

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

**AVALIAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS
DE COMPLEXOS DE ÍONS METÁLICOS COM LIGANTES BIPYRIDINA**

Kaique Godez Gimenez Pereira

Campo Grande – MS

2024

Kaique Godez Gimenez Pereira

**AVALIAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS
DE COMPLEXOS DE ÍONS METÁLICOS COM LIGANTES BIPYRIDINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Instituto de Química da UFMS como requisito básico para a conclusão do Curso de Química bacharelado tecnológico.

Orientador: Leandro Moreira de Campos Pinto

Campo Grande – MS

2024

KAIQUE GODEZ GIMENEZ PEREIRA

**AVALIAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS
DE COMPLEXOS DE ÍONS METÁLICOS COM LIGANTES BIPYRIDINA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Bacharelado, no Curso de Química Tecnológica da Universidade da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

Campo Grande, 26 de julho de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Leandro Moreira de Campos Pinto – Doutorado – UFMS – Orientador

Dr. Eduardo dos Santos Freitas Cardoso – Doutorado – USP

Me. Marcielli Karoline Rodrigues de Souza – Mestrado – UFMS

“O tempo às vezes é alheio à nossa vontade, mas só o que é bom dura tempo o bastante pra se tornar inesquecível.”

Alexandre Magno Abrão (Chorão).

AGRADECIMENTOS

A UFMS pela excelência de ensino.

Ao Instituto de Química pelas sensações e emoções.

Ao Professor Dr. Leandro Moreira de Campos Pinto, pela orientação, amizade e anos de acompanhamento .

A todos os profissionais que fizeram parte da minha formação, obrigado pelas ferramentas adquiridas ao longo de toda jornada.

A pessoa mais importante da minha vida, minha mãe Márcia que sempre acreditou em mim, foi a minha segurança psíquica além de dar a vida. Ao meu pai Modesto.

Aos meus dois irmãos, amigos, conselheiros, Fabrício e Renato.

Aos meus avós Edith e Ivo, por, nem uma palavra descrever o que vocês foram para mim.

A minha tia Cristiana e família.

A minha gata Mimm companheira pet de todas as noites.

Aos profissionais que também compuseram a banca, Marcielli e Eduardo, agradeço pelas valiosas considerações que contribuíram significativamente para a construção deste trabalho.

A todas melodias e energias boas do universo que mantiveram-se em ressonância quando surgiram ideias diferentes da natureza espontânea da matéria.

RESUMO

Este trabalho adota uma abordagem comparativa de dados, analisando os resultados obtidos em três estudos anteriores, publicados no Integra UFMS. Nesses estudos, foram investigados complexos com íons metálicos de platina, cádmio e rutênio, com interesse em diversas aplicações tecnológicas. Os estudos teóricos na área da química computacional desempenham um papel crucial na complementação e no aprimoramento dos estudos experimentais, possibilitando uma compreensão mais profunda das interações moleculares e das propriedades dos compostos. Eles oferecem uma maneira eficiente de prever e entender o comportamento de sistemas químicos complexos, o que pode ajudar a direcionar e otimizar os esforços experimentais, reduzindo custos e tempo. De acordo com esses conceitos, os estudos teóricos são fundamentais para determinar estruturas geométricas otimizadas de compostos, visando obter arranjos espaciais mais estáveis e de menor energia. Nesse contexto, com relação aos complexos metálicos com grupos ligantes bipyridina, temos que os cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) são empregados para investigar as propriedades espectroscópicas desses compostos. Após a obtenção dos resultados dos cálculos teóricos, é possível simular os espectros de infravermelho (FTIR) e de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) dos complexos, bem como analisar a estrutura eletrônica. A partir dessas análises, é gerado o diagrama de orbital molecular de fronteira, que descreve as principais transições de energia. Com base nos diagramas de orbitais moleculares de fronteira e os espectros de absorção da região do ultravioleta-visível (UV-vis) dos complexos metal-orgânicos, é possível determinar a reatividade e a estabilidade dos compostos. Assim, conclui-se que as estruturas geométricas de menor energia dos compostos foram determinadas a partir do formalismo DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d) e que a transferência de carga ocorre, possivelmente, a partir das interações entre o metal e os ligantes, bem como entre os próprios ligantes.

Palavras-chave: Complexos metálicos. Propriedades espectroscópicas. Teoria do funcional da densidade

ABSTRACT

This work adopts a comparative data approach, analyzing the results of three previous studies published in Integra UFMS. In these studies, complexes with metal ions were investigated, with interest in various technological applications. Theoretical studies in computational chemistry are crucial in complementing and enhancing experimental studies, enabling a deeper understanding of molecular interactions and compound properties. They offer an efficient way to predict and understand the behavior of complex chemical systems, which can help guide and optimize experimental efforts, reducing costs and time. According to these concepts, theoretical studies are fundamental for determining optimized geometric structures of compounds, aiming to obtain more stable and lower-energy spatial arrangements. In the specific context of metal complexes with bipyridine ligand groups, calculations based on density functional theory (DFT) are employed to investigate the spectroscopic properties of these compounds. After obtaining the results of the theoretical calculations, it is possible to simulate the infrared (FTIR) and ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectra of the complexes and to analyze the electronic structure. A frontier molecular orbital diagram is generated that describes the main energy transitions. Based on the UV-vis absorption spectra of the metal-organic complexes, it is possible to determine the reactivity and stability of the compounds. Thus, it is concluded that the geometric structures of the compounds with the lowest energy were determined using the DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d) formalism and that charge transfer possibly occurs from interactions between the metal and the ligands, as well as intra-ligand interactions.

Keywords: Metal complexes. Spectroscopic properties. Density functional theory

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura otimizada do complexo de Platina com diferentes configurações para o ligante bipyridina, DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d). Pt, creme; C, cinza; H, branco; N, azul; O, vermelho; S, amarelo; Cl, verde; Fe, alaranjado; F, azul claro.....	21
Figura 2 - Estrutura otimizada do complexo de Cádmiio com diferentes configurações para o ligante bipyridina, DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d). Cd, bege; C, cinza; H, branco; N, azul; O, vermelho; Na, sódio.....	22
Figura 3 - Estrutura otimizada do complexo de Rutênio com diferentes configurações para o ligante bipyridina, DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d). Ru, ciano escuro; C, cinza; H, branco; N, azul; S, amarelo; Cl, verde.....	22
Figura 4 - Espectro de infravermelho (FTIR) para o complexo de platina, DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).....	23
Figura 5 - Espectro de infravermelho (FTIR) para o complexo de cádmio, DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).....	23
Figura 6 - Espectro de infravermelho (FTIR) para o complexo de rutênio DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).....	24
Figura 7 - Espectro de absorção (UV-vis) para o complexo de platina, TD-DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).....	25
Figura 8 - Transições entre os orbitais moleculares de fronteira do complexo de platina, (TD-)DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).....	26
Figura 9 - Espectros de absorção (UV-vis) para o complexo de Cádmiio, TD-DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).....	28
Figura 10 - Transições entre os orbitais moleculares de fronteira do complexo de Cádmiio, (TD-)DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).....	28
Figura 11 - Espectros de absorção (UV-vis) para o complexo de Rutênio, TD-DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).....	30
Figura 12 - Transições entre os orbitais moleculares de fronteira do complexo de Rutênio, (TD-)DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Níveis energéticos, força do oscilador (f), e análise dos orbitais de transição para algumas das transições selecionadas para complexo de platina.....	27
Tabela II - Níveis energéticos, força do oscilador (f), e análise dos orbitais de transição para algumas das transições selecionadas para complexo de cádmio.....	29
Tabela III - Níveis energéticos, força do oscilador (f), e análise dos orbitais de transição para algumas das transições selecionadas para complexo de rutênio.....	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OLEDs – Diodos Orgânicos de Emissão de Luz (do inglês, Organic Light Emitting Devices)

DFT – Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, Density Functional Theory)

TD-DFT – Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (do inglês, Time-Dependent Density Functional Theory)

GAUSSIAN – Pacote de Software de Química Computacional

B3LYP – Funcional Híbrido de BECKE (1993); LEE, YANG, e PARR (1988)

SDD – Função de base Stuttgart/Dresden

6-31G(d) – Função de base de Pople, duplo- ζ

6-311G(d) – Função de base de Pople, triplo- ζ

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, Fourier-transform infrared spectroscopy)

Inputs – Arquivos de Entrada

UV-vis – Espectro de Ultravioleta na Região do Visível

eV – Elétron volts (unidade de energia)

HOMO – Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia (do inglês, Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO – Orbital Molecular Não Ocupado de Baixa Energia (do inglês, Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

λ (nm) – Comprimento Onda em Nanômetros

f – Frequência de Onda

ILCT – Transferência de Carga Intra Ligante (do inglês, intra-ligand charge transfer)

MLCT – Transferência de Carga do Metal Para o Ligante (do inglês, metal-to-ligand charge transfer)

