

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Camila Batista Pinto

**LIGAÇÕES QUÍMICAS EM COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO: estrutura
e densidade eletrônica em cristais**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEx/DQ. 1.514

T. 690

Camila Batista Pinto

**LIGAÇÕES QUÍMICAS EM COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO: estrutura
e densidade eletrônica em cristais**

Versão Final

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Orientador: Prof^o Dr. Bernardo Lages Rodrigues

Coorientador: Prof^o Dr. Leonardo H. R. Dos Santos

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

P6591 Pinto, Camila Batista.
2022 Ligações químicas em complexos de metais de
T transição [manuscrito] : estrutura e densidade
eletrônica em cristais / Camila Batista Pinto. 2022.
[173] f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Bernardo Lages Rodrigues.

Coorientador: Leonardo Humberto Rezende dos Santos.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.

Bibliografia: f. 146-157.

Apêndices: f. 158-[173].

1. Físico-química - Teses. 2. Compostos de coordenação - Teses. 3. Compostos de metais de transição - Teses. 4. Cristais - Teses. 5. Ligações químicas - Teses. 6. Raios X - Difração - Teses. 7. Ligação de hidrogênio - Teses. 8. Estrutura eletrônica - Teses. I. Rodrigues, Bernardo Lages, Orientador. II. Santos, Leonardo Humberto Rezende dos, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

"Ligações Químicas Em Complexos de Metais de Transição: Estrutura e Densidade Eletrônica Em Cristais"

Camila Batista Pinto

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Bernardo Lages Rodrigues - Orientador
UFMG

Prof. Leonardo Humberto Rezende dos Santos - Coorientador
UFMG

Prof. Javier Alcides Ellena
USP/SC

Prof. Adailton João Bortoluzzi
UFSC

Prof. Alejandro Pedro Ayala
UFC

Prof. Heitor Avelino de Abreu
UFMG

Belo Horizonte, 29 de setembro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Professor do Magistério Superior**, em 29/09/2022, às 18:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Humberto Rezende dos Santos, Professor do Magistério Superior**, em 29/09/2022, às 18:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bernardo Lages Rodrigues, Professor do Magistério Superior**, em 29/09/2022, às 18:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alejandro Pedro Ayala, Usuário Externo**, em 18/10/2022, às 19:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Javier Alcides Ellena, Usuário Externo**, em 19/10/2022, às 14:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adailton João Bortoluzzi, Usuário Externo**, em 19/10/2022, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1791030** e o código CRC **7973C6E0**.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Bernardo e Leonardo, agradeço pela dedicação, comprometimento, ensinamentos e conselhos. Também agradeço pelo apoio e pelas discussões enriquecedoras que contribuíram não só para o desenvolvimento da pesquisa, mas também em minha formação.

Aos meus pais, Antônio Carlos e Cátia, aos meus irmãos, Vinícius e Pablo, e ao meu namorado, Mauro, pelo incentivo, apoio e compreensão.

Ao Grupo de Cristalografia Química – Departamento de Química, pela infraestrutura e pela oportunidade de realização do doutorado.

Ao LabCri – Departamento de Física, pela infraestrutura que possibilitou a realização das medidas de difração de raios X.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade, e à CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

As importantes propriedades de compostos de coordenação são uma consequência direta da distribuição eletrônica nesses compostos, de forma que o melhor entendimento das ligações e interações químicas é crucial para o desenvolvimento de compostos com as propriedades desejadas. Para se avaliar a influência da natureza do metal de transição nas interações e estrutura cristalina, analisou-se uma série isoestrutural de compostos de coordenação, que apresentam ligação de hidrogênio curta, através da técnica de difração de raios X por monocristal. As estruturas foram analisadas tanto através de uma descrição esférica do átomo (Modelo do Átomo Isolado) quanto através da descrição esférica (Modelo de Multipolo e Refinamento do Átomo de Hirshfeld), avaliando-se as ligações e interações através de parâmetros geométricos, análise da superfície de Hirshfeld e análise topológica. Pôde-se concluir que todas as ligações entre metal de transição e átomos de oxigênio são melhor definidas como intermediárias entre iônica e covalente, e que a ligação de hidrogênio curta apresenta grau de covalência dependente da natureza do metal presente no composto, de forma que o composto de Mn apresenta a ligação de hidrogênio curta mais covalente, e o composto de Ni tem a ligação de hidrogênio curta menos covalente. Realizou-se também comparação entre os métodos de particionamento, buscando uma correlação entre os mesmos. Para tanto, utilizou-se dados da literatura e posteriormente, aplicou-se a correlação aos compostos aqui estudados.

Palavras-chave: Superfície de Hirshfeld. Análise topológica. Distribuição de carga. Modelo de multipolo. Refinamento do átomo de Hirshfeld.

ABSTRACT

The relevant properties of coordination compounds are a direct consequence of the electron distribution in these compounds, hence a better understanding of chemical bonds and interactions are crucial for the development of compounds with desired properties. In order to evaluate the influence of transition-metals nature in interactions and crystal structure, an isostructural series of coordination compounds presenting short hydrogen bond has been analyzed through single-crystal X-ray diffraction. The structures were evaluated through both a spherical (Independent Atom Model) and aspherical atom description (Multipole Model and Hirshfeld Atom Refinement), evaluating chemical bonds and interactions through geometric parameters, Hirshfeld surface analysis and topological analysis. It could be concluded that all chemical bonds involving transition metal and oxygen atoms are better defined as intermediate between ionic and covalent. It was also concluded that the covalence degree of the short hydrogen bonds are dependent on the nature of the metal present in the compound, in this manner, the Mn compound presents the most covalent short hydrogen bond and the Ni compound has the least covalent short hydrogen bond. A comparison between partitioning methods was also conducted, as means to find a correlation between them. To do so, literature data was used and the correlation was later applied to the compounds under study.

Keywords: Hirshfeld surface. Topological analysis. Charge distribution. Multipole model. Hirshfeld atom refinement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama fase-vetor para o fator de estrutura.....	22
Figura 2.1. Exemplo de geometria para o íon hidrogenomaleato apresentando átomo H da ligação de hidrogênio curta posicionado (a) simetricamente e (b) assimetricamente.....	35
Figura 2.2. (a) Estrutura cristalina dos complexos de fórmula MHmA (M = Mn, Co, Ni, Zn) e (b) sobreposição das estruturas cristalinas dos complexos de Mn (cinza), Ni (azul), Co (preto) e Zn (vermelho).....	40
Figure 2.3. Variações na distância de ligação (a) metal-oxigênio e (b) carbono-oxigênio de acordo com a natureza do metal, e (c) variações nos parâmetros de cela normalizados em relação a MnHmA.....	42
Figura 2.4. Representação das ligações de hidrogênio envolvendo os átomos O(2), O(3) e O(5).....	43
Figura 2.5. Empacotamento cristalino de MnHmA visto na direção paralela aos eixos (a) <i>a</i> , (b) <i>b</i> e (c) <i>c</i>	44
Figura 2.6. Superfície de Hirshfeld para MnHmA e seu empacotamento (a) com a propriedade d_{norm} plotada, e (b) apenas os contornos da superfície para melhor visualização.....	47
Figura 2.7. Gráfico de impressão digital e superfície de Hirshfeld para MnHmA, com a propriedade d_{norm} plotada.....	47
Figura 2.8. Gráfico de impressão digital e superfície de Hirshfeld enfatizando os contatos O···H.....	47
Figura 2.9. (a) Gráfico de impressão digital e superfície de Hirshfeld enfatizando o contato C···C (interpretado como interações π ··· π). (b) Gráfico de impressão digital e superfície de Hirshfeld enfatizando o contato C···O.....	49
Figura 2.10. Representação esquemática das interações (a) antiperiplanar e (b) coplanar paralela entre anéis hidrogenomaleato.....	49
Figura 2.11. Interações entre anéis de hidrogenomaleato, mostrando a distância (em Å) entre os centroides dos anéis.....	49
Figura 2.12. Gráficos de impressão digital para todos os complexos e porcentagem de contatos de acordo com o centro metálico.....	50
Figura 2.13. Superfícies de Hirshfeld para os centros metálicos, com as propriedades <i>curvedness</i> (<i>C</i>) e <i>shape index</i> (<i>S</i>) plotadas, juntamente com os gráficos de impressão digital e a porcentagem dos contatos.....	52
Figura 2.14. Superfície de Hirshfeld para Mn com as propriedades (a) <i>C</i> e (b) <i>S</i> plotadas.....	52

Figura 3.1. Mapas residuais para o modelo do átomo isolado (IAM) e para o refinamento de multipolo (MM).....	64
Figura 3.2. Gráficos de (a) distribuição de probabilidade e (b) dimensão fractal para o modelo do átomo isolado (IAM) e refinamento de multipolo (MM).....	65
Figura 3.3. Gráficos de (a) probabilidade normal e (b) fator de escala em função da resolução para o modelo do átomo isolado (IAM) e refinamento de multipolo (MM).....	66
Figura 3.4. Mapas de deformação para o centro metálico no plano formado pelos átomos (a) O(5), Ni, O(6), (b) O(5), Ni, O(1) e (c) O(6), Ni, O(1).....	70
Figura 3.5. Mapas de deformação do ligante hidrogenomaleato nos planos (a) C(2)/C(3)/C(4) e (b) O(2)/H(3A)/O(3).....	71
Figura 3.6. Representação do campo do vetor gradiente nos planos formados pelos átomos (a) O(5), Ni, O(6), (b) O(5), Ni, O(1), e (c) O(6), Ni, O(1).....	72
Figura 3.7. Campo do vetor gradiente no plano do ligante hidrogenomaleato.....	72
Figura 3.8. Gráfico molecular para $[\text{Ni}(\text{Hm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	72
Figura 3.9. Mapas de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ nos planos (a) O(5)/Ni/O(6), (b) O(5)/Ni/O(1), (c) O(1)/Ni/O(6).....	77
Figura 3.10. Mapas de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ nos planos (a) C(2)/C(3)/O(3), e (b) O(2)/H(3A)/O(3).....	77
Figura 3.11. Perfil de (a) $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, (b) densidade eletrônica e (c) elipticidade ao longo do caminho de ligação para Ni–O(1), Ni–O(5) e Ni–O(6).	79
Figura 3.12. Gráfico de grau de ligação $(H(\mathbf{r}_{\text{PCL}})/\rho(\mathbf{r}_{\text{PCL}}))$ vs. $ V(\mathbf{r}_{\text{PCL}}) /G(\mathbf{r}_{\text{PCL}})$	82
Figura 4.1. Mapas residuais para a série de compostos após o refinamento pelo Modelo do Átomo Isolado (IAM), após o refinamento dos coeficientes de Gram-Charlier de 4ª ordem para os centros metálicos (M anarmônico) e após o Refinamento do Átomo de Hirshfeld (HAR).....	92
Figura 4.2. Gráficos de dimensão fractal para os compostos MnHmA, CoHmA, NiHmA e ZnHmA, respectivamente, obtidos após o refinamento pelo IAM (verde), após o refinamento anarmônico do centro metálico (azul) e após o HAR (laranja).....	92
Figura 4.3. (a) Densidade eletrônica no ponto crítico de ligação obtido experimentalmente (MM) vs. calculado pelo HAR, utilizando dados de reflexão para medida de densidade eletrônica (DE) e dados de reflexão para determinação estrutural convencional (conv). (b) Densidade eletrônica no ponto crítico de ligação calculado pelo HAR utilizando dados de reflexão para DE vs. dados de reflexão para determinação estrutural convencional.....	95
Figura 4.4. Perfil do Laplaciano da densidade eletrônica ao longo do caminho da ligação para ligações entre Ni–O (primeira linha), C–O (segunda linha) e C–C (terceira linha).....	97

Figura 4.5. Perfil do Laplaciano da densidade eletrônica ao longo do caminho da ligação para O–H de ligações de hidrogênio (primeira linha), O–H de molécula de água (segunda linha) e C–H (terceira linha).....	98
Figura 4.6. (a) Distâncias de ligação do tipo A–H (A = C, O) obtidas por difração de nêutrons (Sequeira <i>et al.</i> , 1992) e calculadas pelo HAR. (b) Sobreposição das estruturas por difração de nêutrons (roxo), e por difração de raios X, refinada pelo IAM (verde) e calculada pelo HAR (laranja).....	99
Figura 4.7. (a) Distâncias de ligação do tipo A–H (A = C, O) obtidas por difração de nêutrons (Sequeira <i>et al.</i> , 1992), por refinamento de multipolo e calculadas pelo HAR. (b) Sobreposição das estruturas.....	100
Figura 4.8. Gráfico das distâncias de ligação que envolvem átomos de H de acordo com o composto, para (a) moléculas de água, (b) ligação de hidrogênio curta, e (c) ligações C–H.....	104
Figura 4.9. Mapas de deformação obtidos para MnHmA, CoHmA, NiHmA e ZnHmA após o HAR.....	107
Figura 4.10. Laplaciano da densidade eletrônica ao longo do caminho de ligação para (a) M–O(1), (b) M–O(5) e (c) M–O(6).....	110
Figura 4.11. Gráfico de grau de ligação ($H(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$) vs. $ V(\mathbf{r}_{PCL}) /G(\mathbf{r}_{PCL})$	112
Figura 5.1. Sobreposição das superfícies de fluxo zero obtidas pela QTAIM, em vermelho, sobre as HSs atômicas.....	117
Figura 5.2. Estruturas dos complexos de cobre(II) analisadas.....	120
Figura 5.3. Superfícies de Hirshfeld e respectivos gráficos de impressão digital para o átomo Fe.....	122
Figura 5.4. Superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital para os centros metálicos da série $[M(\text{acac})_3]$, com M = Cr, Mn, Fe, Co.....	125
Figura 5.5. Superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital para o centro metálico de Zn sob diferentes pressões.....	127
Figura 5.6. Superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital para o centro metálico de Mn sob diferentes pressões.....	129
Figura 5.7. Superfícies de Hirshfeld para o íon cobre(II) para o composto 1 (tetracoordenado) e composto 2 (hexacoordenado), com as funções <i>S</i> e <i>C</i> plotadas.....	132
Figura 5.8. Superfícies de Hirshfeld atômicas para os compostos 3 e 4 , com as funções <i>S</i> e <i>C</i> plotadas, e seus respectivos gráficos de impressão digital.....	133
Figura 5.9. Superfícies de Hirshfeld atômicas para os complexos 5 e 6 , com as propriedades <i>S</i> e <i>C</i> plotadas.....	135

Figura 5.10. Superfícies de Hirshfeld atômicas para o átomo de cobre pentacoordenado apresentando diferentes geometrias e distorções.....	136
Figura 5.11. Gráfico de correlação entre a propriedade C da HS e $\rho(r_{PCL})$ obtido pela QTAIM.....	138
Figura 5.12. Gráfico de S vs. C para ligações do tipo C–C.....	140
Figura B1. Mapas de deformação para o centro metálico de Ni em NiHmA_MM obtidos ao se utilizar diferentes simetrias.....	163
Figura D1. Gráficos moleculares para as estruturas de MHmA_HAR.....	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Detalhes experimentais para estruturas resolvidas pelo IAM.....	38
Tabela 2.2. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação para todos os compostos.....	42
Tabela 2.3. Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio.....	43
Tabela 2.4. Distâncias calculadas para a ligação de hidrogênio intramolecular curta.....	46
Tabela 2.5. Parâmetros quantitativos para as superfícies de Hirshfeld dos complexos.....	50
Tabela 2.6. Parâmetros quantitativos para as superfícies de Hirshfeld dos metais.....	53
Tabela 3.1. Comparação de parâmetros antes e depois da reintegração.....	58
Tabela 3.2. Detalhes experimentais para o estudo de densidade eletrônica de NiHmA.....	58
Tabela 3.3. Estatísticas das reflexões em relação à resolução.....	62
Tabela 3.4. Parâmetros estatísticos para os refinamentos pelo IAM e pelo MM.....	63
Tabela 3.5. Populações de monopolo, parâmetros radiais e cargas atômicas.....	67
Tabela 3.6. Resultados obtidos para o teste da ligação rígida de Hirshfeld.....	67
Tabela 3.7. Parâmetros geométricos para ligações em NiHmA.....	68
Tabela 3.8. Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do composto NiHmA após refinamento de multipolo.....	68
Tabela 3.9. População dos orbitais <i>d</i>	70
Tabela 3.10. Parâmetros topológicos para Pontos Críticos de Ligação.....	74
Tabela 3.11. Valores de densidade de energia cinética ($G(r_{PCL})$ (hartree Å ⁻³)), potencial ($V(r_{PCL})$ (hartree Å ⁻³)) e total ($H(r_{PCL})$ (hartree Å ⁻³)), e razões entre parâmetros para ligações envolvendo o átomo Ni e ligações de hidrogênio.....	80
Tabela 3.12. Propriedades atômicas integradas.....	84
Tabela 4.1. Comparação dos parâmetros de refinamento pelo modelo do átomo isolado (_IAM) e pelo refinamento do átomo de Hirshfeld (_HAR).....	91
Tabela 4.2. Parâmetros topológicos obtidos por diferentes métodos para NiHmA.....	94
Tabela 4.3. Distâncias de ligação obtidas para os compostos NiHmA e ZnHmA através de diferentes métodos.....	99

Tabela 4.4. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação após o Refinamento do Átomo de Hirshfeld.....	103
Tabela 4.5. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio dos compostos MHmA.....	105
Tabela 4.6. Parâmetros topológicos no ponto crítico de ligação calculados a partir da função de onda molecular.....	108
Tabela 4.7. Densidades de energia (hartree Å ⁻³) para as ligações com metal de transição e ligações de hidrogênio.....	111
Tabela 4.8. Cargas e volumes atômicos calculados pela QTAIM.....	114
Tabela 5.1. Códigos das estruturas avaliadas refinadas pelo IAM, e demais informações relevantes.....	120
Tabela 5.2. Códigos e demais informações para estruturas estudadas que tiveram análise topológica realizada.....	121
Tabela 5.3. Parâmetros da HS para complexos de Fe.....	123
Tabela 5.4. Parâmetros quantitativos para as HSs dos centros metálicos Cr, Mn, Fe e Co.....	126
Tabela 5.5. Parâmetros quantitativos para a superfície de Zn sob diferentes pressões.....	128
Tabela 5.6. Parâmetros quantitativos para a superfície de Mn sob diferentes pressões.....	130
Tabela 5.7. Parâmetros quantitativos e semi-quantitativos para os compostos 1 e 2	132
Tabela 5.8. Parâmetros quantitativos e semi-quantitativos para os compostos 3 e 4	134
Tabela 5.9. Parâmetros quantitativos e semi-quantitativos para os complexos 5 e 6	135
Tabela 5.10. Valores de $\rho(r_{PCL})$ calculados através da HS e da QTAIM.....	139
Tabela 5.11. Densidade eletrônica no ponto crítico de ligação calculada através da equação 5.1 ($\rho_c(r_{PCL})$) em comparação com aquela calculada através da QTAIM, tanto pelas funções de onda moleculares quanto experimentalmente, através do MM para NiHmA.....	141
Tabela A1. Parâmetros de deslocamento térmico (Å ²) para MnHmA_IAM.....	158
Tabela A2. Parâmetros de deslocamento térmico (Å ²) para CoHmA_IAM.....	158
Tabela A3. Parâmetros de deslocamento térmico (Å ²) para NiHmA_IAM.....	159
Tabela A4. Parâmetros de deslocamento térmico (Å ²) para ZnHmA_IAM.....	159
Tabela A5. Parâmetros de deslocamento térmico (Å ²) para NiHmA_MM.....	160

Tabela A6. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para MnHmA_HAR.....	160
Tabela A7. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para CoHmA_HAR.....	161
Tabela A8. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para NiHmA_conv_HAR.....	161
Tabela A9. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para ZnHmA_HAR.....	162
Tabela C1. Densidades de energia para ligações de hidrogênio em NiHmA_MM com distâncias de H fixas em valores obtidos por difração de nêutrons.....	164
Tabela E1. Índices de deslocalização para os compostos MHmA_HAR.....	166

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_H : Área da superfície de Hirshfeld

a.u.: *Atomic units* (unidades atômicas)

C: Propriedade *curvedness* da superfície de Hirshfeld

d_i : Distância da superfície de Hirshfeld até o ponto interno mais próximo

d_e : Distância da superfície de Hirshfeld até o ponto externo mais próximo

d_{norm} : Distância de contatos normalizada

IAM: *Independent Atom Model* (Modelo do Átomo Isolado)

G: Globularidade da superfície de Hirshfeld

$G(\mathbf{r}_{PCL})$: Densidade de energia cinética no ponto crítico de ligação

$H(\mathbf{r}_{PCL})$: Densidade de energia total no ponto crítico de ligação

HAR: *Hirshfeld Atom Refinement* (Refinamento do Átomo de Hirshfeld)

Hm: Hidrogenomaleato

HS: *Hirshfeld Surface* (Superfície de Hirshfeld)

$L(\mathcal{Q})$: Lagrangiano atômico

MM: Modelo de Multipolo

PCL: Ponto crítico de ligação

$P_{lm\pm}$: Populações de multipolo

P_v : População de valência

q : Carga

QTAIM: *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas)

S: Propriedade *shape index* da superfície de Hirshfeld

$V(\mathbf{r}_{PCL})$: Densidade de energia potencial no ponto crítico de ligação

V_H : Volume da superfície de Hirshfeld

VSEPR: *Valence Shell Electron Pair Repulsion* (repulsão dos pares de elétrons da camada de valência)

VSCC: *Valence Shell Charge Concentration* (concentração de carga da camada de valência)

VSCD: *Valence Shell Charge Depletion* (depleção de carga da camada de valência)

ε : Elipticidade

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$: Curvaturas principais da densidade eletrônica

$\rho(\mathbf{r}_{PCL})$: Densidade eletrônica no ponto crítico de ligação

κ/κ' : Parâmetros kappa para contração/expansão da camada de valência

$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$: Laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico de ligação

Ω_H : Asfericidade da superfície de Hirshfeld

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	18
1 Fundamentos	21
1.1 <i>Difração de Raios X</i>	21
1.2 <i>Modelos Atômicos</i>	24
1.3 <i>Métodos de Particionamento</i>	28
2 Objetivos	33
2.1 <i>Objetivo Geral</i>	33
2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	33
Capítulo 2: Modelo do Átomo Isolado	34
1 Introdução	34
2 Experimental	36
2.1 <i>Obtenção dos Monocristais</i>	36
2.2 <i>Difração de Raios X</i>	37
2.3 <i>Análise da Superfície de Hirshfeld</i>	39
3 Resultados e Discussão	40
3.1 <i>Estrutura Cristalina dos Complexos</i>	40
3.2 <i>Análise da Superfície de Hirshfeld</i>	46
4 Conclusão	54
Capítulo 3: Modelo Multipolar: $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	55
1 Introdução	55
2 Experimental	58
2.1 <i>Difração De Raios X</i>	58
2.2 <i>Refinamento de Multipolo</i>	59
2.3 <i>Análise Topológica</i>	61
3 Resultados e Discussão	62
3.1 <i>Qualidade dos Dados e do Modelo Final</i>	62
3.2 <i>Geometria</i>	67
3.3 <i>Mapas de Deformação da Densidade Eletrônica</i>	69
3.4 <i>Análise Topológica</i>	71
4 Conclusão	86
Capítulo 4: Refinamento do Átomo de Hirshfeld	87

1	Introdução	87
2	Experimental	89
2.1	<i>Refinamento do Átomo de Hirshfeld</i>	89
2.2	<i>Análise Topológica</i>	90
3	Resultados e Discussão	91
3.1	<i>Qualidade do Refinamento</i>	91
3.2	<i>Comparação entre HAR, MM e difração de nêutrons</i>	93
3.3	<i>Série Isoestrutural</i>	100
4	Conclusão	115
Capítulo 5: Comparação entre os Esquemas de Particionamento		116
1	Introdução	116
2	Experimental	119
3	Resultados e Discussão	122
3.1	<i>Variações na HS devido à Modificações Estruturais</i>	122
3.2	<i>Análise das Superfícies de Hirshfeld Atômicas para Cobre(II)</i>	131
3.3	<i>Correlação entre HS e QTAIM</i>	136
4	Conclusão	143
Capítulo 6: Considerações Finais		144
REFERÊNCIAS		146
APÊNDICE A – Parâmetros de Deslocamento Térmico		158
APÊNDICE B – Mapas de Deformação		163
APÊNDICE C – Densidades de Energia		164
APÊNDICE D – Gráficos Moleculares		165
APÊNDICE E – Índices de Deslocalização		166
APÊNDICE F – Produção Bibliográfica		167

Capítulo 1: Introdução

Compostos de coordenação com metais de transição representam uma importante classe de materiais. As aplicações destes compostos abrangem diversas áreas, como por exemplo, química medicinal, química de materiais e engenharia de cristais. Tal abrangência se deve às diferentes propriedades que estes compostos apresentam, que por sua vez são resultado das diferentes estruturas eletrônicas que se pode obter ao variar a natureza dos metais, seus estados de oxidação ou natureza dos ligantes. No caso da química medicinal, o uso de metais de transição se dá, por exemplo, devido à variedade de estados de oxidação que estes elementos apresentam, influenciando a solubilidade, a complexação com componentes celulares, e interferindo em reações redox na célula (Romero-Canelón & Sadler, 2013; Van Cleave & Crans, 2019; Yousuf *et al.*, 2021). Na química de materiais, compostos de coordenação são utilizados devido às suas propriedades magnéticas (*e.g.* Damgaard-Møller *et al.*, 2020), ópticas (*e.g.* Wang *et al.*, 2006) e de condutividade (*e.g.* Scherer *et al.*, 2010). Além disso, nos últimos anos, grande atenção tem sido dada a compostos híbridos constituídos por metais de transição e ligantes orgânicos, como polímeros de coordenação e *metal-organic frameworks* (MOFs), que, além das propriedades já mencionadas, são capazes de formar materiais porosos, apresentando utilidade em catálise heterogênea, armazenamento de gás e distribuição de fármacos (Janiak & Vieth, 2010). No caso da engenharia de cristais, apesar de grande parte desta área ser dedicada a compostos orgânicos, o uso de íons metálicos com diferentes estados de oxidação e variados números e geometrias de coordenação permite realizar uma pré-organização de ligações e interações no ambiente cristalino, auxiliando o desenvolvimento de materiais com as propriedades de interesse (Braga *et al.*, 1998).

De acordo com o exposto acima, percebe-se a relação direta entre a natureza das ligações e interações em compostos de coordenação e suas propriedades, de forma que um melhor entendimento das ligações e interações seja crucial para o desenvolvimento de, por exemplo, fármacos de alta especificidade e materiais de relevância tecnológica. A técnica de difração de raios X, juntamente com os avanços computacionais nas últimas décadas, permitiu que diversos compostos de coordenação tivessem suas estruturas cristalinas elucidadas e parâmetros geométricos estudados, aumentando o conhecimento em relação a essa classe de compostos. Entretanto, a grande maioria das estruturas cristalinas de compostos de coordenação depositadas em bancos de dados se refere a determinações estruturais convencionais, nas quais os átomos são aproximados como sendo esféricos e isolados, chamado Modelo do Átomo

Isolado (*Independent Atom Model* – IAM), e assim, as informações relacionadas às ligações químicas são inferidas com base em distâncias e ângulos de ligação. Para se estudar a natureza das ligações químicas e interações, informações relacionadas à redistribuição dos elétrons ao se formar uma molécula são necessárias, mais especificamente, é necessário obter informações relacionadas a redistribuição dos elétrons de valência, dessa forma se faz necessário considerar o átomo como esférico.

