dimetilsilano ($\text{Me}_2\text{Si}<$). A síntese dos ansa-metallocenos com certos ligantes- π , como por exemplos indenila ou tetraidroindenila, produz três formas isoméricas: uma meso e duas formas racêmicas (RHEINGOLD et al, 1992).

Estudos pela teoria dos orbitais moleculares (TOM) dos metallocenos de estrutura pseudotetraédrica tem sido feitos por diferentes grupos de pesquisa (ZACHMANOGLU et al, 2002; WANG et al, 2003; KOZIMOR et al, 2008). A teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) tem sido usada para estudar compostos de coordenação, incluindo metallocenos (FREITAG; GORDON, 2002; IGNATOV et al, 2004; CORTÉS-GUZMÁN; BADER, 2005; VIDAL; MELCHOR; DOBADO, 2008). Num recente trabalho, (FIRME; PONTES; ANTUNES, 2010), estudaram a natureza topológica de Cp_2Ti , Cp_2Fe , Cp_2TiCl_2 e $\text{Ind}_2\text{TiCl}_2$ para avaliar as interações químicas entre o centro metálico e seus ligantes. Além disso, eles estabeleceram uma direta relação entre suas estabilidades e o número de caminhos de ligação entre o metal e os ligantes- π (FIRME; PONTES; ANTUNES, 2010). Neste trabalho, nosso grupo estendeu os estudos da QTAIM e DFT para uma série de metallocenos de estrutura pseudotetraédrica com ligantes- π maiores do que ciclopentadienila e uma diferente relação linear entre topologia e estabilidade foi obtida.

4.2 METODOLOGIA

As geometrias das espécies estudadas foram otimizadas de acordo com o algoritmo de Berny usando a DIIS nas coordenadas internas redundantes (PULAY; FOGARASI, 1992; LI; FRISCH, 2006). As análises vibracionais na geometria otimizada dos pontos selecionados da superfície de energia potencial foram na ordem para determinar se as geometrias resultantes eram verdadeiros mínimos ou estados de transição, através da existência de frequências imaginárias. Os cálculos foram realizados com B3LYP/6-31G(2d,2p) na primeira otimização e B3LYP/6-311++G(2d,2p) na segunda otimização e no cálculo wfn (LEE; YANG; PARR, 1988; BECKE, 1993) através do uso do pacote Gaussian 09 (FRISCH et al, 2009). A densidade eletrônica foi derivada dos orbitais Kohn-Sham e depois usado nos cálculos de QTAIM através do software AIM2000 (BIEGLER-KÖNIG; SCHÖNBOHM, 2002). O algoritmo do AIM2000 para procurar pelos pontos críticos está baseado no método Newton-Raphson, que depende muito do ponto de partida escolhido (BIEGLER-KÖNIG;

SCHÖNBOHM; BAYLES, 2001). O procedimento para encontrar pontos críticos começa com posições nucleares, valores médios de máximo dos pares e valores médios de máximo triplo, seguido pelas interações do ponto na grade numa escolha do ponto inicial onde o ponto crítico possivelmente exista.

4.3 OBJETIVO

Estudar a natureza eletrônica das interações dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica de ligantes- π ciclopentadienila substituídos.

4.4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

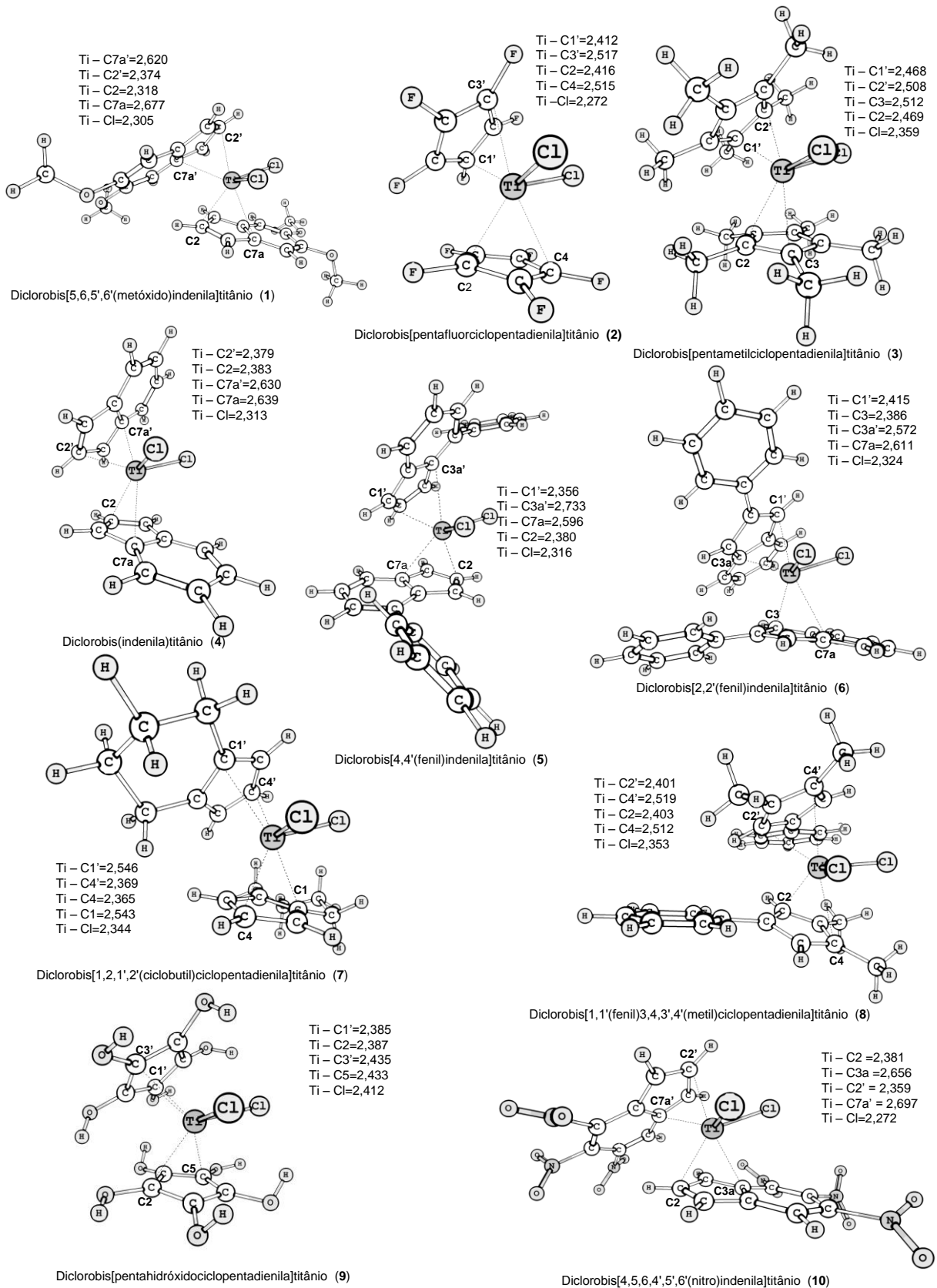
O índice de deslocalização δ é uma medida do número de elétrons que são compartilhados ou trocados entre dois átomos (ou bacia) e é derivado da integração da densidade do buraco de Fermi (BADER; STEPHENS, 1975; BADER et al 1996). O índice de localização λ é a quantidade de elétrons não compartilhados dentro de cada bacia atômica (BADER; STEPHENS, 1975; BADER et al, 1996). Em trabalho anterior do grupo, obteve-se a relação entre δ e ordem da ligação formal (FIRME; ANTUNES; ESTEVES, 2009) e mostrou implicitamente que o número convencional de elétrons do modelo de Lewis associado com um ou mais traços (linhas) representando a ligação química (LEWIS, 1916), não está correto. De acordo com o modelo de Lewis ligações simples, dupla e tripla C-C tem dois, quatro e seis elétrons na região da camada de valência, respectivamente, independente das repulsões de Coulomb e Fermi entre eles. Essa discrepância é porque QTAIM é baseado na física quântica, enquanto o modelo de Lewis é baseado num modelo empírico, o qual desconsidera as repulsões eletrônicas de Coulomb e Fermi envolvidas na ligação química.

A regra 16 e 18 elétrons, introduzida por Nevil Sidgwick em 1923, tem consistência com um grande corpo de evidências experimentais (TOLMAN, 1972), embora ela seja uma regra empírica baseada no modelo de Lewis. Portanto, é esperado que a regra de 16 e 18 elétrons e a quantidade total calculado a partir do índice de deslocalização entre o átomo metálico de transição e cada átomo doador de seus ligantes não concorde em valores numéricos, como foi observado no trabalho anterior do grupo (FIRME; PONTES; ANTUNES, 2010).

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os metallocenos de estrutura pseudotetraédrica com ligantes- π maiores do que ciclopentadienila foram estudados nesse trabalho a fim de ampliar a análise topológica dos metallocenos de titânio (FIRME; PONTES; ANTUNES, 2010). A geometria otimizada, correspondendo ao mínimo local na superfície de energia potencial, dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica **1-10**, com alguns parâmetros geométricos e suas correspondentes nomenclaturas de acordo com a IUPAC (CONNELLY et al, 2005), são mostrados na Figura (10). Subsequentemente, seus correspondentes gráficos moleculares são mostrados com valores topológicos médios no ponto crítico da ligação dos átomos Ti e C (de ligantes- π) na Figura (11).

Figura 10 - Geometrias otimizadas dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica **1** a **10**, com algumas de suas distâncias interatômicas (em Angstroms) e suas nomenclaturas da IUPAC. As linhas tracejadas representam distâncias interatômicas.



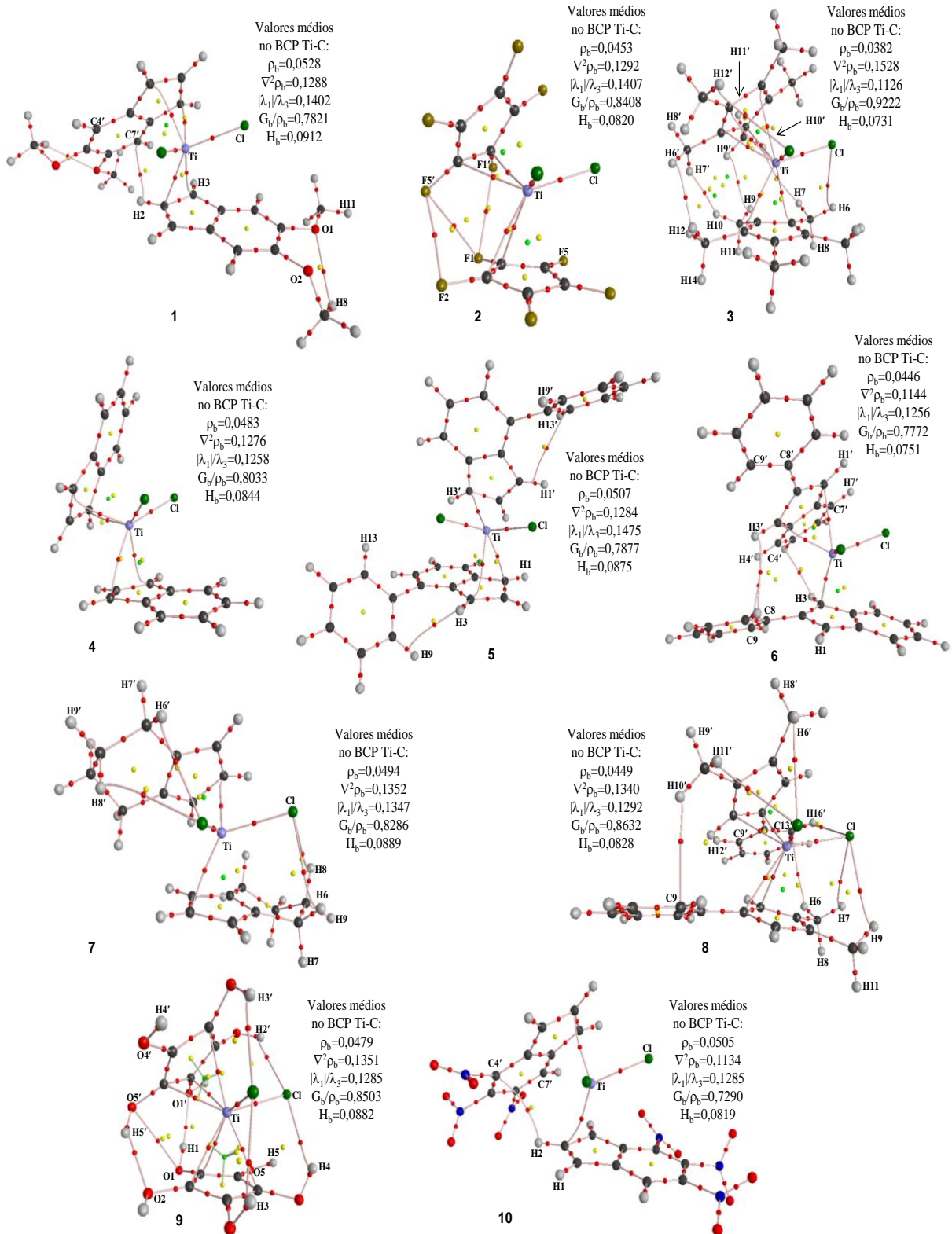
Os metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica **5** e **6** são isômeros e a diferença estrutural entre eles reside na posição do substituinte fenila no ligante indenila. Em **5**, o substituinte fenila está ligado no carbono 4 no ligante indenila, enquanto em **6**, o substituinte fenila está ligado no carbono 2 no ligante indenila.