XLCT – Transferência de Carga do Halogênio Para o Ligante (do inglês, Halogen-to-Ligand Charge Transfer)

X+MLCT – Transições Eletrônicas e Transferência de Carga do Halogênio e Metal Para o Ligante (do inglês, Halogen+Metal-to-Ligand Charge Transfer)

NiO – Óxido de Níquel
Cu – Elemento Cobre
Pt – Elemento Platina
Cd – Elemento Cádmio
Ru – Elemento Rutênio
C – Elemento Carbono
N – Elemento Nitrogênio
S – Elemento Enxofre
Cl – Elemento Cloro
Br – Elemento Bromo
F – Elemento Flúor
H – Elemento Hidrogênio
Na – Elemento de sódio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Complexos metálicos	14
1.2 A teoria do funcional da densidade (DFT)	15
2. JUSTIFICATIVA	17
3. OBJETIVOS	18
3.1 Objetivo geral	18
3.2 Objetivos específicos	18
4. METODOLOGIA DA PESQUISA	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1 Estrutura geométrica dos complexos.....	21
5.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	22
5.3 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e diagramas de orbitais moleculares de fronteira.....	24
6. CONCLUSÕES	33
7. REFERÊNCIAS	34

1. INTRODUÇÃO

Os complexos metálicos possuem amplas aplicações em diversos sistemas tecnológicos, o que tem atraído pesquisadores teóricos e experimentais com grande interesse em pesquisas científicas. Dentre essas aplicações, destaca-se o uso para a produção de energia solar como semicondutores do tipo p, devido à alta mobilidade no transporte de cargas desses compostos, especialmente se comparados a outros materiais, como os compostos à base de NiO, além de apresentarem certa estabilidade em solução aquosa [1].

Esses compostos metálicos também despertam interesse por sua relevância em sistemas biológicos, especialmente os compostos de cobre (terceiro metal mais abundante encontrado em sistemas vivos) [2]. Os íons de cobre estão presentes em muitas enzimas e proteínas, formando as metaloproteínas, e alguns complexos de cobre apresentam atividade antibacteriana e antioxidante [3, 4]. Grande parte das enzimas são complexos de íons metálicos, demonstrando a amplitude de áreas do conhecimento, como Química e Bioquímica, interessadas nessa parte da ciência. Além disso, esses compostos podem ser utilizados em dispositivos orgânicos de emissão de luz (OLEDs) [5].

Com relação aos compostos de interesse temos que os complexos de platina(II) são conhecidos agentes antitumorais, sendo utilizados para o tratamento de vários tipos de câncer. Outros complexos de platina têm sido sintetizados e testados, incluindo complexos de platina(IV) e multinucleares [6]. Estudos publicados atualmente descrevem que complexos de cádmio envolvendo derivados de ácidos carboxílicos funcionam melhor que outros materiais, como emissores em OLEDs (Organic Light Emitter Diode), devido à sua grande escala espectral [7]. Complexos de rutênio podem ser usados para aplicações em células solares sensibilizadas por corante, transformando energia solar em energia elétrica, evitando a utilização de energia por recursos fósseis [8].

No estudo de dispositivos de fonte de iluminação, como os dispositivos orgânicos de emissão de luz, ainda são buscadas formas mais eficientes para a fabricação de produtos eletrônicos de interesse, que utilizem materiais de baixo custo e grande durabilidade. Também pode-se citar o emprego dos complexos metálicos como alternativa viável na eletrocatalise da reação de redução de oxigênio [9-11], uma reação muito utilizada e considerada uma das mais importantes por causa de sua aplicação em células a combustível e em baterias metal/ar, que atuam como conversores eletroquímicos de energia.

De forma geral, a ampla compreensão das interações de troca magnética nos complexos metálicos têm levado a diversos estudos para descobrir se esses complexos poderiam ser usados na produção de materiais com propriedades de interesse tecnológico

[2]. Um exemplo é o uso em óptica não linear, onde os complexos metálicos oferecem maior flexibilidade comparados a outros compostos orgânicos, devido à transferência de carga entre o metal e o ligante [12]. Para explorar completamente o potencial desses compostos, é necessário conhecer suas propriedades eletrônicas e entender como ocorrem as interações entre os orbitais do metal e os orbitais dos demais elementos que constituem ou podem interagir com o composto [13].

Neste contexto, a correlação entre os resultados experimentais e teóricos é essencial para compreender características específicas dos complexos metálicos de íons platina, cádmio e rutênio com ligantes de bipyridina. Isso possibilita uma compreensão mais profunda das propriedades espectroscópicas e estruturais dos complexos contendo ligações de bipyridina, permitindo avançar no entendimento da química desses sistemas e fornecendo informações úteis para aplicações tecnológicas em diversas áreas.

Os estudos teóricos desempenham um papel crucial na elucidação desses complexos metálicos, recorrendo a cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional de densidade (DFT). Esta abordagem, embora de relativa simplicidade computacional, figura como ferramenta essencial para a análise minuciosa das propriedades geométricas, eletrônicas e espectroscópicas desses compostos por meio de cálculos de otimização. Tal enfoque proporciona uma compreensão detalhada em nível atômico/molecular, permitindo penetrar em fenômenos além do alcance das técnicas experimentais de caracterização. A teoria DFT, em particular, desempenha um papel substancial no estudo teórico de sistemas moleculares complexos, superando as limitações dos métodos ab initio convencionais [14]. Ela habilita uma análise eficaz e abrangente em sistemas complexos desde as fases iniciais, devido a funções aprimoradas envolvendo grande densidade eletrônica, além de baixo custo.

1.1 Complexos

Quando um complexo é formado, ocorre o compartilhamento de pares de elétrons entre um íon metálico e uma espécie capaz de fornecer esses elétrons, sendo que os elétrons compartilhados são provenientes exclusivamente de grupos externos. O íon metálico com orbitais disponíveis é denominado íon central, e a espécie que fornece elétrons é o ligante. Para uma espécie agir como ligante, deve possuir, pelo menos, um par de elétrons livres [15].

Complexos mononucleares são arranjos que possuem apenas um íon central principal por composto. No caso dos complexos metálicos, o íon metálico está no centro como átomo principal, envolto por outros grupos chamados ligantes, que podem ser volumosos ou não. A quantidade de ligantes que interagem com o átomo metálico está

relacionada com seu número de coordenação, o que indica a maior ou menor possibilidade de ligações com grupos externos [16].

Em química de coordenação, os complexos e ligantes são moléculas ou íons que possuem pares de elétrons disponíveis para coordenar com o íon metálico central. O número de ligantes que se ligam ao átomo metálico central determina o número de coordenação do complexo. O número de coordenação indica quantos ligantes estão diretamente ligados ao íon metálico central. Quanto maior o número de coordenação, mais ligantes podem se ligar ao íon metálico, proporcionando uma maior variedade de possíveis arranjos e geometrias moleculares para o complexo [17].

Portanto, quanto maior o valor desse número, geralmente indica uma maior possibilidade de ligações com grupos externos. Este atributo, confere características importantes às interações, pois está diretamente ligado às propriedades físicas e químicas do complexo, incluindo sua estabilidade, reatividade e comportamento em solução. Essas propriedades podem ter implicações no meio reacional ou, em outros casos, auxiliar em propriedades importantes para estudos científicos [15].

1.2 A teoria do funcional da densidade (DFT)

A DFT (do inglês, *density functional theory*) pode ser vista como uma reformulação da mecânica quântica baseada não em funções de onda, mas no conceito de densidade eletrônica [18]. Desenvolvida por Walter Kohn, Pierre Hohenberg e Lu Sham, e publicada nos anos de 1964 e 1965, essa teoria baseia-se na equação de Schrödinger, trazendo o conceito de densidade eletrônica como a medida da probabilidade de encontrar um elétron em um ponto específico de uma coordenada, ou seja, em uma região provável demarcada [18].

Por meio de conceitos computacionais, a DFT é atualmente a teoria mais utilizada para obter um entendimento sofisticado de sistemas de difícil acesso, possibilitando investigar e prever interações entre diversos tipos de partículas, como sólidos, átomos e moléculas, em simulação com relação a sistemas reais [19]. Embora a teoria não se aplique a todos os casos conhecidos, as exceções são relativamente poucas. Dessa forma, a DFT é amplamente empregada para investigar a maior parte dos sistemas [20].

Quando utilizada com o programa computacional Gaussian [21], a DFT torna-se uma ferramenta de química quântica muito importante, aumentando significativamente a possibilidade de entender conceitos complexos. Isso auxilia em estudos científicos e tecnológicos, como, por exemplo, na obtenção de conjuntos de funções de base que permitem o cálculo da afinidade protônica. Essa propriedade é sensível à qualidade da

base utilizada, pois envolve diferenças de energia em sistemas aniônicos, e o desvio padrão encontrado em relação aos resultados experimentais é baixo [22].