A distribuição de elétrons nos compostos pode ser obtida através de técnicas de difração de raios X, devido a essa radiação ser majoritariamente espalhada por elétrons, e através de cálculos teóricos. Experimentalmente, para se obter informação relacionada à deformação da nuvem eletrônica ao se formar as ligações em um composto, ou seja, para se realizar um estudo de densidade eletrônica, a coleta de dados deve ser realizada sob condições específicas que permitirão a obtenção da informação sobre elétrons de valência, que correspondem a uma pequena parte do total de elétrons, em especial no caso de metais de transição. Algumas dessas condições específicas são a realização de medidas a altas resoluções e baixas temperaturas, além de ser necessária a obtenção de monocristais de alta qualidade. Dificuldades experimentais fazem com que a grande maioria das estruturas cristalinas descritas atualmente ainda façam uso da aproximação do IAM (cerca de 99,7%, de acordo com Sanjuan-Szklarz e colaboradores (2020)), devido à simplicidade e rapidez do método.

Alternativas ao IAM e que não necessitam de condições especiais de medida já foram propostas. Como por exemplo, o modelo do átomo esférico transferível (*Transferable Aspheric Atom Model* – TAAM), que se baseia no fato de parâmetros multipolares dos pseudoátomos de uma molécula serem transferíveis para pseudoátomos de outras moléculas, nas quais se encontram em ambiente químico equivalente. Entretanto, esse modelo se limita a átomos leves, não havendo nenhum banco de dados atualmente que apresente metais e nem que seja capaz de levar em consideração os efeitos das interações intermoleculares (Sanjuan-Szklarz *et al.*, 2020). Outro método que considera os átomos esféricos e que não necessita de dados de difração a altas resoluções é o chamado refinamento do átomo de Hirshfeld (*Hirshfeld Atom Refinement* – HAR), que utiliza métodos *ab initio* para calcular a função de onda molecular que é particionada de acordo com o conceito de *stockholder* de Hirshfeld (1977). Entretanto, apenas recentemente (Kleemiss *et al.*, 2021) esse método foi atualizado para possibilitar o refinamento de estruturas com elementos pesados através da inclusão de conjuntos de base específicos e métodos relativísticos, passando a ser possível também o refinamento de estruturas com desordem ou com mais de uma molécula na unidade assimétrica.

A partir do exposto acima, pretende-se com esse estudo contribuir para o entendimento da ligação química envolvendo metais de transição, avaliando também a influência do metal para as demais interações no composto. Uma maneira de avaliar a influência do metal para a estrutura cristalina do composto é através do estudo de séries isoestruturais, ou seja, séries em que as posições atômicas relativas dos ligantes permanecem inalteradas, sendo modificada apenas a natureza do metal. Para tanto, uma série isoestrutural foi avaliada primeiramente através do IAM. Posteriormente, um dos compostos (que representa um dos extremos da série) foi avaliado através de um estudo de densidade eletrônica, e por fim, toda a série foi avaliada através do HAR. O estudo de séries isoestruturais permite a observação de diferentes comportamentos ácido-base de acordo com a configuração eletrônica do metal, e assim, é possível observar diferentes influências nas ligações σ - π entre ligante e metal (Braga *et al.*, 1998; Koritsanszky & Coppens, 2001). Avaliando séries isoestruturais também é possível observar o efeito do campo cristalino sobre os íons metálicos e seus orbitais d , juntamente com o efeito individual que populações de orbitais d possam ter sobre a distribuição eletrônica total (Lee *et al.*, 1999; Ruggiero & Korter, 2016). Exemplos de estudos da densidade eletrônica de séries isoestruturais incluem a série de sais de Tutton (Figgis *et al.*, 1992; Figgis *et al.*, 1993) e a série de complexos de metais de transição coordenados ao diânion do ácido quadrático (Lee *et al.*, 1999).

1 Fundamentos

1.1 Difração de Raios X

O fenômeno da difração se dá quando radiação eletromagnética interage com a matéria. No caso dos raios X, como o comprimento de onda dessa radiação é da mesma ordem de grandeza que o espaçamento interatômico em cristais, e os átomos nos cristais se encontram distribuídos de maneira periódica, os átomos em cristais se comportam como uma rede de difração para os raios X. A onda resultante difratada terá ângulos e intensidades a depender da distribuição dos átomos na estrutura cristalina, tornando possível a determinação estrutural. Entretanto, como os raios X são majoritariamente espalhados por elétrons, a informação obtida pelo experimento de difração de raios X será relacionada à distribuição dos elétrons na estrutura, então a localização dos núcleos atômicos se dá ao considerar que os núcleos estarão centrados nos máximos de densidade eletrônica. Essa aproximação funciona bem o suficiente para determinações estruturais, especialmente no caso de átomos pesados, que apresentarão mais elétrons de caroço, não sendo muito precisa quando se trata de átomos de hidrogênio, que apresentam apenas um elétron, e este elétron estará participando de ligação.

A amplitude da onda espalhada por um átomo será o somatório das amplitudes das ondas espalhadas pelos elétrons no átomo em relação a um elétron na origem, que juntamente com a fase do espalhamento, compõem o *fator de espalhamento atômico* (f_a), definido na equação 1.1 para o caso em que a densidade eletrônica ($\rho_a(\mathbf{r})$) é esfericamente simétrica (na equação, $s = (2 \sin \theta)/\lambda$, com θ sendo o ângulo entre a onda incidente e difratada).

$$f_a(s) = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} \rho_a(\mathbf{r}) r^2 \frac{\sin(2\pi r s)}{2\pi r s} dr \quad (1.1)$$

Dessa forma, o fator de espalhamento atômico dependerá do ângulo de difração, e terá seu máximo (igual ao número total de elétrons no átomo, Z) quando $(\sin \theta)/\lambda$ for zero. Além disso, o fator de espalhamento atômico pode também ser avaliado em relação à natureza dos elétrons, uma vez que elétrons do caroço espalharão radiação a ângulos mais altos, enquanto elétrons de valência, espalharão radiação a ângulos mais baixos (Giacovazzo *et al.*, 1992). Essa diferença no comportamento de elétrons de acordo com sua natureza implicará em dificuldades relacionadas ao estudo de elétrons de valência (relacionados às ligações químicas) em metais

de transição, uma vez que elétrons de valência representam uma porção minoritária do total de elétrons nestes elementos (Zhurov *et al.*, 2008).

As ondas espalhadas pelos átomos individuais irão interferir umas com as outras, construtiva ou destrutivamente, de forma que a amplitude total resultante na cela unitária será o somatório dos fatores de espalhamento atômico e suas fases associadas. Essa amplitude total resultante é chamada *fator de estrutura* (F_{hkl}), descrito pela equação 1.2, na qual N é o total de átomos na cela unitária e $\mathbf{s} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ (\mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* são vetores recíprocos de \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c}).

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_{a,j} e^{(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{s})} \quad (1.2)$$

O fator de estrutura pode também ser representado vetorialmente pelo diagrama de Argand (Figura 1.1), obtendo-se as relações descritas nas equações 1.3.

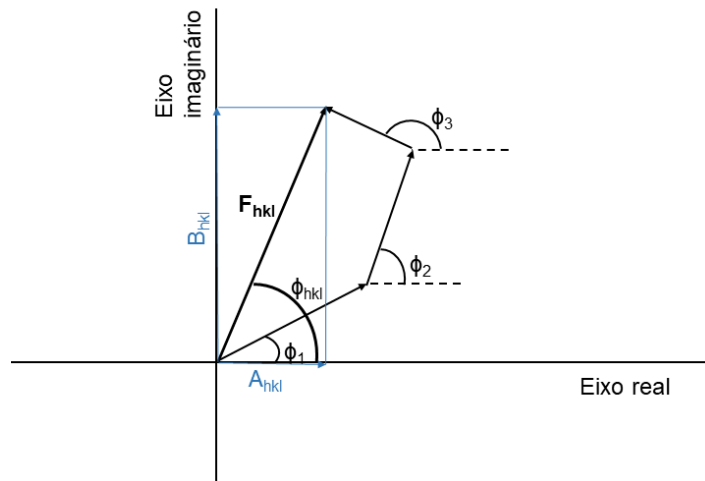


Figura 1.1. Diagrama fase-vetor para o fator de estrutura.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}}$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_{a,j} \cos \phi_j + i \sum_{j=1}^N f_{a,j} \sin \phi_j \quad (1.3)$$

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

A intensidade do feixe difratado é proporcional a $|F_{hkl}|^2$, e é obtida através do experimento de difração de raios X, juntamente com a informação sobre o ângulo de difração, tornando possível a obtenção do módulo do fator de estrutura observado. O fator de estrutura, por sua vez, pode ser expresso como a transformada de Fourier da média térmica da densidade eletrônica ($\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$) em uma cela unitária de volume V (equação 1.4), indicando que a densidade

eletrônica poderia ser obtida diretamente a partir do fator de estrutura, se as fases dos feixes difratados pudessem ser medidas.

$$F(\mathbf{s}) = \int_V \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle e^{(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{s})} d\mathbf{r} \quad (1.4)$$

Como a informação referente à fase não é possível de ser medida, faz-se uso então de metodologias e funções matemáticas que permitem estimar os valores dessas fases. Essa etapa é chamada de solução da estrutura, a partir da qual obtém-se a localização dos picos de máximo da densidade eletrônica e atribui-se os fatores de espalhamento atômicos pertinentes a cada pico, resultando em um modelo inicial. A partir do modelo inicial e das fases, realiza-se o refinamento da estrutura, que faz uso do método dos mínimos quadrados para aprimorar o modelo.

1.1.1 Difração de Raios X para Estudo de Densidade Eletrônica

Como já mencionado, o estudo da densidade eletrônica experimental apresenta algumas particularidades em relação a uma coleta de dados para determinação estrutural convencional. O fato dos elétrons de valência representarem uma porção minoritária do total de elétrons e difratarem a ângulos mais baixos faz com que apenas uma pequena fração das intensidades apresentem a informação de interesse para o estudo de ligações químicas. Dessa forma, se faz necessário que as reflexões de baixo ângulo sejam medidas com alta redundância, além de alta acurácia e precisão, apresentando uma razão sinal:ruído alta (Zhurov *et al.*, 2008; Jørgensen *et al.*, 2014). Além disso, como os elétrons de caroço que espalham radiação a altos ângulos não são muito perturbados pela formação de ligações químicas, medidas a altas resoluções, geralmente $(\sin \theta/\lambda)_{\max} > 1,0 \text{ \AA}^{-1}$, são necessárias para garantir a deconvolução entre o movimento térmico dos átomos e a deformação da densidade eletrônica causada pelas ligações químicas (Tolborg & Iversen, 2019). A intensidade dos feixes difratados, porém, decai a altos ângulos devido ao espalhamento térmico difuso, o que faz necessário a condução das medidas a baixas temperaturas, geralmente igual ou inferior à temperatura do nitrogênio líquido (aproximadamente 100 K, Zhurov *et al.*, 2008). Além disso, para diminuir efeitos sistemáticos como efeitos de absorção e de extinção, é necessário que os cristais para esse tipo de estudo sejam pequenos, também resultando em melhor qualidade dos dados.

1.2 Modelos Atômicos

1.2.1 Modelo do Átomo Isolado

A difração de raios X por cristais, como já mencionado, ocorre devido à interação da radiação com os elétrons da estrutura cristalina, e permite a obtenção de informação relacionada apenas à distribuição de elétrons, não informando diretamente sobre as posições dos núcleos, e conseqüentemente, dos átomos. Dessa forma, utiliza-se a aproximação de que o núcleo do átomo é encontrado na região de máximo da densidade de elétrons, e que a distribuição destes elétrons é esféricamente simétrica. Essa aproximação é chamada de Modelo do Átomo Isolado (IAM) e não considera, por exemplo, as distorções da nuvem eletrônica que ocorrem ao se formar ligações covalentes, ou a presença de pares isolados, além de considerar os átomos como neutros.

Na aproximação do IAM, a densidade eletrônica de um átomo pode ser representada pela Equação 1.5, em que $\rho_a(\mathbf{r})$ é a probabilidade de se encontrar um elétron qualquer no volume dv e ρ_{ej} é a probabilidade de se encontrar um elétron j em um volume dv (Giacovazzo *et al.*, 1992).

$$\rho_a(\mathbf{r})dv = \left(\sum_{j=1}^Z \rho_{ej}\right)dv \quad (1.5)$$

Sob a perspectiva do IAM, a densidade eletrônica de uma molécula ou cela unitária pode ser obtida através do somatório das densidades de seus átomos constituintes. A densidade eletrônica de tal sistema também é conhecida como a densidade eletrônica da promolécula, *i.e.*, a densidade eletrônica de um conjunto de átomos livres e esféricos superpostos na geometria molecular (Giacovazzo *et al.*, 1992).

O Modelo do Átomo Isolado é a aproximação rotineiramente utilizada em determinações estruturais convencionais, sendo suficiente para essa finalidade.

1.2.2 Modelo Multipolar

A aproximação do átomo esférico, apesar de útil para determinações estruturais, não é capaz de informar sobre ligações químicas por não considerar a deformação da nuvem eletrônica que ocorre ao se formar uma molécula. Uma forma de visualizar a diferença entre a distribuição eletrônica na molécula e aquela considerada pelo IAM é através dos mapas

residuais. Esses mapas plotam a diferença entre os fatores de estrutura observados e calculados com base em algum modelo (equação 1.6) (Macchi, 2013). Quando este modelo é o IAM, é possível ver densidade residual positiva nas ligações e regiões de pares isolados. Quando o modelo utilizado considera a densidade de deformação, apenas resíduos aleatórios devem estar presentes nesse tipo de mapa.

$$\delta\rho^{res}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} [|F_{obs}(\mathbf{h})| - |F_{calc}(\mathbf{h})|] e^{i\phi_{calc}} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.6)$$

Uma extensão do modelo esférico capaz de considerar a transferência de carga entre os átomos é o chamado formalismo κ (Coppens, 1997). Nesse formalismo, a camada de valência dos átomos é permitida expandir ou contrair, devido à transferência de elétrons ao se formar uma ligação. A densidade eletrônica do átomo ($\rho_a(\mathbf{r})$) passa a ter uma contribuição do caroço ($\rho_c^0(\mathbf{r})$) e outra de valência, ambas esféricas, como representado pela equação 1.7, na qual P_v é a população de valência e $\rho_v^0(\mathbf{r})$ é a densidade esférica de valência.

$$\rho_a(\mathbf{r}) = \rho_c^0(\mathbf{r}) + P_v \kappa^3 \rho_v^0(\kappa \mathbf{r}) \quad (1.7)$$

Para se levar em consideração a densidade de valência esférica, utiliza-se modelos de deformação, como por exemplo o Modelo Multipolar (MM), composto de diferentes interpretações da expansão multipolar. Neste trabalho, a interpretação adotada é o formalismo de Hansen-Coppens, que considera a densidade eletrônica do átomo como expandida em três componentes: o primeiro relacionado à densidade esférica do caroço; o segundo, relacionado à contribuição esférica para a valência; e o terceiro termo relacionado à deformação de valência devido à formação de ligações (Hansen & Coppens, 1978; Macchi, 2013; Jørgensen *et al.*, 2014). A densidade eletrônica segundo este formalismo está representada na equação 1.8.1, na qual $P_{lm\pm}$ são as populações de multipolo, os parâmetros κ e κ' representam a contração/expansão das camadas de valência, R_l são funções radiais (equação 1.8.2) e $d_{lm\pm}$ são harmônicos esféricos reais normalizados (Coppens, 1997; Koritsanszky & Coppens, 2001).

$$\rho_{a,HC}(\mathbf{r}) = \rho_c^0(\mathbf{r}) + P_v \kappa^3 \rho_v^0(\kappa \mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' \mathbf{r}) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\theta, \phi) \quad (1.8.1)$$

$$R_l(\kappa', \mathbf{r}) = \kappa'^3 \frac{\zeta^{n_l+3}}{(n_l+2)!} (\kappa' \mathbf{r})^{n_l} \exp(-\kappa' \zeta_l \mathbf{r}) \quad (1.8.2)$$

A partir desse modelo, refina-se as populações de multipolo ($P_{lm\pm}$) e seus respectivos parâmetros κ' . Entretanto, o refinamento de κ' pode ocasionar problemas de convergência, sendo geralmente mantido fixo em valores obtidos através do refinamento de fatores de estrutura teóricos (Abramov *et al.*, 1999).

O formalismo de Hansen-Coppens faz uso de um sistema de coordenadas interno, independente dos eixos da cela unitária, que permite a transferência de parâmetros multipolares para átomos em outras moléculas. Além disso, a simetria local de cada átomo também é levada em consideração, uma vez que dependendo da simetria, algumas funções podem desaparecer ou apresentar $P_{lm\pm}$ muito próximo de zero (Kurki-Suonio, 1977), diminuindo o número de parâmetros a serem refinados e assim evitando instabilidades.

Uma das formas de verificar a qualidade do modelo refinado, além de parâmetros estatísticos, é através dos mapas de deformação. Esses mapas representam a diferença entre a densidade do modelo multipolar e do IAM resultando em densidade nas regiões de ligações químicas e pares isolados, no caso do modelo e dos dados apresentarem boa qualidade. Mapas de deformação podem ser obtidos no espaço direto (equação 1.9.1), sendo chamados de mapas de deformação estático, ou através de um somatório de Fourier (equação 1.9.2), obtendo-se o mapa de deformação dinâmico. Neste último, a resolução da medida e fatores térmicos são levados em consideração (Macchi, 2013).

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{MM}(\mathbf{r}) - \rho_{IAM}(\mathbf{r}) \quad (1.9.1)$$

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} (F^{MM} e^{-2\pi i \varphi^{MM}} - F^{IAM} e^{-2\pi i \varphi^{IAM}}) e^{-2\pi i (hx+ky+lz)} \quad (1.9.2)$$

1.2.3 Refinamento do Átomo de Hirshfeld

As dificuldades experimentais inerentes ao refinamento pelo modelo de expansão de multipolos são um dos limitantes na aplicação desse modelo de átomo esférico nas determinações estruturais, fazendo com que o IAM ainda seja o método mais utilizado apesar da maior acurácia do modelo de multipolo. Uma alternativa proposta mais recentemente é o chamado Refinamento do Átomo de Hirshfeld (*Hirshfeld Atom Refinement – HAR*) (Jayatilaka & Dittrich, 2008; Capelli *et al.*, 2014), no qual dados experimentais de difração de raios X são utilizados juntamente com cálculos quanto-mecânicos para uma descrição esférica do átomo.

Neste modelo, uma função de onda molecular é obtida através de cálculos *ab initio*, a qual é posteriormente particionada através do método de *stockholder* de Hirshfeld (Hirshfeld,

1977) gerando densidades atômicas esféricas, chamadas de átomos de Hirshfeld. Nesse esquema de particionamento, a densidade atômica é calculada considerando-se sua contribuição para a densidade total da molécula (equação 1.10). Introduce-se então uma função peso, definida pela equação 1.11, para cada átomo, de forma que o somatório das funções peso para todos os átomos constituintes da molécula seja igual à unidade. A partir da convolução da densidade atômica de Hirshfeld com a distribuição de probabilidade para o núcleo do átomo em questão, obtém-se a média térmica da densidade atômica ($\bar{\rho}_A$), a qual é relacionada à média térmica do fator de espalhamento atômico esférico (\bar{f}_A) através da transformada de Fourier. Utiliza-se então \bar{f}_A para se obter as magnitudes do fator de estrutura e realiza-se o refinamento da estrutura pelo método dos mínimos quadrados.

$$\rho_A(\mathbf{r}) = w_A(\mathbf{r})\rho_{mol}(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_A)}{\sum_B^{mol} \rho_B^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_B)} \quad (1.11)$$

Na proposta inicial do método (Jayatilaka & Dittrich, 2008), utilizava-se a *aproximação do átomo rígido*, de forma que o átomo permanecia fixo durante o refinamento. Essa aproximação, baseada no fato de que pequenas variações na geometria causariam pouca variação em ρ , era usada principalmente para se evitar cálculos excessivos. Essa aproximação foi removida posteriormente ao se implementar um procedimento de iteração automático (Capelli *et al.*, 2014), no qual cálculos de função de onda e refinamento da estrutura são intercalados até atingir a convergência, que ocorre quando variações na energia eletrônica são menores que 0,0005 unidades atômicas. Esse procedimento, inicialmente implementado no *software Tonto* (Jayatilaka & Grimwood, 2003), passou a utilizar a interface gráfica do usuário (GUI) do programa *Olex2* (Dolomanov *et al.*, 2009; Fugel *et al.*, 2018), entretanto, ainda fazendo uso do *software Tonto*. Até então, o uso do procedimento HAR para o refinamento de estruturas contendo metais de transição ainda não era recomendado, devido às funções de onda nem sempre estarem disponíveis para esses elementos e às dificuldades em relação à convergência. Além disso, também haviam dificuldades no refinamento de estruturas com desordem e de estruturas com mais de uma molécula na unidade assimétrica. A posterior atualização do método, implementado no módulo *NoSpherA2* (Kleemiss *et al.*, 2021) do programa *Olex2*, passa a fazer uso do próprio *Olex2*, permitindo que o HAR acesse restrições, constrições, tratamento de desordem, entre outros. Além disso, também permite acesso a outras opções de *software* para o cálculo das funções de onda. O refinamento de estruturas com metais

pesados passa a ser viável devido à inclusão de conjuntos de base para tais elementos e acesso ao método relativístico DKH2 (Wolf *et al.*, 2002). As dificuldades em relação a estruturas com desordem ou compostos com mais de uma molécula na unidade assimétrica também foram sanadas.

1.3 Métodos de Particionamento

A interpretação dos resultados obtidos ao fim do refinamento, independente do modelo utilizado, faz uso de esquemas de particionamento. Exemplos de esquemas de particionamento são a Análise da Superfície de Hirshfeld (HS) e a Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas (QTAIM), que serão brevemente discutidos a seguir.

1.3.1 Análise da Superfície de Hirshfeld

A superfície de Hirshfeld é um esquema de particionamento baseado no conceito de *stockholder* de Hirshfeld (Hirshfeld, 1977), mencionado anteriormente. Neste esquema, a densidade da promolécula ($\rho^{pro}(\mathbf{r})$), ou seja, a densidade de uma molécula de referência constituída por átomos esféricos, isolados e em seu estado fundamental, é definida como o somatório das densidades atômicas ($\rho^{at}(\mathbf{r})$, equação 1.12), em que uma função peso ($0 < w_i(\mathbf{r}) < 1$) é definida para cada átomo de acordo com a sua contribuição para a densidade total da promolécula (equação 1.11).

$$\rho^{pro}(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i^{at}(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

Como em moléculas reais a densidade eletrônica dos átomos não é esférica, havendo deformação da nuvem eletrônica ao se formar ligações, a densidade do átomo ligado ($\rho^{a.l.}(\mathbf{r})$) pode ser obtida da mesma forma, substituindo-se a densidade da promolécula pela densidade molecular real ($\rho^{mol}(\mathbf{r})$) (equação 1.13).

$$\rho_i^{a.l.}(\mathbf{r}) = w_i(\mathbf{r})\rho^{mol}(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

Da mesma maneira em que é possível extrair fragmentos atômicos da densidade da molécula, também é possível extrair fragmentos moleculares da densidade do cristal, conforme demonstrado na equação 1.14.

$$w(\mathbf{r}) = \rho_{\text{promol\u00e9cula}}(\mathbf{r})/\rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

Tomando este conceito como base, Spackman & Byrom (1997) propuseram uma generaliza\u00e7\u00e3o que permite extrair propriedades moleculares da densidade experimental de cristais, tamb\u00e9m fazendo uso de uma fun\u00e7\u00e3o peso. Para que as contribui\u00e7\u00f5es dos \u00e1tomos internos e externos sejam iguais, define-se a mol\u00e9cula como sendo a regi\u00e3o em que $w \geq 0,5$, acrescentando uma superf\u00edcie ao particionamento de Hirshfeld ($w = 0,5$), que passa a ser conhecida como Superf\u00edcie de Hirshfeld. O c\u00e1lculo dessa superf\u00edcie pode ser realizado pelo programa *CrystalExplorer* (Turner *et al.*, 2017), obtendo-se a superf\u00edcie tridimensional da mol\u00e9cula de interesse. Alguns par\u00e2metros quantitativos referentes ao formato da superf\u00edcie tamb\u00e9m foram descritos e implementados no programa (McKinnon *et al.*, 1998). Os par\u00e2metros s\u00e3o: volume da superf\u00edcie (V_H), \u00e1rea da superf\u00edcie (A_H), globularidade (G) e asfericidade (Ω_H)¹. O par\u00e2metro G informa sobre o quanto a \u00e1rea da superf\u00edcie se distancia de uma esfera de mesmo volume, sendo representado pela equa\u00e7\u00e3o 1.15 e apresentando valor 1,0 para uma esfera. J\u00e1 a asfericidade \u00e9 uma medida da anisotropia da superf\u00edcie, apresentando valor igual a zero quando a superf\u00edcie se assemelha a um objeto isotr\u00f3pico, 0,25 quando a superf\u00edcie se aproxima de um objeto oblato e 1,0 quando se aproxima de um objeto prolato. A asfericidade \u00e9 definida pela equa\u00e7\u00e3o 1.16, na qual λ_i representam os tr\u00eas momentos de in\u00e9rcia principais.

$$G = \frac{(36\pi V_H^2)^{1/3}}{A_H} \quad (1.15)$$

$$\Omega_H = 1/2 \left\{ \sum_{i \neq j} (\lambda_i - \lambda_j)^2 \right\} \left\{ \sum_{i \neq j} \lambda_i \right\}^{-2} \quad (1.16)$$

Al\u00e9m desses par\u00e2metros, \u00e9 poss\u00edvel mapear certas propriedades na superf\u00edcie que informar\u00e3o sobre os contatos pr\u00f3ximos e sobre a curvatura da superf\u00edcie. As propriedades que informam sobre a dist\u00e2ncia dos contatos s\u00e3o d_i , d_e e d_{norm} . A primeira informa sobre a dist\u00e2ncia da superf\u00edcie at\u00e9 o \u00e1tomo interno mais pr\u00f3ximo e a segunda, sobre a dist\u00e2ncia da superf\u00edcie at\u00e9 o \u00e1tomo externo mais pr\u00f3ximo. Ao plotar d_i vs. d_e , obt\u00e9m-se o gr\u00e1fico de impress\u00e3o digital, que informa sobre os contatos internos e externos \u00e0 superf\u00edcie simultaneamente e de maneira bidimensional, permitindo r\u00e1pida compara\u00e7\u00e3o entre estruturas cristalinas, e sendo especialmente \u00fatil no estudo de polimorfos. Como d_i e d_e n\u00e3o consideram o raio de van der Waals dos \u00e1tomos, foi necess\u00e1ria a implementa\u00e7\u00e3o da propriedade d_{norm} , definida pela equa\u00e7\u00e3o

¹ O subscrito H foi adicionado para distinguir do s\u00edmbolo para subespa\u00e7o qu\u00e2ntico (Ω)

1.17 (McKinnon *et al.*, 2007). O mapeamento dessa propriedade na superfície resultará em regiões nas colorações azul, branco e vermelho. As regiões azuis são aquelas em que a distância de contato entre os átomos é maior que a soma de seus raios de van der Waals e regiões vermelhas indicam que a distância do contato é menor que a soma dos raios de van der Waals. Já as regiões em branco, indicam que a distância dos átomos é igual à soma de seus raios de van der Waals.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (1.17)$$

As demais propriedades dão informação sobre a curvatura da superfície, sendo elas *shape index* (S) e *curvedness* (C). A primeira indica regiões côncavas e convexas na superfície, enquanto a segunda indica regiões planas e curvas. As duas propriedades são calculadas de acordo com as equações 1.18 e 1.19, respectivamente, nas quais κ_1 e κ_2 são as curvaturas principais da superfície (McKinnon *et al.*, 2004). Os valores de S se encontram no intervalo de 1 (azul, região convexa) a -1 (vermelha, região côncava), enquanto C apresenta valores que vão de +0,4 (azul, região curva, geralmente bordas) a -4 (vermelho, região plana).

$$S = \frac{2}{\pi} \arctg\left(\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2}\right) \quad (1.18)$$

$$C = \frac{2}{\pi} \ln\sqrt{(\kappa_1^2 + \kappa_2^2)/2} \quad (1.19)$$

A Superfície de Hirshfeld do centro metálico e as propriedades de curvatura (S e C) podem ser utilizadas para interpretação de ligações químicas (Pinto *et al.*, 2019). A aplicação dessa metodologia a séries de compostos, juntamente com discussões relacionadas aos parâmetros G e Ω_H , será realizada no Capítulo 5, também estando disponível na literatura (Pinto *et al.*, 2020a; 2020b).