Todos os gráficos moleculares estudados seguem a regra de Poincaré-Hopf ($n-b+r-c=1$), onde n representa o número de núcleos atômicos (3,-3), b o número de pontos críticos da ligação (3,-1), r o número de pontos críticos do anel (3,+1) e c o número de pontos críticos da gaiola (3,+3) (BALANARAYAN; GADRE, 2003).

O tipo de ligação química ou interação entre dois átomos pode ser classificado de acordo com o valor da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação (ρ_b), o valor e sinal do Laplaciano da densidade eletrônica, a razão $|\lambda_1|/\lambda_3$ e a densidade de energia total (H_b) no ponto crítico da ligação. Quando $\nabla^2\rho_b > 0$, ρ_b é relativamente baixo ($\rho_b < 6 \times 10^{-2}$ au.), a razão $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$ e H_b tem um valor positivo, próximo a zero, a interação química é definida como sendo de camada fechada e ela é aplicada para ligações de hidrogênios, ligação iônica e interações de Van der Waals (BADER, 1994). Então, da Figura (11), nota-se que os dados topológicos do ponto crítico de ligação dos caminhos de ligação Ti-C envolvendo ligantes- π são característicos de interações de camada fechada, como já havia sido observado para os outros metallocenos estudados (FIRME; PONTES; ANTUNES, 2010).

Os metallocenos de estrutura pseudotetraédrica **2**, **3**, **6**, **8-10** tem interações secundárias cujas ligações envolvem principalmente átomos de diferentes ligantes- π , Figura (11). Elas são mais fracas do que outras ligações nos titanocenos. Essas interações secundárias são indicadas por caminhos de ligação F-F em **2**; caminhos de ligação H-H em **3**; caminhos de ligação C-H em **6** e **8** e um caminho de ligação H-Cl em **8**; caminhos de ligação H-O, O-O e H-Cl em **9** e caminho de ligação H-C em **10**.

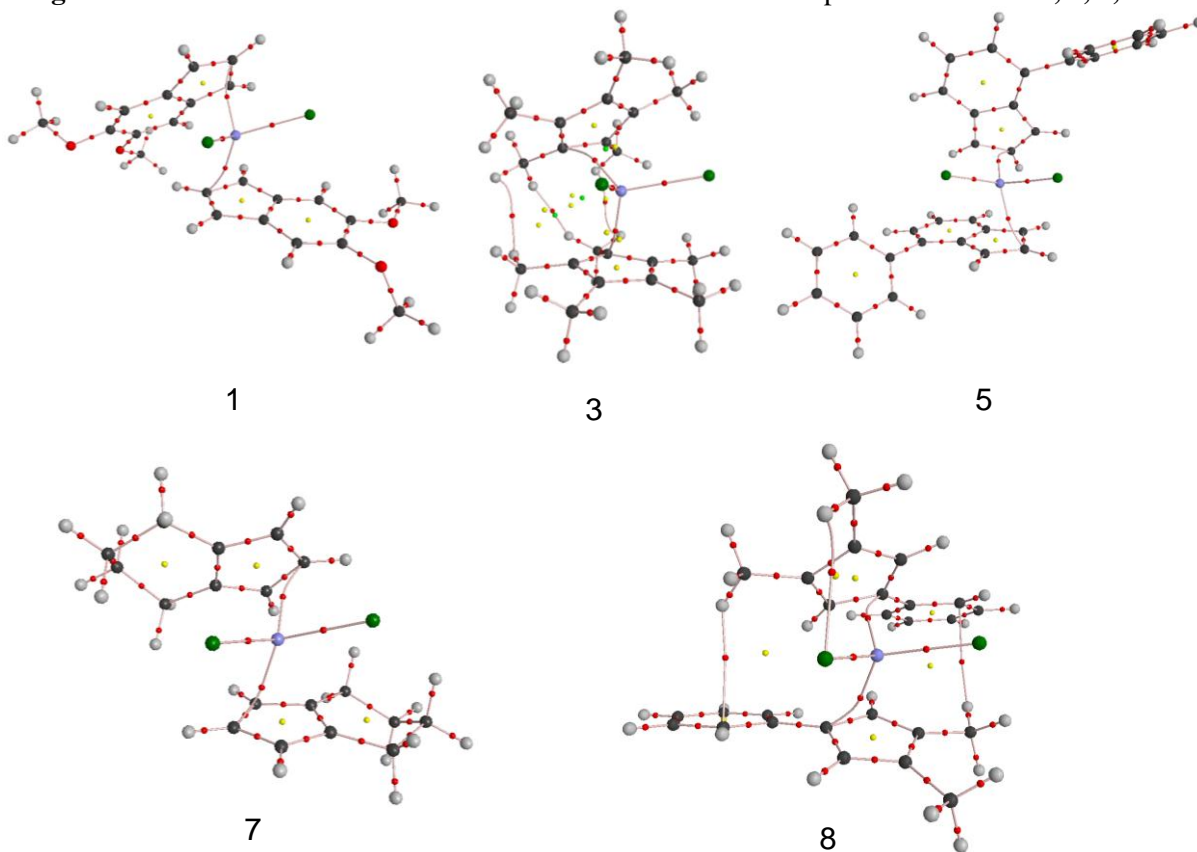
Figura 11 - Gráfico molecular dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica **1** a **10** com propriedades topológicas média [densidade eletrônica (ρ_b), Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho_b$), a razão $|\lambda_1/\lambda_3|$, a razão G_b/ρ_b e a densidade de energia total (H_b), em unidades atômicas] no ponto crítico da ligação entre os átomos Ti e C (dos ligantes- π).



Fonte: Autor, 2012.

A linha de interação atômica (LIA) H(metilênico)-Cl em **7** e a LIA H(metílico)-Cl em **3** e **8** não são caminhos de ligação, uma vez que seus correspondentes caminhos viriais não existem, exceto para uma interação atômica H(metílico)-Cl em **8**, Figura (12). Na verdade, essas interações são repulsivas, quando as energias atômicas desses átomos de hidrogênios são comparadas com aquelas de átomos de hidrogênios equivalentes não participantes. Então, essas LIAS não são consideradas caminhos de ligação, porque caminhos de ligação devem ter uma imagem correspondente ao caminho virial (BADER, 1994, p. 32-35), o que significa que não existem interações secundárias envolvendo átomos de hidrogênio e cloro em **3**, **7** e **8**. Além disso, os gráficos viriais de **1** e **5** indicam que não existem interações secundárias nesses compostos.

Figura 12 - Gráficos viriais dos metalocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica **1**, **3**, **5**, **7** e **8**.



Fonte: Autor, 2012.

A Tabela (7) mostra a reação de formação dos metalocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica **1** a **10**, seus correspondentes grupos de simetria pontual, energia eletrônica da reação de formação, com seus correspondentes números de caminhos de ligação entre os átomos Ti e C e o valor médio δ dos pares atômicos Ti e C, envolvendo todos os átomos de

carbono do anel ciclopentadienila substituído. A energia eletrônica de **1** a **10** na Tabela (7) é um indicativo de suas estabilidades: Quanto mais negativo o valor da energia, mais estável o correspondente metaceno de titânio.

Através da análise da energia eletrônica da reação de formação dos isômeros **5** e **6**, nota-se que o isômero **6** é mais instável. A única diferença estrutural entre eles é a posição do substituinte fenila no ligante indenila, que dá 5-6 Kcal.mol⁻¹ mais estável para o isômero **5**. Contudo, ambos tem o mesmo número de caminhos de ligação Ti-C, o que contradiz com uma associação direta do número de caminhos de ligação Ti-C/Fe-C com a estabilidade encontrada do titanoceno/ferroceno num trabalho anterior do grupo (FIRME; PONTES; ANTUNES, 2010).

Tabela 7 - Reação de formação dos metacenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica **1** a **10**, suas correspondentes simetria de grupo pontual, a energia eletrônica da reação (Kcal.mol⁻¹), seus correspondentes números de caminhos de ligação dos pares atômicos Ti-C e o valor médio do δ envolvendo os átomos de Ti-C do anel ciclopentadienila.

Reação de formação de metacenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica	Molécula	Simetria de grupo pontual	ΔE (kcal.mol ⁻¹)	Média de $\delta^{(a)}$ Ti-C	Número de caminhos ^(b) de ligação
TiCl ₄ + 2 IndC ₂ H ₆ O ₂ Li → (IndC ₂ H ₆ O ₂) ₂ TiCl ₂ + 2 LiCl	1	C ₁	-3,39	0,229	4
TiCl ₄ + 2 CpF ₅ Li → (CpF ₅) ₂ TiCl ₂ + 2 LiCl	2	C ₁	4,02	0,222	4
TiCl ₄ + 2 CpC ₅ H ₁₅ Li → (CpC ₅ H ₁₅) ₂ TiCl ₂ + 2 LiCl	3	C ₁	-9,35	0,248	6
TiCl ₄ + 2 IndLi → (Ind) ₂ TiCl ₂ + 2 LiCl	4	C ₂	4,89	0,226	4
TiCl ₄ + 2 IndPhLi → (IndPh) ₂ TiCl ₂ + 2 LiCl	5	C ₁	5,77	0,233	3
TiCl ₄ + 2 IndPhLi → (IndPh) ₂ TiCl ₂ + 2 LiCl	6	C ₁	10,35	0,222	3
TiCl ₄ + 2 CpC ₄ H ₈ Li → (CpC ₄ H ₈) ₂ TiCl ₂ + 2 LiCl	7	C ₂	-9,22	0,250	2
TiCl ₄ + 2 CpPhC ₂ H ₆ Li → (CpPhC ₂ H ₆) ₂ TiCl ₂ + 2 LiCl	8	C ₂	-9,73	0,245	4
TiCl ₄ + 2Cp(OH) ₅ Li → [Cp(OH) ₅] ₂ TiCl ₂ + 2LiCl	9	C ₂	-45,80	0,261	6
TiCl ₄ + 2Ind(NO ₂) ₃ Li → [Ind(NO ₂) ₃] ₂ TiCl ₂ + 2LiCl	10	C ₁	29,36	0,203	3

(a) envolvendo somente átomos de C do anel ciclopentadienila substituído.

(b) envolvendo somente os pares atômicos Ti – C.

Fonte: Autor, 2012.