O funcionamento da DFT basicamente começa com um esboço das posições dos átomos, desenhadas de forma aleatória em uma estrutura. O computador, por meio da teoria, altera essas posições, rearranjando-as até encontrar uma conformação geométrica de menor energia, ou seja, o composto na sua forma mais estável. Com a estrutura definida, é possível calcular a densidade eletrônica nos orbitais utilizando a DFT. Assim, as propriedades gerais de interação da molécula podem ser obtidas e estudadas em outras análises.

O restante do trabalho foi organizado da seguinte forma: na seção justificativa é demonstrada a utilização da teoria DFT para estudar esses complexos. Os objetivos destacam o ponto principal através das análises das propriedades espectroscópicas dos complexos de platina, cádmio e rutênio. A metodologia da pesquisa demonstra de forma geral como foram obtidos os complexos otimizados através das teorias DFT e TD-DFT com bases na estruturas experimentais, além dos tipos de análises utilizadas para a elaboração do trabalho. Os resultados e discussões comentam as estruturas otimizadas e interpretam detalhadamente os dados obtidos dos três complexos, como por exemplo, espectros de infravermelho e de ultravioleta na região do visível com diagramas de orbitais moleculares que definem a reatividade e estabilidade dos compostos. Por fim, as conclusões apresentam os gaps de energia obtidos, onde responde ao trabalho investigativo, usufruindo para o uso em aplicações devido às características dos complexos metal-orgânicos.

2. JUSTIFICATIVA

Para uma compreensão mais precisa dos fenômenos relacionados aos complexos metálicos, uma estratégia altamente eficaz é empregar cálculos de primeiros princípios fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Esta abordagem computacional oferece a capacidade de utilizar programas especializados para conduzir análises detalhadas, resultando em informações valiosas, essenciais para o estudo abrangente das propriedades geométricas, eletrônicas e espectroscópicas desses compostos.

Ao fornecer um conhecimento sofisticado em nível atômico/molecular, os cálculos DFT ampliam significativamente nossa compreensão dos processos subjacentes aos complexos metálicos, preenchendo lacunas que podem não ser acessíveis por meio de técnicas convencionais de caracterização. Essa abordagem computacional não apenas complementa, mas também enriquece nosso entendimento das interações complexas que regem o comportamento desses sistemas em uma variedade de contextos.

Os cálculos DFT têm a vantagem de permitir o uso de programas computacionais para obter informações detalhadas, tornando-se uma ferramenta essencial no estudo das propriedades desses compostos. Isso favorece um conhecimento aprofundado, que nem sempre é acessível através das técnicas experimentais de caracterização.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Analisar as propriedades espectroscópicas através de investigações baseadas em complexos metálicos em que no final é feita uma comparação, visando a aplicabilidade científica com interesses tecnológicos com relação à atividade de cada íon metálico. Esses estudos são feitos de forma teórica por meio de cálculos, onde os resultados obtidos por computadores são para auxiliar e comparar com estudos experimentais.

3.2 Objetivos específicos

Correlacionar os resultados obtidos no desenvolvimento de trabalhos citados, cujo principal objetivo é estudar e investigar as propriedades espectroscópicas de três complexos metálicos, sendo eles à base de platina (Pt), cádmio (Cd) e rutênio (Ru), como átomo central principal, envolvendo ligações com ligantes bipyridina. Os modelos teóricos desses compostos são obtidos a partir da estrutura cristalina determinada pela caracterização física experimental de cada composto, utilizando cálculos baseados na teoria DFT. Através de simulações, é possível obter as propriedades espectroscópicas do sistema. O estudo visa investigar fenômenos que são determinados teoricamente, com resultados quase impossíveis de serem observados experimentalmente. Isso permite correlacionar os resultados teóricos com dados experimentais. Os cálculos fornecem a estrutura de cada complexo no seu estado de menor energia, utilizando essas estruturas como ponto de partida para a simulação dos espectros de infravermelho e de absorção, bem como para o estudo de sua estrutura eletrônica.

4. METODOLOGIA DA PESQUISA

Nestes estudos, os complexos metal-orgânicos de platina, cádmio e rutênio com ligantes bipyridina foram investigados detalhadamente. Foram empregados cálculos teóricos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) utilizando o funcional híbrido B3LYP [23, 24] e funções de base SDD para os elementos Pt, Cd e Ru, e 6-311G(d) para os demais elementos (C, N, S, P, Cl, Br, F e H), utilizando o pacote computacional Gaussian 16 [21].

A seguir, são descritas detalhadamente as técnicas utilizadas nas investigações de cada complexo:

Determinação da Estrutura Cristalina Experimental:

- Os complexos metálicos foram sintetizados e caracterizados experimentalmente utilizando difração de raios-X (DRX) para obtenção das coordenadas atômicas fornecendo informações importantes sobre a estrutura cristalina.

Modelagem Teórica com DFT:

- Utilizando a estrutura cristalina experimental como ponto de partida, foram realizados cálculos teóricos onde as energias de excitação vertical foram calculadas utilizando a teoria DFT dependente do tempo (TD-DFT). Os diagramas de orbitais moleculares foram gerados com o programa Avogadro (versão 1.2.0) [25].

Propriedades Espectroscópicas:

- Os cálculos teóricos forneceram informações sobre as propriedades espectroscópicas, incluindo os espectros de infravermelho e de absorção, assim como a estrutura eletrônica dos complexos.

Correlação entre Teoria e Experimento:

- Os resultados teóricos foram comparados com os dados experimentais para verificar a consistência entre ambos, como a correspondência das bandas vibracionais nos espectros de infravermelho calculados com as observadas experimentalmente.

Interpretação dos Fenômenos:

- A correlação entre teoria e experimento permitiu interpretar fenômenos observáveis apenas teoricamente ou de difícil observação experimental, como transições eletrônicas e interações entre ligantes bipyridina e os átomos centrais de Pt, Cd e Ru.

Validação dos Modelos Teóricos:

- A consistência entre os resultados teóricos e experimentais validou os modelos teóricos utilizados, fornecendo *insights* adicionais sobre a estrutura e propriedades dos complexos metálicos estudados.

A técnica de difração de raios-X feita por outro grupo de pesquisa, permitiu a caracterização física experimental de cada composto obtido, fornecendo os dados das estruturas de cada complexo metálico. A obtenção das estruturas teóricas otimizadas foi realizada utilizando o formalismo DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d) com o algoritmo de minimização de Berny. Foram preparados arquivos de entrada para os cálculos dos espectros teóricos de infravermelho e ultravioleta visível. Os dados de FTIR foram utilizados nos cálculos para verificar se o modelo otimizado correspondia a uma estrutura de mínimo global, o que é indicado pela ausência de frequências imaginárias. Além disso, os cálculos baseados na teoria TD-DFT foram empregados para elucidar as origens das transições eletrônicas envolvidas na absorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estrutura geométrica dos complexos

No presente trabalho, foram utilizados cálculos baseados na teoria DFT e TD-DFT para investigar complexos metálicos com ligantes bipyridina. O procedimento começou com a otimização estrutural desses compostos, ou seja, a obtenção de uma geometria que apresentasse o menor impedimento estérico devido ao tamanho dos átomos ou à densidade da nuvem eletrônica. As respectivas estruturas geométricas otimizadas são apresentadas na Figura 1 para os complexos de platina, na Figura 2 para os complexos de cádmio e na Figura 3 para os complexos de rutênio.

A obtenção do modelo teórico dos compostos foi baseada na estrutura cristalina determinada a partir da caracterização física experimental de cada composto, utilizando a técnica de difração de raios-X. O modelo teórico e a estrutura experimental apresentam algumas diferenças nas distâncias de ligação e nos ângulos, contudo, dentro de níveis aceitáveis, considerando o erro da técnica empregada.

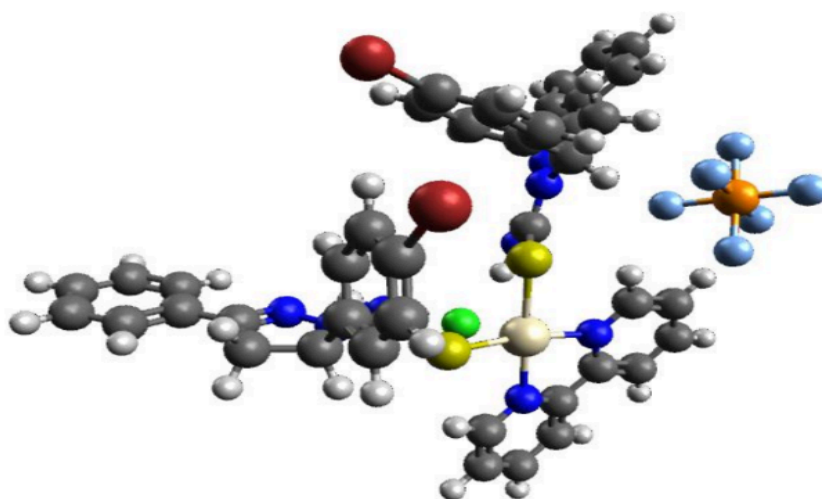


Figura 1: Estrutura otimizada do complexo de Platina com diferentes configurações para o ligante bipyridina, DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d). Pt, creme; C, cinza; H, branco; N, azul; O, vermelho; S, amarelo; Cl, verde; Fe, alaranjado; F, azul claro.