1.3.2 Análise Topológica

A análise topológica da densidade eletrônica é baseada na Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas de Bader (1990). De acordo com essa teoria, uma molécula pode ser particionada em subsistemas quânticos abertos (Ω), que permitem troca de energia e momento com suas vizinhanças. Esses subsistemas, chamados de *domínios atômicos*, são regiões do espaço real,

apresentando um único núcleo, separados por superfícies locais de fluxo zero no campo do vetor gradiente de $\rho(\mathbf{r})$ ($\nabla\rho(\mathbf{r})$) (equação 1.20). As *superfícies de fluxo zero* ($S(\Omega)$) são superfícies interatômicas tangentes ao campo gradiente de $\rho(\mathbf{r})$, que separam cada domínio atômico, definindo o volume atômico. A integração da densidade eletrônica dentro dos domínios atômicos permite a obtenção de cargas atômicas entre outras propriedades, tais como os momentos de quadrupolo. Dessa forma, as normais à $S(\Omega)$, ($\mathbf{n}(\mathbf{r})$), são perpendiculares ao gradiente da densidade eletrônica (equação 1.21).

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \hat{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \hat{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \hat{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} \quad (1.20)$$

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.21)$$

As trajetórias do campo gradiente de $\rho(\mathbf{r})$ devem originar em um ponto mínimo e terminar em um ponto máximo de $\rho(\mathbf{r})$, uma vez que o gradiente irá apontar para a direção da maior taxa de aumento de $\rho(\mathbf{r})$. A cada um destes pontos, estará associado um ponto crítico ($\nabla\rho(\mathbf{r}_{PC}) = 0$) caracterizado pelo par posição (ω) e assinatura (σ). O primeiro é referente ao número de autovalores não nulos da matriz Hessiana, e o segundo é relacionado à soma algébrica dos sinais das curvaturas principais de $\rho(\mathbf{r}_{PC})$. Os autovalores da matriz Hessiana são designados como λ_1 , λ_2 e λ_3 , sendo que $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$. No caso de todas as curvaturas serem negativas, o ponto crítico será caracterizado como (3,-3), e estará localizado em uma região de máximo local, geralmente correspondente a uma posição nuclear. Quando λ_3 é positivo, ou seja, há depleção de carga em uma das direções, tem-se um ponto crítico (3,-1), também chamado de *ponto crítico de ligação* (PCL). Este ponto crítico estará localizado na superfície interatômica, dando origem a duas trajetórias que terminarão nos núcleos de cada domínio atômico. Essas trajetórias ligando os núcleos definem um caminho de densidade máxima conectando os dois átomos, indicando acúmulo de carga entre os núcleos, e, conseqüentemente, a formação de ligação. Essa trajetória é chamada *caminho da ligação*, considerado suficiente para determinar a existência de uma ligação química (Koritsanszky & Coppens, 2001). O caminho de ligação pode não coincidir com o vetor internuclear, sendo curvo em alguns casos, resultando em um comprimento do caminho de ligação maior que a distância entre os átomos. O conjunto dos caminhos de ligação e posições nucleares resultará no gráfico molecular, associado à uma estrutura estável. Além dos pontos críticos descritos acima, ainda é possível a ocorrência do ponto crítico (3,+1), chamado de *ponto crítico de anel*, e do ponto crítico (3,+3), que define um mínimo local, chamado *ponto crítico de gaiola*.

A partir da soma das curvaturas principais, obtém-se o Laplaciano da densidade eletrônica, $(\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{PCL}))$, também representado pelo traço da matriz Hessiana da densidade eletrônica (equação 1.22), que informa sobre a natureza da interação entre os átomos. Interações de camada fechada, como interações iônicas e de van der Waals apresentam uma curvatura positiva dominante ao longo do caminho da ligação, resultando em um valor de $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{PCL}) > 0$, caracterizando uma depleção local de carga. No caso de interações de camada compartilhada, por outro lado, tais como ligações covalentes, há uma maior concentração de carga ao longo do caminho da ligação, resultando em $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{PCL}) < 0$.

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (1.22)$$

Dessa forma, a avaliação dos valores de densidade eletrônica e seu Laplaciano, tanto no ponto crítico da ligação quanto ao longo do caminho de ligação, juntamente com a avaliação das curvaturas permitem um melhor entendimento das ligações e interações. Além disso, por ser baseada apenas na densidade eletrônica, a análise topológica baseada na QTAIM pode ser realizada tanto para dados experimentais quanto teóricos, permitindo a comparação entre os mesmos (Jørgensen *et al.*, 2014).

2 Objetivos

2.1 *Objetivo Geral*

Realizar estudo das ligações e interações químicas nos compostos da série isoestrutural de fórmula $[M(C_4H_3O_4)_2(H_2O)_4]$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn$) através de análise da superfície de Hirshfeld e análise topológica.

2.2 *Objetivos Específicos*

- Avaliar os efeitos na distribuição eletrônica ao modificar a natureza do metal, uma vez que essa alteração acarretará em diferentes ocupações nas populações dos orbitais d .
- Verificar a influência da natureza do metal na força das ligações de hidrogênio curtas (LBHB).
- Testar e comparar a qualidade dos esquemas de particionamento (QTAIM e HS).

Capítulo 2: Modelo do Átomo Isolado

1 Introdução

A aproximação do IAM permite uma análise estrutural limitada à avaliação de parâmetros geométricos, mas que pode ser enriquecida através da análise da superfície de Hirshfeld. Ao se considerar a superfície atômica, inferências podem ser feitas em relação às ligações químicas (Pinto *et al.*, 2019).

A série isoestrutural de compostos do tipo $[M(Hm)_2(H_2O)_4]$, com $M = Mn, Co, Ni, Zn$ e $Hm =$ íon hidrogenomaleato ($C_4H_3O_4^-$, Figura 2.1, página 35), foi então analisada sob a perspectiva do IAM, seguida de análise da superfície de Hirshfeld. Estes compostos já apresentam estrutura cristalina descrita na literatura através de difração de raios X (Lis, 1983; Gupta *et al.*, 1984; Mahalakshmi *et al.*, 2013), cálculos teóricos (Ruggiero & Korter, 2016) e uma determinação estrutural a partir da difração de nêutrons para o composto que apresenta Zn como centro metálico (Sequeira *et al.*, 1992).

Uma das razões pelo interesse nessa série de compostos é devido à formação de uma ligação de hidrogênio curta no ligante hidrogenomaleato. Esse tipo de ligação de hidrogênio curta ($d(O \cdots O) < 2,5 \text{ \AA}$) também é chamada de ligação de hidrogênio de baixa barreira (*low-barrier hydrogen bond* – LBHB), definida como uma ligação em que a barreira entre os dois poços de potencial é pequena o suficiente para que o átomo de H possa se mover livremente entre eles (Cleland, 1992). O caráter covalente desse tipo de interação tem sido demonstrado para alguns sistemas através de estudos de densidade eletrônica (*e.g.* Flensburg *et al.*, 1995; Schiøtt *et al.*, 1998; Madsen *et al.*, 1998). Especificamente no caso do íon hidrogenomaleato, essa ligação foi classificada como ligação de hidrogênio assistida por carga negativa (*negative charge-assisted H-bond* – (-)CAHB) por Gilli & Gilli (2000), que também discutem a natureza covalente dessas ligações de hidrogênio curtas. Compostos que apresentam este tipo de interação têm sido muito estudados devido à possível relação entre ligações de hidrogênio curta e a estabilidade do intermediário complexo formado em reações enzimáticas (Cleland & Kreevoy, 1994; McAllister, 1997). Além disso, a presença de metais de transição coordenados a esse ligante permite uma avaliação da influência do metal para a ligação de hidrogênio curta.

Em um estudo recente realizado por Malaspina *et al.* (2017), os autores observaram a influência da vizinhança cristalina na distância $O \cdots O$ e na posição do átomo de hidrogênio da ligação de hidrogênio curta em maleatos, verificando que a simetria ou assimetria da ligação de

hidrogênio dependem das outras interações que ocorrem no empacotamento cristalino. Os autores analisaram diversas estruturas de sais de maleato, tanto obtidas por difração de raios X quanto por difração de nêutrons, verificando que as ligações de hidrogênio mais simétricas eram encontradas em compostos também simétricos (Figura 2.1a). Já os compostos que apresentavam ligação de hidrogênio assimétrica, apresentavam um dos grupos carboxílicos em ressonância, e o outro, com ligações dupla e simples, sendo que o átomo de O da ligação simples se liga ao átomo de hidrogênio da ligação de hidrogênio curta (Figura 2.1b). Entretanto, nenhuma das estruturas avaliadas apresentavam metais de transição.

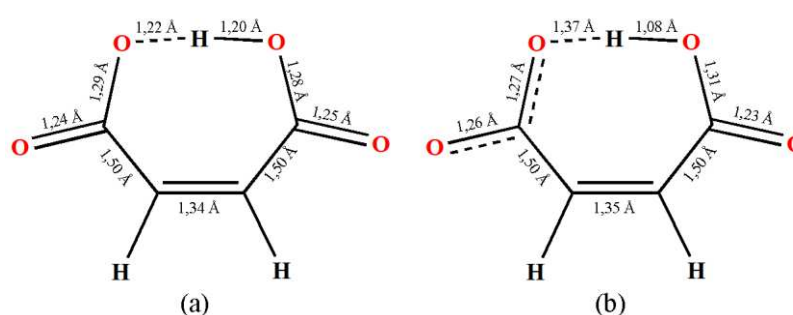


Figura 2.1. Exemplo de geometria para o íon hidrogenomaleato apresentando átomo H da ligação de hidrogênio curta posicionado (a) simetricamente e (b) assimetricamente. Distâncias de ligação para fins de exemplificação obtidas pela média das distâncias verificadas por Malaspina *et al.* (2017).

Especificamente para os compostos de coordenação aqui estudados, Ruggiero & Korter (2016) observaram que a natureza do metal nessa série de compostos influencia a distância $O \cdots O$ e a posição do átomo de hidrogênio na ligação de hidrogênio curta. Os autores demonstram que diferentes metais de transição causarão diferentes orientações nas moléculas de água coordenadas ao metal, as quais estão envolvidas em ligações de hidrogênio intramoleculares com um dos átomos de oxigênio da ligação de hidrogênio curta, causando uma diferença na polarização dos dois átomos de oxigênio da ligação de hidrogênio curta, e, conseqüentemente, influenciando a posição do átomo de hidrogênio (Figura 2.2, página 40). Dessa forma, um estudo mais aprofundado das propriedades derivadas da densidade eletrônica nesses compostos pode auxiliar na elucidação da influência do metal na estrutura cristalina do composto.

2 Experimental

2.1 Obtenção dos Monocristais

Diversas sínteses foram realizadas, em diferentes estequiometrias e temperaturas, utilizando sais de Cr, Mn, Co, Ni, Cu e Zn, e ligantes que apresentam grupos carboxílicos como ácido maleico e ácido ftálico, mas apenas as sínteses de sais de Mn, Co, Ni e Zn com ácido maleico resultaram em monocristais de qualidade suficiente para o experimento de difração de raios X. Todos os cristais obtidos apresentam fórmula geral $[M^{2+}(C_4H_3O_4^-)_2(H_2O)_4]$, com M = Mn, Co, Ni ou Zn. Para simplificação e maior clareza da discussão, os complexos serão tratados pela abreviação MHmA, em que o primeiro M indicará a natureza do metal. As sínteses foram realizadas em meio aquoso, e são descritas a seguir.

MnHmA: 2 mmol de ácido maleico (0,232 g) foram adicionados a 20 mL de água destilada, e a mistura foi aquecida a aproximadamente 50°C. 1 mmol de carbonato de manganês (0,115 g) foi então adicionado à solução e deixado sob agitação e aquecimento a 50°C por 2 horas. A solução resultante foi filtrada a quente para remoção de excesso de reagente, resultando em uma solução incolor que foi deixada a temperatura ambiente. Após aproximadamente 6 meses, a solução havia evaporado completamente, restando sólido amorfo esbranquiçado, que foi recristalizado através da solubilização em etanol e água, em banho térmico. Uma semana depois, houve formação de cristais incolores na borda do béquer, que foram separados e utilizados no experimento de difração de raios X por monocristal.

CoHmA: Misturou-se 2 mmol de ácido maleico (0,232 g), 1 mmol de nitrato de cobalto(II) hexahidratado (0,291 g) e 20 mL de água destilada, mantendo agitação por 20 minutos. Não houve formação de pó, mas a solução de coloração rosa resultante foi filtrada para remoção de possíveis impurezas. Após aproximadamente 5 meses, surgiram cristais cor-de-rosa na solução, de qualidade intermediária, que foram recristalizados em etanol e água. Em aproximadamente 3 meses, surgiram novos cristais de boa qualidade, que foram separados por filtração e utilizados no experimento de difração de raios X por monocristal.

NiHmA: Misturou-se 1 mmol de ácido maleico (0,116 g), 2 mmol de nitrato de níquel(II) hexahidratado (0,582 g) e 20 mL de água destilada, com agitação e aquecimento a aproximadamente 55°C por 2 horas. Não houve formação de pó, mas a solução verde resultante foi filtrada a quente para remoção de possíveis impurezas. Após aproximadamente 6 meses, surgiram cristais retangulares, levemente azulados, que foram separados por filtração e utilizados no experimento de difração de raios X.

ZnHmA: Misturou-se 1 mmol de ácido maleico (0,116 g), 2 mmol de nitrato de zinco(II) hexahidratado (0,600 g) e 20 mL de água destilada, com agitação e aquecimento a aproximadamente 50°C por 2 horas. Não houve formação de pó, mas a solução foi filtrada a quente para remoção de possíveis impurezas. Após 6 meses surgiu um cristal incolor, que foi cortado e utilizado no experimento de difração de raios X.

2.2 *Difração de Raios X*

Os monocristais obtidos foram medidos a temperatura ambiente (298 K) até $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0,86 \text{ \AA}^{-1}$ em um difratômetro Xcalibur Atlas Gemini Ultra, utilizando radiação Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e correção de absorção multi-scan. Os parâmetros de cela e parâmetros estatísticos de refinamento se encontram na Tabela 2.1. As estruturas foram resolvidas através dos Métodos Diretos pelo programa SHELXS-86 (Sheldrick, 1990) e refinadas pelo programa SHELXL 2016/6 (Sheldrick, 2015). Todos átomos, exceto átomos de hidrogênio, foram refinados anisotropicamente. Átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono foram fixados geometricamente a uma distância C–H = 0,93 Å e $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$, enquanto átomos de hidrogênio pertencentes a hidroxila foram fixados geometricamente a uma distância O–H = 0,82 Å e $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}(\text{O})$. Além disso, átomos de hidrogênio pertencentes a moléculas de água foram localizados pelo mapa de diferença de Fourier e fixados a uma distância O–H = 0,86 Å através dos comandos DFIX e DANG.

Tabela 2.1. Detalhes experimentais para estruturas resolvidas pelo IAM

	MnHmA	CoHmA	NiHmA	ZnHmA
Dados do cristal				
Fórmula química	C ₈ H ₁₄ MnO ₁₂	C ₈ H ₁₄ CoO ₁₂	C ₈ H ₁₄ NiO ₁₂	C ₈ H ₁₄ O ₁₂ Zn
M_r	357,13	361,12	360,88	367,58
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$			
a (Å)	5,3263(2)	5,2222(2)	5,1780(2)	5,2307(2)
b (Å)	7,3743(4)	7,3322(2)	7,3254(2)	7,3259(3)
c (Å)	9,3688(4)	9,2293(3)	9,1449(4)	9,2246(3)
α (°)	109,863(4)	109,125(3)	108,423(3)	108,753(3)
β (°)	104,606(4)	104,376(3)	104,583(3)	104,626(3)
γ (°)	93,344(4)	93,224(3)	92,929(3)	93,202(3)
V (Å ³)	330,69(3)	319,76(2)	315,25(2)	320,23(2)
Z	1	1	1	1
μ (mm ⁻¹)	1,06	1,41	1,61	1,98
Dimensões do cristal (mm)	0,65 × 0,37 × 0,07	0,69 × 0,45 × 0,39	0,59 × 0,40 × 0,07	0,76 × 0,40 × 0,30
Coleta de dados				
Multi-scan				
Correção de absorção	<i>CrysAlis PRO</i> 1.171.40.42a (Rigaku Oxford Diffraction, 2019) Correção de absorção empírica usando harmônicos esféricos, implementados no algoritmo de escalonamento de SCALE3 ABSPACK.			
$T_{\min}; T_{\max}$	0,746; 1	0,846; 1	0,580; 1	0,757; 1
Nº de reflexões medidas, independentes e observadas [$I > 2\sigma(I)$]	19462, 3388, 3084	15619, 3273, 3148	12527, 3241, 3131	17165, 3302, 3180
R_{int}	0,038	0,033	0,038	0,040
($\text{sen } \theta/\lambda$) _{max} (Å ⁻¹)	0,857	0,862	0,858	0,860
Refinamento				
R[F ² > 2σ(F ²); wR(F ²); S	0,029; 0,079; 1,07	0,024; 0,065; 1,07	0,025; 0,067; 1,08	0,025; 0,068; 1,05
Nº de reflexões	3388	3273	3241	3302
Nº de parâmetros	115	115	114	115
Nº de restrições	6	6	6	6
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	0,41; -0,39	0,47; -0,33	0,48; -0,46	0,47; -0,57

2.3 Análise da Superfície de Hirshfeld

As interações intermoleculares que ocorrem nas estruturas cristalinas dos compostos estudados foram analisadas através da superfície de Hirshfeld, pelo programa *CrystalExplorer17* (Turner *et al.*, 2017). Utilizou-se a propriedade d_{norm} para visualizar contatos próximos e os gráficos de impressão digital para quantificar as interações. Além disso, realizou-se uma comparação da superfície de Hirshfeld para o centro metálico dos quatro compostos, a fim de identificar semelhanças e diferenças que ocorrem com a modificação do metal, mantendo-se os ligantes. As propriedades *shape index* (S) e *curvedness* (C) têm se mostrado úteis nesse tipo de estudo (Pinto *et al.*, 2019) e foram utilizadas para evidenciar diferenças entre as superfícies. Os parâmetros quantitativos que informam sobre o formato da superfície (V_H , A_H , G e Ω_H) também são úteis para evidenciar pequenas diferenças entre as superfícies e foram utilizados nesse trabalho.

3 Resultados e Discussão

3.1 Estrutura Cristalina dos Complexos

Foram obtidos quatro complexos isoestruturais apresentando os metais Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} como centros metálicos (Figura 2.2a). Em todos os casos, o centro metálico se encontra em posição especial, com ocupação 0,5, fazendo com que metade da molécula seja gerada por simetria (operação de simetria: $-x, -y, -z$). A Figura 2.2b apresenta a sobreposição das estruturas cristalinas obtidas para os quatro complexos. Através dessa sobreposição é possível observar que a maior diferença entre os complexos está na orientação das moléculas de água coordenadas ao centro metálico no plano do ligante hidrogenomaleato ($H(5A)-O(5)-H(5B)$), enquanto as moléculas de água no plano perpendicular ao ligante hidrogenomaleato apresentam orientação semelhante independente da natureza do metal ao qual estão coordenadas. Percebe-se também maior variação na posição do átomo $H(5A)$, que participa de ligação de hidrogênio intramolecular, do que na posição do átomo $H(5B)$, que se encontra praticamente na mesma posição em todas as estruturas.

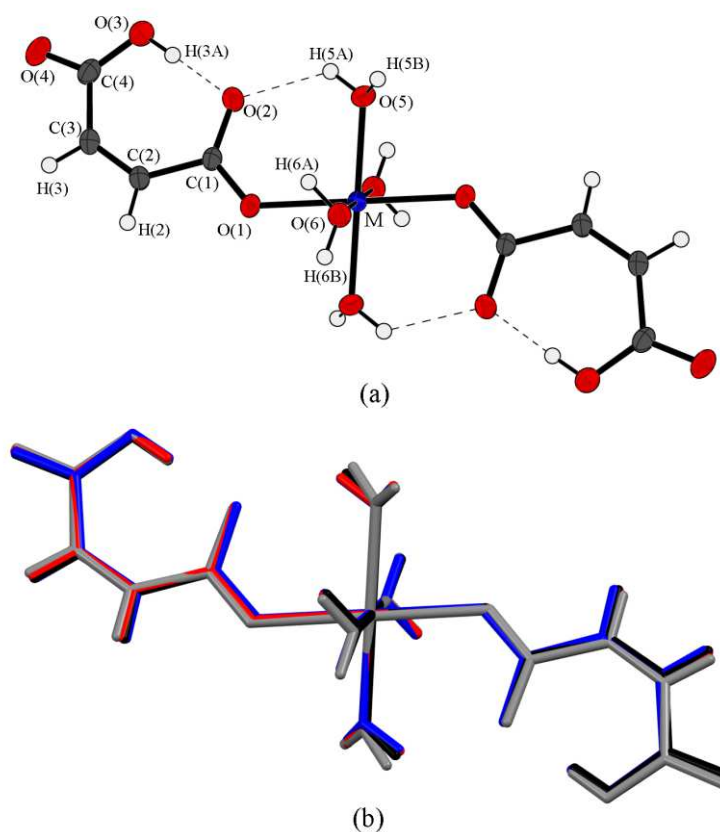


Figura 2.2. (a) Estrutura cristalina dos complexos de fórmula MHmA ($M = Mn, Co, Ni, Zn$) e (b) sobreposição das estruturas cristalinas dos complexos de Mn (cinza), Ni (azul), Co (preto) e Zn (vermelho).

Os parâmetros geométricos para todos os complexos se encontram na Tabela 2.2 e algumas distâncias de ligação foram plotadas na Figura 2.3 para comparação, juntamente com os parâmetros de cela normalizados em relação a MnHmA. A partir das Figuras 2.3a e 2.3b é possível obter algumas conclusões prontamente, como a presença de uma distorção do octaedro referente às diferenças nas distâncias de ligação, com as ligações M–O(5), e conseqüentemente M–O(5)_i (operação de simetria (i): $-x, -y, -z$), sendo mais curtas que as demais ligações M–O (que apresentam distâncias similares em todos complexos), e as ligações serem mais longas em MnHmA e mais curtas em NiHmA. Já em relação às distâncias de ligação no ligante hidrogenomaleato, a mudança de centro metálico causa pouca variação. As distâncias C–O para todos os complexos estão plotadas na Figura 2.3b. Essas distâncias de ligação indicam claramente a presença de um grupo carboxílico com ressonância (O(1)---C(1)---O(2)), e um grupo carboxílico apresentando uma ligação dupla e outra simples (O(3)–C(4)=O(4)), a qual está protonada em todos os casos. Tanto a ligação dupla mais curta quanto a ligação simples mais longa pertencem a NiHmA, sendo também o complexo no qual o grupo carboxílico com ressonância apresenta as distâncias C–O de ligação mais próximas uma da outra (Figura 2.3b).

A comparação dos parâmetros de cela (Figura 2.3c) também demonstra que MnHmA e NiHmA são os extremos da série, havendo pouca diferença entre as estruturas intermediárias CoHmA e ZnHmA. Observa-se também que os eixos *a* e *c* das celas unitárias variam de maneira similar ao modificar o centro metálico, enquanto o eixo *b* diminui levemente ao passar de MnHmA para CoHmA, permanecendo praticamente constante nos demais compostos.

Tabela 2.2. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação para todos os compostos

	MnHmA	CoHmA	NiHmA	ZnHmA
M—O(1)	2,2150(1)	2,1209(1)	2,0792(1)	2,1370(1)
M—O(5)	2,1303(1)	2,0442(1)	2,0253(1)	2,0423(1)
M—O(6)	2,2088(1)	2,1311(1)	2,0861(1)	2,1285(1)
O(1)—C(1)	1,2535(1)	1,2554(1)	1,2577(1)	1,2550(1)
O(2)—C(1)	1,2639(1)	1,2642(1)	1,2636(1)	1,2666(1)
O(3)—C(4)	1,2878(1)	1,2926(1)	1,2960(1)	1,2931(1)
O(4)—C(4)	1,2304(1)	1,2305(1)	1,2281(1)	1,2297(1)
C(1)—C(2)	1,4890(1)	1,4914(1)	1,4892(1)	1,4914(1)
C(2)—C(3)	1,3412(1)	1,3422(1)	1,3431(1)	1,3422(1)
C(3)—C(4)	1,4892(1)	1,4881(1)	1,4899(1)	1,4913(1)
O(1)—M—O(5)	82,96(1)	83,61(1)	83,29(1)	83,30(1)
O(1)—M—O(5)i	97,04(1)	96,39(1)	96,71(1)	96,71(1)
O(1)—M—O(6)	92,57(1)	91,81(1)	92,31(1)	92,40(1)
O(1)—M—O(6)i	87,43(1)	88,19(1)	87,68(1)	87,60(1)
O(1)—M—O(1)i	180,00	180,00	180,00	180,00
O(5)—M—O(6)	87,44(1)	88,73(1)	89,57(1)	89,03(1)
O(5)—M—O(6)i	92,56(1)	91,27(1)	90,43(1)	90,97(1)
O(5)—M—O(5)i	180,00	180,00	180,00	180,00
O(6)—M—O(6)i	180,00	180,00	180,00	180,00
O(1)—C(1)—O(2)	122,32(1)	122,95(1)	123,14(1)	122,94(1)
C(1)—C(2)—C(3)	129,78(1)	129,83(1)	130,03(1)	129,96(1)
C(2)—C(3)—C(4)	130,28(1)	130,51(1)	130,60(1)	130,49(1)
O(3)—C(4)—O(4)	121,56(1)	121,36(1)	121,33(1)	121,47(1)

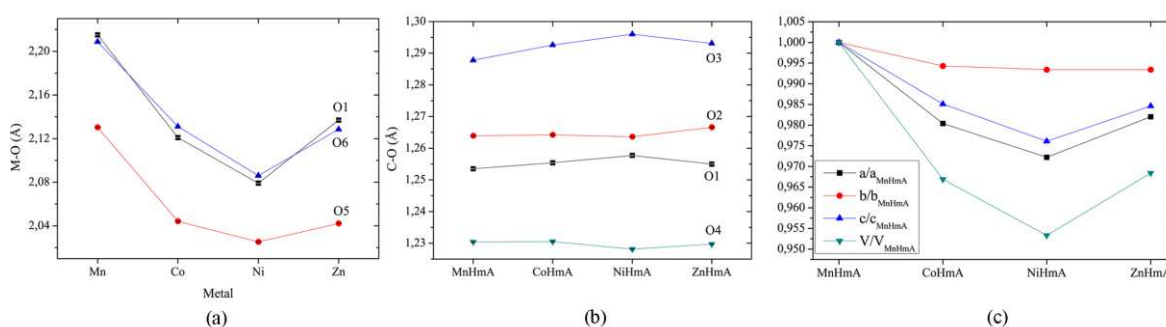


Figure 2.3. Variações na distância de ligação (a) metal-oxigênio e (b) carbono-oxigênio de acordo com a natureza do metal, e (c) variações nos parâmetros de cela normalizados em relação a MnHmA.

O empacotamento tridimensional das estruturas se dá através de ligações de hidrogênio que apresentam átomos de oxigênio das moléculas de água como átomos doadores e átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos como átomos receptores. Os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio se encontram na Tabela 2.3, e as ligações de hidrogênio envolvendo os

átomos O(2) e O(3) estão representadas na Figura 2.4, além disso, a Figura 2.5 apresenta o empacotamento tridimensional das estruturas.