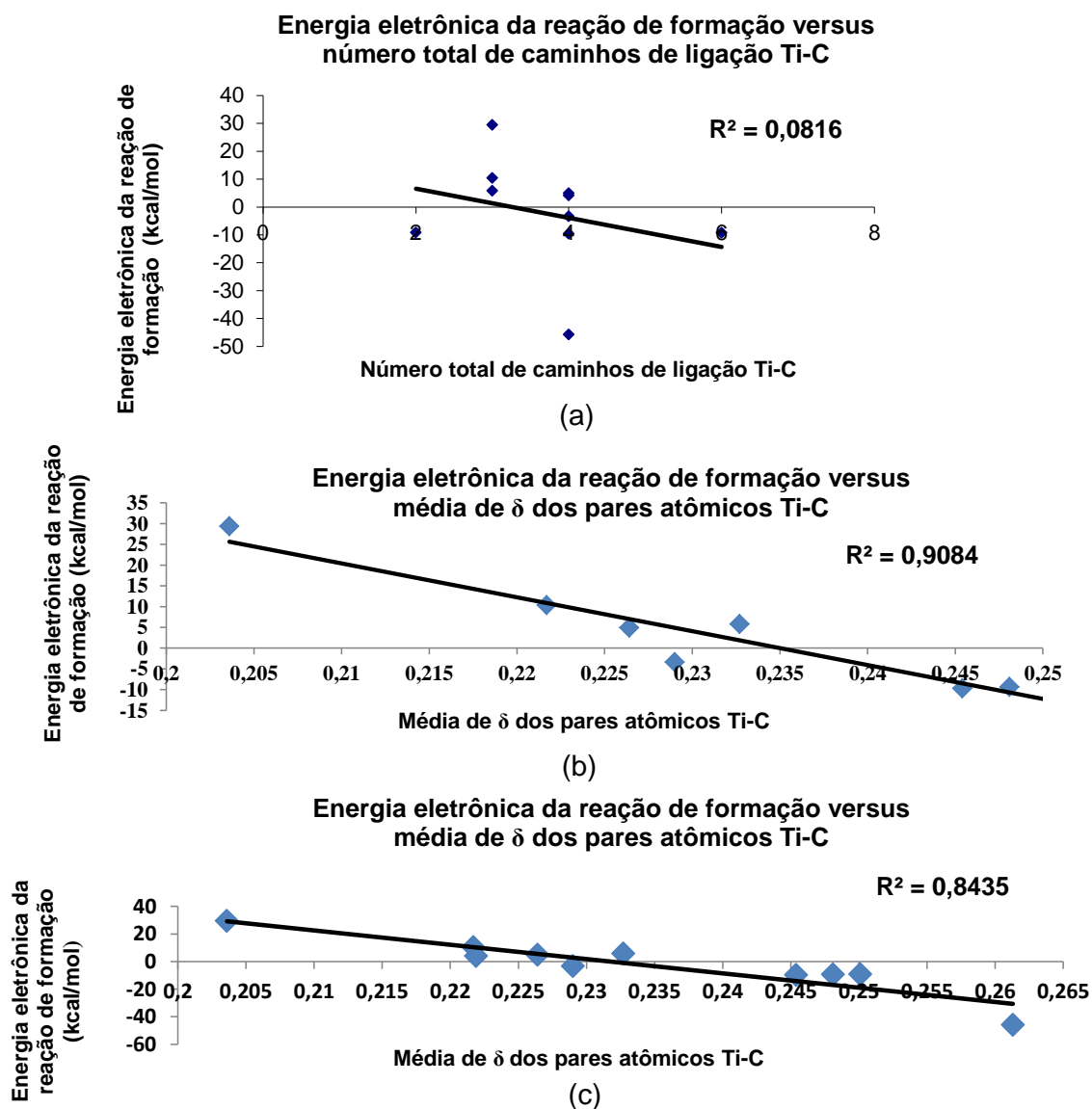
A Figura (13a) indica a falta da relação linear entre $\Delta E_{\text{reação}}$ e o número de caminhos de ligação Ti-C, ao contrário do trabalho anterior do grupo no qual foi encontrado uma direta relação entre o número de caminhos de ligação Ti-C e a estabilidade dos metacenos e metacenos de estrutura pseudotetraédrica com considerável diferença na simetria do grupo pontual (FIRME; PONTES; ANTUNES, 2010). A falta de uma relação linear entre $\Delta E_{\text{reação}}$ e o número total de caminhos de ligação Ti-C pode ser observado nos metacenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica **1**, **2**, **4** e **8**, os quais tem o mesmo número de caminhos de ligação

Ti-C, embora tenham estabilidades completamente diferentes, Tabela (7). Uma possível razão para essas diferentes relações encontradas em ambos os trabalhos pode ser atribuída a grande diferença estrutural envolvendo os metallocenos e metallocenos de estrutura pseudotetraédrica no trabalho anterior do grupo, comparado às pequenas diferenças estruturais entre os metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica estudados nesse trabalho. É possível, por exemplo, observar as simetrias de grupo pontual das moléculas estudadas neste trabalho e aquelas do trabalho anterior do grupo. A simetria de grupo pontual das moléculas estudadas no trabalho anterior do grupo, $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{D}_{5h})$, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_{2v})$, $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2(\text{C}_{2v})$ e $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2(\text{C}_2)$ são muito diferentes, enquanto as simetrias do grupo pontual dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica desse trabalho não são substancialmente diferentes, Tabela (7).

Por outro lado, encontrou-se uma relação linear entre $\Delta E_{\text{reação}}$ e a média δ dos pares atômicos Ti-C envolvendo todos os átomos de C do anel ciclopentadienila substituído (Figura 13c) para os metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica **1** a **10**. Da Figura (13b), primeiro podemos notar que com o aumento médio δ Ti-C, a estabilidade dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica tende a aumentar. Uma vez que, o valor de δ dá o número de elétrons compartilhados pelo par atômico. Isto significa que quanto maior o valor médio do δ Ti-C, mais forte é interação dos ligantes- π e Ti, os quais produzem metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica mais estável. Contudo, as interações secundárias em aproximadamente todos os compostos da Figura (11) reduz o coeficiente de determinação da relação linear entre $\Delta E_{\text{reação}}$ e a média do δ dos pares atômicos Ti-C.

Quando é removido do gráfico os dados relativos aos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica **2** e **9** (com relativamente moderada interações F-F e O-H, respectivamente), o correspondente coeficiente de determinação aumenta, Figura (13b). As interações secundárias nos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica exercem algumas influências na estabilidade da molécula inteira, porque ela cria uma adicional estabilização para os ligantes- π Tabela (8), a qual não é contada para o índice de deslocalização Ti-C, então, afetando o $\Delta E_{\text{reação}}$ e a média da relação linear do δ .

Figura 13 - (a) Gráfico da energia eletrônica da reação de formação de **1** a **10**, em Kcal.Mol⁻¹, versus seus correspondentes número total de caminhos de ligação; (b) Gráfico da energia eletrônica da reação de formação de **1**, **3** a **8** e **10**, em Kcal.Mol⁻¹, versus suas correspondentes médias do δ dos pares atômicos Ti-C; (c) Gráfico da energia eletrônica da reação de formação de **1** a **10**, em Kcal.Mol⁻¹, versus suas correspondentes média do δ dos pares atômicos Ti-C.



Fonte: Autor, 2012.

Nenhuma relação linear foi observada entre outros dados topológicos e estabilidade dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica estudados. Nem a média dos valores de ρ_b nem a média dos valores de $\nabla^2\rho_b$ das ligações Ti-C tem qualquer relação linear com a estabilidade dos compostos **1-10**. Mesmo a combinação deles, incluindo o número de caminhos de ligação, produziu nenhuma relação com estabilidade dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica.

Uma particularidade nos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica estudados desse trabalho é que, exceto em **4 e 7**, todos eles tem interações secundárias envolvendo os ligantes- π , Figura (11). No caso dos compostos estudados no trabalho anterior do grupo (Cp_2Fe , Cp_2Ti , Cp_2TiMe_2 e $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$), nenhum deles tem interações secundárias envolvendo os ligantes- π . A ausência de interações secundárias nos metallocenos estudados do trabalho anterior do grupo é, provavelmente, porque seus ligantes- π não são volumosos como os ligantes- π dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica estudados neste trabalho.

A Tabela (8) informa os valores das energias atômicas para **2, 3, 6, 8, 9 e 10**, relacionando com as interações secundárias: a energia atômica dos átomos envolvidos na interação secundária; a energia atômica dos seus átomos equivalentes nos correspondentes metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica, o qual não está participando de qualquer interação secundária e a diferença de energia atômica entre os átomos participantes e seus equivalentes, átomos não participantes das interações secundárias no mesmo metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica. Os átomos indicados participando das interações secundárias na Tabela (8) podem ser visualizados na Figura (11).

Os valores das diferenças de energia atômica na Tabela (8) indicam que muitos dos átomos envolvidos nas interações secundárias tem menor energia do que os átomos equivalentes, os quais não participam de qualquer interação secundária, ou seja, muitos dos caminhos de ligação associados com as interações secundárias são atrativos. No caso do titanoceno **9**, a energia atômica do átomo H1 é, provavelmente, influenciada pela interação secundária de O1-O5', onde O1 é o átomo de oxigênio ligado a H1. Como o caminho de ligação envolvendo H(metilênico) e átomo de cloro Cl em **8**, Figura (12), não existe um hidrogênio metilênico equivalente cuja energia atômica pode ser comparada com esse do H(metilênico) da interação secundária, porque o último é o único do grupo metila que está mais próximo do átomo de H metilênico vicinal, que possivelmente confere repulsões de Van Der Waals para ele.

Exceto por um valor, a magnitude da interação de estabilização em cada átomo envolvido na interação secundária vai de -0,0340 au ($21,33 \text{ Kcal.Mol}^{-1}$) para -0.0030 au ($1.88 \text{ Kcal.Mol}^{-1}$). Então, as interações secundárias tem uma influência não negligenciável na estabilidade dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica estudados ao aproximar Ti e ligantes- π através de interação entre ligantes- π . Como essas interações secundárias não tem nenhuma relação com o δ médio Ti-C, elas reduzem o coeficiente de determinação da relação δ estabilidade.

A relação direta entre topologia e estabilidade pode ser usada para desenhar metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica com previsão relativa da estabilidade através de seu índice de deslocalização médio Ti-C. Por exemplo, substituindo átomos de flúor em **2** por grupos hidroxila doadores de elétrons nós encontramos que a média do δ Ti-C do Diclorobis[pentahidróxiciclopentadienila]titânio **9** é maior do que **2**. Comparando suas estabilidades na Tabela (7) nós vemos que **9** é mais estável do que **2**, de acordo com a tendência esperada. Por outro lado, quando vamos do Diclorobis(indenila)titânio **4** para Diclorobis[4,5,6,4',5',6'(nitro)indenila]titânio **10** através da substituição de átomos de hidrogênio em grupos nitro retiradores de elétrons a média do δ Ti-C diminui e, como consequência, o titanoceno **10** é menos estável do que **4**, Tabela (7). Então, nós notamos que um grupo doador de elétrons ligado ao anel Cp aumenta a estabilidade do metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica, porque ele aumenta a interação dos ligantes- π com os átomos de titânio (como evidenciado pela média do δ Ti-C), enquanto um grupo retirador de elétrons diminui sua estabilidade pelo enfraquecimento da interação dos ligantes π -titânio.

Tabela 8 - Energia atômica (em Hartree) dos átomos participantes nas interações secundárias dos metalocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica **2**, **3**, **6**, **8**, **9** e **10**, energia atômica de átomos equivalentes sem nenhuma interação secundária nos correspondentes metalocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica e a diferença de energia atômica entre o átomo participante e seu equivalente, átomo não participante da interação secundária no mesmo metalocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica.

Titanoceno	Interação secundária	Átomo	Energia/Hartree		Titanoceno	Interação secundária	Átomo	Energia/Hartree	
			E(Ω)	ΔE				E(Ω)	ΔE
2	F1-F1'	F1	-100.22	-0.0300	6	H3-C4'	H3	-0.6092	-0.0083
		F5 ^a	-100.19				H1 ^c	-0.6009	
		F1'	-100.19	C4'			-37.952	-0.0340	
		F5 ^a	-100.19	C7 ^c			-37.918		
2	F1-F5'	F1	-100.22	-0.0300	8	H10'-C9	H10'	-0.6197	-0.0061
		F5 ^a	-100.19				H9 ^d	-0.6136	
		F5'	-100.21	C9			-37.975	-0.0170	
		F5 ^a	-100.19	C9 ^d			-37.958		
2	F2-F5'	F2	-100.20	-0.0100	8	H6-C13'	H6	-0.6195	0.0000
		F5 ^a	-100.19				H8 ^d	-0.6195	
		F5'	-100.21	C13'			-37.977	-0.0190	
		F5 ^a	-100.19	C9 ^d			-37.958		
3	H7-H10'	H7	-0.6331	-0.0089	9	O1'-H1	O1'	-75.644	0.0225
		H8 ^b	-0.6242				O4 ^e	-75.667	
		H10'	-0.6253	H1			-0.3514	0.0172	
		H11 ^{ab}	-0.6223	H5 ^e			-0.3686		
3	H9-H9'	H9	-0.6298	-0.0079	9	O1-O5'	O1	-75.677	-0.0160
		H11 ^b	-0.6219				O5 ^e	-75.661	
		H9'	-0.6341	O5'			-75.679	-0.0120	
		H11 ^{ab}	-0.6223	O4 ^e			-75.667		
3	H10-H7'	H10	-0.6347	-0.0128	9	O2-H5'	O2	-75.654	-0.0090
		H11 ^b	-0.6219				O5 ^e	-75.645	
		H7'	-0.6353	H5'			-0.3577	0.0030	
		H8 ^{ab}	-0.6226	H4 ^e			-0.3607		
3	H12-H6'	H12	-0.6328	-0.0112	9	(H3'-Cl)*	H3'	-0.3676	-0.0069
		H14 ^b	-0.6216				H4 ^e	-0.3607	
		H6'	-0.6287						
		H8 ^{ab}	-0.6226						
6	H3'-C8	H3'	-0.6071	-0.0051	9	(H2'-Cl)*	H2'	-0.3609	-0.0002
		H1 ^c	-0.6020				H4 ^e	-0.3607	
		C8	-37.965						
		C8 ^c	-37.955						
6	H4'-C9	H4'	-0.6149	-0.0042	10	H2-C4'	H2	-0.5956	-0.0121
		H7 ^c	-0.6107				H1 ^f	-0.5835	
		C9	-37.960	C4'			-37.906	-0.0702	
		C9 ^c	-37.947	C7 ^f			-37.836		

Átomos equivalentes em relação aos átomos que participam das interações secundárias nos metalocenos de estrutura pseudotetraédrica a. **2**; b. **3**; c. **6**; d. **8**; e. **9**; f. **10**. * átomo de cloro sem equivalente.