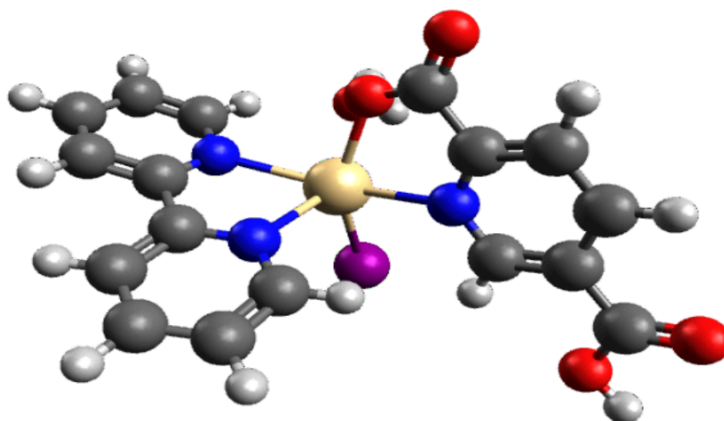


Figura 2: Estrutura otimizada do complexo de Cádmi com diferentes configurações para o ligante bipyridina, DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d). Cd, bege; C, cinza; H, branco; N, azul; O, vermelho; Na, sódio.

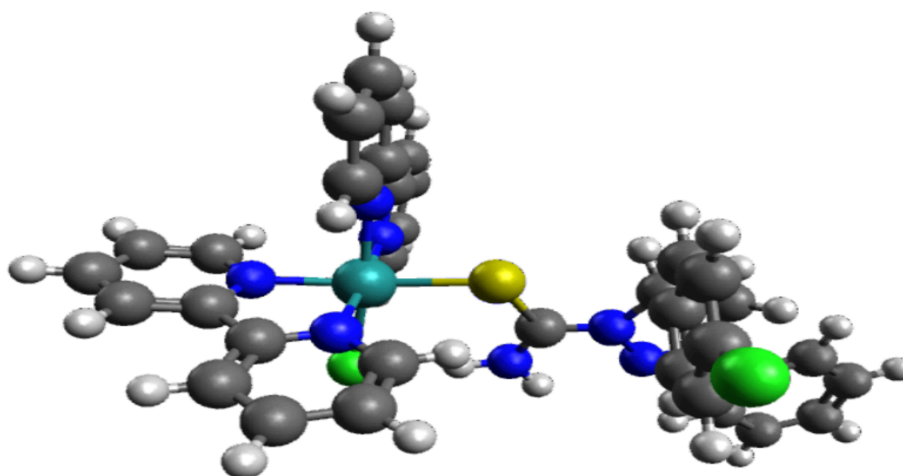


Figura 3: Estrutura otimizada do complexo de Rutênio com diferentes configurações para o ligante bipyridina, DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d). Ru, ciano escuro; C, cinza; H, branco; N, azul; S, amarelo; Cl, verde.

5.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Após o procedimento de minimização de energia para a obtenção da estrutura otimizada dos complexos, foram preparados os arquivos de entrada (inputs) para a realização dos cálculos dos espectros teóricos de FTIR e UV-vis. Além disso, foram calculados os orbitais moleculares de fronteira. O espectro de infravermelho (FTIR) calculado para os complexos é apresentado nas Figuras a seguir.

A identificação das principais absorções torna possível caracterizar os grupos funcionais e as ligações em regiões específicas do espectro, com base na teoria correlacionada. Esse procedimento é essencial para a compreensão detalhada das interações presentes nos complexos e para a validação dos modelos teóricos utilizados.

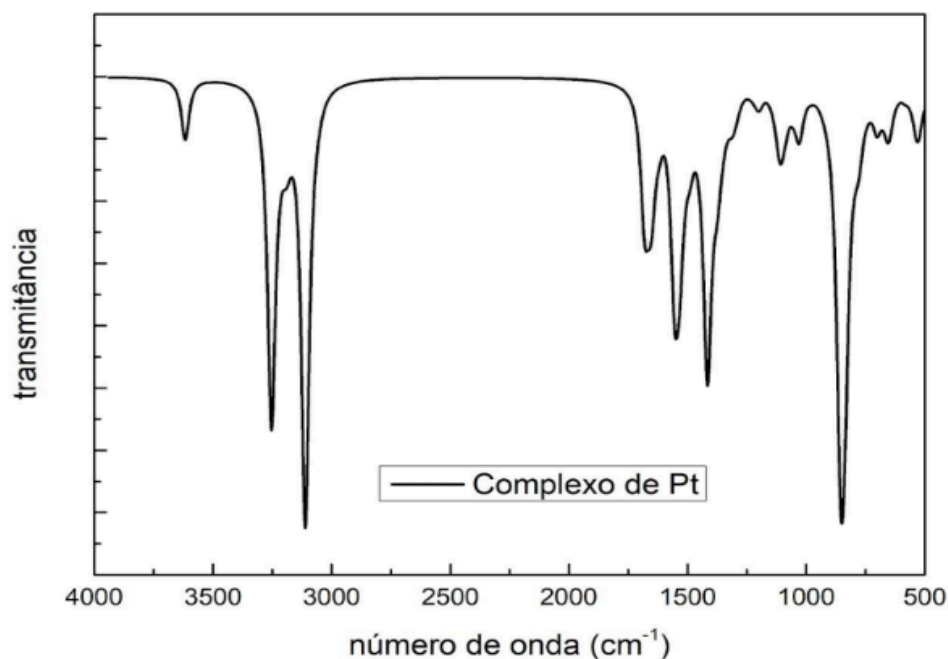


Figura 4: Espectro de infravermelho (FTIR) para o complexo de platina, DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).

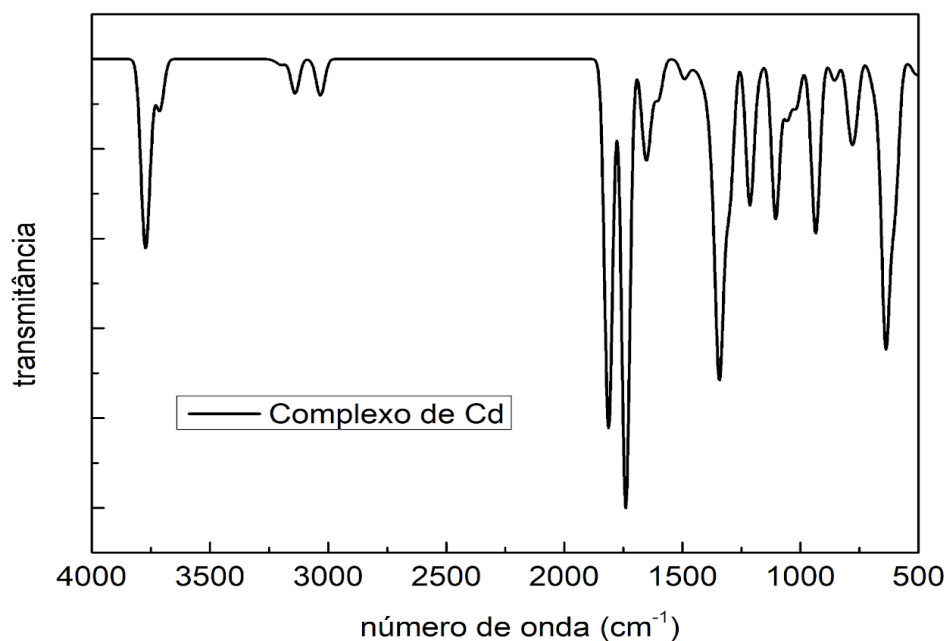


Figura 5: Espectro de infravermelho (FTIR) para o complexo de cádmio, DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).