Tabela 2.3. Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio

D–H···A	MHmA	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
O(3)–H(3A)···O(2)*	MnHmA	0,82	1,60	2,4181(1)	179
	CoHmA	0,82	1,61	2,4249(1)	177
	NiHmA	0,82	1,62	2,4356(1)	178
	ZnHmA	0,82	1,61	2,4305(1)	175
O(5)–H(5A)···O(3) ⁱ	MnHmA	0,86	2,05	2,8469(2)	155
	CoHmA	0,85	2,13	2,8705(1)	145
	NiHmA	0,86	2,23	2,8964(1)	135
	ZnHmA	0,85	2,23	2,8833(1)	134
O(5)–H(5A)···O(2)*	MnHmA	0,86	2,53	2,9466(2)	111
	CoHmA	0,85	2,31	2,8613(1)	123
	NiHmA	0,86	2,17	2,8137(1)	131
	ZnHmA	0,85	2,22	2,8591(1)	132
O(5)–H(5B)···O(4) ⁱⁱ	MnHmA	0,86	1,93	2,7708(2)	166
	CoHmA	0,86	1,94	2,7828(1)	169
	NiHmA	0,86	1,96	2,8030(1)	168
	ZnHmA	0,86	1,95	2,7913(1)	167
O(6)–H(6A)···O(4) ⁱⁱⁱ	MnHmA	0,86	2,01	2,8508(2)	166
	CoHmA	0,86	2,02	2,8623(1)	167
	NiHmA	0,86	2,03	2,8701(1)	166
	ZnHmA	0,86	2,03	2,8652(1)	165
O(6)–H(6B)···O(1) ^{iv}	MnHmA	0,86	1,98	2,8388(2)	179
	CoHmA	0,86	2,01	2,8657(1)	174
	NiHmA	0,86	2,02	2,8746(1)	176
	ZnHmA	0,86	2,00	2,8576(1)	177

*Intramolecular. Operações de simetria: (i) $-1+x, -1+y, -1+z$; (ii) $-x, -y, -1-z$; (iii) $x, -1+y, -1+z$; (iv) $1+x, y, z$.

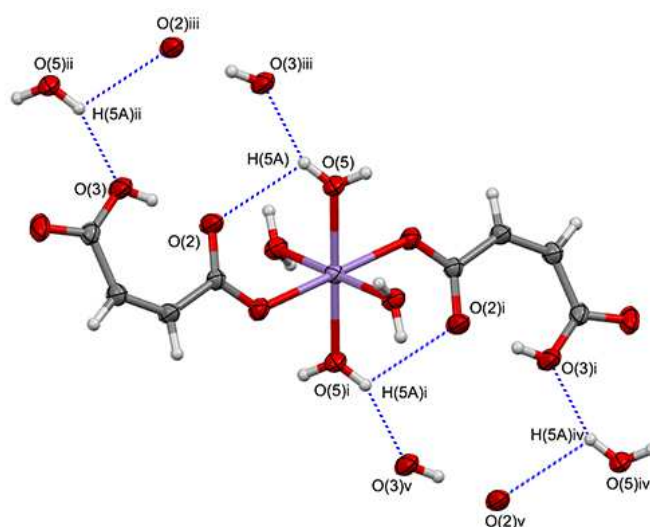


Figura 2.4. Representação das ligações de hidrogênio envolvendo os átomos O(2), O(3) e O(5). Operações de simetria: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-1+x, -1+y, -1+z$; (iii) $-1-x, -1-y, -1-z$; (iv) $1-x, 1-y, 1-z$; (v) $1+x, 1+y, 1+z$.

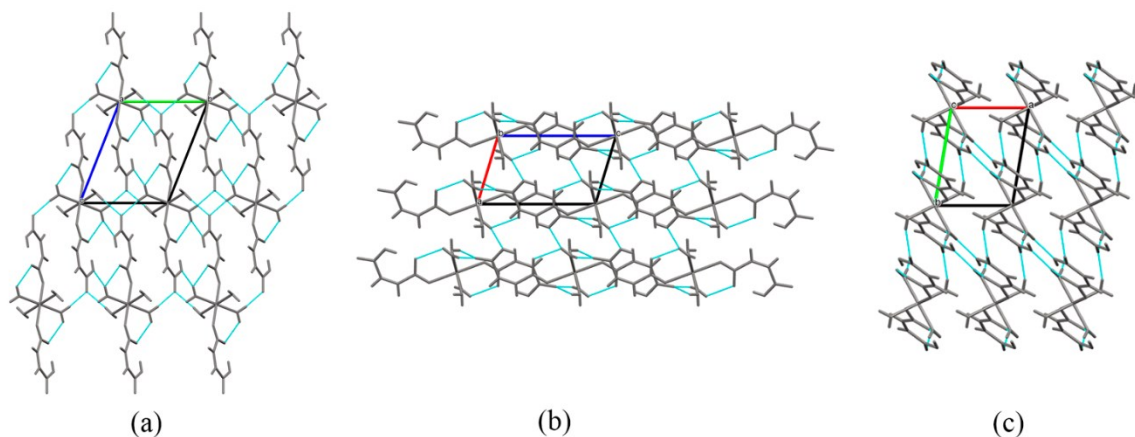


Figura 2.5. Empacotamento cristalino de MnHmA visto na direção paralela aos eixos (a) *a*, (b) *b* e (c) *c*. Ligações de hidrogênio representadas em ciano.

Observa-se através da Tabela 2.3 que a ligação de hidrogênio intramolecular curta ($O(3)-H(3A)\cdots O(2)$) é mais curta em MnHmA e mais longa em NiHmA. Esse resultado está de acordo com o observado por Ruggiero & Korter (2016), que através de cálculos teóricos concluíram que a distância O–H da ligação de hidrogênio intramolecular curta é dependente da natureza do metal, sendo decrescente na ordem $Mn > Fe > Co > Zn > Ni$ e distância (O–H + $O\cdots H$) decrescente na ordem inversa, *i.e.*, NiHmA apresenta a maior distância $O\cdots O$, e MnHmA, a menor. Apesar de no estudo aqui realizado os átomos de H terem sido fixados a 0,82 Å do átomo de oxigênio, o mesmo padrão pode ser observado para a distância $O(3)\cdots O(2)$ na Tabela 2.3, demonstrando a influência da natureza do metal para a ligação de hidrogênio curta. De acordo com Ruggiero & Korter (2016), a explicação para essa variação na distância da ligação de hidrogênio curta em relação à natureza do metal se dá pela orientação das moléculas de água coordenadas ao metal no mesmo plano que o ligante hidrogenomaleato (representada aqui por $O(5)$). A orientação dessas moléculas é dependente da natureza do metal, e influenciará a força da ligação de hidrogênio da molécula de água com o hidrogenomaleato (representada aqui por $O(5)-H(5A)\cdots O(2)$). Quanto mais forte essa interação, maior a estabilização do carboxilato, e mais distante H(3A) estará de O(2). Observa-se na Tabela 2.3 que a ligação de hidrogênio $O(5)-H(5A)\cdots O(2)$ é mais curta para NiHmA, estabilizando o carboxilato e ocasionando uma interação $O(3)\cdots O(2)$ mais fraca, enquanto a ligação de hidrogênio $O(5)-H(5A)\cdots O(2)$ é mais longa para MnHmA, causando menor estabilização do carboxilato e tornando a interação $O(3)\cdots O(2)$ mais forte. Por outro lado, pode-se perceber que também há uma ligação de hidrogênio intermolecular envolvendo o átomo O(3), causando alguma polarização no mesmo. As distâncias $O(5)\cdots O(2)$ e $O(5)\cdots O(3)$, entretanto, demonstram que as ligações de hidrogênio acontecem em diferentes intensidades. Também é

possível verificar uma relação inversa entre estas duas distâncias, *i.e.*, NiHmA apresenta a maior distância O(5)⋯O(3) e a menor distância O(5)⋯O(2), enquanto o oposto pode ser observado para MnHmA. Além disso, diferentemente dos demais complexos, MnHmA apresenta distância O(5)⋯O(2) mais longa que a distância O(5)⋯O(3), indicando uma maior polarização de O(3) e, assim, implicando em uma ligação de hidrogênio mais simétrica.

Apesar das distâncias envolvendo átomos de H terem sido fixadas, Malaspina *et al.* (2017) propuseram uma equação para prever a posição do átomo de H da ligação de hidrogênio intramolecular curta do íon hidrogenomaleato através de parâmetros geométricos. De acordo com as equações propostas (equação 2.1.1 e 2.1.2), utiliza-se a distância O⋯O (d) para se calcular a projeção da interação O⋯H sobre O⋯O (x'), e a projeção da ligação O–H sobre O⋯O (y'). Como no caso dos compostos aqui estudados o ângulo de ligação O–H⋯O é muito próximo de 180°, os valores obtidos das projeções podem ser aproximados como as distâncias de ligação.

$$x' = \frac{d - (2,1424 \pm 0,0019)}{(0,2217 \pm 0,0015)} \quad (2.1.1)$$

$$y' = (2,1424 \pm 0,0019) - (0,7783 \pm 0,0015)x' \quad (2.1.2)$$

Ao realizar esses cálculos (resultados representados na Tabela 2.4), percebe-se que MnHmA é o que apresenta H(3A) posicionado mais simetricamente na ligação de hidrogênio curta, enquanto NiHmA é o que apresenta H(3A) posicionado mais assimetricamente, como esperado de acordo com a diferença nas estabilizações dos grupos carboxílicos. Dessa forma, a força das ligações de hidrogênio que envolvem os átomos O(2) e O(3) se mostra condizente com a simetria da ligação de hidrogênio curta. É importante notar que no estudo realizado por Malaspina e colaboradores (2017), nenhuma estrutura apresentando íon hidrogenomaleato coordenado a metal de transição foi incluída para se obter a equação, mas a estrutura de ZnHmA determinada por difração de nêutrons foi utilizada para fins de validação. Os valores das distâncias para a estrutura de ZnHmA obtidos por difração de nêutrons são 1,097(7) Å para O(3)–H(3A) e 1,316(5) Å para O(2)⋯H(3A), sendo a ligação de hidrogênio curta, portanto, levemente mais assimétrica do que demonstrado pelos valores de distância calculados (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Distâncias calculadas para a ligação de hidrogênio intramolecular curta

	O(2)···O(3) (exp., Å)	O(3)–H(3A) (calc ¹ ., Å)	O(2)···H(3A) (calc ¹ ., Å)
MnHmA	2,4181(1)	1,17(1)	1,24(2)
CoHmA	2,4249(1)	1,15(1)	1,27(2)
NiHmA	2,4356(1)	1,11(1)	1,32(2)
ZnHmA	2,4305(1)	1,13(1)	1,30(2)

¹Calculado de acordo com a equação proposta por Malaspina *et al.* (2017).

3.2 Análise da Superfície de Hirshfeld

3.2.1 Análise da Superfície de Hirshfeld para os Complexos

As superfícies de Hirshfeld para os complexos são muito similares, dessa forma apenas aquela obtida para MnHmA será representada aqui. A superfície obtida e a maneira com a qual o empacotamento ocorre estão representados na Figura 2.6, enquanto a superfície de uma molécula isolada e seu gráfico de impressão digital estão representados na Figura 2.7. Nas Figuras 2.6 e 2.7 é possível observar que as regiões da superfície com contatos mais próximos (indicado pela cor vermelha na superfície) se encontram próximas a átomos de oxigênio ou a átomos de hidrogênio das moléculas de água, indicando que as interações intermoleculares mais fortes são ligações de hidrogênio do tipo O–H···O. A fragmentação do gráfico de impressão digital confirma que as ligações de hidrogênio são as principais interações ocorrendo entre as moléculas no empacotamento cristalino, uma vez que os contatos do tipo O···H são responsáveis por 53,5% dos contatos totais. Além disso, o gráfico de impressão digital para este contato (Figura 2.8) confirma que além de serem os contatos mais frequentes, são também os mais curtos, atingindo os menores valores de d_i e d_e .

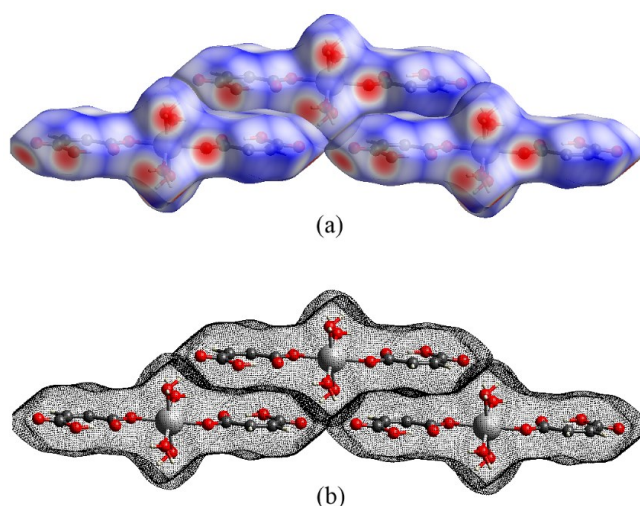


Figura 2.6. Superfície de Hirshfeld para MnHmA e seu empacotamento (a) com a propriedade d_{norm} plotada, e (b) apenas os contornos da superfície para melhor visualização.

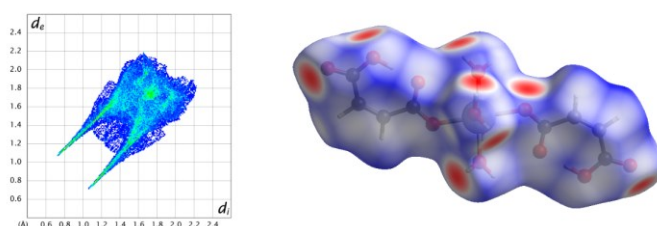


Figura 2.7. Gráfico de impressão digital e superfície de Hirshfeld para MnHmA, com a propriedade d_{norm} plotada.

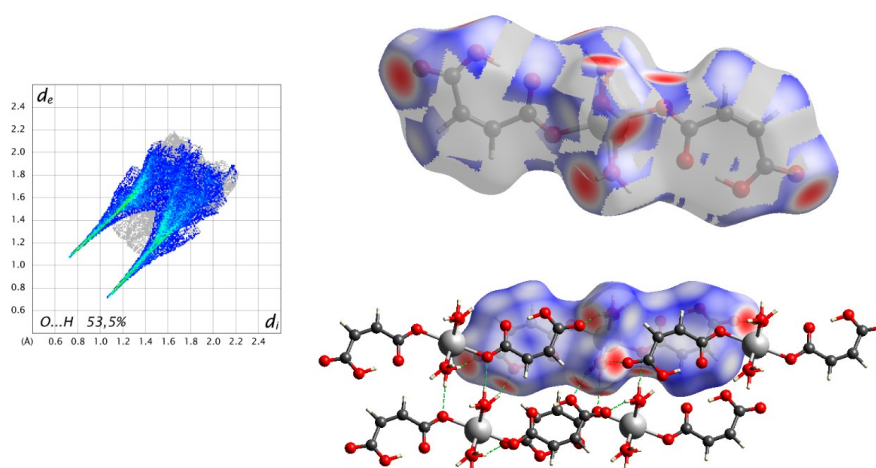


Figura 2.8. Gráfico de impressão digital e superfície de Hirshfeld enfatizando os contatos O...H (ligações de hidrogênio).

A fragmentação do gráfico de impressão digital em seus contatos constituintes também permite verificar uma interação fraca entre os átomos de carbono dos ligantes

hidrogenomaleato, que também contribui para a estabilização da estrutura tridimensional do cristal. Como mostra a Figura 2.9, existem interações do tipo $C \cdots C$ e $C \cdots O$ dos anéis formados pela ligação de hidrogênio curta do ligante hidrogenomaleato a distâncias d_i e d_e coincidentes. A partir da avaliação de estruturas depositadas em banco de dados que contêm esse íon, Poręba e colaboradores (2020) observaram três principais tipos de interações entre os anéis: (1) antiperiplanar, (2) coplanar paralelo, e (3) perpendicular, as quais apresentam diferentes distâncias entre centroides e ângulos entre anéis. Essas interações entre os anéis do íon hidrogenomaleato ocorrem entre átomos de oxigênio da ligação de hidrogênio curta e a dupla ligação $C=C$ do outro anel. As interações presentes nos compostos aqui estudados são do tipo antiperiplanar, ao longo do eixo b , e coplanar paralela, ao longo do eixo a . A interação do tipo antiperiplanar (Figura 2.10a) apresenta os anéis interagindo em posições paralelas, porém opostas, de forma que haja separação de cargas, sendo esse o tipo de conformação de interação mais comum em íons hidrogenomaleato (Poręba *et al.*, 2020). Nos compostos aqui estudados, um mesmo ligante hidrogenomaleato participa de duas interações antiperiplanares, sendo uma em cada um dos lados do ligante, e apresentando distâncias entre centroides diferentes. Para MnHmA, a interação mais curta tem distância entre centroides de 3,378 Å e a mais longa, 4,343 Å (Figura 2.11). A variação desses valores ao longo da série é bem pequena, com as diferenças entre o máximo e mínimo sendo igual a 0,013 Å para a interação mais longa e 0,076 Å para a interação mais curta. Já a interação coplanar paralela (Figura 2.10b), também ocorre entre os átomos de carbono da ligação dupla e os átomos de oxigênio da ligação de hidrogênio curta, porém com orientação diferente. Nesse caso os dois anéis se encontram na mesma direção e o contato é bem mais fraco do que a antiperiplanar, provavelmente não contribuindo para o empacotamento, ocorrendo com distâncias de centroide entre 5,18 e 5,33 Å e, nos compostos aqui estudados, não influenciando a superfície de Hirshfeld da molécula. Nas estruturas avaliadas por Poręba e colaboradores (2020), essa distância varia de 5,0 a 5,9 Å. Essa interação varia aproximadamente 0,15 Å entre os extremos da série e a ordem crescente das distâncias centroide-centroide é coincidente com a ordem crescente dos volumes das celas unitárias: NiHmA < CoHmA \approx ZnHmA < MnHmA. É interessante observar que a interação do tipo antiperiplanar ocorre ao longo do eixo b , que, como pôde ser visto pela Figura 2.3c (página 42), apresenta apenas uma pequena variação em relação ao MnHmA, enquanto a interação do tipo coplanar paralela, que apresenta maior variação entre os compostos da série, ocorre ao longo do eixo a , com variações nas distâncias de interação de acordo com a variação desse eixo ao longo da série.

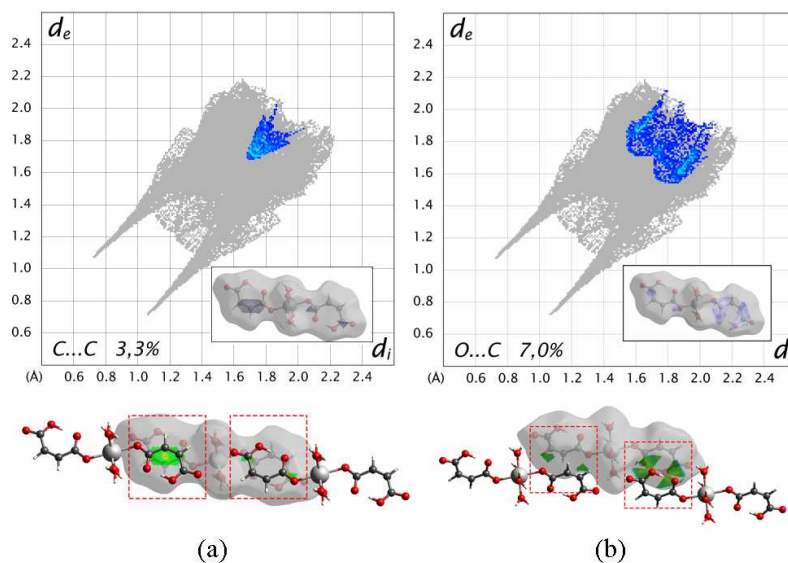


Figura 2.9. (a) Gráfico de impressão digital e superfície de Hirshfeld enfatizando o contato C...C (interpretado como interações $\pi \cdots \pi$). (b) Gráfico de impressão digital e superfície de Hirshfeld enfatizando o contato C...O (propriedade *curvedness* foi utilizada nas superfícies para melhor visualização).

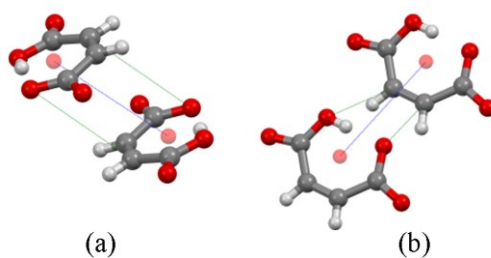


Figura 2.10. Representação esquemática das interações (a) antiperiplanar e (b) coplanar paralela entre anéis hidrogenomaleato

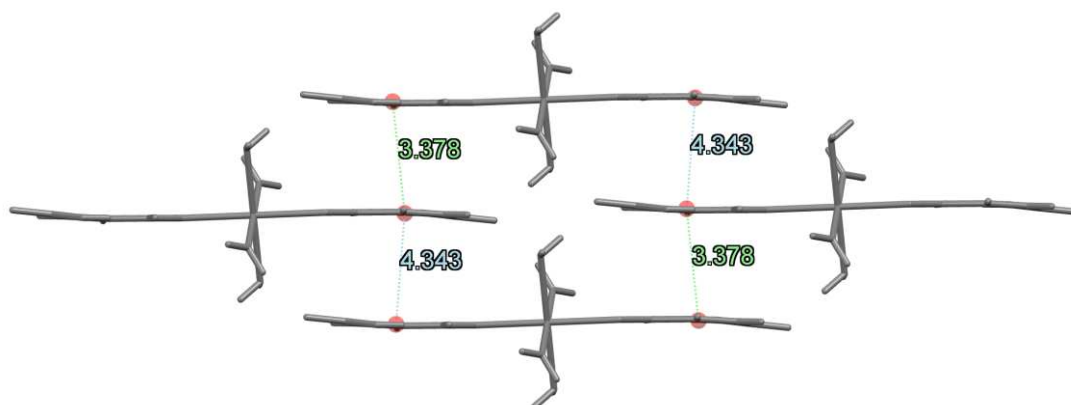


Figura 2.11. Interações entre anéis de hidrogenomaleato, mostrando a distância (em Å) entre os centroides dos anéis.

A mudança de centro metálico não gera modificações significativas entre as superfícies, como pode ser confirmado pelos gráficos de impressão digital (Figura 2.12). A grande semelhança nos gráficos é possivelmente explicada pela ausência de contato $M \cdots A$ (onde M = metal e A = qualquer átomo), fazendo com que as únicas diferenças perceptíveis sejam

relacionadas às porcentagens dos contatos. A mudança no metal ocasiona pequenas modificações nas distâncias de ligação e interações (Tabelas 2.2 e 2.3), o que pode fazer com que certos contatos aconteçam com frequência maior ou menor, sendo que a maior diferença (2,2%) ocorre para o contato $O \cdots H$, onde a maior porcentagem pertence ao complexo de Zn (55,7%) e a menor, ao complexo de Mn (53,5%). Apesar da alta similaridade entre as superfícies, é possível verificar uma pequena variação nos parâmetros quantitativos relacionados ao formato da superfície, que auxiliam a ilustrar as modificações que acontecem ao variar o centro metálico. A Tabela 2.5 apresenta o volume (V_H) e área (A_H) da superfície, a globularidade (G) e a asfericidade (Ω_H) para todos os casos.

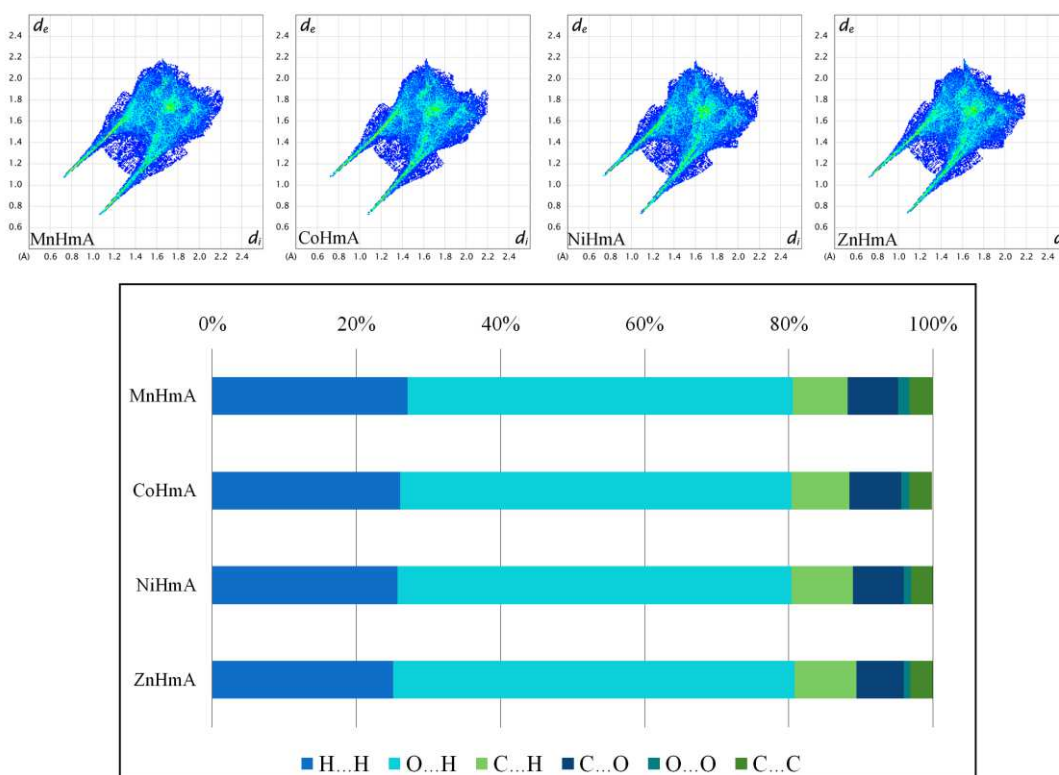


Figura 2.12. Gráficos de impressão digital para todos os complexos e porcentagem de contatos de acordo com o centro metálico.

Tabela 2.5. Parâmetros quantitativos para as superfícies de Hirshfeld dos complexos

	V_H (Å ³)	A_H (Å ²)	G	Ω_H	$\sqrt{\Omega_H}$
MnHmA	323,52	320,72	0,711	0,407	0,638
CoHmA	312,80	313,97	0,710	0,417	0,646
NiHmA	308,39	311,36	0,709	0,422	0,650
ZnHmA	313,36	315,04	0,708	0,420	0,648

A avaliação dos parâmetros quantitativos da superfície mostra que a superfície que ocupa o maior volume é referente a MnHmA, que também é o complexo com as maiores

distâncias de ligação e maior volume de cela unitária. Da mesma forma, a superfície que ocupa o menor volume é a NiHmA, também sendo o complexo com menores distâncias de ligação e menor volume de cela unitária. Os parâmetros G e Ω_H , por outro lado, são bem similares, e indicam que as superfícies apresentam formato estruturado, pouco esférico ($G = 1,0$ para uma esfera) e que se aproxima de um objeto oblato ($\sqrt{\Omega_H} = 0,5$ para objeto oblato).