Fonte: Autor, 2012.

Portanto, duas distintas relações entre topologia e relativa estabilidade dos metalocenos/ metalocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica surgem: quando eles tem considerável diferença na simetria de grupo pontual, existe uma relação linear entre caminho de ligação Ti-C e suas correspondentes estabilidades, e quando metalocenos de titânio de

estrutura pseudotetraédrica tem pouca diferença na simetria de grupo pontual, existe uma relação linear entre a média do δ dos pares atômicos Ti-C e correspondente estabilidade. Além disso, nós podemos usar os dois gráficos da Figura (13b) ou (13c) para estimar a relativa estabilidade dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica calculando seus δ médio Ti-C.

4.6 CONCLUSÃO

Aproximadamente todos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica estudados, como mínimo local na superfície de energia potencial, tem algumas interações secundárias ligando átomos de diferente ligantes- π . A grande maioria dessas interações secundárias é atrativa de acordo com os valores de energia atômica. Algumas linhas de interação atômica cloro-hidrogênio não são caminho de ligação, porque elas não são a imagem de seus correspondentes gráficos viriais e todas essas interações são repulsivas.

Nenhuma relação entre o número de caminho de ligação Ti-C e relativa estabilidade dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica foi encontrada nos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica com ligantes- π volumosos. A falta dessa relação pode ser explicada pela pequena diferença da simetria de grupo pontual entre os metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica estudados.

Por outro lado, encontrou-se uma relação linear entre a média δ dos pares atômicos Ti-C (no anel ciclopentadienila) e a relativa estabilidade dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica estudados. Contudo, as interações secundárias nos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica reduzem o coeficiente de determinação da média δ -estabilidade, uma vez que elas, indiretamente, aumentam a interação entre ligantes- π e átomos de titânio através de diferentes caminhos o qual é contado para o índice de deslocalização Ti-C.

Uma estimativa da estabilidade dos metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica pode ser obtida através de suas topologias. Além disso, acredita-se que a relação topologia (δ e caminho de ligação)-estabilidade pode ser obtida para metallocenos cujo centro metálico é diferente do átomo de titânio.

5 CAPÍTULO 3: CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAÇÕES COORDENADAS

5.1 INTRODUÇÃO

Desde o modelo de formação da ligação química com pares de elétrons desenvolvido por Lewis (LEWIS, 1916), tem havido grande avanço na direção de entender melhor o conceito de ligação entre os átomos. O modelo de Lewis revela a ligação entre dois átomos como uma consequência da obtenção de octeto de elétrons para cada átomo. Essa ideia foi, por muitos anos, base para entender novas moléculas e estruturas baseadas no conceito do compartilhamento de elétrons. Com o avanço das aproximações da mecânica quântica aplicado à química muito tem sido conquistado em relação ao entendimento da formação de ligações químicas. Nesse contexto, um pioneiro no uso das ferramentas da mecânica quântica foi Linus Pauling com a elaboração da teoria da ligação de valência (PAULING, 1931) abordando o conceito de ligação química através da função de onda ψ .

Depois do surgimento da teoria da ligação da valência (TLV) houve um grande avanço no conceito da ligação química associado com ressonância (LONDON, 1927), além do conceito de aromaticidade associado à ressonância e o surgimento do conceito de hibridização (PAULING, 1931). Com a TLV, a ligação química ganhou nova abordagem do ponto vista da inclusão dos orbitais e a ligação iônica, covalente, metálica e coordenada foram abordadas à luz dessa teoria. Ressonância, hibridização e eletronegatividade estão bem caracterizadas pela TLV, assim como a ligação de hidrogênio (PAULING, 1985). A ressonância é explicada como uma função de onda ψ obtida pela combinação linear de outras funções de onda $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, representando cada uma determinada estrutura no estado fundamental. A função de onda $\psi = a\psi_1 + b\psi_2 + \dots + c\psi_n$ representa a estrutura mais próxima da estrutura real do composto e é chamada de híbrido de ressonância.

A teoria dos orbitais moleculares (TOM) postula à formação da ligação química um novo conjunto de orbitais, os orbitais da molécula. Porém, estes orbitais são diferentes dos orbitais dos átomos, porque eles são deslocalizados pela molécula e possuem propriedades químicas peculiares à molécula diferindo das propriedades de seus átomos constituintes.

A teoria dos orbitais moleculares foi o resultado dos estudos sobre a estrutura eletrônica de moléculas diatômicas feito por Hund e Mulliken (MULLIKEN, 1928). À época a única forma de calcular a função de onda do sistema eletrônico era pelo método de Heitler e London (LONDON, 1927). Eles calcularam a energia da molécula de hidrogênio e

concluíram que ela tinha menor energia do que seus átomos de hidrogênios separados, quando os elétrons são compartilhados entre os dois núcleos atômicos (LENNARD-JONES, 1929).

A teoria dos orbitais moleculares usa o conceito de orbital ligante e antiligante para os elétrons compartilhados entre dois núcleos atômicos. Os orbitais ligantes possuem menor energia do que os orbitais atômicos iniciais, assim, os elétrons que neles ocupam também possuem menor energia. Os orbitais antiligantes são uma condição inversa dos orbitais ligantes, porque possuem maior energia que os orbitais atômicos iniciais e os elétrons que neles ocupam possuem maior energia levando a instabilidade molecular.

O conceito de ligação química na teoria dos orbitais moleculares não está restrito a presença do par de elétrons como no modelo de Lewis (LEWIS, 1916) sendo necessário somente um elétron para dá um efeito de ligação (MULLIKEN, 1932).

A teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) é uma teoria sobre a ligação química com um foco inovador do ponto de vista teórico, pois é baseado em um observável: a densidade eletrônica ρ_b . Os pontos críticos obtidos pela densidade eletrônica teórica podem ser comparados com os pontos críticos obtidos pela densidade eletrônica experimental, obtida pela difração de raios-X (KORITSANSZKY; COPPENS, 2001) mostrando uma considerável equivalência. As interações entre átomos são analisadas por parâmetros topológicos no ponto crítico da ligação (BADER, 1994, p. 290). Eles são a densidade eletrônica ρ_b , o Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho_b$, a razão dos autovalores $|\lambda_1|/\lambda_3$, a razão da densidade de energia cinética pela densidade eletrônica G_b/ρ_b e a densidade de energia total H_b . O conjunto destes parâmetros topológicos refletem o tipo de interação dos átomos numa molécula ou íon sendo estas interações compartilhadas (covalente) ou camada fechada (complexos de Van Der Waals, ligações de hidrogênio e ligação iônica) (BADER; ESSEN, 1984). Outro destaque inovador da teoria é prever as propriedades médias da molécula pela transferência das propriedades médias dos átomos (WIBERG; BADER; LAU, 1987), dividindo o sistema molecular em subsistemas quântico-mecânico (BADER, 1994).

O Laplaciano é muito importante na teoria quântica de átomos em moléculas QTAIM, porque descreve o comportamento da densidade eletrônica $\rho(r)$ no ponto crítico relacionando com sua densidade de energia. O negativo do Laplaciano $L(r)$, Equação (49), é dependente do vetor posição que descreve a densidade de carga a cada ponto dentro da bacia atômica.

$$L(r) = -(\hbar^2/4m)\nabla^2\rho(r) \quad \text{eq. (49)}$$

Integrando $L(r)$ em toda bacia atômica Ω produzirá o negativo do Laplaciano do átomo $L(\Omega)$, Equação (50), e suas distribuições de densidade de carga.

$$L(\Omega) = \int L(r) d\tau = (-\hbar^2/4m) \int_{\Omega} \nabla^2 \rho(r) d\tau \quad \text{eq. (50)}$$

Um átomo numa molécula é definido pela sua superfície de fluxo zero (BADER, 2001). A condição da superfície de fluxo ser zero leva o negativo do Laplaciano da bacia atômica $L(\Omega)$ ser zero. O negativo do Laplaciano depende do vetor posição e descreve a densidade eletrônica ρ_b no ponto crítico da ligação, além disso, ele é igual à soma da densidade de energia cinética e potencial, Equação (51).

$$-(\hbar^2/4m)\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + v \quad \text{eq. (51)}$$

Onde: G é a densidade de energia cinética e v é a densidade de energia potencial

A densidade de energia eletrônica $E_e(r)$ dos elétrons é a soma das densidades de energia cinética e potencial, Equação (52). Usando o teorema do virial, a energia da bacia atômica Ω é dada pela Equação (53).

$$E_e(r) = G(r) + v(r) \quad \text{eq. (52)}$$

$$E_e(\Omega) = -2T(\Omega) = v(\Omega) \quad \text{eq. (53)}$$

Onde: $T(\Omega)$ e $v(\Omega)$ são, respectivamente, a densidade de energia cinética e potencial da bacia atômica.

Comparando as Equações (52) e (53) acima podemos dizer que a energia da bacia atômica $E_e(\Omega)$ será a integral da energia eletrônica a cada ponto do espaço $E_e(r)$, Equação (54).

$$E_e(\Omega) = \int_{\Omega} E_e(r) d\tau = -2T(\Omega) = v(\Omega) \quad \text{eq. (54)}$$

O sinal do Laplaciano, Equação (49), no ponto crítico da ligação é importante na caracterização da interação química, pois ele indica uma maior participação da densidade de energia potencial ou da densidade de energia cinética para a energia total do átomo $E_c(\Omega)$. Portanto, em regiões do espaço onde o Laplaciano é negativo e a densidade eletrônica é concentrada, a densidade de energia potencial contribui mais para a densidade de energia total. Quando o Laplaciano é positivo e a carga eletrônica é localmente dispersa, a densidade de energia cinética contribui mais para a densidade de energia total (BADER, 1990, p. 290-302).

Quando $\nabla^2\rho_b < 0$ e grande em magnitude, ρ_b é também grande em magnitude e a carga eletrônica é concentrada na região internuclear com a razão entre os autovalores $|\lambda_1/\lambda_3| > 1$, no ponto crítico da ligação (3,-1), resulta no compartilhamento da carga eletrônica pelos núcleos atômicos como nas interações covalentes simples ou polar. Nesse caso, as interações são classificadas como interações compartilhadas. Nelas os átomos estão ligados como consequência do abaixamento da densidade de energia potencial associado com a concentração da carga eletrônica entre os núcleos atômicos (BADER, 1994, p. 293).

As interações de camada fechada compreendem as interações de Van der Waals, ligações de hidrogênios e ligações iônicas. As interações de camada fechada possuem $\nabla^2\rho_b > 0$ e ρ_b relativamente baixo em magnitude com a razão entre os autovalores $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$. Elas são dominadas pela contração da carga eletrônica ao longo da superfície interatômica em relação a cada núcleo, ou seja, a carga eletrônica está concentrada nas bacias atômicas de seus átomos. O sinal positivo do Laplaciano sobre a inteira região de interação representa a contribuição da densidade de energia cinética para a densidade de energia total do sistema (BADER, 1990, p. 293-295).

A densidade de energia cinética $G(r_c)$ é um parâmetro topológico usado na caracterização das interações atômicas. Ela é expressa em termos de suas componentes paralela e perpendicular. Os valores relativos das componentes paralela G_{\parallel} e perpendicular G_{\perp} ao eixo internuclear, reflete a magnitude dos autovalores λ_1 e λ_3 de ρ_b em função do vetor posição r_c . As interações compartilhadas possuem $G_{\perp}(r_c) > G_{\parallel}(r_c)$ e $\lambda_1 > \lambda_3$, enquanto interações de camada fechada é o inverso $G_{\parallel}(r_c) > G_{\perp}(r_c)$ $\lambda_1 < \lambda_3$ (BADER, 1994, p. 290). A Tabela (9) mostra os dados topológicos para algumas moléculas.