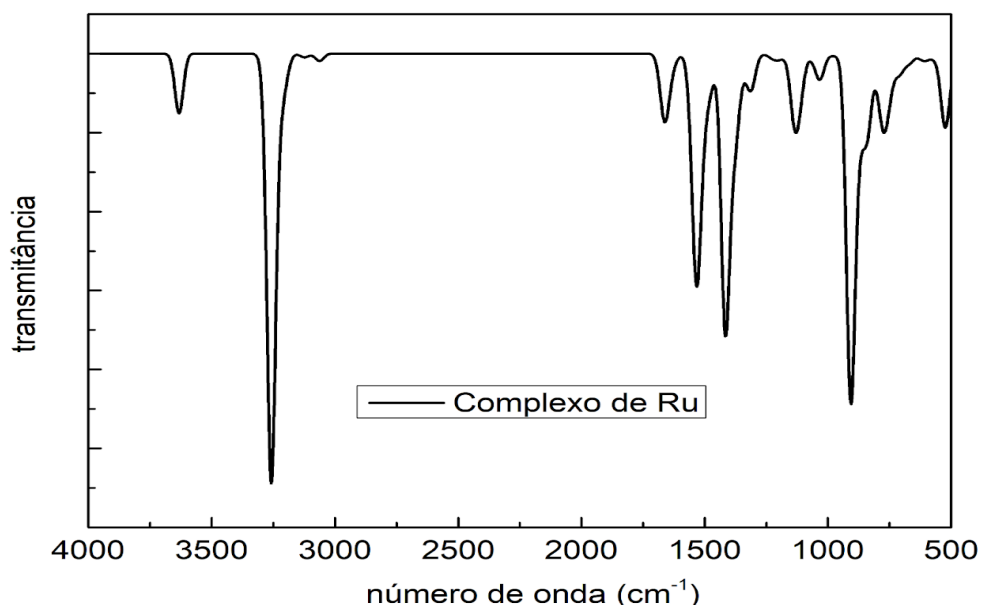


Figura 6: Espectro de infravermelho (FTIR) para o complexo de rutênio DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).

Para os complexos, as principais absorções identificadas no espectro de infravermelho (FTIR) foram observadas acima de 3000 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, onde os compostos apresentaram uma absorção característica da região associada aos grupos funcionais ligantes e intra-ligantes. Entre $2000\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C=N})$ são correspondentes aos estiramentos simétricos e assimétricos no anel. Outro sinal significativo foi observado entre $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C-N})$ e $\nu(\text{C-C})$ [14]. As intensificações e deslocamentos são mais características dependendo de cada ligação onde possivelmente estão relacionadas às ligações e interações envolvendo os diferentes metais dos complexos.

5.3 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e diagramas de orbitais moleculares de fronteira.

Os diagramas mostram as transições eletrônicas que ocorrem durante a absorção de luz UV-visível por uma molécula. Ele representa a energia dos orbitais moleculares em relação ao nível de energia zero. Os orbitais HOMO e LUMO são os orbitais moleculares de fronteira mais importantes em termos de reatividade química. O HOMO é o orbital molecular ocupado de mais alta energia, enquanto o LUMO é o orbital molecular desocupado de mais baixa energia.

Complexo de platina

Na Figura 7, é apresentado o espectro de absorção (UV-vis) calculado. Neste espectro, observam-se três bandas de absorção, centradas aproximadamente em 424 nm, 335 nm e 268 nm. Os cálculos baseados na teoria TD-DFT foram empregados para esclarecer as origens das transições eletrônicas envolvidas nessas absorções.

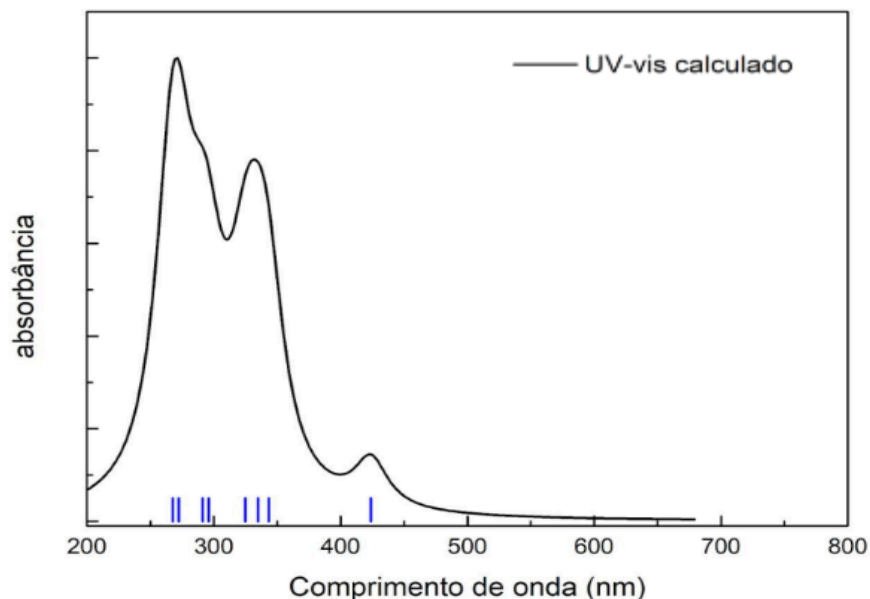


Figura 7: Espectro de absorção (UV-vis) para o complexo de platina, TD-DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).

Portanto, com base no gap de energia obtido para o complexo de platina, que é de 3,04 eV, pode-se inferir que o composto apresenta uma considerável estabilidade, pois a energia necessária para excitar os elétrons é relativamente alta. Isso sugere que as transições eletrônicas envolvendo os orbitais HOMO e LUMO são energeticamente mais estáveis em comparação com compostos com gaps de energia menores.

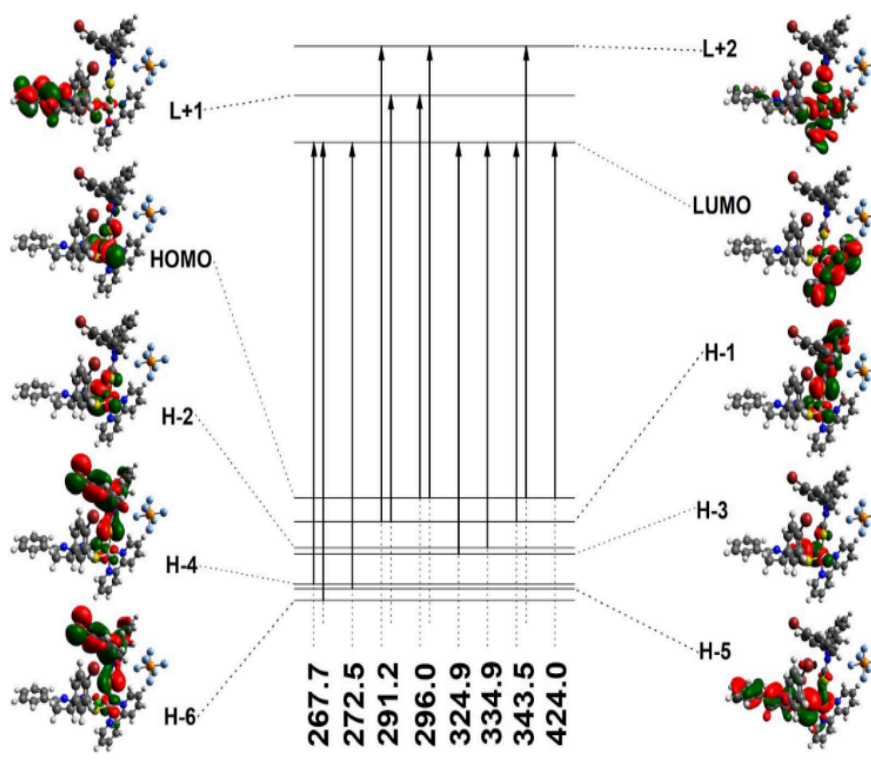


Figura 8: Transições entre os orbitais moleculares de fronteira do complexo de platina, (TD-)DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).

As tabelas com os dados das principais contribuições relativas aos espectros de UV-vis fornecem uma análise detalhada dessas contribuições, distinguindo entre as majoritárias ($\geq 15\%$) e minoritárias ($< 15\%$), juntamente com os valores da força do oscilador correspondentes para cada comprimento de onda especificado no espectro de UV-vis (Figura 7).

Tabela I: Níveis energéticos, força do oscilador (f), e análise dos orbitais de transição para algumas das transições selecionadas para complexo de platina.

λ (nm)	f	principais contribuições	contribuições secundárias
424,0	0,004	H \rightarrow L (97%)	
343,5	0,010	H-1 \rightarrow L (67%); H \rightarrow L+2 (15%)	H \rightarrow L+1 (6%); H-4 \rightarrow L (2%)
334,9	0,006	H-2 \rightarrow L (72%)	H-1 \rightarrow L (9%); H \rightarrow L+2 (8%); H \rightarrow L+1 (5%); H-3 \rightarrow L (3%)
324,9	0,012	H-3 \rightarrow L (95%) H-1 \rightarrow L (3%)	
296,0	0,008	H \rightarrow L+1 (72%); H \rightarrow L+2 (21%)	H \rightarrow L+3 (3%)
291,2	0,008	H-1 \rightarrow L+2(36%); H-1 \rightarrow L+1(22%)	H-6 \rightarrow L+2 (7%); H-4 \rightarrow L+2 (6%); H-2 \rightarrow L+2 (6%); H-1 \rightarrow L+3 (5%)
272,5	0,008	H-5 \rightarrow L (81%)	H-4 \rightarrow L (8%); H-9 \rightarrow L(5%); H-6 \rightarrow L (3%)
267,7	0,022	H-4 \rightarrow L (59%); H-6 \rightarrow L (23%)	H-5 \rightarrow L(12%); H-1 \rightarrow L (3%)

H: HOMO; L: LUMO

O maior valor da força do oscilador, 0,022, ocorre em 267,7 nm, com contribuições majoritárias das transições HOMO-4 \rightarrow LUMO (59%) e HOMO-6 \rightarrow LUMO (26%). O segundo maior valor da força do oscilador, 0,012, ocorre em 324,9 nm, devido à transição HOMO-3 \rightarrow LUMO (95%). As primeiras e segundas bandas são atribuídas à transferência de carga intra-ligantes (IL, do inglês *intra-ligand*) e à transferência de carga do metal para o ligante (MLCT, do inglês *metal-to-ligand charge transfer*), respectivamente.