3.2.2 Superfície de Hirshfeld para os Centros Metálicos

A falta de contato dos centros metálicos com a superfície e com os átomos fora da mesma faz com que o metal influencie nas propriedades das superfícies apenas indiretamente (através das diferentes distâncias de ligação). Dessa forma, uma avaliação apenas dos centros metálicos pode ser útil para verificar mudanças na esfera de coordenação. As superfícies obtidas para os centros metálicos estão representadas na Figura 2.13, juntamente com os gráficos de impressão digital. Pode-se observar que a propriedade C é a mais apropriada para diferenciar as superfícies, se comportando de maneira distinta especialmente na superfície do Ni. Além disso, o delineamento em azul, característico dessa propriedade, permite a conclusão de que a superfície para o Mn é a que apresenta formato mais distinto. As regiões em amarelo na superfície do Ni são um indício de uma superfície mais plana, consequência das ligações mais curtas ao redor do metal, quando comparado com os demais centros metálicos. Já a propriedade S , apesar de não ser capaz de enfatizar diferenças sutis nas superfícies, indica com clareza as regiões onde ocorrem a coordenação com os átomos de oxigênio, caracterizados pela coloração vermelha (S negativo, região côncava). As propriedades relacionadas com curvatura (C e S) também auxiliam a visualização da influência do oxigênio O(2), não-coordenado, na superfície do metal. Na Figura 2.14a é possível observar que O(2) influencia a superfície, mesmo estando a aproximadamente 3,3 Å do metal. Entretanto, através da propriedade S (Figura 2.14b) confirma-se que esta interação é não-coordenativa, uma vez que S é positivo na direção O(2)–M (indicando superfície convexa) (Pinto *et al.*, 2019).

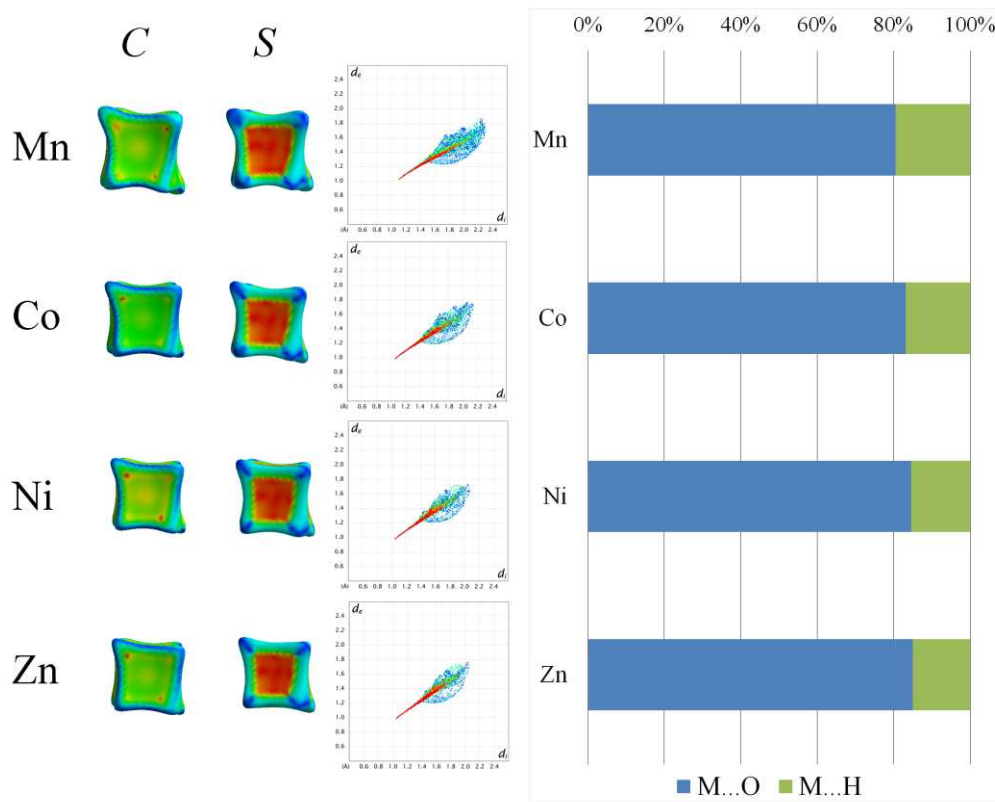


Figura 2.13. Superfícies de Hirshfeld para os centros metálicos, com as propriedades *curvedness* (C) e *shape index* (S) plotadas, juntamente com os gráficos de impressão digital e a porcentagem dos contatos. Superfícies representadas na direção M–O5.

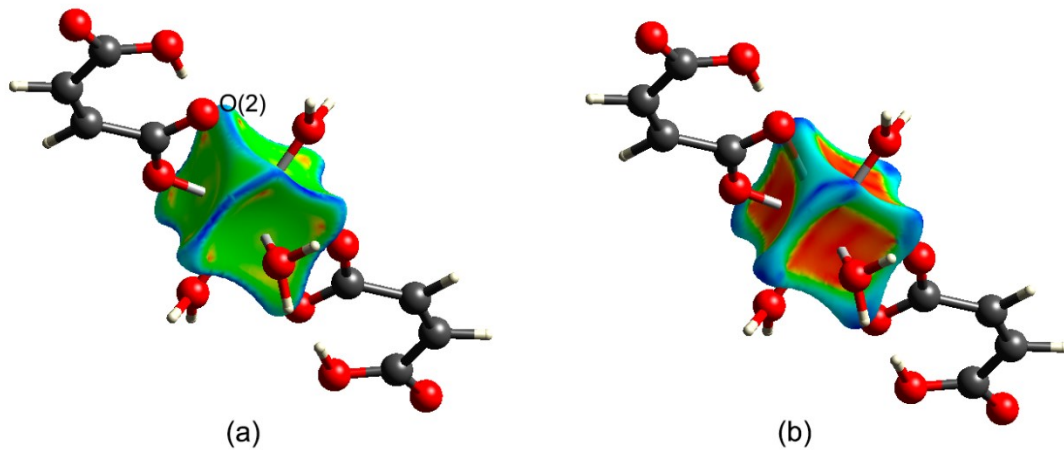


Figura 2.14. Superfície de Hirshfeld para Mn com as propriedades (a) C e (b) S plotadas.

Outras informações são obtidas ao se analisar os parâmetros quantitativos para as superfícies (Tabela 2.6). Pode-se observar que a superfície com maior volume pertence ao Mn, e aquela que ocupa o menor volume pertence ao Ni, que são os metais com as maiores e menores distâncias de ligação, respectivamente. Outro aspecto interessante é o valor de Ω_H , sendo 0,003 para todos os metais, indicando que a superfície para todos os metais se assemelha a um objeto

isotrópico, com apenas um pequeno desvio, possivelmente associado à pequena distorção do octaedro (Tabela 2.2, página 42). Como o valor de Ω_H é o mesmo em todos os casos, o valor de G é capaz de informar sobre pequenas diferenças no formato da superfície. Através de G , percebe-se que a superfície para o Zn é a que mais se aproxima de uma esfera, enquanto a superfície de Mn é a que mais se distancia. Essa relação da globularidade com o formato da superfície parece ser dependente da porcentagem de contato do tipo $M \cdots H$, que ocorre nas extremidades da superfície. O metal que apresenta maior porcentagem do contato $M \cdots H$ (Mn) é aquele que apresenta a superfície mais estruturada (Figura 2.13) e, portanto, menor globularidade, enquanto aquele que apresenta menor porcentagem de contato do tipo $M \cdots H$ (Zn), é aquele com maior globularidade e que apresenta formato menos estruturado, se assemelhando a um cubo (Figura 2.13).

Tabela 2.6. Parâmetros quantitativos para as superfícies de Hirshfeld dos metais

	$M \cdots O$ (%)	$M \cdots H$ (%)	V_H (Å ³)	A_H (Å ²)	G	Ω_H
Mn	80,5	19,5	16,58	43,48	0,723	0,003
Co	83,1	16,9	13,21	35,63	0,759	0,003
Ni	84,6	15,4	12,01	32,83	0,773	0,003
Zn	85,0	15,0	12,49	33,18	0,785	0,003

4 Conclusão

A série isoestrutural de compostos de coordenação do tipo $[M(C_4H_3O_4)(H_2O)_4]$ foi sintetizada resultando em monocristais de boa qualidade, os quais foram estudados através do experimento de difração de raios X. Pôde-se observar as características descritas por Ruggiero & Korter (2016) e por Malaspina *et al.* (2017), sendo essas: (i) presença de ligação intramolecular forte no ligante hidrogenomaleato e (ii) ligações de hidrogênio mais fracas envolvendo os átomos O(2) e O(3), participantes da ligação de hidrogênio curta, que estabilizam os grupos carboxilato e carboxílico de maneiras distintas, fazendo com que a ligação de hidrogênio curta não seja simétrica; e (iii) a mudança na natureza do metal influencia a rotação da molécula de água representada por O(5), influenciando a estabilização do grupo carboxilato através da ligação de hidrogênio $H(5A)\cdots O(2)$, e conseqüentemente, a força da ligação de hidrogênio curta.

A avaliação das distâncias de ligação M–O e ligações de hidrogênio (mais precisamente, as distâncias $O\cdots O$) indicam que os extremos da série são MnHmA e NiHmA. MnHmA apresenta as ligações M–O mais longas, entretanto, apresenta as distâncias $O\cdots O$ das ligações de hidrogênio mais curtas, ou seja, apresenta as ligações de hidrogênio mais fortes, com exceção da ligação de hidrogênio intramolecular entre a molécula de água e o ligante hidrogenomaleato, que é mais longa no composto MnHmA. Já o composto NiHmA, é o que apresenta as ligações M–O mais curtas, ao mesmo tempo em que apresenta as distâncias $O\cdots O$ mais longas, novamente com exceção da ligação de hidrogênio entre a molécula de água e o ligante hidrogenomaleato, que é mais curta nesse composto em comparação com os demais.

A análise da HS para a molécula inteira permitiu a observação da interação entre os ligantes hidrogenomaleato em moléculas adjacentes, que contribuem para a estabilização da estrutura cristalina juntamente com as ligações de hidrogênio, ao mesmo tempo demonstrando que a mudança no centro metálico não causa variações perceptíveis na superfície. Dessa forma, avaliou-se as superfícies de Hirshfeld atômica dos centros metálicos, sendo possível observar e quantificar as diferenças sutis decorrentes da mudança do centro metálico. Pôde-se observar a relação entre o contato do tipo $M\cdots H$ e a globularidade da superfície, que faz a superfície do Mn ser a que mais se distancia de uma esfera, condizente com o fato do Mn ser o metal com uma maior distorção do octaedro, observado pela maior variação nos ângulos de ligação em relação ao ângulo reto.

Capítulo 3: Modelo Multipolar: $[Ni(C_4H_3O_4)_2(H_2O)_4]$

1 Introdução

A determinação estrutural e análise da série de compostos do tipo $[M(C_4H_3O_4)_2(H_2O)_4]$ permitiu a conclusão que os extremos da série avaliada são os compostos com $M = Mn$ e Ni , sendo que o composto $NiHmA$ é o que apresenta a ligação de hidrogênio intramolecular entre a molécula de água e o ligante hidrogenomaleato mais forte. De acordo com Ruggiero & Korter (2016), essa ligação de hidrogênio está diretamente relacionada com as características da ligação intramolecular curta no ligante hidrogenomaleato. Dessa forma, o composto $NiHmA$ foi medido nas condições apropriadas para se realizar o refinamento de multipolo com a finalidade de se obter informações relacionadas às ligações químicas no composto.

O átomo de níquel apresenta uma rica química de coordenação, sendo conhecidos compostos de níquel nos estados de oxidação de 0 a +4. Conseqüentemente, uma vasta gama de números de coordenação e geometrias são possíveis, sendo encontrados na literatura, por exemplo, complexos de Ni com geometria linear (*e.g.* Arduengo III *et al.*, 1994), em T (*e.g.* Eckert *et al.*, 2005), gangorra (*e.g.* Hill *et al.*, 2020), quadrado planar (*e.g.* Lee *et al.*, 2001), octaédrica (*e.g.* Kijima *et al.*, 1983), geometrias distorcidas (*e.g.* Lee *et al.*, 1999) e intermediárias (*e.g.* Reineke *et al.*, 2015).

É possível encontrar na literatura estudos de densidade eletrônica em complexos de Ni , tanto experimentais quanto teóricos, nos quais o átomo de Ni apresenta diferentes geometrias e números de coordenação, se coordenando a átomos de C, N, O e S, por exemplo. O composto bis(diiminosuccinonitrilo)níquel ($[Ni(C_4N_4H_2)_2]$) teve sua distribuição eletrônica estudada de forma experimental e teórica por Lee *et al.* (1996), sendo possível verificar a deslocalização de elétrons π no ligante e sua relação com a ocupação de orbitais d do Ni . Esse mesmo composto foi posteriormente analisado sob a perspectiva da QTAIM (Hwang & Wang, 1998) possibilitando a caracterização da natureza das ligações no composto. Dessa forma, verificou-se que as ligações $Ni-N$ podem ser classificadas como interações de camada fechada, porém apresentando algum caráter covalente, e mais evidência a respeito da deslocalização dos elétrons π pôde ser obtida em termos da elipticidade das ligações. Iversen *et al.* (1997), utilizando dados de difração de raios X a 9 K combinada com difração de nêutrons a 13 K para o composto $Ni(ND_3)_4(NO_2)_2$ observaram interação majoritariamente eletrostática na coordenação ao metal, e através de análise topológica observaram contribuição π para a porção

covalente da ligação Ni–N referente ao ligante nitrito. As ligações do tipo Ni–C do composto bis(1,5-ciclooctadieno)níquel também foram avaliadas em termos da QTAIM e da população dos orbitais d (Macchi *et al.*, 1998a), sendo observada doação- σ e retrodoação- π no composto, que também apresenta ligações intermediárias entre um modelo puramente eletrostático e puramente covalente. Já no caso do composto $[Ni(C_4O_4)(H_2O)_4]$, Lee e colaboradores (1999) concluíram que a ligação Ni–O é majoritariamente composta por doação- σ dos pares isolados dos átomos de O, apresentando algum pequeno caráter covalente. Além disso, as cargas atômicas indicam que a transferência de elétrons no sistema possivelmente se dá a partir das moléculas de água para o centro metálico e em seguida para o ligante $(C_4O_4)^{2-}$. O composto $[Ni(S_2CNEt_2)_2]$ também teve suas ligações caracterizadas em termos de densidade de deformação e análise topológica (Lee *et al.*, 2001). Nesse composto, o átomo de Ni se coordena a quatro átomos de enxofre, com geometria plana, e através de análise topológica, a ligação Ni–S foi caracterizada como ligação covalente polarizada.

Diferentemente dos compostos de Ni com geometria octaédrica ou quadrado-plano, o átomo de Ni com geometria tetraédrica em $Ni(CO)_4$ apresenta uma distribuição de densidade eletrônica praticamente esférica, visível através do mapa de Laplaciano da densidade eletrônica experimental (Farrugia & Evans, 2005a). Os parâmetros obtidos através de análise topológica para esse composto levaram os autores a considerar a ligação Ni–C como uma “interação covalente típica para metal de transição”, e a análise dos momentos de quadrupolo dos átomos de C proporcionou indícios de retrodoação- π . Estudos em macrociclos de Ni também podem ser encontrados na literatura. Farrugia e colaboradores (2006) estudaram um complexo de Ni com ligante macrocíclico no qual o átomo de Ni se coordena a átomos de N e O, e a partir de análise topológica das ligações envolvendo o metal de transição e análise da população dos orbitais d , concluíram que a ligação com o Ni também tem caráter intermediário entre covalente e iônica. Outro composto de níquel com ligante macrocíclico foi analisado através de densidade eletrônica experimental por Domagała e colaboradores (2009), sendo que cargas e populações dos orbitais d também foram avaliadas através de cálculos teóricos. Nesse caso, apenas ligações Ni–N estão presentes, e observou-se típica interação de camada compartilhada para metais de transição. Além disso, os autores testaram diversos modelos de refinamento de multipolo, e a comparação de quatro modelos com diferentes restrições de simetria permitiu verificar que parâmetros topológicos e cargas atômicas integradas pela QTAIM são pouco influenciados por modificações no modelo.

Já no caso do ligante em estudo, hidrogenomaleato, apesar de sua relevância tanto em estudos farmacológicos quanto no entendimento das ligações curtas de hidrogênio, não são

encontrados muitos estudos de densidade eletrônica publicados. Existem, entretanto, diversos experimentos de difração de raios X para determinação estrutural de compostos que apresentem o ânion, além de vários estudos com difração de nêutrons (*e.g.* Olovsson *et al.* 1984; Malaspina *et al.*, 2017;), cálculos teóricos (*e.g.* Garcia-Viloca *et al.*, 1997; Ruth *et al.*, 2022) e a combinação de métodos experimentais com cálculos teóricos (*e.g.* Wilson *et al.*, 2003; Woo *et al.*, 2005; Woińska *et al.*, 2014; Malaspina *et al.*, 2020;), em especial com a finalidade de avaliar a ligação de hidrogênio curta. Um estudo de densidade eletrônica experimental com o ânion hidrogenomaleato que pode ser encontrado na literatura é referente ao composto hidrogenomaleato de metilamônio deuterado (Madsen *et al.*, 1998). Nesse estudo, o composto foi medido por difração de nêutrons e por difração de raios X, e o refinamento de multipolo utilizou as posições atômicas para H e D fixados nos valores obtidos pela difração de nêutrons. Observou-se que nesse composto, o íon hidrogenomaleato se encontra em um plano cristalográfico m , que bissecta a ligação dupla C=C e a ligação de hidrogênio intramolecular curta, fazendo com que o íon seja simétrico. A partir do momento de quadrupolo integrado nos domínios atômicos, confirmou-se a presença de ligações C–O simples para o átomo de O envolvido na ligação de hidrogênio curta, e presença de ligação dupla C=O para os átomos de O que não participam da ligação de hidrogênio curta, permitindo também a conclusão de que o sistema conjugado inclui apenas o esqueleto carbônico e os átomos de O com ligação dupla, não incluindo os átomos de O com ligação simples. O caráter covalente da ligação de hidrogênio intramolecular é demonstrado pelo valor negativo do Laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico de ligação, pelo valor mais alto de densidade eletrônica no ponto crítico quando comparada com ligações de hidrogênio normais e pela alta carga positiva integrada nos domínios atômicos D. Entretanto, como já mencionado no capítulo anterior, a simetria do ânion hidrogenomaleato é altamente dependente do ambiente cristalino em que o mesmo se encontra, resultando em diferentes distâncias e tipos de ligações. Dessa forma, é interessante avaliar o ânion hidrogenomaleato quando este se encontra coordenado a um metal de transição, a fim de verificar as modificações topológicas que podem ocorrer, e dessa forma, contribuir para um melhor entendimento de interações como a ligação de hidrogênio curta.

2 Experimental

2.1 Difração De Raios X

Um monocristal do composto NiHmA obtido na síntese descrita na Seção 2.1 do Capítulo 2 foi medido em um difratômetro Xcalibur Atlas Gemini Ultra a 121(2) K até a resolução de $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$. A coleta e redução de dados foram realizadas no programa *CrysAlisPro* versão 1.171.40.42a. Os dados coletados foram reintegrados, ocasionando uma melhora nos parâmetros estatísticos da medida, como o aumento de $\langle F^2/\sigma(F^2) \rangle$ e diminuição de R_{int} (Tabela 3.1). Reflexões equivalentes foram mescladas e escalonadas através do programa SORTAV (Blessing, 1987), resultando em 7312 reflexões únicas, com fatores de escala máximo e mínimo igual a 1,0420 e 0,9415, $R_{\text{merge}} = 0,0529$ e completeza de 99,4%. Demais informações experimentais se encontram na Tabela 3.2.

Tabela 3.1. Comparação de parâmetros antes e depois da reintegração

	Antes da reintegração	Após a reintegração
Intervalo de resolução (Å)	$\infty - 0,45$	$\infty - 0,45$
Nº de reflexões mantidas	169000	167810
Nº de reflexões únicas	7323	7312
Completeza (%)	99,6	99,4
Redundância média	23,1	22,9
$\langle F^2/\sigma(F^2) \rangle$	57,85	59,90
R_{int}	0,072	0,067

Tabela 3.2. Detalhes experimentais para o estudo de densidade eletrônica de NiHmA

Fórmula química	$C_8H_{14}NiO_{12}$
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a (Å)	5,1335(1)
b (Å)	7,2734(1)
c (Å)	9,1031(1)
α (°)	107,952(1)
β (°)	105,180(1)
γ (°)	92,139(1)
Volume (Å ³); Z	309,472(9); 1
Dimensões do cristal (mm)	$0,554 \times 0,404 \times 0,089$
Comprimento de onda (λ , Å)	0,71073
R_{int}	0,067
Reflexões observadas ($I > 3\sigma$)	6705

2.2 Refinamento de Multipolo

Para realizar o estudo de densidade eletrônica, primeiramente a estrutura foi resolvida e refinada utilizando o Modelo do Átomo Isolado através dos programas SHELXS-86 e SHELXL 2016/6, a partir das reflexões não mescladas. A estrutura obtida foi então utilizada como modelo inicial para o refinamento de multipolo sobre as reflexões mescladas com $I/\sigma(I) > 3$, incluindo um total de 6705 reflexões no refinamento. O refinamento de multipolo foi realizado através do programa XD2016 (Volkov *et al.*, 2016), utilizando o formalismo de Hansen-Coppens e funções radiais do banco de dados Su-Coppens-Macchi (Su & Coppens, 1998; Macchi & Coppens, 2001).

Para o refinamento de multipolo, primeiramente as posições atômicas para todos átomos exceto H, juntamente com os parâmetros de deslocamento térmicos foram refinados. Átomos de H, inicialmente foram fixados a distâncias obtidas por difração de nêutrons para a estrutura análoga (apresentando Zn como centro metálico), e seus parâmetros de deslocamento foram refinados isotropicamente. Os valores obtidos foram fixados, e realizou-se o refinamento das populações de valência (P_v), juntamente com o parâmetro κ . Assumiu-se que não há equivalência química entre os átomos, sendo calculado então um conjunto κ para cada átomo, exceto átomos de H, que tiveram κ fixado em 1,13. Além disso, assumiu-se um conjunto κ separado para o átomo H(3A), uma vez que este se encontra envolvido em ligação de hidrogênio curta, sendo também inicialmente fixado a 1,13. O refinamento de multipolo se deu através do refinamento até o hexadecapolo para todos átomos exceto átomos de H, os quais foram refinados assumindo simetria cilíndrica até o primeiro quadrupolo ($D0$ e $Q0$). As simetrias locais impostas para os demais átomos foram: simetria 1 para O(1), O(2), O(3) e O(4), simetria m para C(2), C(3) e C(4), e simetria $mm2$ para O(5), O(6) e C(1). Já para o centro metálico, como o mesmo se encontra em posição especial na origem da cela unitária tornando possível a atribuição das simetrias -1 , $2/m$, mmm ou $4/mmm$, testou-se todas estas simetrias, testando também todas possibilidades de associação de eixos ($z \parallel$ a O(1), O(5) e O(6)) a fim de se verificar a melhor escolha para cada simetria. O critério para decidir a melhor escolha de eixos se baseou na avaliação das populações dos orbitais d , sendo que a melhor escolha de eixos é aquela em que o somatório dos termos cruzados é minimizado, como proposto por Sabino & Coppens (2003). A partir de parâmetros estatísticos, mapas residuais e de deformação, concluiu-se que a melhor simetria para o átomo de Ni central é -1 , com eixo z paralelo ao átomo O(6).

Após o refinamento dos multipolos, refinou-se concomitantemente κ (exceto para H), P_v , posições atômicas (exceto para H) e parâmetros de deslocamento térmico para todos átomos, a fim de confirmar a convergência. Os elétrons 4s do metal foram então inseridos em P_{00} , que foi refinado juntamente com κ' para o metal (aplicando a constrição de manter o mesmo valor para todos multipolos do mesmo átomo), assumindo-se, portanto, uma configuração $4s^0 3d^8$. Os valores de κ' para demais átomos foram fixados de acordo com Volkov *et al.* (2001). Os elétrons 4s e 3d foram modelados simultaneamente, permitindo-se deslocamento dos elétrons entre essas funções. Para isso, utilizou-se uma descrição radial 4s para a função $l = 0$ e uma descrição 3d para as funções $l = 2$ e $l = 4$. O movimento anarmônico do átomo de Ni foi levado em consideração através do refinamento dos coeficientes de 4ª ordem de Gram-Charlier, assumindo as restrições impostas pela simetria local do metal. A expansão de Gram-Charlier se trata de uma expansão estatística na qual a função de distribuição de probabilidade é aproximada através de derivadas da distribuição normal, de acordo com a equação 3.1, onde H_{jkl} e H_{jklm} são polinômios Hermitianos tridimensionais, C_{jkl} e D_{jklm} são quasi-momentos relacionados ao momento da função de distribuição de probabilidade e \mathbf{u} é o vetor de deslocamento nuclear (Coppens, 2006). O refinamento do movimento anarmônico é validado pela diminuição dos resíduos ao redor do metal, pelo aumento da simetria no gráfico de dimensão fractal e pela significância dos valores refinados, em que pelo menos um dos valores obtidos é maior que 3σ (Herbst-Irmer *et al.*, 2013).

$$P(\mathbf{u}) = (1 + \frac{1}{3!} C_{jkl} H_{jkl} + \frac{1}{4!} D_{jklm} H_{jklm} + \dots) P_0 \quad (3.1)$$

Por fim, utilizou-se o programa *SHADE3* (Madsen, 2006) para estimar os parâmetros de deslocamento anisotrópico para átomos de H, que foram fixados. A estimativa é realizada a partir da combinação da análise dos parâmetros de deslocamento anisotrópico de todos átomos, exceto átomos de H, e da contribuição do movimento atômico interno baseado em experimentos de difração de nêutrons, obtidos através de bancos de dados. Considerando os bons resultados obtidos até o momento, removeu-se a restrição de distância dos átomos de H e refinou-se as posições atômicas e κ para H. Além disso, testou-se o refinamento dos parâmetros anisotrópicos para H(3A), concluindo não ser viável.

Obtenção da população dos orbitais d e mapas de deformação se deu através do módulo XDPROP, implementado no programa XD2016.

2.3 *Análise Topológica*

A análise topológica do modelo obtido se deu através da busca por pontos críticos de ligação e de anel, pelo cálculo da densidade eletrônica e Laplaciano no ponto crítico, e também pela obtenção dos mapas do Laplaciano da densidade eletrônica. Para essas análises, utilizou-se os módulos XDPROP e TOPXD implementados no programa XD2016 (Volkov *et al.*, 2016). Realizou-se também a integração de propriedades atômicas pelo TOPXD, obtendo-se as cargas e volumes atômicos pela QTAIM.

3 Resultados e Discussão

3.1 Qualidade dos Dados e do Modelo Final

A qualidade dos dados obtidos através do experimento de difração de raios X foi avaliada através do programa SORTAV (Blessing, 1987), obtendo-se estatísticas de reflexões em função da resolução (Tabela 3.3). Um bom indicio da qualidade dos dados se dá pelos altos valores de $\langle I/\sigma(I) \rangle$ em ângulos baixos (região onde geralmente há muito ruído), além de sua alta redundância. A diminuição de $\langle I/\sigma(I) \rangle$ e aumento de R_{int} com o aumento de $(\sin \theta)/\lambda$ são esperados.