Tabela 9 - Propriedades topológicas no ponto crítico da ligação (3,-1): densidade eletrônica ρ_b , Laplaciano $\nabla^2\rho_b$, razão dos autovalores $|\lambda_1|/\lambda_3$ e densidade de energia por elétron G_b/ρ_b para ligações covalentes carbono-carbono no etano, benzeno, eteno e ligações iônicas LiCl, NaF e Ar₂.

Molécula e interação	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	G_b/ρ_b
Ligação CC no etano	0,252	-0,661	1,63	0,200
Ligação CC no benzeno	0,327	-1,013	2,64	0,300
Ligação CC no eteno	0,363	-1,190	4,31	0,383
LiCl	0,046	0,266	0,18	1,400
NaF	0,055	0,465	0,14	1,940
Ar ₂	0,096	0,445	0,20	1,330

Fonte: Firme, 2007.

A Tabela (9) mostra a caracterização de algumas interações atômicas do etano ao diargônio em função da densidade eletrônica, Laplaciano, razão dos autovalores e a densidade de energia cinética por elétron. Quanto maior a ordem da interação maior a densidade eletrônica ρ_b no ponto crítico da ligação. Para as interações C-C no etano, benzeno e eteno o Laplaciano $\nabla^2\rho_b$ é negativo e mostra concentração de carga no eixo internuclear entre os dois átomos C-C. Para os demais compostos o Laplaciano é positivo $\nabla^2\rho_b$ e representa dispersão de carga no eixo internuclear.

As interações atômicas podem levar a um estado ligado, formação de ligação química, ou não ligado de forças repulsivas (BADER, 1994, p. 315). O conceito de ligação química passa pelo conceito de força que mantêm os átomos unidos. As forças entre os átomos formando as moléculas são todas forças eletrostáticas (HERNANDEZ-TRUJILLO et al, 2007) entre prótons-prótons e prótons-elétrons (Forças de Feynman) e prótons-elétrons e elétrons-elétrons (Forças de Ehrenfest) independentes do tipo de ligação química. O teorema eletrostático de Hellmann-Feynman (FEYNMAN, 1939) aponta a condição do sistema está ligado pela ação das forças prótons-elétrons: um sistema está ligado se a força repulsiva entre os prótons é nula na distância de equilíbrio R_e da ligação e a energia do sistema deve ser mais baixa que dos reagentes isolados. Neste sentido a densidade eletrônica na região internuclear deve estar distribuída de maneira que sua contribuição entre os prótons seja maior que a força de repulsão deles levando a interação para o estado ligado (BADER, 1990, p. 318). Dessa maneira, o ponto crítico (3,-1) é uma condição para a formação do estado ligado, porque a densidade eletrônica está acumulada num ponto da linha que liga os átomos a qual é máxima em relação a qualquer outra linha vizinha (BADER, 1985).

Interações compartilhadas com abaixamento da densidade de energia potencial no ponto crítico da ligação ocorre em moléculas covalentes como H_2 , C_6H_6 e H_2O cujos Laplacianos são $\nabla^2\rho_b < 0$. O inverso acontece para interações de camada fechada cujo ponto crítico da ligação é caracterizado pelo aumento da densidade de energia cinética. Exemplos deste comportamento são moléculas iônicas como $LiCl$, $NaCl$ e MgO com os Laplacianos $\nabla^2\rho_b > 0$.

Salvo as ligações covalentes e iônicas, existem um conjunto de interações químicas (interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio, entre outras) que são apontadas fora do campo das ligações químicas, porque não são descritas segundo o modelo de Lewis, na teoria de ligação de valência, e na simples formatação da teoria dos orbitais moleculares (BADER, 2009). As forças de Feynman e Ehrenfest governam todas as interações e estão sujeitas as definições da mecânica quântica. Assim, as interações de Van Der Waals, ligações de hidrogênio, entre outras, consideradas não direcionais passam a ser direcionais (BADER, 2009), uma vez que as interações entre os átomos provocam acúmulo de densidade eletrônica ρ_b e são evidente pela presença de caminho de ligação, uma observável de Dirac, baseada na mecânica quântica, que pode ou não ser medida experimentalmente. Isto mostra que todas as interações químicas são de natureza eletrostática como já definido na base da mecânica quântica pela equação de Schrödinger cujo hamiltoniano reflete as interações próton-próton, elétron-elétron e próton-elétron.

5.2 METODOLOGIA

Todas as moléculas foram construídas com o uso do software Gaussview 5.0 e submetidas ao cálculo de química quântica no software Gaussian (FRISCH et al, 2009) em três etapas: 1) otimização; 2) otimização e frequência e 3) geração da função wfn. Com a matriz densidade eletrônica obtida pelo cálculo wfn o AIM2000 (BIEGLER-KÖNIG; SCHÖNBOHM, 2002) realiza cálculos da QTAIM. Na primeira otimização, a função de base usada foi B3LYP/6-31G(2d,2p) e na segunda otimização com frequência B3LYP/6-311G++(2d,2p) (LEE; YANG; PARR, 1988; BECKE, 1993), assim como no cálculo wfn. Para os compostos de coordenação com ligantes- σ (amônia e 1,2-etanodiamina), o funcional de densidade eletrônica usado na primeira etapa de cálculo foi M062X/6-31G(2d,2p) e na segunda e terceira etapas foi M062X/6-311G++(2d,2p) (ZHAO; TRUHLAR, 2008).

5.3 OBJETIVO

Classificar a ligação coordenada como intermediária entre as ligações de camada fechada e camada compartilhada usando as variáveis topológicas da QTAIM.

5.4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O índice de deslocalização δ é uma medida do número de elétrons que são compartilhados ou trocados entre dois átomos (ou bacia) e é derivado da integração da densidade do buraco de Fermi (BADER; STEPHENS, 1975; BADER et al, 1996). O índice de localização λ é a quantidade de elétrons não compartilhados dentro de cada bacia atômica (BADER; STEPHENS, 1975; BADER et al, 1996).

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela (10), as moléculas estão organizadas na sequência de crescimento da densidade eletrônica ρ_b e separadas de acordo com o tipo de interação química. As interações químicas são de complexos de Van Der Waals, ligações iônicas, metallocenos, ligante π -metal, ligante σ -metal e a ligação covalente. As interações ligante-metal conhecidas como ligações de coordenação são um tipo de interação com magnitude intermediária entre as ligações puramente iônicas e covalentes. Os parâmetros topológicos usados na classificação das ligações coordenadas são a densidade eletrônica ρ_b , o Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho_b$, a razão dos autovalores $|\lambda_1|/\lambda_3$, razão da densidade de energia cinética por elétron G_b/ρ_b , a densidade de energia total H_b , a ordem da ligação n_{pb} e o índice de deslocalização δ . Os cinco primeiros parâmetros topológicos são usados para classificar as interações pela QTAIM (BADER, 1984). A ordem da ligação n_{pb} identifica a multiplicidade da ligação e o índice de deslocalização δ indica o número de elétrons compartilhados entre átomos (BADER et al, 1996).

As interações nos complexos de Van Der Waals possuem densidade eletrônica ρ_b menor que os demais grupos de moléculas e na ordem de 10^{-4} . O segundo grupo de compostos são as ligações iônicas com densidade eletrônica variando de 0,0368 (**NaCl**) a 0,0870 (**MgO**). Com base na densidade eletrônica dos compostos iônicos, podemos dizer que suas interações são mais fortes que dos complexos de Van Der Waals.

O terceiro grupo de compostos, os compostos de coordenação, com interações pertencentes ao conjunto de interações de camada fechada são os metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica cujas interações dos ligantes com metal são interações entre ligantes π -metal. As moléculas apresentam uma faixa característica de densidade eletrônica entre 0,0382 [(CpC₅H₁₅)₂TiCl₂] a 0,0528 [(IndC₂H₆O₂)₂TiCl₂]. Esta faixa está bem próxima da faixa dos compostos iônicos mostrando que interações dos ligantes π -metal possuem fortes características iônicas.

O quarto grupo de compostos, os compostos de coordenação, são de ligantes σ -metal e ligantes π -metal com uma faixa de densidade eletrônica variando de 0,0695 [Cu(NH₃)₆]²⁺ a 0,1659 [Fe(CO)₄]²⁻. A faixa de variação da densidade eletrônica ρ_b é bem distinta entre o menor e maior valor em relação aos compostos dos grupos anteriores. A ligação coordenada neste caso é mais forte que as ligações dos compostos dos grupos anteriores, pois a densidade eletrônica ρ_b é maior no ponto crítico da ligação, Tabela (10). Em todos os compostos deste grupo das ligações coordenadas a densidade eletrônica está na casa 0,07, exceto para as interações metal-nitrogênio axial.

O quinto grupo de compostos, as ligações covalentes, representam as interações de camada compartilhada com a densidade eletrônica ρ_b variando de 0,1251(B₂) a 0,7056 (N₂). Elas apresentam maior valor de densidade eletrônica no ponto crítico da ligação em relação a todos os outros grupos de moléculas citadas anteriormente, Tabela (10). Portanto, podemos dizer que elas tem uma ligação química mais forte que as demais ligações dos compostos de camada fechada e da ligação coordenada. As interações de camada compartilhada são formadas, por exemplos, de moléculas como H₂, H₂O e C₆H₆, sendo estas moléculas exemplos da classe dos compostos inorgânicos e orgânicos.

Além da densidade eletrônica usada para classificar as ligações químicas, existe outros dois parâmetros eletrônicos, o Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho_b$ e densidade de energia cinética por elétron G_b/ρ_b , os quais mostram bem as faixas de valores topológicos que cada grupo de moléculas possui. O Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho_b$ possui faixas bem específicas de acordo com o tipo de interação química apresentado na Tabela (10). Nas interações de camada fechada, o Laplaciano possui sinal positivo $\nabla^2\rho_b > 0$, característico de dispersão de carga. Nos complexos de Van der Waals o Laplaciano está na ordem de 10⁻⁴ u.a., com exceção é o valor para o Ne₂ cujo Laplaciano foi 100 vezes maior que o Ar₂. Este grupo de compostos apresenta pequena densidade eletrônica no ponto crítico da ligação e, portanto, é esperado um Laplaciano também pequeno. Os compostos do grupo das ligações iônicas e metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica, apesar de possuírem uma faixa de

valores de densidade eletrônica bem semelhante, o Laplaciano dos compostos iônicos é maior em relação ao Laplaciano dos metallocenos de estrutura pseudotetraédrica com uma dispersão de carga entre 0,1248 (**NaCl**) a 0,5436 (**MgO**), enquanto nos metallocenos de estrutura pseudotetraédrica é 0,1288 [**(IndC₂H₆O₂)₂TiCl₂**] a 0,1528 [**(CpC₅H₁₅)₂TiCl₂**]. Os compostos de coordenação de ligantes σ -metal e ligantes π -metal apresentam uma faixa de $\nabla^2\rho_b$ positiva e bem específica como em sua faixa de variação da densidade eletrônica ρ_b , embora com valores um pouco maior que os metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica de 0,1458 **Cu(NH₃)₆²⁺** a 0,2688 **[Fe(CO)₄]²⁻**, Tabela (10). Já nas interações de camada compartilhada o Laplaciano tem sinal negativo $\nabla^2\rho_b < 0$ caracterizando a concentração de carga na região interatômica com uma faixa de valores de -0,2080 (**B₂**) a -2,9644 (**N₂**). Portanto, de maneira geral podemos usar o Laplaciano de todos os grupos de interações apresentadas na Tabela (10) como segundo critério de classificação da ligação coordenada entre as interações de camada fechada e camada compartilhada.

A razão dos autovalores $|\lambda_1/\lambda_3|$ não pode ser usada com critério para classificar a ligação coordenada, pois não possui uma faixa bem específica de valores entre cada grupo de interações da Tabela (10). Nas interações de camada fechada, ligação coordenada e interação de camada compartilhada as faixas de valores são 0,06-0,09 (**Complexos de Van Der Waals**), 0,17-0,17 (**Ligações iônicas**), 0,11-0,14 (**Bent-metallocenos**) 0,16-0,18 (**Compostos de coordenação**) e 0,39-0,41 (**Ligações covalentes**), Tabela (10).