Complexo de cádmio

O espectro de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) calculado para o complexo de cádmio é apresentado na Figura 9. Neste espectro, observam-se três bandas de absorção, centradas aproximadamente em 385 nm, 335 nm e 290 nm, respectivamente. Os cálculos baseados na teoria TD-DFT foram empregados para esclarecer as origens das transições eletrônicas envolvidas nessas absorções.

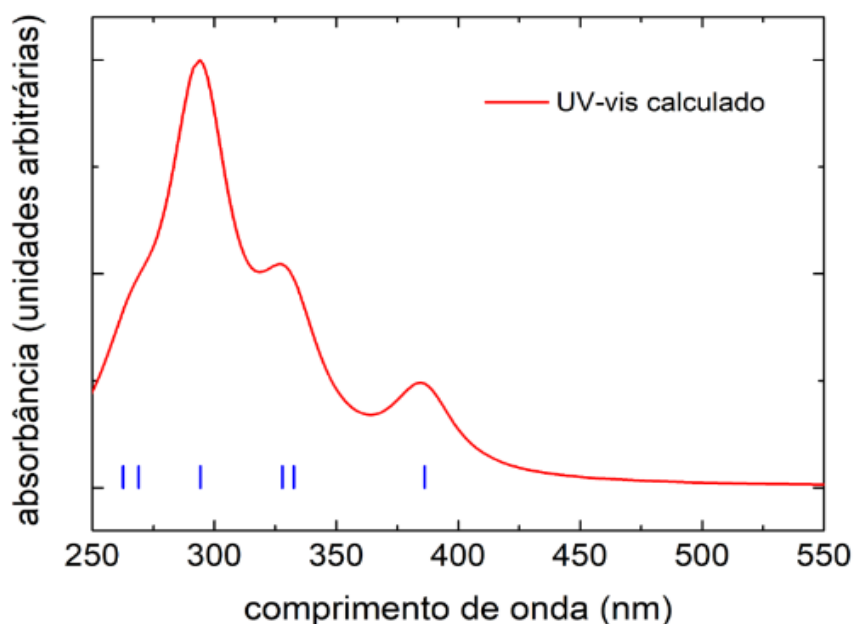


Figura 9: Espectros de absorção (UV-vis) para o complexo de Cádmio, TD-DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).

Na Figura 10 é apresentado o diagrama de energia para as principais transições do espectro de UV-vis, mostrado na Figura 9. O gap de energia entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) é de 2,40 eV para o complexo de cádmio-bipiridina.

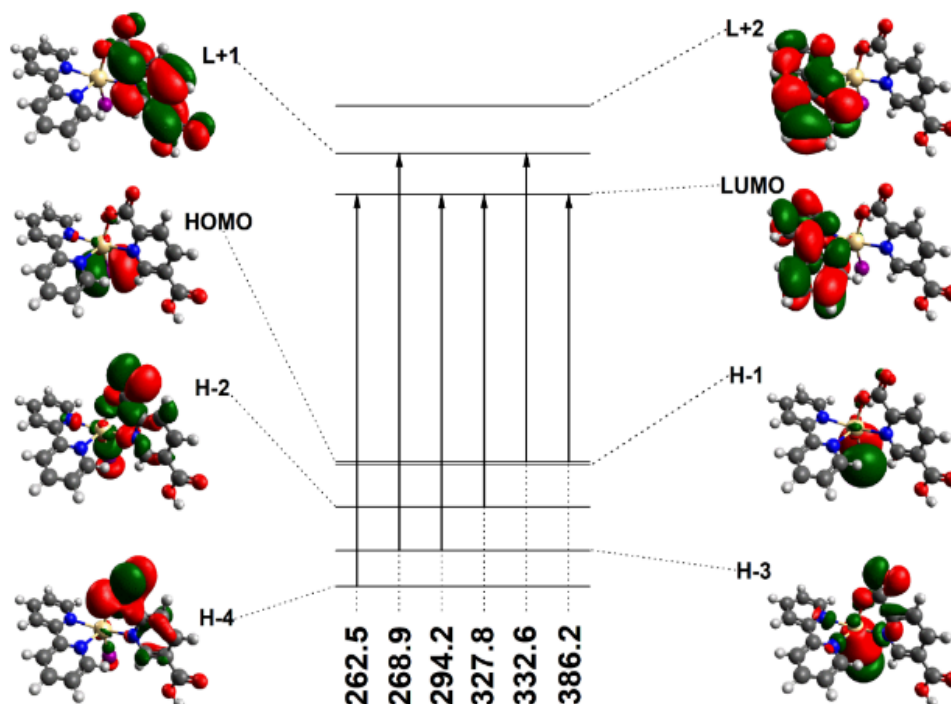


Figura 10: Transições entre os orbitais moleculares de fronteira do complexo de Cádmio, (TD-)DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela II, para o complexo de cádmio-bipiridina, o maior valor da força do oscilador, 0,013, ocorre em 294,2 nm, com a transição H-3 → LUMO contribuindo majoritariamente (97%). O segundo maior valor da força do oscilador, 0,003, ocorre em 327,8 nm, devido à transição H-2 → LUMO (96%).

Tabela II: Níveis energéticos, força do oscilador (f), e análise dos orbitais de transição para algumas das transições selecionadas para complexo de cádmio.

λ (nm)	f	principais contribuições	contribuições secundárias	descrição
386,2	0,002	H → L (100%)		XLCT
332,6	0,002	H → L+1 (96%)	H-2 → L+1 (2%)	XLCT
327,8	0,003	H-2 → L (96%)	H-3 → L (2%)	X+MLCT
294,2	0,013	H-3 → L (97%)	H-2 → L (2%)	X+MLCT
268,9	0,002	H-3 → L+1 (90%)	H-2 → L+1 (3%); H-5 → L+1 (2%)	X+MLCT
262,5	0,001	H-4 → L (88%)	H → L+3 (10%)	IL

H: HOMO; L: LUMO

As primeiras e segundas bandas são atribuídas à transferência de carga intra-ligantes (IL, do inglês *intra-ligand*) e à transferência de carga do metal para o ligante (MLCT, do inglês *metal-to-ligand charge transfer*). As bandas citadas correspondem a transições do tipo X+MLCT, onde X se refere ao halogênio.

Complexo de rutênio

O espectro de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) calculado para o complexo de rutênio é apresentado na Figura 11. Neste espectro, observam-se três bandas de absorção, centradas aproximadamente em 311,7 nm, 307,1 nm, 446,1 nm e 500 nm, respectivamente. Os cálculos baseados na teoria TD-DFT foram utilizados para esclarecer as origens das transições eletrônicas envolvidas nessas absorções.

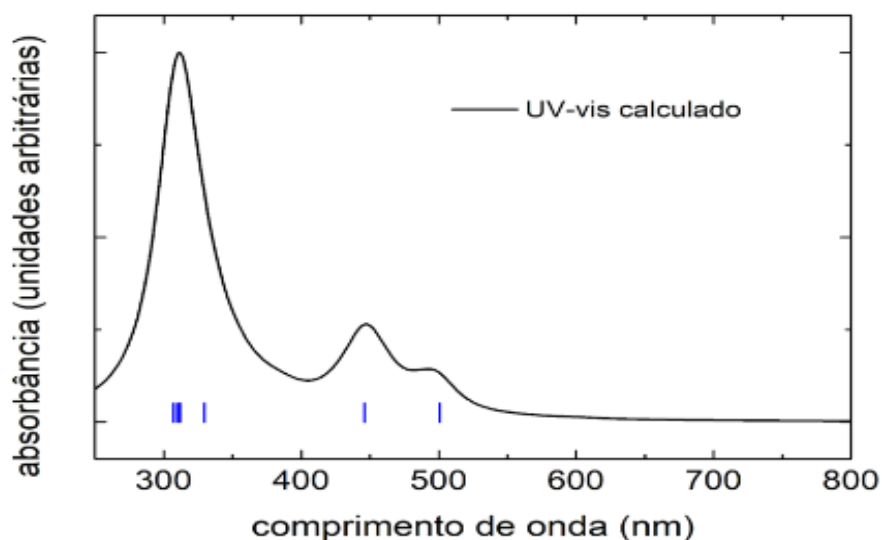


Figura 11: Espectros de absorção (UV-vis) para o complexo de Rutênio, TD-DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).