Tabela 3.3. Estatísticas das reflexões em relação à resolução

Resolução (Å)	N_{medido}	$N_{único}$	$\langle n \rangle$	R_{int}	$\langle I/\sigma(I) \rangle$
$d > 1,209$	11812	366	32,3	0,0392	88,35
$1,209 > d > 0,959$	19195	370	51,9	0,0453	93,03
$0,959 > d > 0,838$	14942	366	40,8	0,0446	85,56
$0,838 > d > 0,761$	12622	363	34,8	0,0496	69,08
$0,761 > d > 0,707$	12770	374	34,1	0,0590	57,72
$0,707 > d > 0,665$	11059	364	30,4	0,0637	48,96
$0,665 > d > 0,632$	8953	376	23,8	0,0781	36,69
$0,632 > d > 0,604$	6964	353	19,7	0,0837	31,11
$0,604 > d > 0,581$	7948	368	21,6	0,0903	28,54
$0,581 > d > 0,561$	6846	360	19,0	0,1008	23,44
$0,561 > d > 0,543$	7087	387	18,3	0,1116	20,05
$0,543 > d > 0,528$	6503	361	18,0	0,1236	18,33
$0,528 > d > 0,514$	5828	339	17,2	0,1340	17,06
$0,514 > d > 0,502$	6528	393	16,6	0,1374	16,50
$0,502 > d > 0,490$	5761	372	15,5	0,1479	14,96
$0,490 > d > 0,480$	5397	353	15,3	0,1748	12,99
$0,480 > d > 0,470$	5588	381	14,7	0,1597	13,45
$0,470 > d > 0,461$	4472	343	13,0	0,1690	11,99
$0,461 > d > 0,453$	4102	387	10,6	0,1770	10,22
$0,453 > d > 0,445$	1862	336	5,5	0,1897	7,31

$$d = \lambda/2\sin\theta; N = \text{número de reflexões}; \langle n \rangle = \text{redundância média}; R_{int} = \frac{\sum [n/(n-1)]^{1/2} \sum |I - \bar{I}|}{\sum \sum |I|}.$$

Além das estatísticas de reflexões, outra forma de avaliar a qualidade dos dados é através dos resultados finais do refinamento de multipolo. De acordo com Zhurov *et al.* (2008), os critérios importantes são os valores dos fatores R finais, o parâmetro *goodness-of-fit* (S, apesar de que este é dependente da função peso adotada), a qualidade dos mapas residuais finais, a variação do fator de escala em função da resolução, o comportamento do gráfico de

probabilidade normal e uma avaliação da razoabilidade do modelo final, verificando cargas atômicas, valores de κ , o teste da ligação rígida de Hirshfeld e os mapas de deformação.

Os fatores R obtidos para a estrutura em estudo ao fim do refinamento convencional (modelo do átomo isolado) e ao fim do refinamento de multipolo estão compilados na Tabela 3.4, a partir da qual é possível verificar melhora em todos os parâmetros avaliados.

Tabela 3.4. Parâmetros estatísticos para os refinamentos pelo IAM e pelo MM

	IAM	MM
R(F)	0,0243	0,0163
wR(F)	0,0356	0,0172
S	1,5914	0,9301
$\Delta\rho_{\min/\max}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	-0,4/1,2	-0,3/0,3

$R(F) = \sum |F_{obs} - k_1 F_{calc}| / \sum |F_{obs}|$; $wR(F) = [\sum w(F_{obs} - k_1 F_{calc})^2 / \sum w |F_{obs}|^2]^{1/2}$;
 $S = [\sum (\Delta f_s)^2 / (N_{ref} - N_{var})]^{1/2}$, onde $\Delta f_s = (F_{obs}^2 - k_2 F_{calc}^2) / \sigma(F_{obs}^2)$ (IAM) e $\Delta f_s = (F_{obs} - k_1 F_{calc}) / \sigma(F_{obs})$ (MM), N_{ref} = número de observações, N_{var} = número de variáveis independentes no refinamento.

Os mapas residuais apresentam a diferença entre o observado e o calculado de acordo com o modelo, dessa forma, quanto melhores os dados e o modelo, menos resíduos devem ser visíveis nesses mapas. A Figura 3.1 apresenta uma comparação dos mapas obtidos para o modelo do átomo isolado e para o refinamento de multipolo. É possível observar que no último, apenas ruídos estão presentes, em especial para o ligante orgânico hidrogenomaleato. As densidades residuais máxima e mínima encontradas ao fim do refinamento de multipolo são de $\pm 0,3 e\text{\AA}^{-3}$, enquanto para o modelo do átomo isolado, as densidades residuais máxima e mínima são, respectivamente, 1,2 e $-0,4 e\text{\AA}^{-3}$ (Tabela 3.4).

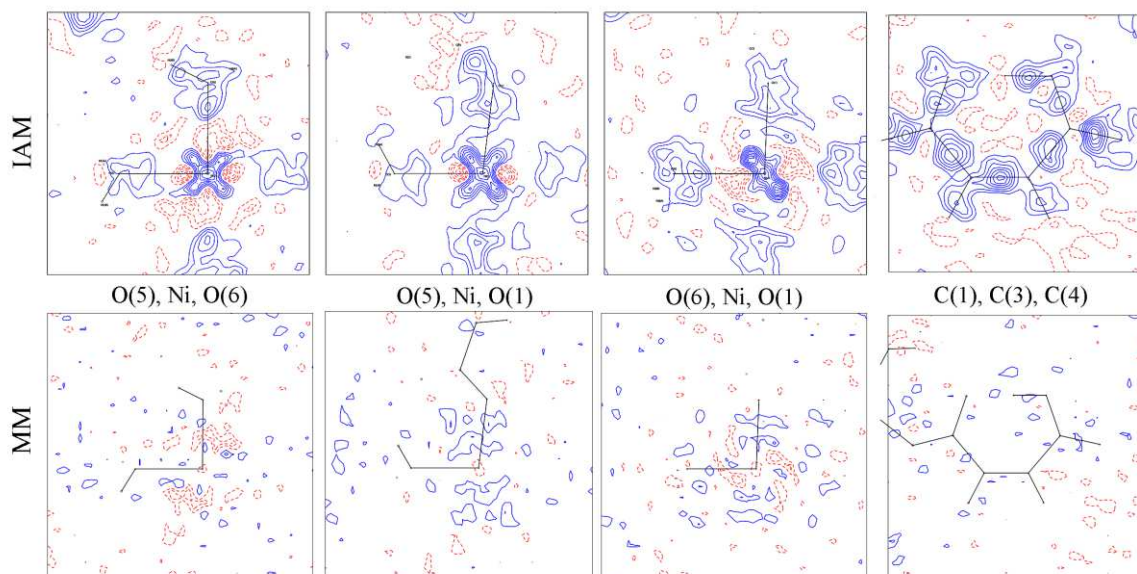


Figura 3.1. Mapas residuais para o modelo do átomo isolado (IAM) e para o refinamento de multipolo (MM). Os átomos que dão origem ao plano das figuras estão indicados na figura. Contornos a $0,1 \text{ e} \text{Å}^{-3}$, onde contornos azuis são positivos, e contornos vermelhos são negativos. Contornos zero foram omitidos para maior clareza.

Os gráficos de distribuição de probabilidade, probabilidade normal e fator de escala em função da resolução também informam sobre a qualidade do modelo final. Esses gráficos, juntamente com os gráficos de dimensão fractal, se encontram plotados para o modelo do átomo isolado e para o refinamento de multipolo nas Figuras 3.2 e 3.3. Os gráficos de distribuição de probabilidade (Figura 3.2a) indicam que os resíduos obtidos ao fim do refinamento de multipolo se distribuem de maneira normal, enquanto para o modelo do átomo isolado, há um deslocamento em relação a origem. Os mapas de dimensão fractal (Figura 3.2b) mostram o logaritmo da distribuição das densidades residuais em função da densidade residual após reescalonamento dimensional. Idealmente, ou seja, no caso de a densidade residual ser obtida puramente por ruído Gaussiano, esses gráficos devem ser simétricos e apresentar uma distribuição parabólica. Os gráficos serem estreitos é indicativo de nivelamento da distribuição da densidade residual (Meindl & Henn, 2008), verificado aqui apenas para o caso do refinamento de multipolo. Os gráficos de probabilidade normal (Figura 3.3a) são úteis para avaliar tanto a qualidade dos dados quanto do refinamento (Zhurov *et al.*, 2008). Estes gráficos plotam a distribuição final *vs.* a distribuição esperada, e dessa forma, devem apresentar coeficiente angular igual a 1,0 e passar pela origem se o fator de escala estiver correto. Como visível na Figura 3.3a, o gráfico de probabilidade normal para o refinamento de multipolo se adequa melhor ao esperado. Além disso, como peso estatístico foi usado no refinamento ($w = 1/[\sigma^2(F_o)]$), o gráfico também demonstra que os erros para as intensidades foram bem determinados (Zhurov *et al.*, 2008). Por fim, é importante verificar a constância do fator de

escala ($\sum(F_{obs}^2)/\sum F_{calc}^2$) com a resolução. Este gráfico está representado na Figura 3.3b para os dois modelos comparados. Para o modelo do átomo isolado a variação no fator de escala chega a aproximadamente 6%, enquanto para o refinamento multipolo, a maior variação é de aproximadamente 3%, também confirmando que o modelo utilizado está adequado.

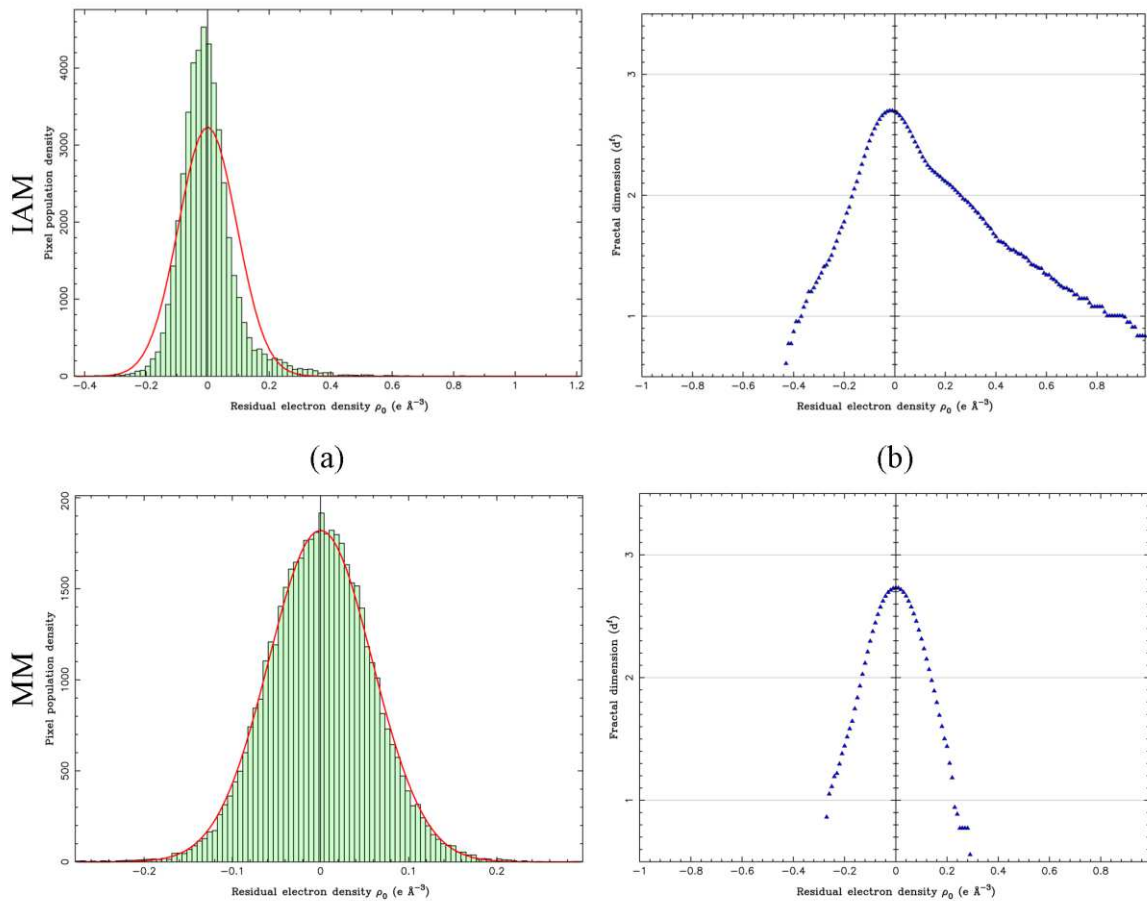


Figura 3.2. Gráficos de (a) distribuição de probabilidade e (b) dimensão fractal para o modelo do átomo isolado (IAM) e refinamento de multipolo (MM).

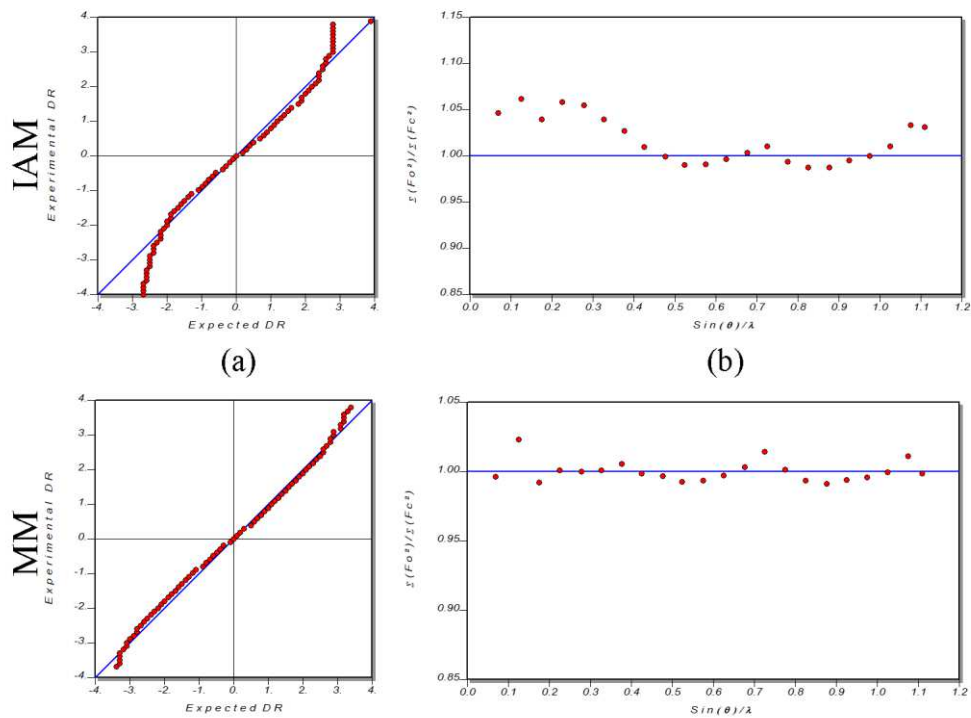


Figura 3.3. Gráficos de (a) probabilidade normal e (b) fator de escala em função da resolução para o modelo do átomo isolado (IAM) e refinamento de multipolo (MM).

O teste de razoabilidade do modelo final pode ser realizado através de uma inspeção dos valores de κ , cargas atômicas e o teste da ligação rígida de Hirshfeld (Hirshfeld, 1976). Volkov *et al.* (2001) observaram uma relação linear entre as cargas atômicas e os valores de κ para átomos de oxigênio, carbono e nitrogênio, representada pela equação $\kappa = 0,999(1) + 0,063(2)q$. Na Tabela 3.5 encontram-se os valores de cargas atômicas (q), calculadas de acordo com as populações de valência, e os valores de κ obtidos para os átomos da unidade assimétrica, incluindo-se também os valores de κ calculados através da equação proposta por Volkov e colaboradores (2001). Observa-se que apesar de alguns valores se dispersarem, no geral há uma boa concordância entre os valores obtidos e os valores esperados. O teste da ligação rígida de Hirshfeld indica se a deconvolução da deformação da densidade eletrônica devido ao movimento térmico em relação à deformação devido à ligação química foi adequada. O teste consiste em avaliar a diferença do quadrado médio da amplitude de deslocamento de um átomo A na direção de um átomo B ($z_{A,B}^2$), de forma que, em uma ligação covalente, $\Delta_{A,B} = z_{A,B}^2 - z_{B,A}^2 = 0$. De forma geral, o valor de $\Delta_{A,B}$ deve ser menor que $0,001 \text{ \AA}^2$ para átomos pelo menos tão pesados quanto carbono (Hirshfeld, 1976). Os valores de $\Delta_{A,B}$ obtidos para NiHmA estão apresentados na Tabela 3.6, sendo menor ou igual a $0,001 \text{ \AA}^2$ em todos os casos, especialmente

em ligações covalentes, e assim, aumentando a confiança no modelo de densidade eletrônica determinado.

Tabela 3.5. Populações de monopolo, parâmetros radiais e cargas atômicas

Átomo	P_v	κ	P_{00}	κ'	Cargas atômicas (q)	κ_{calc}^1
Ni(1)	8,058(118)	1,084(13)	1,433(148)	1,319(52)	+0,509(266)	-
O(1)	6,361(39)	0,987(3)	0,000	1,180	-0,361(39)	0,974(3)
O(2)	6,223(43)	0,995(3)	0,000	1,180	-0,222(43)	0,985(3)
O(3)	6,159(59)	0,987(4)	0,000	1,160	-0,158(59)	0,989(4)
O(4)	6,181(43)	0,990(3)	0,000	1,180	-0,180(43)	0,988(4)
O(5)	6,630(75)	0,975(4)	0,000	0,880	-0,629(75)	0,959(4)
O(6)	6,614(67)	0,978(3)	0,000	0,880	-0,613(67)	0,960(4)
C(1)	3,939(68)	1,017(7)	0,000	0,880	+0,060(68)	1,003(5)
C(2)	4,178(93)	1,013(7)	0,000	0,930	-0,178(93)	0,988(6)
C(3)	4,166(99)	0,988(8)	0,000	0,930	-0,166(99)	0,989(7)
C(4)	3,970(74)	0,997(8)	0,000	0,880	+0,029(74)	1,001(6)
H(3A)	0,705(61)	1,109(48)	0,000	1,200	+0,295(61)	-
H(2)	0,702(39)	1,318(26)	0,000	1,200	+0,298(39)	-
H(3)	0,701(39)	1,318(26)	0,000	1,200	+0,299(39)	-
H(5A)	0,669(33)	1,318(26)	0,000	1,200	+0,331(33)	-
H(5B)	0,641(30)	1,318(26)	0,000	1,200	+0,358(30)	-
(H6A)	0,694(31)	1,318(26)	0,000	1,200	+0,306(31)	-
H(6B)	0,723(32)	1,318(26)	0,000	1,200	+0,276(32)	-
Carga total na unidade assimétrica:					+0,0002	
Soma dos monopolos na unidade assimétrica:					63,9998	

¹Obtidos através da equação $\kappa = 0,999(1) + 0,063(2)q$ (Volkov *et al.*, 2001).

Tabela 3.6. Resultados obtidos para o teste da ligação rígida de Hirshfeld

A-B	Distância (Å)	$\Delta_{A,B}$ (Å ²)
Ni(1)-O(1)	2,0783	0,0005
Ni(1)-O(5)	2,0264	0,0010
Ni(1)-O(6)	2,0817	-0,0011
O(1)-C(1)	1,2575	0,0002
O(2)-C(1)	1,2672	-0,0001
O(3)-C(4)	1,3012	0,0000
O(4)-C(4)	1,2328	0,0002
C(1)-C(2)	1,4935	0,0003
C(2)-C(3)	1,3460	0,0001
C(3)-C(4)	1,4934	-0,0002

3.2 Geometria

A geometria do composto já foi discutida de acordo com os dados obtidos pelo refinamento convencional (Capítulo 2), não havendo diferença significativa nos parâmetros

geométricos obtidos após o refinamento de multipolo, exceto para as ligações de hidrogênio, devido ao refinamento das posições dos átomos de H no refinamento de multipolo. Os valores de distância e ângulos de ligação estão presentes na Tabela 3.7, e os parâmetros geométricos referentes a ligações de hidrogênio calculados pelo *software* PLATON (Spek, 2009) se encontram na Tabela 3.8 (para comparação com IAM ver Tabela 2.2, página 42, e Tabela 2.3, página 43). Em relação às ligações de hidrogênio, o refinamento pelo IAM resulta em distâncias $D\cdots A$ mais longas em todos os casos, sendo a maior variação referente a $O(6)\cdots O(4)$, com a distância obtida pelo refinamento convencional aproximadamente 0,03 Å mais longa. O ângulo referente a essa interação também é o que mais variou, diminuindo 5,7° no refinamento de multipolo.

Tabela 3.7. Parâmetros geométricos para ligações em NiHmA (distâncias de ligação em Å e ângulos de ligação em °)

Ni–O(1)	2,0783(3)	O(5)–H(5B)	0,86(2)
Ni–O(5)	2,0264(3)	O(6)–H(6A)	0,85(2)
Ni–O(6)	2,0817(3)	O(6)–H(6B)	0,83(2)
O(1)–C(1)	1,2575(4)	C(1)–C(2)	1,4935(4)
O(2)–C(1)	1,2672(5)	C(2)–C(3)	1,3460(3)
O(3)–C(4)	1,3012(6)	C(2)–H(2)	1,01(3)
O(3)–H(3A)	0,99(4)	C(3)–C(4)	1,4934(4)
O(4)–C(4)	1,2328(4)	C(3)–H(3)	1,02(3)
O(5)–H(5A)	0,80(2)		
O(1)–Ni–O(5)	96,90(1)	C(2)–C(3)–C(4)	130,50(3)
O(1)–Ni–O(6)	92,26(1)	O(3)–C(4)–O(4)	121,55(4)
O(5)–Ni–O(6)	90,29(1)	C(4)–O(3)–H(3A)	109,2(7)
O(1)–C(1)–O(2)	123,19(3)	H(5A)–O(5)–H(5B)	106,3(9)
C(1)–C(2)–C(3)	129,83(3)	H(6A)–O(6)–H(6B)	104,6(9)

Tabela 3.8. Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do composto NiHmA após refinamento de multipolo

D–H \cdots A	D–H (Å)	H \cdots A (Å)	D \cdots A (Å)	D–H \cdots A (°)
O(3)–H(3A) \cdots O(2)	0,99(3)	1,44(3)	2,4310(5)	179(3)
O(5)–H(5A) \cdots O(3) ⁱ	0,81(2)	2,26(2)	2,8889(5)	135(1)
O(5)–H(5A) \cdots O(2)	0,81(2)	2,20(2)	2,8089(4)	133(1)
O(5)–H(5B) \cdots O(4) ⁱⁱ	0,85(2)	1,95(2)	2,7788(5)	165(1)
O(6)–H(6A) \cdots O(4) ⁱⁱⁱ	0,85(2)	2,03(2)	2,8422(4)	160(1)
O(6)–H(6B) \cdots O(1) ^{iv}	0,83(2)	2,02(2)	2,8497(5)	173(1)
C(3)–H(3) \cdots O(6) ^v	1,02(2)	2,48(2)	3,4117(4)	152(1)

Operação de simetria: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) x, y, -1+z; (iii) x, -1+y, -1+z; (iv) 1+x, y, z; (v) -x, -y, 1-z.

Como mencionado no Capítulo 1, o refinamento de posições atômicas para H tende a resultar em distâncias mais curtas do que aquelas obtidas através da difração de nêutrons devido ao único elétron do átomo de H estar na ligação, não sendo possível localizar a posição exata do núcleo de H. No caso de ligações de hidrogênio curtas como a do íon hidrogenomaleato, existe uma correlação entre a simetria da ligação e as distâncias O–H e H \cdots O, de forma que quanto mais forte a ligação (*i.e.* menor distância O \cdots O) maior a simetria da ligação. Gilli & Gilli (2000) plotaram $d(O-H)$ versus $d(H\cdots O)$ utilizando dados de nêutrons da literatura e, de acordo com o gráfico obtido (Figura 3b de Gilli & Gilli (2000)), o valor obtido para O(3)–H(3A) em NiHmA (0,99(3) Å) ocasionaria uma distância H(3A) \cdots O(2) próxima de 1,65 Å. Considerando-se o erro, e assumindo $d(O(3)–H(3A)) = 1,02$ Å, o valor de $d(H(3A)\cdots O(2))$ deveria estar próximo de 1,50 Å, ainda acima do valor obtido de 1,44(3) Å. Verifica-se então, que os valores de distância obtidos para a ligação de hidrogênio curta através do livre refinamento da posição de H(3A) não concorda com o observado através da difração de nêutrons, resultando em distâncias mais curtas do que obtidas por nêutrons, porém levemente mais longas do que as obtidas pelo IAM. Esse pequeno aumento na distância X–H em relação ao IAM fez com que uma ligação de hidrogênio do tipo C–H \cdots O fosse encontrada para o refinamento de multipolo, o que não ocorreu para o IAM.

3.3 Mapas de Deformação da Densidade Eletrônica

Os mapas de deformação representam a diferença entre a densidade eletrônica calculada pelo modelo em análise e aquela obtida pelo IAM. Os mapas obtidos para o centro metálico no composto em estudo (Figura 3.4) mostram que as regiões com acúmulo de densidade eletrônica estão direcionadas entre os ligantes, havendo ausência de densidade eletrônica na direção dos ligantes, consistente com o esperado de acordo com a teoria do campo cristalino. A densidade de sobreposição metal-ligante não é observada, resultado do baixo valor de sobreposição entre os orbitais do metal e dos ligantes, evidenciando a natureza eletrostática da ligação. A densidade de deformação ao redor do centro metálico apresenta certa assimetria, comum em mapas experimentais, que pode ser associada a efeitos de parâmetros térmicos (Lee *et al.*, 1999), entretanto, mapas de deformação simétricos para Ni foram obtidos ao se considerar as simetrias *mmm* e *4/mmm* (Figura B1, página 163), demonstrando também haver influência do modelo. A ausência de densidade eletrônica na direção dos ligantes é condizente com as previsões da teoria do campo cristalino, e também pode ser observado nas populações dos orbitais *d* derivados dos coeficientes de multipolo $P_{lm\pm}$ (Tabela 3.9). A derivação das populações dos

orbitais d a partir das populações de multipolo não considera efeitos de hibridização ou efeitos covalentes, considerando apenas multipolos de ordem par (Holladay *et al.*, 1983). Percebe-se pela Tabela 3.9 uma menor população nos orbitais direcionados para os ligantes (z^2 e x^2-y^2) e também, que dentre os orbitais orientados entre os ligantes, a população do orbital d_{xy} é maior que as demais, e, dentre os orbitais orientados na direção dos ligantes, aquele que envolve o eixo x ($d_{x^2-y^2}$) também apresenta maior população. Essas observações indicam uma possível preferência de acúmulo de elétrons no plano (x,y) , sendo esse o plano que contém os átomos O(5) (direção x) e O(1) (direção y).

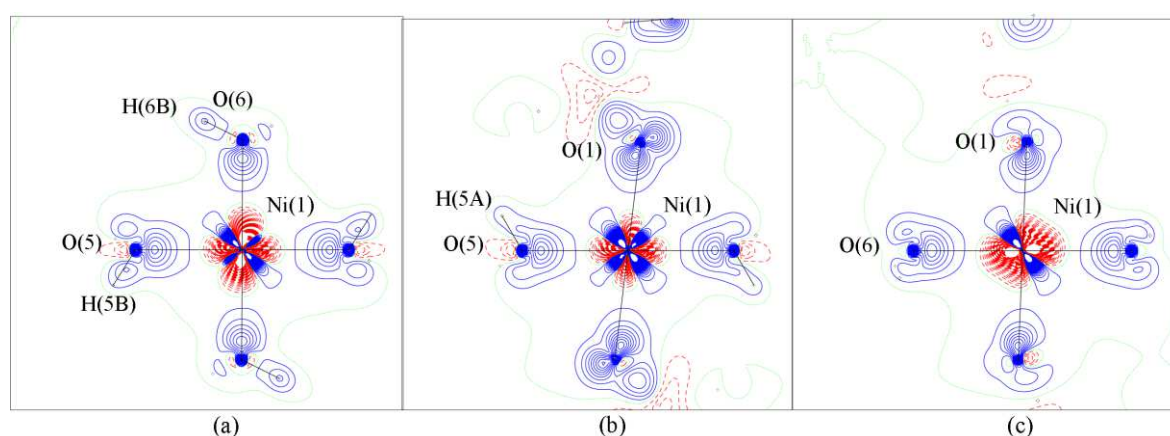


Figura 3.4. Mapas de deformação para o centro metálico no plano formado pelos átomos (a) O(5), Ni, O(6), (b) O(5), Ni, O(1) e (c) O(6), Ni, O(1). Contornos a 0,1 e \AA^{-3} , contornos azuis são positivos, vermelhos são negativos e verdes são contornos zero.