A densidade de energia cinética pela densidade eletrônica ou densidade eletrônica por elétron G_b/ρ_b também apresenta uma faixa de energia bem característica para cada grupo de interações. Os complexos de Van Der Waals possui uma variação de 1,13 (**He₂**) a 1,38 (**Ne₂**). Estas interações são fracas como mostra seus valores da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação e, portanto, a interação predomina com a densidade de energia cinética por elétron contribuindo mais para densidade de energia total do átomo $E(\Omega)$. Neste grupo de interações somente o valor para (**Ar₂**) ficou a baixo de 1 para as interações de camada fechada. As ligações iônicas são exemplos de interações de considerável densidade eletrônica concentrada nas bacias atômicas dos átomos com $G_b/\rho_b > 1$. A variação dos valores vai 0,90 (**NaCl**) a 1,66 (**MgO**) com larga predominância da densidade de energia cinética no ponto crítico da ligação.

Os metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica possuem uma faixa de variação entre 0,78 [**(IndC₂H₆O₂)₂TiCl₂**] a 0,92 [**(CpC₅H₁₅)₂TiCl₂**] com valores inferiores das interações iônicas. Isto mostra um leve aumento do caráter covalente nas interações dos metallocenos. Para a interação ligante σ -metal e ligantes π -metal, os compostos de coordenação, o valor médio da densidade de energia cinética por elétron G_b/ρ_b é de 0,75. A

faixa de variação dos valores são 0,78 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ a 0,94 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, Tabela (10). As interações de camada compartilhada, as ligações covalentes, tem G_b/ρ_b baixo com predominância da densidade da energia potencial no ponto crítico da ligação e cuja faixa de variação de G_b/ρ_b vai de 0,29 (B_2) a 0,83 (N_2), Tabela (10). De posse dos valores da densidade de energia cinética por elétron de todos os grupos de interações na Tabela (10), podemos dizer que a ligação coordenada é uma ligação intermediária entre as interações de camada fechada e camada compartilhada.

Os parâmetros eletrônicos H_b e n_{ρ_b} , respectivamente, a densidade de energia total e a ordem da ligação não podem ser usados para distinguir as características de cada grupo de interações na Tabela (10). Embora, a ordem da ligação possa ser usada claramente para distinguir as interações de camada fechada das interações de camada compartilhada assim como acontece com H_b . O índice de deslocalização δ aumenta com o aumento da densidade eletrônica ρ_b ao longo das ligações iônicas até as ligações covalentes. O índice de deslocalização entre as interações iônicas e dos metalocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica são bem próximos, o que mostra uma mesma quantidade de elétrons compartilhados entre seus átomos e, portanto, não utilizado para classificar a ligação coordenada. Já para as interações entre ligante σ -metal, ligantes π -metal e as ligações covalentes, o índice de deslocalização é superior a 0,45 evidenciando grande diferença na magnitude destas interações.

Tabela 10 - Dados topológicos das interações de camada fechada, ligação coordenada e interações de camada compartilhada.

Molécula	Tipo de interação química	Interações de camada fechada						
		ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	G_b/ρ_b	H_b	n_{ρ_b}	δ
He ₂	Complexo de Van Der Waals	1,24x10 ⁻⁵	9,8x10 ⁻⁵	0,06	1,13	1,74 x 10 ⁻⁵	0,24	1x10 ⁻⁴
Ne ₂		2,03x10 ⁻³	0,0154	0,09	1,38	4,54 x 10 ⁻³	0,24	1x10 ⁻²
Ar ₂		1,20x10 ⁻⁴	4,8x10 ⁻⁴	0,09	0,69	1,26 x 10 ⁻⁴	0,24	1x10 ⁻³
LiCl	Ligações iônicas	0,0507	0,1320	0,23	0,85	0,0974	0,32	0,2043
NaCl		0,0368	0,1248	0,17	0,90	0,0684	0,30	0,3011
NaF		0,0525	0,3712	0,14	1,56	0,1538	0,33	0,2693
KF		0,0550	0,2976	0,14	1,25	0,1324	0,33	0,3838
MgO		0,0870	0,5436	0,17	1,66	0,2955	0,40	1,2307
(IndC ₂ H ₆ O ₂) ₂ TiCl ₂	Complexos metálicos (metallocenos)	0,0528	0,1288	0,14	0,78	0,0912	0,33	0,2290
(CpF ₃) ₂ TiCl ₂		0,0453	0,1292	0,14	0,84	0,0820	0,31	0,2220
(CpC ₃ H ₁₅) ₂ TiCl ₂		0,0382	0,1528	0,11	0,92	0,0731	0,30	0,2480
(Ind) ₂ TiCl ₂		0,0483	0,1276	0,12	0,80	0,0844	0,39	0,2260
(IndPh) ₂ TiCl ₂		0,0507	0,1284	0,14	0,78	0,0875	0,32	0,2330
(IndPh) ₂ TiCl ₂		0,0446	0,1144	0,12	0,77	0,0751	0,31	0,2220
(CpC ₄ H ₈) ₂ TiCl ₂		0,0494	0,1352	0,13	0,82	0,0889	0,32	0,2500
(CpPhC ₂ H ₆) ₂ TiCl ₂		0,0449	0,1340	0,12	0,86	0,0828	0,31	0,2450
Molécula	Tipo de interação química	Ligação coordenada						
		ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	G_b/ρ_b	H_b	n_{ρ_b}	δ
[Cr(CO) ₆]	Complexos metálicos (ligação M-L σ e π)	0,1177	0,2000	0,17	0,81	0,2390	0,49	0,8331
[Mn(CO) ₆] ⁺		0,1193	0,1672	0,15	0,75	0,2279	0,50	0,8102
[Ni(CO) ₄]		0,1348	0,2248	0,19	0,87	0,2965	0,54	0,9802
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻		0,0964	0,1004	0,13	0,61	0,1522	0,43	0,6724
[Fe(CN) ₆] ³⁻		0,1069	0,0684	0,12	0,53	0,1560	0,46	2,5881
[Fe(CO) ₄] ²⁻		0,1659	0,2688	0,18	0,94	0,4037	0,66	1,4000
[V(CO) ₆] ⁻		0,1064	0,2104	0,18	0,85	0,2189	0,45	0,7715
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺		0,0233 ^a	0,0656 ^a	0,12 ^a	0,66 ^a	0,0305 ^a	0,27 ^a	0,1358 ^a
		0,0895 ^b	0,1626 ^b	0,13 ^b	0,77 ^b	0,1662 ^b	0,41 ^b	0,4766 ^b
		0,0265 ^c	0,0772 ^c	0,13 ^c	0,72 ^c	0,0384 ^c	0,28 ^c	0,1445 ^c
[Ni(en) ₃] ²⁺	Complexos metálicos (ligação M-L apenas σ)	0,0917 ^d	0,1630 ^d	0,13 ^d	0,77 ^d	0,1713 ^d	0,42 ^d	0,4775 ^d
		0,0360 ^e	0,0976 ^e	0,14 ^e	0,74 ^e	0,0552 ^e	0,30 ^e	0,7645 ^e
[Cu(NH ₃) ₆] ²⁺		0,0695 ^f	0,1458 ^f	0,16 ^f	0,78 ^f	0,1255 ^f	0,36 ^f	1,3395 ^f
		0,0390 ^g	0,1042 ^g	0,15 ^g	0,75 ^g	0,0623 ^g	0,30 ^g	0,7943 ^g
[Cu(en) ₃] ²⁺		0,0717 ^h	0,1461 ^h	0,16 ^h	0,77 ^h	0,1304 ^h	0,37 ^h	1,3452 ^h
		0,0395 ⁱ	0,1040 ⁱ	0,12 ⁱ	0,75 ⁱ	0,0634 ⁱ	0,30 ⁱ	0,8617 ⁱ
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺		0,0760 ^j	0,1650 ^j	0,12 ^j	0,80 ^j	0,1415 ^j	0,38 ^j	1,6706 ^j
		0,0445 ^k	0,1188 ^k	0,13 ^k	0,79 ^k	0,0761 ^k	0,31 ^k	0,9133 ^k
[Co(en) ₃] ²⁺		0,0783 ^l	0,1662 ^l	0,12 ^l	0,80 ^l	0,1464 ^l	0,38 ^l	1,6796 ^l
		0,0915	0,1317	0,09	0,67	0,1523	0,41	0,5131
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	Complexos metálicos (ligação M-L apenas σ)	0,0952	0,1367	0,10	0,69	0,1621	0,42	0,5136
[Co(en) ₃] ³⁺								

Tabela 10 - Continuação.

Molécula	Tipo de interação química	Interação de camada compartilhada						
		ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	λ_1/λ_3	G_b/ρ_b	H_b	n_{ρ_b}	δ
H ₂	Ligação covalente	0,2700	-1,2140	0,18	$4,91 \times 10^{-13}$	0,3035	1,24	0,9978
B ₂		0,1251	-0,2080	0,39	0,29	0,1632	*	2,2167
N ₂		0,7056	-2,9644	0,41	0,83	2,5081	*	3,0465
NO		0,6036	-1,4488	0,23	0,83	1,8598	*	*
NO ⁻		0,4555	-0,5988	0,18	0,72	1,1372	3,88	2,1849
O ₂		0,5179	-0,3400	0,15	0,87	1,4345	*	2,2736
CC(C ₂ H ₄) ^m		0,3530	-1,1272	0,36	0,39	0,6953	2,07	1,8928
CC(C ₆ H ₆) ⁿ		0,3133	-0,8960	0,28	0,31	0,5194	1,62	1,3870
CC(C ₂ H ₆) ^o		0,2372	-0,4976	0,15	0,23	0,2860	1,02	1,0086
CC(C ₃ H ₆) ^p		0,2270	-0,2480	0,19	0,48	0,3876	0,95	0,9900
CH(CH ₄)		0,2809	-1,0256	0,21	0,14	0,3730	1,33	0,9836
HO(H ₂ O)		0,3947	-1,3208	0,19	0,39	0,7897	2,67	0,7098
HF		0,4197	-1,4976	0,29	0,52	1,0317	*	0,4914

a= N_{axial}; b= N_{equatorial}; c= N_{axial}; d= N_{equatorial}; e= N_{axial}; f= N_{equatorial}; g= N_{axial}; h= N_{equatorial}; i= N_{axial}; j= N_{equatorial}; k= N_{axial}; l= N_{equatorial}; m= eteno; n= benzeno; o= etano; p= ciclopropano.

* Valores fora da linearidade.

Fonte: Autor, 2012.

A Tabela (10) mostra cinco grupos de interações químicas analisados pela teoria quântica de átomos em moléculas. Cada grupo de moléculas é descrito por sete parâmetros topológicos caracterizando suas interações atômicas. Na coluna da ordem da ligação (n_{ρ_b}) e índice de deslocalização (δ) alguns valores calculados ficaram fora da linearidade sendo, portanto, substituídos por asteriscos. Para os íons complexos com ligantes amônia e 1,2-etanodiamina são destacados dois valores eletrônicos na Tabela, um para a interação metal-ligante axial e outro para a interação metal-ligante equatorial.

5.6 CONCLUSÃO

As ligações coordenadas são ligações de magnitude intermediárias entre as ligações de camada fechada e camada compartilhada através da faixa de variação crescente dos fatores eletrônicos da QTAIM como densidade eletrônica ρ_b , Laplaciano $\nabla^2\rho_b$ e a razão da densidade de energia cinética pela densidade eletrônica G_b/ρ_b

6 CONCLUSÕES GERAIS

A teoria quântica de átomos em moléculas mostra-se como uma poderosa ferramenta para o estudo dos compostos de coordenação, possibilitando conhecer em detalhes as características da natureza topológica da interação metal-ligante. Nesse sentido a QTAIM gerou resultados claros e sem ambiguidade tanto para o efeito quelato, como para os metallocenos de titânio de estrutura pseudotetraédrica e na classificação da ligação coordenada.

No capítulo do efeito quelato, além do aumento de estabilidade associado à troca de ligantes monodentados por ligantes polidentados de mesma natureza química, existe o efeito topológico de aumento nos valores eletrônicos no ponto crítico da ligação para a densidade eletrônica, índice de deslocalização entre outros.

No segundo capítulo o critério de estabilidade, a energia eletrônica versus números de caminhos de ligação metal-carbonos do anel ciclopentadienila, para metallocenos de titânio com ligantes ciclopentadienila e derivados poucos volumosos muda, quando os metallocenos de titânio envolvem ligantes- π volumosos. Neste caso, o critério de estabilidade passa para energia eletrônica versus o índice de deslocalização médio entre o átomo metálico de titânio e os carbonos do anel ciclopentadienila.