A Figura 12 apresenta o diagrama de energia correspondente às principais transições do espectro UV-vis (Figura 11). O gap de energia entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) para o composto de rutênio-bipiridina é de 2,94 eV.

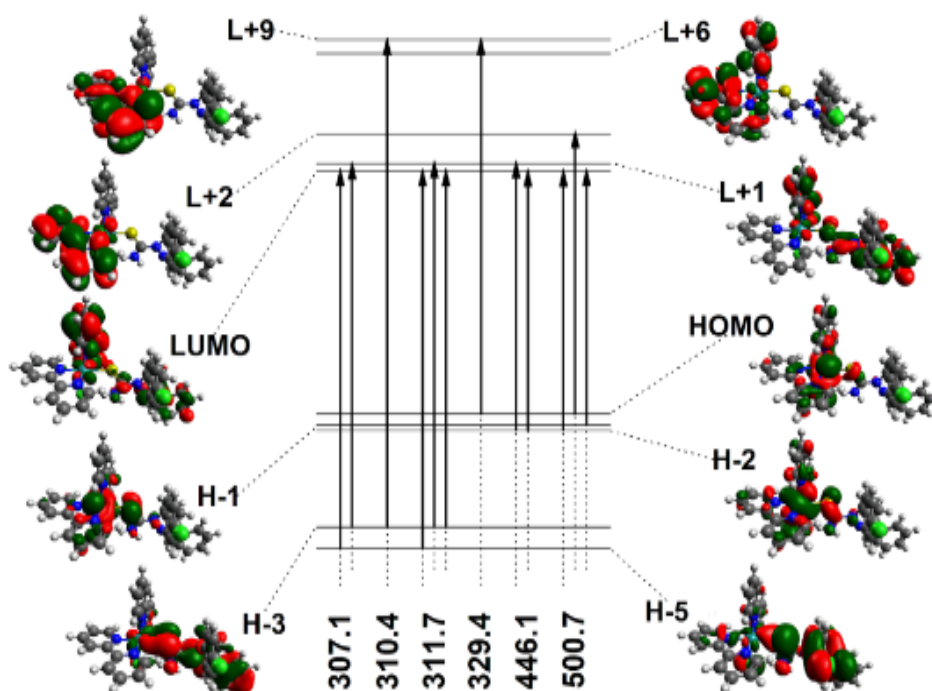


Figura 12: Transições entre os orbitais moleculares de fronteira do complexo de Rutênio, (TD-)DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d).

Conforme apresentado na Tabela III, para o complexo de rutênio-bipiridina, o valor mais elevado da força do oscilador, $f=0,405$, é observado em 311,7 nm, principalmente devido à transição H-5 → LUMO (39%). O segundo maior valor de f , 0,162, ocorre em 307,1 nm, em virtude da transição H-5 → LUMO (31%). O terceiro maior valor de f , 0,143, é identificado em 446,1 nm, associado à transição H-2 → L+1 (70%).

Tabela III: Níveis energéticos, força do oscilador (f), e análise dos orbitais de transição para algumas das transições selecionadas para complexo de rutênio.

λ (nm)	f	principais contribuições	contribuições secundárias
500,7	0,041	H-2 → L (38%); H → L+2 (34%); H-1 → L (12%)	H-2 → L+1 (5%), H → L+1 (5%)
446,1	0,143	H-2 → L+1 (70%); H-2 → L (11%)	H-2 → L+2 (10%); H-1 → L+1 (5%)
329,4	0,044	H → L+9 (69%)	H-3 → L (5%); H-2 → L+6 (8%); H-1 → L+6 (6%); H-1 → L+9 (3%)
311,7	0,405	H-5 → L (39%); H-3 → L+1 (33%); H-3 → L (12%)	H-8 → L (3%); H-7 → L (3%); H-5 → L+1 (3%)
310,4	0,068	H-3 → L+9 (57%)	H-5 → L (4%); H-3 → L+1 (8%); H-2 → L+6 (8%); H-1 → L+14 (4%); H → L+14 (3%)
307,1	0,162	H-5 → L (31%); H-3 → L+1 (30%)	H-7 → L (3%); H-3 → L (4%); H-2 → L+5 (5%); H-2 → L+6 (8%); H-2 → L+9 (3%)

H: HOMO; L: LUMO

As primeiras e segundas bandas são atribuídas à transferência de carga intra-ligante (IL) e do metal para o ligante (MLCT). Essas bandas correspondem a transições do tipo X+MLCT, onde X se refere ao halogênio.

Neste contexto, a correlação entre os resultados experimentais e teóricos é essencial para compreender as características específicas dos complexos metálicos de íons platina, cádmio e rutênio com ligantes de bipiridina. Tal correlação permite uma compreensão mais profunda das propriedades espectroscópicas e estruturais desses complexos, possibilitando avanços no entendimento da química desses sistemas e fornecendo informações úteis para aplicações tecnológicas em diversas áreas.

Os dados selecionados permitiram a apresentação dos diagramas de energia para as principais transições entre os orbitais moleculares de fronteira que ocorrem nos comprimentos de onda específicos do espectro de UV-vis. Esses valores indicam a

reatividade ou estabilidade dos compostos: valores menores sugerem compostos mais reativos, devido à menor energia necessária para promover um elétron do HOMO para o LUMO, enquanto valores mais altos denotam maior estabilidade, pois a energia necessária para excitar um elétron é maior.

Gap de Energia

Para o composto de platina, obteve-se um valor de gap de 3,04 eV, indicando maior estabilidade em comparação ao composto de rutênio, com valor de 2,94 eV, e ao composto de cádmio, com valor de 2,40 eV. A escolha de cada complexo depende de sua reatividade/estabilidade necessária para cada aplicação, de acordo com a idealização de cada pesquisa.

Estabilidade e Reatividade

Compostos com um valor de gap alto tendem a ser mais isolantes, enquanto compostos com um valor de gap mais baixo tendem a ser mais condutores, pois as bandas de condução estão mais próximas das bandas de valência. Isso significa que é necessária menos energia para a excitação dos elétrons. A magnitude desses valores depende diretamente das características e propriedades do íon metálico central, definindo o fator de estabilidade de todo o complexo em relação às suas ligações.

Comprimento de Onda e Absorção

Ao comparar os gráficos de UV-vis com as tabelas de transições eletrônicas, observa-se que quanto maior o comprimento de onda na máxima absorção, menor será a energia necessária para excitar um elétron envolvido na transição. Cada composto tem um comprimento de onda específico no maior pico de absorção, que pode ser indicado como contribuição majoritária ou minoritária.

Essa análise detalhada dos espectros e das transições eletrônicas fornece uma base sólida para entender a relação entre a estrutura molecular e as propriedades ópticas dos complexos metálicos estudados, contribuindo para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas e avanços na química de coordenação.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho foi realizado com base em cálculos fundamentados na teoria DFT e TD-DFT para a avaliação das propriedades espectroscópicas (infravermelho e UV-vis) e eletrônicas de complexos metal-orgânicos envolvendo platina, cádmio e rutênio com ligantes bipyridina. Inicialmente, determinaram-se as estruturas geométricas de menor energia de cada composto por meio da otimização com o formalismo DFT/B3LYP/SDD/6-311G(d). Com isso, foi possível calcular os espectros de infravermelho e de UV-vis, além de identificar o composto de maior e menor estabilidade, utilizando os diagramas de energia para as principais transições entre os orbitais moleculares de fronteira.

A obtenção dos espectros de infravermelho (FTIR) para os três complexos permitiu observar as principais diferenças entre eles. Os compostos apresentaram bandas características de absorção de grande ou moderada intensidade em regiões específicas do espectro, relacionadas aos grupos funcionais ligantes e intra-ligantes. Outros sinais observados para os compostos ocorreram próximo das regiões em que as intensificações são mais caracterizadas de cada ligação, possivelmente relacionadas às ligações envolvendo os íons metálicos. A identificação das principais absorções possibilitou caracterizar os grupos e as ligações em regiões específicas, com base na teoria correlacionada.

Com base nos gráficos dos espectros de absorção (UV-vis) para os complexos e analisando os resultados dos diagramas de orbitais moleculares, constatou-se que compostos mais reativos, como o cádmio, tendem a absorver em comprimentos de onda maiores. Em contrapartida, compostos mais estáveis, como a platina, absorvem preferencialmente em comprimentos de onda menores. Isso foi indicado pelos valores encontrados nas transições entre os orbitais moleculares de fronteira, com gaps de energia de 3,04 eV para a platina e 2,40 eV para o cádmio, respectivamente, entre os orbitais HOMO e LUMO.