Tabela 3.9. População dos orbitais d

	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	Total
População	0,43(8)	1,93(5)	1,88(5)	1,35(6)	2,47(6)	8,06(6)
Porcentagem	5,3%	24,0%	23,3%	16,7%	30,6%	

Diferentemente do que ocorre para as ligações metal-ligante, no caso das ligações presentes no ligante hidrogenomaleato é possível verificar a densidade de sobreposição referente às ligações covalentes no mapa de deformação para o ligante (Figura 3.5a). Os pares de elétrons não-ligantes dos átomos de oxigênio estão bem definidos, também sendo possível distinguir ligações simples das duplas ($C(2)=C(3)$ e $C(4)=O(4)$), confirmando a boa qualidade dos dados utilizados no refinamento. Além disso, é possível observar a distorção que ocorre próximo ao átomo O(2) devido à ligação de hidrogênio da qual o mesmo participa ($O(2)\cdots H(3A)-O(3)$, Figura 3.5b).

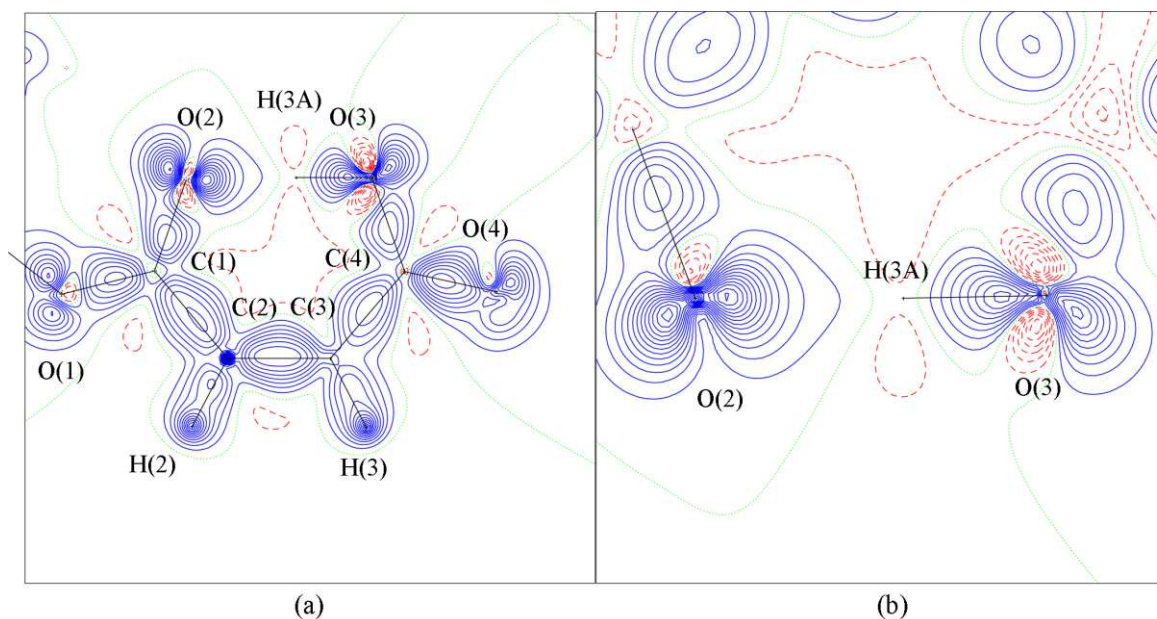


Figura 3.5. Mapas de deformação do ligante hidrogenomaleato nos planos (a) C(2)/C(3)/C(4) e (b) O(2)/H(3A)/O(3). Contornos a 0,1 e \AA^{-3} , contornos azuis são positivos, vermelhos são negativos e verdes são contornos zero.

3.4 Análise Topológica

A análise topológica da densidade eletrônica total, se dá a partir do particionamento da molécula em subsistemas quânticos envoltos por uma superfície de fluxo zero em $\nabla\rho$. Essa superfície delimitará um domínio atômico, no qual haverá a presença de apenas um núcleo, definindo-se assim o átomo quântico topológico em uma molécula. A presença de um ponto crítico de ligação (3,-1) (PCL) entre dois domínios atômicos juntamente com uma trajetória de máximo da densidade eletrônica conectando dois núcleos e passando pelo PCL (*i.e.*, um caminho de ligação) indicam a presença de uma ligação entre os átomos. A partir do mapeamento do campo do vetor gradiente da densidade eletrônica nos planos definidos pelo átomo de Ni e os átomos de O coordenados a este (Figura 3.6), é possível observar as trajetórias (em vermelho), representando as direções do gradiente de ρ , com os máximos localizados nos núcleos, os caminhos de ligação (em preto) conectando dois núcleos, e um ponto crítico de ligação (pontos azuis) na interseção entre o caminho de ligação e a superfície de fluxo zero (linhas em vermelho escuro). Na representação do campo do vetor gradiente para o ligante hidrogenomaleato (Figura 3.7) é possível observar a presença de dois pontos críticos de anel (3,+1) representados em verde. Esses pontos críticos surgem devido à conectividade de caminhos de ligação, de modo a formar um anel. No caso da Figura 3.7, um dos anéis é formado devido à ligação de hidrogênio curta O(3)–H(3A)···O(2), gerando um anel de sete membros no

ligante hidrogenomaleato, e o outro anel, é formado devido à ligação de hidrogênio $O(5)-H(5A)\cdots O(2)$, resultando em um anel de seis membros entre o átomo de Ni, a molécula de água do átomo $O(5)$ e o grupo carboxilato. O conjunto dos pontos críticos e dos caminhos de ligação resulta no gráfico molecular (Figura 3.8), o qual é associado a uma estrutura estável.

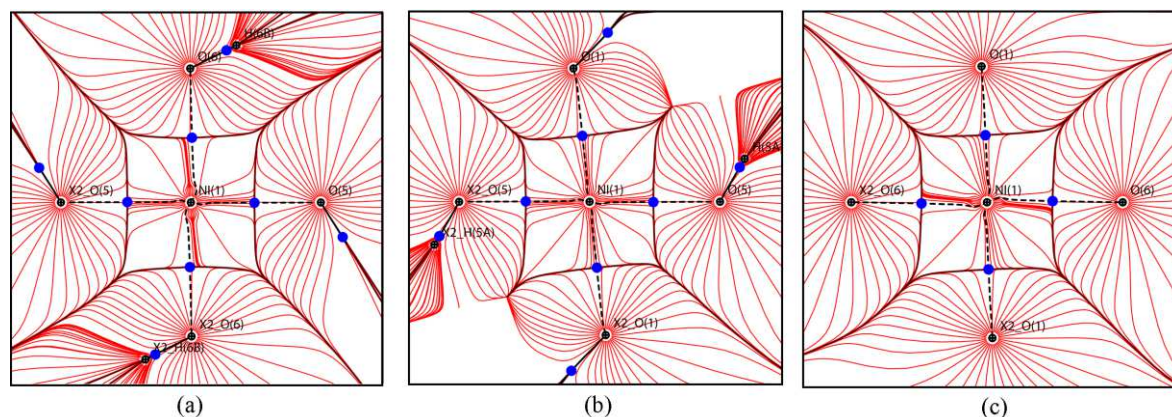


Figura 3.6. Representação do campo do vetor gradiente nos planos formados pelos átomos (a) $O(5)$, Ni, $O(6)$, (b) $O(5)$, Ni, $O(1)$, e (c) $O(6)$, Ni, $O(1)$. Linhas vermelhas são as trajetórias, pontos azuis são os pontos críticos de ligação, linhas pretas são o caminho da ligação e linhas vermelhas mais espessas saindo dos pontos críticos definem as superfícies de fluxo zero.

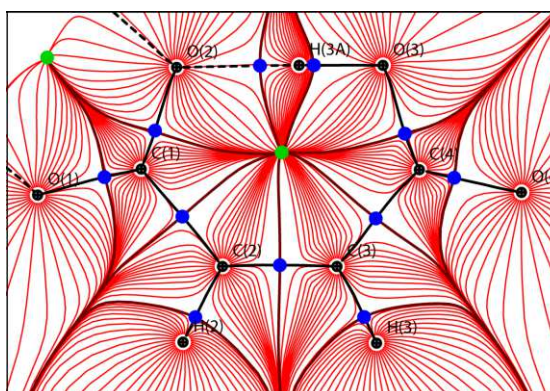


Figura 3.7. Campo do vetor gradiente no plano do ligante hidrogenomaleato. Linhas vermelhas representam as trajetórias, linhas pretas são os caminhos da ligação, pontos azuis são o ponto crítico da ligação, pontos verdes são pontos críticos de anel e linhas vermelhas mais espessas saindo dos pontos críticos definem as superfícies de fluxo zero.

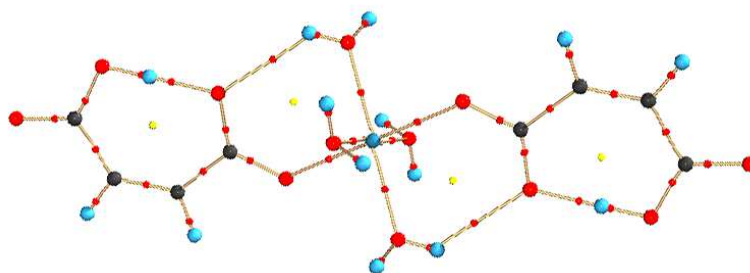


Figura 3.8. Gráfico molecular para $[Ni(Hm)_2(H_2O)_4]$. Pontos críticos de ligação representados em vermelho, pontos críticos de anel em amarelo, e caminhos de ligação em dourado.

Para classificar as ligações químicas no sistema em estudo é útil analisar os parâmetros topológicos no ponto crítico de ligação (Tabela 3.10). Os principais parâmetros avaliados são: a densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r}_{PCL})$), o Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$), as curvaturas principais de $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) e a elipticidade (ε), definida pela equação 3.2 e relacionada ao caráter π da ligação. Como os parâmetros são avaliados no ponto crítico de ligação, λ_1 e λ_2 (que juntos definem o plano perpendicular ao caminho de ligação) serão negativos, e λ_3 (paralelo ao caminho de ligação) será positivo. Além disso, como o ponto crítico de ligação se encontra na região de mínimo local da densidade eletrônica ao longo do caminho de ligação, mas em um máximo local em relação à superfície interatômica, os valores negativos de λ_1 e λ_2 indicam um acúmulo de carga em relação à superfície, enquanto λ_3 indica uma depleção local de carga em relação ao caminho de ligação, e dessa forma, as magnitudes dessas curvaturas podem informar sobre a natureza das interações (Koritsanszky & Coppens, 2001), fazendo com que ε assumam valores próximos de zero para ligações cilíndricas.

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (3.2)$$

No caso de ligações covalentes, que se tratam de interações compartilhadas (também chamadas de interações de camada aberta), há concentração de carga no PCL perpendicular ao caminho de ligação, resultando em altos valores de $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ e valores altamente negativos de λ_1 e λ_2 , que acarretam em valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL}) < 0$, uma vez que $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$. Já no caso de ligações iônicas (interações de camada fechada), há depleção de carga no PCL, resultando em uma baixa $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ e alto valor positivo de λ_3 , de forma que $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL}) > 0$. Entretanto, existem tipos de ligação com características intermediárias entre esses dois extremos, como ocorre no caso das ligações com metais de transição.

Tabela 3.10. Parâmetros topológicos para Pontos Críticos de Ligação. Valores de $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ estão em $e\text{Å}^{-3}$, e de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$, λ_1 , λ_2 e λ_3 em $e\text{Å}^{-5}$

Ligação	d (Å) ¹	$\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	λ_1	λ_2	λ_3	ε
Ni(1)–O(1)	2,0790	0,410	7,577	-1,86	-1,70	11,14	0,09
Ni(1)–O(5)	2,0260	0,479	9,078	-2,29	-2,00	13,36	0,15
Ni(1)–O(6)	2,0830	0,397	7,209	-1,65	-1,52	10,38	0,09
O(1)–C(1)	1,2580	2,730	-31,251	-25,63	-24,17	18,55	0,06
O(2)–C(1)	1,2670	2,635	-32,541	-23,77	-21,47	12,70	0,11
O(3)–C(4)	1,3020	2,369	-28,306	-21,02	-20,55	13,26	0,02
O(3)–H(3A)	0,9890	1,781	-33,070	-33,93	-33,88	34,75	0,00
O(4)–C(4)	1,2330	2,972	-29,460	-29,82	-28,15	28,51	0,06
O(5)–H(5A)	0,8010	3,002	-43,528	-60,90	-58,23	75,61	0,05
O(5)–H(5B)	0,8550	2,745	-43,049	-53,25	-52,52	62,72	0,01
O(6)–H(6A)	0,8460	2,776	-31,543	-50,53	-49,90	68,89	0,01
O(6)–H(6B)	0,8310	2,844	-29,404	-51,45	-50,29	72,34	0,02
C(1)–C(2)	1,4930	1,873	-14,976	-13,82	-12,81	11,66	0,08
C(2)–C(3)	1,3460	2,398	-24,791	-19,04	-15,78	10,03	0,21
C(2)–H(2)	1,0070	1,862	-13,483	-18,60	-17,76	22,88	0,05
C(3)–C(4)	1,4940	1,818	-15,280	-13,46	-12,00	10,18	0,12
C(3)–H(3)	1,0160	1,904	-17,178	-18,55	-18,42	19,79	0,01
O(1)···H(6B) ⁱ	2,0240	0,198	2,208	-1,01	-0,99	4,20	0,02
O(2)···H(3A)	1,4420	0,750	-1,057	-6,61	-6,53	12,08	0,01
O(2)···H(5A)	2,2020	0,116	1,792	-0,51	-0,44	2,74	0,15
O(3)···H(5A) ⁱⁱ	2,2650	0,099	1,541	-0,42	-0,37	2,33	0,14
O(4)···H(5B) ⁱⁱⁱ	1,9440	0,175	2,456	-0,92	-0,90	4,27	0,02
O(4)···H(6A) ^{iv}	2,0310	0,164	2,185	-0,82	-0,80	3,80	0,02

¹ $d = d_1 + d_2$, onde d_1 = distância do átomo 1 até o ponto crítico e d_2 = distância do átomo 2 até o ponto crítico. Operações de simetria: (i) $-1+x, y, z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x, y, 1+z$; (iv) $x, 1+y, 1+z$.

Um fator que pode influenciar os valores de $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ e das curvaturas no PCL é a posição do PCL no caminho de ligação. No caso de ligações polares, por exemplo, o PCL irá se localizar mais próximo do átomo menos eletronegativo, influenciando os valores das curvaturas principais e, conseqüentemente, de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ e ε . Ligações do tipo doador-receptor também apresentarão características distintas dos casos extremos de camada aberta ou fechada. Já no caso de ligações que apresentem átomos pesados, as distribuições de máximo e mínimo do Laplaciano, os efeitos de tamanho atômico e a natureza dos orbitais envolvidos fazem com que a caracterização das interações envolvendo esses átomos não sejam muito claras, se fazendo necessária a avaliação de outros parâmetros (Macchi *et al.*, 1998b), que serão discutidos em breve.

Um primeiro parâmetro a se considerar para caracterizar a natureza da interação é a densidade eletrônica no ponto crítico. No caso de ligações covalentes não polares, $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ pode indicar a ordem de ligação, enquanto no caso de ligações entre átomos que apresentam elétrons

de valência com natureza difusa, $\rho(r_{PCL})$ tende a apresentar valores pequenos. Além disso, $\rho(r_{PCL})$ se relaciona bem com a distância de ligação, de forma a apresentar valores mais altos em ligações mais curtas, e valores mais baixos em ligações mais longas. Na Tabela 3.10 é possível observar a relação entre a distância de ligação covalente e a densidade eletrônica no ponto crítico da ligação: ligações mais curtas apresentam maior densidade e ligações mais longas apresentam menor densidade. Também é possível observar que as densidades encontradas entre O(1)–C(1) e O(2)–C(1) são muito similares, enquanto as densidades encontradas no ponto crítico das ligações O(3)–C(4) e O(4)–C(4) são diferentes entre si e diferentes das densidades para as ligações do carboxilato representado por O(1)–C(1)–O(2). As densidades eletrônicas encontradas no ponto crítico das ligações O(1)–C(1) e O(2)–C(1) são maiores do que a densidade eletrônica em C(4)–O(3) e menores que em C(4)=O(4), indicando a deslocalização de elétrons em O(1)–C(1)–O(2). Além disso, os valores de $\rho(r_{PCL})$ para o esqueleto carbônico do ligante hidrogenomaleato também confirmam a presença de ligações simples (C(1)–C(2) e C(3)–C(4)) e uma ligação dupla (C(2)=C(3)). A mesma relação entre distância de ligação e valor de $\rho(r_{PCL})$ é observado para as ligações que envolvem átomos de H. Já no caso das ligações que envolvem o metal de transição e as ligações de hidrogênio, observa-se baixa densidade eletrônica no PCL, sendo mais indicativo de interações de camada fechada.

Comparando os valores de $\rho(r_{PCL})$ do íon hidrogenomaleato aqui descrito (coordenado a um metal de transição) com os valores obtidos por Madsen e colaboradores (1998) para o íon hidrogenomaleato em um sal com o cátion metilamônio, algumas diferenças esperadas são observadas. No sal, o íon hidrogenomaleato apresenta um plano cristalográfico m , fazendo com que ambos grupos carboxílicos do íon sejam idênticos e a ligação de hidrogênio curta seja simétrica. A coordenação de um dos grupos carboxílicos com um metal de transição, como no composto aqui estudado, naturalmente ocasiona modificações em distâncias de ligação e consequentemente nas densidades eletrônicas nos pontos críticos de ligação. A coordenação com o metal causa um pequeno alongamento na ligação O–C e consequente diminuição na densidade eletrônica no ponto crítico de ligação, que passa de aproximadamente $2,90 e\text{\AA}^{-3}$ para aproximadamente $2,70 e\text{\AA}^{-3}$. A outra ligação O–C do mesmo grupo carboxílico, representada aqui por O(2)–C(1) apresenta uma pequena diminuição na distância de ligação, entretanto não há variação significativa em $\rho(r_{PCL})$, que permanece próximo de $2,64 e\text{\AA}^{-3}$. Em relação ao outro grupo carboxílico, que se encontra mais distante do metal, a coordenação resulta em uma diminuição na distância de ligação O–C, que aqui é representada por O(4)=C(4), e um aumento na ligação aqui representada por O(3)–C(4). Essas variações ocasionam aumento e diminuição em $\rho(r_{PCL})$, respectivamente, como seria esperado. Já o esqueleto carbônico, por outro lado, se

mantém praticamente inalterado, apresentando apenas um pequeno aumento de aproximadamente $0,03 e\text{\AA}^{-3}$ em $\rho(r_{PCL})$ para as ligações C(1)–C(2) e C(2)=C(3). Em relação à ligação de hidrogênio curta, a perda de simetria do íon após coordenação com metal resulta em uma ligação mais curta (O(3)–H(3A)) e outra mais longa (O(2)···H(3A)), com os respectivos aumento e diminuição de $\rho(r_{PCL})$ para essas ligações. Nota-se, entretanto, que a densidade eletrônica no ponto crítico para O(2)···H(3A) permanece alta, sendo aproximadamente 4 vezes maior que a densidade eletrônica encontrada no ponto crítico para as demais ligações de hidrogênio.

Em um átomo isolado, o Laplaciano da densidade eletrônica apresentará uma região externa com concentração de carga, na qual $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, sendo essa região chamada de *concentração de carga da camada de valência* (*valence shell charge concentration – VSCC*). Ao se formar uma ligação, essa VSCC sofrerá deformação, aparecendo regiões de máximo, mínimo e pontos de sela. Os pontos de máximo, ligados e não ligados, coincidem em número, quantidade e localização com os pares de elétrons do modelo VSEPR (Bader, 1991), como pode ser visto nos mapas do negativo do Laplaciano da densidade eletrônica para a esfera de coordenação do composto em estudo (Figura 3.9) e para o ligante hidrogenomaleato (Figura 3.10). Observa-se a diferença entre as ligações covalentes no último e as ligações com metal de transição no primeiro. O Laplaciano da densidade eletrônica ao redor de metais de transição não é sensível o suficiente para a visualização da camada referente aos elétrons $4s$, provavelmente devido à natureza difusa desses elétrons, de forma que a última camada de concentração visível ao redor do metal é referente à camada $n = 3$, e a asfericidade será relacionada com ocupação preferencial de alguns orbitais d (Macchi *et al.*, 1998b; Jørgensen *et al.*, 2013). Percebe-se mais uma vez que a região de concentração de elétrons no centro metálico está direcionada entre os ligantes, e a região com depleção de elétrons está na direção dos ligantes. Percebe-se também a diferença entre a ligação Ni–O(5) e demais ligações Ni–O, uma vez que parece haver maior contato entre os átomos Ni e O(5) do que ocorre nos demais casos, evidenciando a maior força dessa interação. Em relação ao ligante hidrogenomaleato, por outro lado, pode-se observar concentração de carga na região entre os átomos. Além disso, é possível observar que todos os átomos de carbono apresentam três concentrações locais de densidade eletrônica ao redor do núcleo, indicando camada de valência do tipo sp^2 (Hwang & Wang, 1998), além de ser possível a visualização dos pares isolados dos átomos de O, como previsto pelo modelo VSEPR.

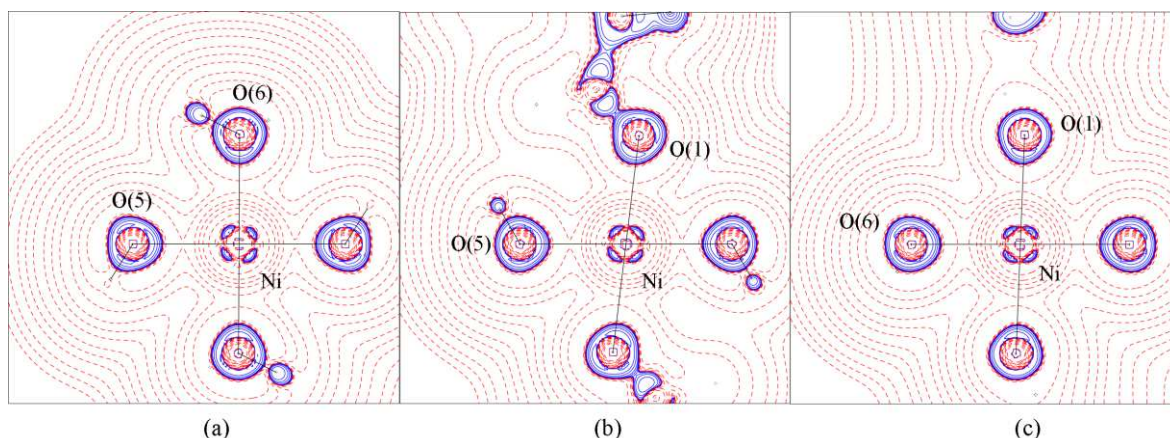


Figura 3.9. Mapas de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ nos planos (a) O(5)/Ni/O(6), (b) O(5)/Ni/O(1), (c) O(1)/Ni/O(6). Contornos a $\pm 2^m \cdot 10^n \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ($m = 1$ a 3 , $n = -3$ a 3). Positivo: azul, negativo: vermelho.

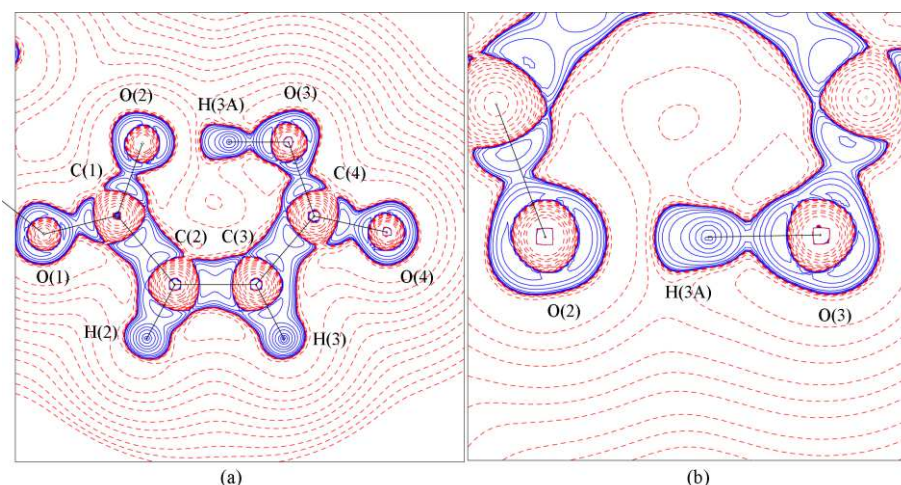


Figura 3.10. Mapas de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ nos planos (a) C(2)/C(3)/O(3), e (b) O(2)/H(3A)/O(3). Contornos a $\pm 2^m \cdot 10^n \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ($m = 1$ a 3 , $n = -3$ a 3). Positivo: azul, negativo: vermelho.

Dois máximos em $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ podem ser observados nas ligações covalentes entre átomos do segundo período (Figura 3.10), os quais se sobrepõem na região onde o PCL está localizado, resultando em $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL}) < 0$, sendo viável a utilização do valor de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ para avaliar o grau de covalência em ligações não polares. Pela Tabela 3.10, observa-se que $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL}) < 0$ para todas as ligações, com exceção daquelas envolvendo metal de transição e ligações de hidrogênio. Avaliando a magnitude de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ para ligações entre átomos de C, observa-se que a ligação dupla C(2)=C(3) apresenta valor de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ mais negativo do que as ligações simples. Já no caso das ligações do tipo C–O e C–H, apesar do valor negativo e dos mapas de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ indicarem o caráter covalente dessas ligações, a magnitude de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ não permite avaliação do grau de covalência devido à diferença de polaridade dos átomos, que faz com que o PCL esteja deslocado na direção do átomo menos eletronegativo, como pôde ser visto pela Figura 3.8. Da mesma forma, o valor de ϵ é um bom indicador da contribuição π para a ligação

apenas nos casos de ligações homoatômicas ou que não apresentem grande transferência de carga, também devido ao deslocamento do PCL (Cheeseman *et al.*, 1988). Observa-se por exemplo, que o valor mais alto de ϵ coincide com a ligação dupla homoatômica C(2)=C(3), enquanto a outra ligação dupla do composto, C(4)=O(4), apresenta elipticidade próxima de zero, o que indicaria uma ligação simetricamente cilíndrica.

Como já antecipado, no caso de metais de transição, os parâmetros abordados na Tabela 3.10 não são suficientes para uma caracterização da natureza da ligação. Ao invés de magnitudes e sinais de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$, uma forma mais efetiva de investigar a ligação com metais de transição se dá através da análise da topologia de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ao longo do caminho de ligação e das densidades de energia no ponto crítico de ligação. Através do gráfico com os valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ao longo do caminho de ligação para as ligações do tipo Ni–O (Figura 3.11a) é possível observar um mínimo local referente à VSCC dos átomos de O (máximo em $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ na Figura 3.9) e um máximo local referente ao átomo de Ni (mínimo em $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$). Os PCLs se encontram deslocados na direção do átomo de Ni (menos eletronegativo), e em uma região plana e extensa em $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$. Essas características da topologia de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ para as ligações Ni–O se assemelham à topologia do Laplaciano para Na–Cl (Figura 5 de Macchi *et al.*, 1998b), que juntamente com a pequena magnitude de λ_1 e λ_2 , é um forte indício para caráter iônico da ligação Ni–O.