No terceiro capítulo, a QTAIM classificou a ligação química apontando a ligação entre metais e ligantes como uma ligação de magnitude intermediária entre as ligações de camada fechada e de camada compartilhada.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, S. J J Thomson's Electron. **Physics Education**, v.32, n.4, p.226-231. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0031-9120/32/i=4/a=001>. Acesso em: 20 ago. 2012.
- ADAMSON, A. W. A proposed approach to the chelate effect. **Journal of the American Chemical Society**, v.76, n.6, p.1578-1579. Disponível em: <http://WOS:A1954UB49500030>. Acesso em: 19 abr. 2012.
- ALT, H. G.; KOPPL, A. Effect of the nature of metallocene complexes of group IV metals on their performance in catalytic ethylene and propylene polymerization. **Chemical Reviews**, v.100, n.4, p.1205-1221. Disponível em: <http://000086603100003>. Acesso em: 27 ago. 2012.
- ATKINS, P. et al. **Inorganic Chemistry**. 5. ed. Great Britain: Oxford University Press, 2010.
- BADER, R. F. W. Quantum topology of molecular charge-distributions .3. The mechanics of an atom in a molecule. **Journal of Chemical Physics**, v.73, n.6, p.2871-2883. Disponível em: <http://WOS:A1980KH97200043>. Acesso em: 14 jul. 2012.
- BADER, R. F. W. Atoms in molecules. **Accounts of Chemical Research**, v.18, n.1, p.9-15. Disponível em: <http://WOS:A1985ABN5500004>. Acesso em: 14 jul. 2012.
- BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. England: Oxford University, 1994.
- BADER, R. F. W. Principle of stationary action and the definition of a proper open system. **Physical Review B**, v.49, n.19, p.13348-13356. Disponível em: <http://A1994NN99300004>. Acesso em: 14 jul. 2012.
- BADER, R. F. W. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.102, n.37, p.7314-7323. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp981794v>. Acesso em: 19 abr. 2012.
- BADER, R. F. W. The zero-flux surface and the topological and quantum definitions of an atom in a molecule. **Theoretical Chemistry Accounts**, v.105, n.37, p.276-283. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp981794v>. Acesso em: 18 abr. 2012.
- BADER, R. F. W. Bond Paths Are Not Chemical Bonds. **Journal of Physical Chemistry A**, v.113, n.38, p.10391-10396. Disponível em: <http://WOS:000269746200032>. Acesso em: 01 jul. 2012.
- BADER, R. F. W.; BAYLES, D. Properties of atoms in molecules: Group additivity. **Journal of Physical Chemistry A**, v.104, n.23, p.5579-5589. Disponível em: <http://WOS:000087778800024>. Acesso em: 14 jul. 2012.
- BADER, R. F. W.; BECKER, P. Transferability of atomic properties and the theorem of Hohenberg and Kohn. **Chemical Physics Letters**, v.148, n.5, p.452-458. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261488872038>. Acesso em: 24 jul. 2012.

BADER, R. F. W.; ESSÉN, H. The characterization of atomic interactions. **Journal of Chemical Physics**, v.80, n.5, p.1943-1960. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.446956>. Acesso em: 19 abr. 2012.

BADER, R. F. W.; FANG, D. C. Properties of Atoms in Molecules: Caged Atoms and the Ehrenfest Force. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.1, n.3, p.403-414. Disponível em: <http://WOS:000231685500007>. Acesso em: 24 jul. 2012.

BADER, R. F. W.; JOHNSON, S.; et al. The electron pair. **Journal of Physical Chemistry**, v.100, n.38, p.15398-15415. Disponível em: <http://WOS:A1996VH46300015>. Acesso em: 01 jul. 2012.

BADER, R. F. W.; LAROUCHE, A; et al. Properties of atoms in molecules - dipole-moments and transferability of properties. **Journal of Chemical Physics**, v.87, n.2, p.1142-1152. Disponível em: <http://WOS:A1987J166100041>. Acesso em: 10 jul. 2012.

BADER, R. F. W.; MACDOUGALI, P. J; et al. Bonded and nonbonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity. **Journal of the American Chemical Society**, v.106, n.6, p.1594-1605. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00318a009>. Acesso em: 27 abr. 2012.

BADER, R. F. W.; NGUYENDANG, T. T; et al. A topological theory of molecular-structure. **Reports on Progress in Physics**, v.44, n.8, p.893-948. Disponível em: <http://WOS:A1981MP03100002>. Acesso em: 24 jul. 2012.

BADER, R. F. W.; STEPHENS, M. E. Spatial localization of the electronic pair and number distributions in molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v.97, n.26, p.7391-7399. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00859a001>. Acesso em: 27 jul. 2012.

BADER, R. F. W.; STREITWIESER, A. et al. Electron delocalization and the Fermi hole. **Journal of the American Chemical Society**, v.118, n.21, p.4959-4965. Disponível em: <http://WOS:A1996UN39600005>. Acesso em: 28 jun. 2012.

BALANARAYAN, P.; GADRE, S. R. Topography of molecular scalar fields. I. Algorithm and Poincare-Hopf relation. **Journal of Chemical Physics**, v.119, n.10, p.5037-5043. Disponível em: <http://WOS:000184899200006>. Acesso em: 27 abr. 2012.

BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. the Role of Exact Exchange. **Journal of Chemical Physics**, v.98, n.7, p.5648-5652. Disponível em: <http://A1993KV99700048>. Acesso em: 14 jul. 2012.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v.98, n.7, p.5648-5652. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>. Acesso em: 22 jun. 2012.

BERTSCH, C. R.; FERNELIUS, W. C; et al. A thermodynamic study of some complexes of metal ions with polyamines. **Journal of Physical Chemistry**, v.62, n.4, p.444-450. Disponível em: <http://WOS:A1958WK47000018>. Acesso em: 19 abr. 2012.

BIEGLER-KÖNIG, F.; SCHÖNBOHM, J. **AIM2000**.

BIEGLER-KONIG, F.; SCHONBOHM, J.; et al. Software news and updates - AIM2000 - A program to analyze and visualize atoms in molecules. **Journal of Computational Chemistry**, v.22, n.5, p.545-559. Disponível em: <http://WOS:000167501000009>. Acesso em: 27 ago. 2012.

BOCHMANN, M. Cationic Group 4 metallocene complexes and their role in polymerisation catalysis: The chemistry of well defined Ziegler catalysts. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n.3, p.255-270. Disponível em: <http://WOS:A1996TU46500001>. Acesso em: 18 jul. 2012.

BUSICO, V.; CIPULLO, R.; et al. Effects of Regiochemical and Stereochemical Errors on the Course of Isotactic Propene Polyinsertion Promoted by Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts. **Macromolecules**, v.27, n.26, p.7538-7543. Disponível em: <http://A1994PY38700006>. Acesso em: 27 ago. 2012.

GREEN, J. C. Bent metallocenes revisited. **Chemical Society Reviews**, v.27, n.4, p.263-272. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/A827263Z>. Acesso em: 27 ago. 2012.

CAVALLO, L., GUERRA, G.; et al. A Possible Model for the Stereospecificity in the Syndiospecific Polymerization of Propene with Group-4a Metallocenes. **Macromolecules**, v. 24, n.8, p.1784-1790. Disponível em: <http://A1991FG75000015>. Acesso em: 27 ago. 2012.

CHIEN, J. C. W. Electronic spectra of some bis-(cyclopentadienyl)-metal compounds. **Journal of Physical Chemistry**, v.67, n.11, p.2477-2481. Disponível em: http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/j100805a053. Acesso em: 27 ago. 2012.

CHUNG, C. S. Entropy effect of chelation. **Inorganic Chemistry**, v.18, n.5, p.1321-1324. Disponível em: <http://WOS:A1979GU20800031>. Acesso em: 19 abr. 2012.

CONNELLY, N. G., DAMHUS, T; et al. **Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC recommendations**. Cambridge, RSC Publishing, 2005.

CORTÉS-GUZMÁN, F.; BADER R. F. W. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v.249, p.633-662. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854504001808#>. Acesso em: 27 ago. 2012.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. In: ____. **Advanced inorganic chemistry**. 3. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 1972.

COWAN, R. D.; Ashkin, J. Extension of the Thomas-Fermi-Dirac Statistical Theory of the atom to finite temperatures. **Physical Review**, v.105. n.1, p.144-157. Disponível em: <http://WOS:A1957WB71400027>. Acesso em: 01 maio 2012.

CRABTREE, R. H. In: ____. **The organometallic chemistry of the transition metals**. 4. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

DIAS, M. L.; LOPES, D. E. R.; et al. Propylene-ethylene copolymers by one-monomer metallocene catalyzed polymerization. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v.185, n.1-2, p.57-64. Disponível em: <http://000176727900008>. Acesso em: 27 ago. 2012.

ERKER, G.; KEHR, G.; et al. Group 4 bent metallocenes and functional groups-Finding convenient pathways in a difficult terrain. **Coordination Chemistry Reviews**, v.250, n.1-2, p.36-46. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854505001153>. Acesso em: 11 nov. 2012.

EWEN, J. A. Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerizations with soluble Group 4B metallocene/methylalumoxane catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v.106, n.21, p.6355-6364. Disponível em: http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/ja00333a041. Acesso em: 27 ago. 2012.

MATTA, C. F.; BOYD, R. J. In: ____. **The Quantum Theory of atoms in molecules**. 1. ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.

FEYNMAN, R. P. Forces in Molecules. **Physical Review**, v.56, n.4, p.340-343. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340>. Acesso em: 10 jul. 2012.

FIRME, C. L. **Aplicações da teoria de átomos em moléculas e da teoria do funcional da densidade em sistemas moleculares orgânicos**. 2007. f. 191. Tese de doutorado (Instituto de Química), Rio de Janeiro, UFRJ.

FIRME, C. L.; ANTUNES, O. A. C.; et al. Relation between bond order and delocalization index of QTAIM. **Chemical Physics Letters**, v.468, n.4-6, p.129-133. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261408016291>. Acesso em: 19 abr. 2012.

FIRME, C. L.; Grafov, A. V.; et al. Ethylene and propylene polymerization with bis(indenyl)zirconium/mao catalytic systems modified by sterically demanding alcohols. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v.43, n.18, p.4248-4259. Disponível em: <http://000231524100022>. Acesso em: 27 ago. 2012.

FIRME, C. L.; PONTES, D. D.; et al. Topological study of bis(cyclopentadienyl) titanium and bent titanocenes. **Chemical Physics Letters**, v.499, n.4-6, p.193-198. Disponível em: <http://WOS:000283244700002>. Acesso em: 27 ago. 2012.

FRADERA, X.; AUSTEN, M. A.; et al. The Lewis model and beyond. **Journal of Physical Chemistry A**, v.103, n.2, p.304-314. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp983362q>. Acesso em: 19 abr. 2012.

FREITAG, M. A.; Gordon, M. S. On the electronic structure of bis(eta(5)-cyclopentadienyl) titanium. **Journal of Physical Chemistry A**, v.106, n.34, p.7921-7926. Disponível em: <http://000177705000038>. Acesso em: 27 ago. 2012.

FUJITA, T.; OHTAKI, T. An x-ray-diffraction study on the structures of bis(ethylenediamine)copper(II) and tris(ethylenediamine)copper(II) complexes in solution.

Bulletin of the Chemical Society of Japan, v.56, n.11, p.3276-3283. Disponível em: <http://WOS:A1983RT57100014>. Acesso em: 19 abr. 2012.

GRAFOV, A. V.; FIRME, C. L.; et al. Olefin polymerisation with hafnocenes: A bridged alicyclic alcohol as a ligand and as the hafnocene modifier. **Polymer**, v.46, n.23, p.9626-9631. Disponível em: <http://000232893700014>. Acesso em: 27 ago. 2012.

GUERRA, G.; CAVALLO, L.; et al. Enantioselectivity in the Regioirregular Placements and Regiospecificity in the Isospecific Polymerization of Propene with Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v.116, n.7, p.2988-2995. Disponível em: <http://A1994NG37800031>. Acesso em: 27 ago. 2012.

GUERRA, G.; CAVALLO, L.; et al. Back-skip of the growing chain at model complexes for the metallocene polymerization catalysis. **Macromolecules**, v.29, n.14, p.4834-4845. Disponível em: <http://A1996UY48900003>. Acesso em: 27 ago. 2012.

HANCOCK, R. D. Chelate ring size and metal ion selection. The basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles. **Journal of Chemical Education**, v.69, n.8, p.615-621. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ed069p615>. Acesso em: 19 abr. 2012.