Considerando que menores forças do oscilador harmônico resultam em maiores oscilações e comprimentos de onda mais longos, enquanto maiores forças do oscilador harmônico resultam em menores oscilações e comprimentos de onda mais curtos, foi possível definir a reatividade/estabilidade e as interações de cada composto. Após um estudo aprofundado das propriedades espectroscópicas desses complexos, os dados obtidos serviram como base primordial nos resultados finais. De acordo com os resultados das transições conforme as tabelas, concluiu-se que a transferência de carga ocorreu possivelmente a partir das interações entre o metal e os ligantes e intra-ligantes, onde os resultados foram mais consistentes e apresentaram melhores contribuições em decorrência das transições entre as bandas características.

7. REFERÊNCIAS

- [1] SULLIVAN, I.; ZOELLNER, B.; MAGGARD, P. A. **Chemistry of Materials**, 28 (2016) 5999.
- [2] DAS, K.; PANDA, U.; DATTA, A.; ROY, S.; MONDAL, S.; MASSERA, C.; ASKUN, T.; CELIKBOYUN, P.; GARRIBBA, E.; SINHA, C.; ANAND, K.; AKITSU, T.; KOBAYASHI, K. **New Journal of Chemistry**, 39 (2015) 7309.
- [3] VARNA, D.; HATZIDIMITRIOU, A.; VELALI, E.; PANTAZAKI, A.; ASLANIDIS, P. **Polyhedron**, 88 (2015) 40.
- [4] FAVARIN, L. R.; ROSA, P. P.; PIZZUTI, L.; MACHULEK, A.; CAIRES, A. R.; BEZERRA, L.; PINTO, L.; MAIA, G.; GATTO, C. C.; BACK, D. F.; DOS ANJOS, A.; CASAGRANDE, G. A. **Polyhedron**, 121 (2017) 185.
- [5] DUMUR, F. **Organic Electronics**, 21 (2015) 27.
- [6] ALMEIDA, M. V. de ., FARIA, B. de A., & CÉSAR, E. T.. (2010). Síntese e caracterização de complexos de platina(IV) com derivados N-benzilados da 1,3-propanodiamina. **Química Nova**, 33(6), 1259–1262. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000600007>.
- [7] SILVA, D. T. K. Síntese, avaliação estrutural, propriedades fotofísicas e bioatividade de compostos de coordenação de cádmio (ii) com ligantes derivados de ácidos piridino-dicarboxílicos. **Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em química** – Nível de Mestrado – UFMS. Disponível em:[https://repositorio.ufms.br/bitstream/123456789/4562/1/Disserta%
c3%a7%c3%a3o_DE_BORA_KELLER.pdf](https://repositorio.ufms.br/bitstream/123456789/4562/1/Disserta%c3%a7%c3%a3o_DE_BORA_KELLER.pdf), recurso online. Acesso em: 02 ago. 2024.
- [8] LIMA, P. A. Síntese e caracterização de complexos de rutênio para aplicação em células solares sensibilizadas por corante. **Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em química** – Nível de Mestrado – UFC. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/14934/1/2012_dis_palima.pdf, recurso online. Acesso em: 02 ago. 2024.
- [9] JASINSKI, R. A new fuel cell cathode catalyst. **Nature**, v. 201, p. 1212 – 1213, 1964.
- [10] OTHMAN, R.; DICKS, A. L.; ZHU, Z. Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 357 – 372, 2012.
- [11] FONSECA, S.; PINTO, L. M. d. C. Oxygen reduction reaction on a CuII complex of 3,5-diamino-1,2,4-triazole: A DFT approach. **ACS Omega**, v. 5, n. 3, p. 1581 – 1585, 2020.
- [12] SILVA, R. C. B. Análise Comparativa da Aproximação da Carga Pontual Para Íons Lantanídeos(iii) na Modelagem Pelo Método DFT de Estados Excitados de Ligantes em Complexos. **Dissertação de Mestrado**. JAN. de 2019.
- [13] ABEDI, M.; BUTCHER, R. J.; NASSER SHAMKHALI, A.; SPASOJEVIC, V.; AL-AMEED, K.; ABEDI, P. **Inorganica Chimica Acta**, 520 (2021) 120310.

- [14] SILVA, F. O. N. Síntese, caracterização e reatividade de novos nitrosilo complexos de rutênio, tendo como ligante auxiliar a 2,2'-bipiridina. **Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em química** – Nível de Mestrado – UFC. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/1281/1/2004_dis_Fr%20Silva.pdf, recurso online. Acesso em: 03 ago. 2024.
- [15] OLIVEIRA, I. M. F.; SILVA, M. J. S. F.; TÓFANI, S. F. B.. Equilíbrio De Complexação. **Fundamentos de Química Analítica (2009) UFMG**. Disponível em: https://www2.ufjf.br/quimicaead/wp-content/uploads/sites/224/2013/05/FQAnalitica_Aula9.pdf recurso online. Acesso em: 11 jun. 2024.
- [16] UFSJ. Equilíbrio de Complexação. **Campus Centro Oeste Dona Lindu**. Minas Gerais 20 fev 2013. Disponível em: https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/frankimica/Quimica%20Analitica%20Aplicada%20/Equilibrio_de_Complexacao_-_Frank.pdf, recurso online. Acesso em: 12 jun. 2024.
- [17] SOUZA, A. Química de Coordenação. **CESAD**. São Cristóvão/SE 2016. Disponível em: https://cesad.ufs.br/ORBI/public/uploadCatalogo/14255007062016Quimica_de_Coordenação_Aula_1.pdf, recurso online. Acesso em: 11 jun. 2024.
- [18] MARQUES, M. A. L; BOTTI, S. O Que É E Para Que Serve A Teoria Dos Funcionais Da Densidade? **Gazeta De Física**, DFUC. Disponível em: http://professor.ufop.br/sites/default/files/melissadequi/files/vol29_4_art02.pdf, recurso online. Acesso em: 12 jun. 2024.
- [19] PUC-RIO. Teoria do Funcional da Densidade. **Tese final**. Rio de Janeiro. 20 fev 2013. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/16578/16578_3.PDF, recurso online. Acesso em: 12 jun. 2024.
- [20] DUARTE, H. A. Índices De Reatividade Química A Partir Da Teoria Do Funcional De Densidade: Formalismo E Perspectivas. **SciELO - Scientific Electronic Library Online**. Belo Horizonte 31 ago 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/fHfMKpwmTyFnSc4jqLxQMcw/>, recurso online. Acesso em: 12 jun. 2024.
- [21] FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., SCALMANI, G., BARONE, V., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., Li, X., CARICATO, M., MARENICH, A. V., BLOINO, J., JANESKO, B. G., GOMPERS, R., MENNUCCI, B., HRATCHIAN, H. P., ORTIZ, J. V., IZMAYLOV, A. F., SONNENBERG, J. L., WILLIAMS-YOUNG, D., DING, F., LIPPARINI, F., EGIDI, F., GOINGS, J., PENG, B., PETRONE, A., HENDERSON, T., RANASINGHE, D., ZAKRZEWSKI, V. G., GAO, J., REGA, N., ZHENG, G., LIANG, W., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., VREVEN, T., THROSELL, K., MONTGOMERY, J. A. Jr., PERALTA, J. E., OGLIARO, F., BEARPARK, M. J., HEYD, J. J., BROTHERS, E. N., KUDIN, K. N., STAROVEROV, V. N.,

KEITH, T. A., KOBAYASHI, R., NORMAND, J., RAGHAVACHARI, K., RENDELL, A. P., BURANT, J. C., IYENGAR, S. S., TOMASI, J., COSSI, M., REGA, N., MILLAM, J. M., KLENE, M., KNOX, J. E., CROSS, J. B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, R. E., YAZYEV, O., AUSTIN, A. J., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, J. W., MARTIN, R. L., MOROKUMA, K., ZAKRZEWSKI, V. G., VOTH, G. A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J. J., DAPPRICH, S., DANIELS, A. D., FARKAS, Ö., FORESMAN, J. B., ORTIZ, J. V., CIOSLOWSKI, J., & Fox, D. J. (2016). Gaussian 16, **Revision B.01**. Gaussian, Inc., Wallingford CT.

[22] ÂNGELO, A. C. D.; SOUZA, A. R.; MORGON, N. H.; SAMBRANO, J. R. Estudo da adsorção de hidrogênio e sulfeto na superfície de paládio: aspectos experimentais (eletroquímica) e teóricos (ab initio e Teoria do Funcional da Densidade). **SciELO - Scientific Electronic Library Online**. São Paulo 31 Ago 2001. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/YBnqVPYNjMTCBRPLTHJrKWs/?lang=pt#>, recurso online. Acesso em: 12 jun. 2024.

[23] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. **Physical Review B**, 37 (1988) 785.

[24] BECKE, A. D. **Journal of Chemical Physics**, 98 (1993) 5648.

[25] HANWELL, M. D., CURTIS, D. E., LONIE, D. C., VANDERMEERSCH, T., ZUREK, E., & HUTCHISON, G. R. (2012). Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, 4(1), 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.