HANCOCK, R. D.; MARTELL, A. E. The Chelate, Cryptate and Macrocyclic Effects. **Comments on Inorganic Chemistry**, v.6, n.5-6, p.237-284. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/02603598808072293>. Acesso em: 19 abr. 2012.

HANCOCK, R. D.; MARTELL, A. E. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous-solution. **Chemical Reviews**, v.89, n.8, p.1875-1914. Disponível em: <http://WOS:A1989CG28800011>. Acesso em: 19 abr. 2012.

HANCOCK, R. D.; MCDOUGALL, G. J.; et al. Empirical force field calculations of strain-energy contributions to the thermodynamics of complex formation. 3. Chelate effect in complexes of polyamines. **Inorganic Chemistry**, v.18, n.10, p.2847-2852. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ic50200a043>. Acesso em: 19 abr. 2012.

HERNANDEZ-TRUJILLO, J.; CORTES-GUZMAN, F.; et al. Forces in molecules. **Faraday Discussions**, v.135, p.79-95. Disponível em: <http://WOS:000243024500006>. Acesso em: 14 jul. 2012.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v.136, n.3B, p.B864-B871. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>. Acesso em: 30 abr. 2012.

HOLTHAUSEN, M. C.; KÓCH, W. In: _____. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 2. ed. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. In: _____. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4. ed. United States of America: HarperCollins College, 1993.

IGNATOV, S. K.; REES, N. H.; et al. Nonclassical titanocene silyl hydrides. **Chemistry-a European Journal**, v.10, n.20, p.4991-4999. Disponível em: <http://000224600600008>. Acesso em: 27 ago. 2012.

JAHN, H. A. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. II. Spin Degeneracy. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences**, v.164, n.916, p.117-131. Disponível em: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/164/916/117.short>. Acesso em: 19 abr. 2012.

KEALY, T. J.; PAUSON, P. L. A New Type of Organo-Iron Compound. **Nature**, p.168, n.4285, p.1039-1040. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/1681039b0>. Acesso em: 27 ago. 2012.

KOHN, W.; BECKE, A. D.; et al. Density Functional Theory of Electronic Structure. **The Journal of Physical Chemistry**, p.100, n.31, p.12974-12980. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp960669l>. Acesso em: 30 abr. 2012.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v.140, n.4A, p.A1133-A1138. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>. Acesso em: 30 abr. 2012.

KORITSANSZKY, T. S.; COPPENS, P. Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis. **Chemical Reviews**, v.101, n.6, p.1583-1628. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/cr990112c>. Acesso em: 24 abr. 2012.

KOZIMOR, S. A.; YANG, P.; et al. Covalency Trends in Group IV Metallocene Dichlorides. Chlorine K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy and Time Dependent-Density Functional Theory. **Inorganic Chemistry**, v.47, n.12, p.5365-5371. Disponível em: http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/ic8004932. Acesso em: 27 ago. 2012.

LATTER, R. Atomic energy levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac potential. **Physical Review**, v.99, n.2, p.510-519. Disponível em: <http://WOS:A1955WB70300031>. Acesso em: 01 maio 2012.

LEE, C.; YANG, W.; et al. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v.37, n.2, p.785-789. Disponível em: <http://link.aps.org/abstract/PRB/v37/p785>. Acesso em: 14 jul. 2012.

LEE, J. D. In: ____. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LEE, J. D. O grupo do cobre. In: ____. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 9 p. p. 415-424.

LENNARD-JONES, J. E. The electronic structure of some diatomic molecules. **Transactions of the Faraday Society**, v.25, p.668-686. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9292500668>. Acesso em: 26 ago. 2012.

LENNARD-JONES, J. E. The Spatial Correlation of Electrons in Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v.20, n.6, p.1024-1029. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1700620>. Acesso em: 27 jul. 2012.

LEWIS, G. N. The atom and the molecule. **Journal of the American Chemical Society**, v.38, n.4, p. 762-785. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja02261a002>. Acesso em: 27 ago. 2012.

LI, X.; FRISCH, M. J. Energy-Represented Direct Inversion in the Iterative Subspace within a Hybrid Geometry Optimization Method. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.2, n.3, p.835-839. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ct050275a>. Acesso em: 27 ago. 2012.

LONDON, F.; HEITLER, L. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quanten Quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, v.44, p.455-472. Disponível em: http://www.quantum-chemistry-history.com/Heitler_London_Dat. Acesso em: 20 jul. 2012.

LOPES, D. E. B.; DIAS, M. L.; et al. Ethylene polymerization with hafnocene adamantolate/MAO system. **Polymer Bulletin**, v.45, n. 4-5, p.365-372. Disponível em: <http://000166000900009>. Acesso em: 27 ago. 2012.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**: revision A.01. Wallingford: Gaussian. Inc., 2009.

MIESSLER, G. L.; TARR, D. A. In:____. **Inorganic Chemistry**. 3. ed. [s.l]: Pearson.

MORGON, N. H.; KALINE, C. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. 1. ed: São Paulo: Livraria da Física, 2007.

MULLIKEN, R. S. The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I. **Physical Review**, v.32, n.2, p.186-222. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.32.186>. Acesso em: 26 ago. 2012.

MULLIKEN, R. S. Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. II. General Considerations. **Physical Review**, v.41, n.1, p.49-71. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.41.49>. Acesso em: 17 jul. 2012.01,

NATTA, G.; PIERO, P.; et al. Crystalline high polymers of α -olefins. **Journal of the American Chemical Society**, v.77, n.6, p.1708-1710. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01611a109>. Acesso em: 27 ago. 2012.

NATTA, G.; PIERO, P.; et al. A crystallizable organometallic complex containing titanium and aluminum. **Journal of the American Chemical Society**, v.79, n.11, p.2975-2976. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01568a083>. Acesso em: 27 ago. 2012.

NEWMAN, J. M.; BINNS, M.; et al. Redetermination of the crystal-structure of hexaamminecobalt(II) chloride. **Inorganic Chemistry**, v.30, n.18, p.3499-3502. Disponível em: <http://WOS:A1991GD84100021>. Acesso em: 19 abr. 2012.

PAULING, L. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v.53, n.4, p.1367-1400. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01355a027>. Acesso em: 13 jul. 2012.

PAULING, L. Citation classic - The nature of the chemical-bond and the structure of molecules and crystals - An introduction to modern structural chemistry. **Current Contents/Physical Chemical & Earth Sciences**, n.4, p.16-16. Disponível em: <http://WOS:A1985TZ93700001>. Acesso em: 13 jul. 2012.

PETERSEN, J. L.; DAHL, L. F. Synthesis and structural characterization by x-ray diffraction and EPR single-crystal techniques of (dichloro)bis(.eta.5-methylcyclopentadienyl)vanadium and (dichloro)bis(.eta.5-methylcyclopentadienyl)titanium. Spatial distribution of the unpaired electron in a V(.eta.5-C5H5)2L2-type complex. **Journal American Chemical Society**, v.97, n.22, p.6422-6433. Disponível em: http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/ja00855a022. Acesso em: 27 ago. 2012.

PULAY, P.; FOGARASI, G. Geometry optimization in redundant internal coordinates. **The Journal of Chemical Physics**, v.96, n.4, p.2856-2860. Disponível em: <http://scitation.aip.org/getpdf/servlet/GetPDFServlet?filetype=pdf&id=JCPSA6000096000004002856000001&idtype=cvips&doi=10.1063/1.462844&prog=normal>. Acesso em: 27 ago. 2012.

RESCONI, L.; CAVALLO, L.; et al. Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts. **Chemical Reviews**, v.100, n.4, p.1253-1345. Disponível em: <http://000086603100005>. Acesso em: 27 ago. 2012.

RHEINGOLD, A. L.; ROBINSON, N. P.; et al. Preparation and Properties of Chiral Titanocene and Zirconocene Dichloride Complexes of a Chiral Ligand. **Organometallics**, v.11, n.5, p.1869-1876. Disponível em: <http://WOS:A1992HT86100021>. Acesso em: 27 ago. 2012.

SLATER, J. C. The Virial and Molecular Structure. **The Journal of Chemical Physics**, v.1, n.10, p.687-691. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1749227>. Acesso em: 05 set. 2012.

SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A.; et al. General Performance of Density Functionals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.111, n.42, p.10439-10452. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0734474>. Acesso em: 01 maio 2012.

SPIKE, C. G.; PARRY, R. W. Thermodynamics of chelation .2. Bond energy effects in chelate ring formation. **Journal of the American Chemical Society**, v.75, n.15, p.3770-3772. Disponível em: <http://WOS:A1953UB52800049>. Acesso em: 19 abr. 2012.

TAFT, R. W.; WOLF, J. F.; et al. Solvent effects of water and fluorosulfuric acid on proton-transfer equilibria and energies of solvation of gaseous onium ions. **Journal of the American Chemical Society**, v.100, n.4, p.1240-1249. Disponível em: <http://WOS:A1978EL74800035>. Acesso em: 16 maio 2012.

TOLMAN, C. A. 16 and 18 Electron Rule in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. **Chemical Society Reviews**, v.1, n.3, p.337-353. Disponível em: <http://A1972N911100003>. Acesso em: 27 ago. 2012.

TSAI, Z. T.; BRUBAKER, C. H. Photolysis of Titanocene Dichloride. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.166, n.2, p.199-210. Disponível em: <http://A1979GJ66300007>. Acesso em: 27 ago. 2012.

VALLET, V.; WAHLGREN, U.; et al. Chelate effect and thermodynamics of metal complex formation in solution: A quantum chemical study. **Journal of the American Chemical Society**, v.125, n.48, p.14941-14950. Disponível em: <http://WOS:000186834500064>. Acesso em: 19 abr. 2012.

VENDITTO, V.; GUERRA, G.; et al. Possible Model for Chain End Control of Stereoregularity in the Isospecific Homogeneous Ziegler-Natta Polymerization. **Polymer**, v.31, n.3, p.530-537. Disponível em: <http://A1990CR37400025>. Acesso em: 27 ago. 2012.

VIDAL, I.; MELCHOR, S.; et al. Evidence of an unexpectedly long C-C bond (> 2.7 angstrom) in 1,3-metalladiyne complexes [Cp₂MCCR](2) (M = Ti, Zr): QTAIM and ELF analyses. **Journal of Physical Chemistry A**, v.112, n.15, p.3414-3423. Disponível em: <http://000254883800018>. Acesso em: 27 ago. 2012.

VITZ, E.; BRUBAKER, C. H. Photochemical Reactions of Di-Pi-Cyclopentadienyl-Titanium Dichloride. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.82, n.2, p.16-18. Disponível em: <http://A1974U880500017>. Acesso em: 27 ago. 2012.

VITZ, E.; WAGNER, P. J.; et al. Photochemical Reactions of Bis(Eta-5-Cyclopentadienyl)-Titanium Dichloride. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.107, n.3, p.301-306. Disponível em: <http://A1976BH34900004>. Acesso em: 27 ago. 2012.

WANG, X. J.; CHEN, L.; et al. A study on the excitations of ligand-to-metal charge transfer in complexes Cp₂MCl₂ (Cp = pi-C₅H₅, M = Ti, Zr, Hf) by density functional theory. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.678, n.1-2, p.156-165. Disponível em: <http://000184323800022>. Acesso em: 27 ago. 2012.

WIBERG, K. B.; BADER, R. F. W.; et al. Theoretical-analysis of hydrocarbon properties .2. Additivity of group properties and the origin of strain-energy. **Journal of the American Chemical Society**, v.109, n.4, p.1001-1012. Disponível em: <http://WOS:A1987G075700005>. Acesso em: 14 jul. 2012.

WILKINSON, G.; BIRMINGHAM, J. M. Bis-cyclopentadienyl Compounds of Ti, Zr, V, Nb and Ta. **Journal of the American Chemical Society**, v.76, n.17, p.4281-4284. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01646a008>. Acesso em: 27 ago. 2012.

ZACHMANOGLU, C. E.; DOCRAT, A.; et al. The Electronic Influence of Ring Substituents and Ansa Bridges in Zirconocene Complexes as Probed by Infrared Spectroscopic, Electrochemical, and Computational Studies. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, n.32, p.9525-9546. Disponível em: http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/ja020236y. Acesso em: 27 ago. 2012.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density Functional Theory for Reaction Energies: Test of Meta and Hybrid Meta Functionals, Range-Separated Functionals, and Other High-

Performance Functionals. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.7, n.3, p.669-676. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ct1006604>. Acesso em: 28 jun. 2012.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v.120, n.1-3, p.215-241. Disponível em: <http://WOS:000256308800019>. Acesso em: 28 jun. 2012.