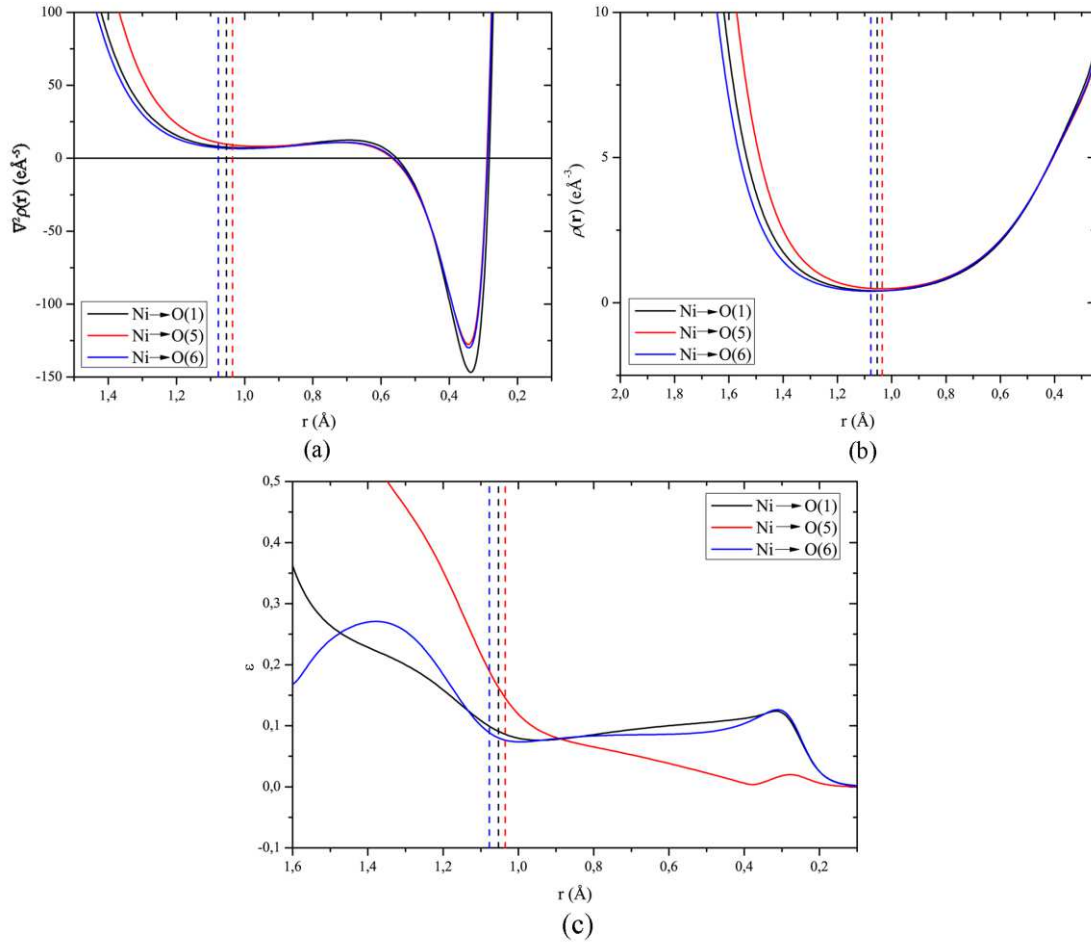


Figura 3.11. Perfil de (a) $\nabla^2\rho(r)$, (b) densidade eletrônica e (c) elipticidade ao longo do caminho de ligação para Ni-O(1), Ni-O(5) e Ni-O(6). As linhas tracejadas representam a posição do ponto crítico de ligação.

Outros parâmetros importantes para a caracterização desse tipo de ligação são as densidades de energia no PCL. O Laplaciano da densidade eletrônica aparece como densidade de energia através da função $L(\mathbf{r})$ (equação 3.3, em unidades atômicas), que se relaciona com os componentes da densidade de energia local pela equação 3.4, na qual $G(\mathbf{r})$ é a densidade de energia cinética e $V(\mathbf{r})$ é a densidade de energia potencial (Bader, 1991; Coppens, 1997). Uma aproximação para o cálculo da densidade de energia cinética a partir dos valores experimentais de $\rho(r_{PCL})$ e $\nabla^2\rho(r_{PCL})$ foi dada por Abramov (1997) (equação 3.5), e funciona bem para ligações de camada fechada, perdendo precisão para ligações em que há maior sobreposição de orbitais. A partir de $G(\mathbf{r})$ e da equação 3.4, é possível obter a densidade de energia potencial, e consequentemente, a densidade de energia total ($H(\mathbf{r})$). Dessa forma, a Tabela 3.11 apresenta as densidades de energia calculadas para as ligações Ni-O e para as ligações de hidrogênio.

$$L(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

$$-L(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

$$G(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r}_{PCL})^{5/3} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{PCL}) \quad (3.5)$$

Tabela 3.11. Valores de densidade de energia cinética ($G(\mathbf{r}_{PCL})$ (hartree \AA^{-3})), potencial ($V(\mathbf{r}_{PCL})$ (hartree \AA^{-3})) e total ($H(\mathbf{r}_{PCL})$ (hartree \AA^{-3})), e razões entre parâmetros para ligações envolvendo o átomo Ni e ligações de hidrogênio

Ligação	$G(\mathbf{r}_{PCL})$	$V(\mathbf{r}_{PCL})$	$H(\mathbf{r}_{PCL})$	$G(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	$H(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	$ V(\mathbf{r}_{PCL}) /G(\mathbf{r}_{PCL})$
Ni(1)–O(1)	0,536	-0,541	-0,005	1,31	-0,01	1,01
Ni(1)–O(5)	0,659	-0,683	-0,024	1,38	-0,05	1,04
Ni(1)–O(6)	0,509	-0,513	-0,004	1,28	-0,01	1,01
O(1)···H(6B)	0,157	-0,160	-0,003	0,79	-0,01	1,02
O(2)···H(3A)	0,448	-0,971	-0,522	0,60	-0,70	2,17
O(2)···H(5A)	0,106	-0,086	0,020	0,91	0,17	0,81
O(3)···H(5A)	0,089	-0,070	0,019	0,90	0,19	0,79
O(4)···H(5B)	0,159	-0,145	0,013	0,91	0,08	0,92
O(4)···H(6A)	0,141	-0,130	0,011	0,86	0,07	0,92

Como a densidade de energia cinética é sempre positiva e a densidade de energia potencial é sempre negativa, o sinal do Laplaciano, a partir da equação 3.4 indicará qual das duas densidades de energia está em excesso local (Bader, 1991). Em ligações covalentes haverá uma maior contribuição da densidade de energia potencial em relação à densidade de energia cinética, de forma que $H(\mathbf{r}_{PCL})$ será negativa e $G(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ será menor que a unidade. Já no caso de interações de camada fechada, haverá uma maior contribuição da densidade de energia cinética e $H(\mathbf{r}_{PCL})$ será positiva e $G(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ será maior que a unidade (Macchi & Sironi, 2003).

Em um estudo de parâmetros topológicos de ligações de hidrogênio, Espinosa *et al.* (2002) definem uma região intermediária entre camada puramente fechada e puramente aberta, sendo essa região de transição caracterizada por $1 < |V(\mathbf{r}_{PCL})|/G(\mathbf{r}_{PCL}) < 2$ e delimitada por $H(\mathbf{r}_{PCL}) = 0$ e $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{PCL}) = 0$, como representado esquematicamente na Figura 3.12. Além disso, Espinosa e colaboradores também definem o *grau de ligação* como sendo igual a $H(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$, de magnitude relativa ao grau de covalência (para interações de camada aberta) ou grau de maciez (para interações de camada fechada). As conclusões obtidas por Espinosa e colaboradores foram estendidas para ligações metal-metal (Gervasio *et al.*, 2004) e metal-ligante (Marabello *et al.*, 2004), tendo sido utilizadas na caracterização de ligações que envolvem metais de transição (*e.g.* Farrugia *et al.*, 2008; Jørgensen *et al.*, 2013).

No caso das ligações do tipo Ni–O aqui estudadas, observa-se que todas apresentam uma densidade de energia total negativa, porém muito próxima de zero, sendo mais negativa

para Ni–O(5), que juntamente com os valores de $G(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL}) > 1$, indicam interação de camada fechada, com algum pequeno caráter covalente para Ni–O(5), também confirmado pelo valor mais negativo de $H(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ para essa ligação. Já o valor de $|V(\mathbf{r}_{PCL})|/G(\mathbf{r}_{PCL})$ maior que a unidade porém menor que 2 para todas ligações Ni–O, indicam que elas se encontram na região de transição. Entretanto, como $H(\mathbf{r}_{PCL})$ está muito próximo de zero e $|V(\mathbf{r}_{PCL})|/G(\mathbf{r}_{PCL})$ muito próximo de 1, essas ligações estão no limite entre puramente de camada fechada e a região de transição (Figura 3.12), com o pequeno caráter covalente em Ni–O(5) justificado pela menor distância de ligação e maior densidade eletrônica no ponto crítico. Além disso, a maior elipticidade (ϵ) dessa ligação em comparação com as demais é um indício de maior acúmulo de carga no plano perpendicular ao caminho de ligação, possivelmente devido à orientação dessa molécula de água, uma vez que o vetor Ni–O está direcionado aproximadamente entre os pares isolados da molécula de água, enquanto está na direção de um dos pares isolados nas demais ligações. Situação parecida ocorre no polímero de coordenação $[Zn(HCOO)_2(H_2O)_2]_n$ (Jørgensen *et al.*, 2013). A avaliação da elipticidade ao longo do caminho de ligação (Figura 3.11c) indica um aumento em ϵ para Ni–O(5) na direção do metal, enquanto para as demais ligações há uma diminuição em ϵ . O acúmulo preferencial de carga nessa direção também foi observado pela população dos orbitais d , com maiores populações na direção do eixo x (direção Ni–O(5)).

Já no caso das ligações de hidrogênio, apenas O(2)···H(3A) apresenta $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL}) < 0$, e juntamente com a maior densidade eletrônica no ponto crítico de ligação, $H(\mathbf{r}_{PCL}) < 0$, $G(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL}) < 1$, $H(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL}) < 0$ e $|V(\mathbf{r}_{PCL})|/G(\mathbf{r}_{PCL}) > 2$, é possível classificar essa interação como de camada puramente compartilhada (*i.e.* ligação covalente). Essa classificação é recorrente para ligações de hidrogênio curtas, sendo já observado, por exemplo, por Madsen *et al.* (1998) para o mesmo ligante (hidrogenomaleato) e por Dos Santos *et al.* (2012) para o diânion do ácido piromelítico. Em relação às demais ligações de hidrogênio, tanto inter quanto intramoleculares, todas apresentam $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL}) > 0$, baixa densidade eletrônica no ponto crítico de ligação e $H(\mathbf{r}_{PCL})$ maior ou aproximadamente igual a zero, indicando interação de camada fechada. Além disso, com exceção de O(1)···H(6B), todas interações apresentam $|V(\mathbf{r}_{PCL})|/G(\mathbf{r}_{PCL}) < 1$, indicando serem puramente de camada fechada. Por outro lado, todas as ligações de hidrogênio apresentam $G(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ levemente menor que 1, o que indicaria algum caráter covalente para essas ligações, havendo mais evidência, porém, para uma classificação em camada puramente fechada. No caso de O(1)···H(6B), o valor de $|V(\mathbf{r}_{PCL})|/G(\mathbf{r}_{PCL})$ indica que essa interação, da mesma forma que as ligações Ni–O, se caracteriza como intermediária entre puramente de camada fechada e puramente de camada

aberta. Mas é importante ressaltar que os valores dos parâmetros topológicos obtidos para ligações de hidrogênio se deram através do livre refinamento das posições dos átomos de H, que, como já mencionado, tendem a assumir distâncias mais curtas que aquelas obtidas pela difração de nêutrons, podendo influenciar os valores dos parâmetros topológicos obtidos e, conseqüentemente, a caracterização da natureza dessas interações. No caso de manter as posições de átomos de H fixos nas distâncias obtidas por difração de nêutrons para o composto análogo de Zn, a distância $O(2)\cdots H(3A)$ se torna igual a $1,3362(3)$ Å e os novos valores de $\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ e $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ para $O(2)\cdots H(3A)$ são $0,767(45)$ $e\text{Å}^{-3}$ e $-1,539(195)$ $e\text{Å}^{-5}$, respectivamente. As densidades de energia e razões presentes na Tabela 3.11 não variam significativamente, podendo ser obtidas as mesmas conclusões a respeito da covalência da interação (Tabela C1, página 164).

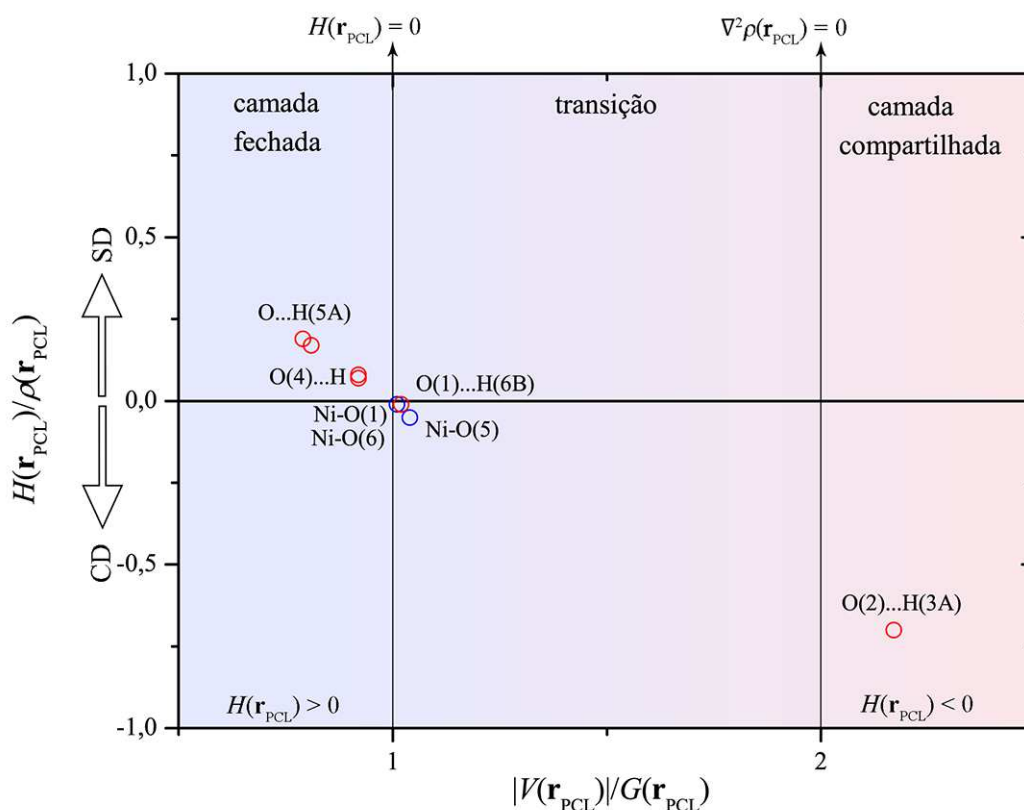


Figura 3.12. Gráfico de grau de ligação ($H(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$) vs. $|V(\mathbf{r}_{PCL})|/G(\mathbf{r}_{PCL})$, baseado em Gervasio *et al.* (2004). Círculos vermelhos representam ligações de hidrogênio e círculos azuis representam as ligações Ni–O. SD: *softening degree* (grau de maciez), CD: *covalence degree* (grau de covalência).

Por fim, as cargas e volumes atômicos foram calculados de acordo com a Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas (Tabela 3.12). A acurácia da integração é verificada pelo Lagrangiano atômico ($L(\Omega)$), que no caso ideal deve ser igual a zero, sendo que valores absolutos até aproximadamente $1,0 \cdot 10^{-3}$ a.u. são considerados aceitáveis para átomos do

segundo período. Além disso, a carga e volume totais da molécula são utilizados na verificação da qualidade da integração (Volkov *et al.*, 2000). Para o composto em estudo, apesar de alguns átomos apresentarem $L(\Omega) > 1,0 \cdot 10^{-3}$ a.u., a carga total da molécula está próxima da neutralidade (+0,02 a.u.) e o volume total da molécula ($308,97 \text{ \AA}^3$) está próximo do volume da cela unitária ($309,47 \text{ \AA}^3$), indicando confiança nos valores das cargas integradas.

Ao comparar os valores de carga calculados pela QTAIM (Tabela 3.12) com aqueles calculados com base nas populações de monopolo (Tabela 3.5, página 67), verifica-se que, de maneira geral, as cargas integradas pelo QTAIM apresentam valores maiores do que as derivadas das populações de monopolo, isso se deve à utilização de diferentes esquemas de particionamento para o cálculo das cargas (Volkov *et al.*, 2000).

De acordo com a Tabela 3.12, a carga obtida para todos os átomos de oxigênio é negativa, sendo menos negativa para átomos de oxigênio provenientes das moléculas de água coordenadas ao centro metálico (O(5) e O(6)) e mais negativa para o átomo de oxigênio que apresenta dupla ligação com o átomo de carbono (O(4)), diferentemente do que ocorre com as cargas calculadas através das populações de monopolo, onde os átomos de oxigênio das moléculas de água eram os mais negativos e O(4) e O(3), os menos negativos (Tabela 3.5). Em relação aos átomos de carbono, aqueles pertencentes aos grupos carboxílicos apresentam carga positiva, enquanto aqueles que participam de ligação dupla apresentam carga levemente negativa (C(2)) ou levemente positiva (C(3)), ambos estando bem próximos da neutralidade. Os valores de carga atômica para átomos de carbono obtidos através das populações de monopolo diferem levemente dos resultados obtidos através da QTAIM.

O cálculo para cargas atômicas de átomos de hidrogênio demonstra que os átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono do ligante hidrogenomaleato apresentam cargas atômicas similares ($\sim 0,1e$), enquanto os demais átomos de hidrogênio, todos envolvidos em ligações de hidrogênio, apresentam cargas mais positivas. Dentre estes, os átomos pertencentes a moléculas de água apresentam carga entre +0,4 e +0,5e, e o átomo de hidrogênio da ligação de hidrogênio curta apresenta a carga mais positiva, como esperado, de aproximadamente +0,7e. Isso não ocorre ao considerar as cargas atômicas calculadas pela população de monopolo, onde todos átomos de hidrogênio apresentam cargas muito parecidas, próximas de +0,3e. Além disso, como mencionado anteriormente, a ligação de hidrogênio curta do íon hidrogenomaleato é classificada como uma ligação de hidrogênio assistida por carga negativa, de maneira que o grupo $[O-H \cdots O]$ seja carregado negativamente. De acordo com as cargas da Tabela 3.12, o somatório das cargas corresponde a -1,421e, estando levemente mais negativa que a carga de -1,0e esperada.

Em relação ao centro metálico, também se observa uma carga positiva maior do que a obtida através das populações de monopolo. Diferentemente do observado por Domagała e colaboradores (2009), Farrugia *et al.* (2006) observaram que as cargas integradas de acordo com a QTAIM são muito dependentes do modelo adotado, para o caso experimental. Para um complexo de Ni octaédrico, os autores obtiveram uma carga de $+0,50e$ ao considerar Ni neutro, enquanto a carga de $+1,17e$ é obtida ao se considerar o cátion Ni^{2+} , comparável ao resultado obtido por DFT para o mesmo sistema ($+1,20e$).

Tabela 3.12. Propriedades atômicas integradas

Átomo	q (e)	V (Å ³)	L (a.u.)	Átomo	q (e)	V (Å ³)	L (a.u.)
Ni(1)	+0,809	9,481	$-1,9 \cdot 10^{-4}$	C(3)	+0,017	11,736	$-6,0 \cdot 10^{-4}$
O(1)	-1,164	13,916	$-4,4 \cdot 10^{-5}$	C(4)	+1,710	5,270	$9,3 \cdot 10^{-3}$
O(2)	-1,054	15,653	$2,9 \cdot 10^{-4}$	H(2)	+0,113	7,173	$5,3 \cdot 10^{-4}$
O(3)	-1,045	15,622	$-1,9 \cdot 10^{-4}$	H(3)	+0,146	6,178	$-3,5 \cdot 10^{-4}$
O(4)	-1,201	16,366	$-1,0 \cdot 10^{-3}$	H(3A)	+0,678	1,060	$4,2 \cdot 10^{-4}$
O(5)	-1,021	14,449	$-2,1 \cdot 10^{-3}$	H(5A)	+0,488	2,597	$1,4 \cdot 10^{-3}$
O(6)	-0,925	15,372	$-4,9 \cdot 10^{-4}$	H(5B)	+0,554	2,250	$8,3 \cdot 10^{-4}$
C(1)	+1,501	5,277	$7,1 \cdot 10^{-3}$	H(6A)	+0,461	2,781	$7,5 \cdot 10^{-4}$
C(2)	-0,057	11,124	$1,0 \cdot 10^{-3}$	H(6B)	+0,405	2,900	$-8,2 \cdot 10^{-5}$
H ₂ O(5)	+0,021						
H ₂ O(6)	-0,059						
(C ₄ H ₃ O ₄) ⁻	-0,356						
\sum molécula	+0,019	308,97	$\langle L \rangle 1,5 \cdot 10^{-3}$				

A comparação das cargas obtidas aqui com as obtidas por Madsen *et al.* (1998) para o íon hidrogenomaleato não coordenado, demonstra que apesar da modificação na simetria da ligação de hidrogênio curta, as cargas referentes aos átomos O(3), H(3A) e O(2) permanecem praticamente inalteradas, havendo variação apenas nos volumes atômicos, os quais são menores em NiHmA. A ausência do plano cristalográfico *m* no íon hidrogenomaleato em NiHmA resulta em ligações C–H diferentes, de forma que o átomo H(3) apresente carga e volume comparáveis com o obtido por Madsen e colaboradores (1998), mas o átomo H(2) (mais próximo do centro metálico), apresente carga menos positiva e maior volume no composto aqui descrito. Os átomos de C e demais átomos de O, por outro lado, apresentam variações mais drásticas. Os átomos de C dos grupos carboxílicos em NiHmA apresentam cargas bem mais positivas do que no íon não coordenado e os átomos de C da dupla ligação passam de $-0,11e$ no íon não coordenado para $-0,06$ e $+0,02e$ no íon coordenado. Os átomo de O(1) e O(4) se tornam mais negativos, indo de aproximadamente $-1,00e$ para aproximadamente $-1,20e$ no íon coordenado. Além disso, avaliando-se a carga total do íon, observa-se que quando coordenado, a carga total

é bem menos negativa do que quando não-coordenado ao metal de transição. No sal de metilamônio existem dois íons hidrogenomaleato independentes, um deles com carga total igual a $-0,73e$ e outro com carga igual a $-0,90e$, enquanto no composto aqui estudado, a carga total do íon é $-0,36e$.

4 Conclusão

O refinamento pelo modelo de multipolo foi realizado a partir de dados de difração de raios X coletados até resolução de $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ e temperatura de 121 K para o composto $[Ni(C_4H_3O_4)_2(H_2O)_4]$. Análise estatística indica boa qualidade dos dados e do modelo final, indicando que o modelo final representa adequadamente a distribuição eletrônica na molécula em estudo.

A partir do modelo final, foi possível obter os mapas de deformação, nos quais verificou-se o acúmulo de densidade eletrônica nas regiões entre os vetores interatômicos Ni–O, como esperado de acordo com a teoria do campo cristalino. Também foi possível observar acúmulo de densidade eletrônica nas ligações covalentes do ligante e os pares isolados de átomos de oxigênio. Avaliação das populações dos orbitais d demonstrou preferência de ocupação de orbitais d no plano O(5)–Ni–O(1) (plano xy). A ligação de hidrogênio curta ocasiona pequena distorção da densidade eletrônica no átomo O(2), e a partir de análise topológica, foi possível verificar a natureza covalente dessa interação, com a ressalva de que os valores de distância refinados não condizem com o esperado pela difração de nêutrons de ligações de hidrogênio curtas, apesar de que a mesma conclusão é obtida ao se utilizar as posições obtidas por nêutrons para H. A análise topológica também permitiu a classificação das ligações do tipo Ni–O como intermediárias entre interações de camada fechada e camada aberta, estando próximas do limite para ligações puramente de camada fechada. Dentre as ligações Ni–O, Ni–O(5) apresenta maior caráter covalente, condizente com a menor distância de ligação e maior densidade eletrônica no ponto crítico de ligação.

Capítulo 4: Refinamento do Átomo de Hirshfeld

1 Introdução

A técnica de difração de raios X é muito precisa para determinações estruturais e, como já foi discutido, possibilita o refinamento de multipolo que acessa informações referentes a ligações químicas, permitindo um estudo aprofundado de estruturas cristalinas e suas propriedades. Entretanto, pelo fato dos raios X serem majoritariamente espalhados por elétrons, essa técnica não consegue localizar com precisão a posição de átomos de hidrogênio, uma vez que estes apresentam apenas um elétron, e este único elétron participa de ligações.

A posição precisa do átomo de hidrogênio é importante para estudos das ligações de hidrogênio, que, dentre outros tipos de interações, são uma das principais interações responsáveis pelo empacotamento cristalino e também influenciam propriedades macroscópicas das moléculas. A posição do átomo de hidrogênio pode ser obtida experimentalmente com alta precisão através da técnica de difração de nêutrons. Entretanto, esta técnica não é tão acessível como a difração de raios X, além de necessitar de monocristais de tamanhos maiores, o que nem sempre é possível de ser obtido (Wenger *et al.*, 2021). Uma alternativa é então fixar os átomos de hidrogênio em posições determinadas pelo experimento de nêutrons, aproximação rotineiramente aplicada no IAM. No caso do refinamento de multipolo, dada a mais alta resolução da medida e temperaturas mais baixas, o refinamento das posições atômicas costuma apresentar melhores resultados do que se realizadas com dados medidos para determinação estrutural convencional. Entretanto, o refinamento das posições atômicas nem sempre é possível, e quando é, ainda tende a resultar em distâncias menores do que aquelas obtidas pela difração de nêutrons, devido ao elétron do átomo de hidrogênio se encontrar na ligação (Woińska *et al.*, 2014).

Uma alternativa que tem se mostrado muito eficaz nos últimos anos é o Refinamento do Átomo de Hirshfeld (*Hirshfeld Atom Refinement – HAR*, Jayatilaka & Dittrich, 2008), que através de métodos quanto-mecânicos calcula uma função de onda molecular e a particiona de acordo com o conceito de *stockholder* de Hirshfeld (Hirshfeld, 1977). Os fatores de espalhamento atômico esféricos são então calculados através da transformada de Fourier da densidade eletrônica dos átomos de Hirshfeld e usados no refinamento pelo método dos mínimos quadrados em relação às reflexões medidas por difração de raios X. Em uma atualização do método, Capelli *et al.* (2014), implementaram um procedimento de iteração

automático, em que novos cálculos moleculares seguidos de refinamento da estrutura são intercalados até a convergência. O procedimento foi implementado no módulo *NoSpherA2* (Kleemiss *et al.*, 2021) do programa *Olex2*, permitindo o uso da interface do programa e possibilitando o refinamento de sistemas que anteriormente não seriam possíveis devido ao acoplamento do módulo HAR com o software *Tonto*. Estudos recentes (Chęcińska *et al.*, 2013; Woińska *et al.*, 2014; Woińska *et al.*, 2016; Fugel *et al.*, 2018; Kleemiss *et al.*, 2021; Wenger *et al.*, 2021; Woińska *et al.*, 2021) têm demonstrado que esse método é capaz de reproduzir distâncias de ligações que envolvem átomos de hidrogênio com acurácia comparável à obtida por difração de nêutrons, e qualidade do refinamento comparável com o refinamento de multipolo. Dessa forma, avaliou-se a série isoestrutural através do método HAR, a fim de se obter parâmetros relacionados às ligações químicas nos compostos.

2 Experimental

2.1 Refinamento do Átomo de Hirshfeld

O refinamento seguindo o método HAR foi realizado para todos os compostos em estudo, entretanto, inicialmente, refinou-se os compostos NiHmA e ZnHmA, com a finalidade de comparar os resultados obtidos com os resultados do refinamento de multipolo (para NiHmA) e de difração de nêutrons (para ZnHmA, de acordo com Sequeira *et al.* (1992)), e testar a acurácia do modelo. Posteriormente, refinou-se as demais estruturas seguindo a mesma metodologia, descrita abaixo. No caso particular do composto NiHmA que apresenta dois conjuntos de dados de reflexão referentes à medida convencional e à medida a alta resolução e baixa temperatura, testou-se o refinamento para os dois casos, a fim de comparar e confirmar a acurácia do HAR para os compostos medidos até a resolução $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0,86 \text{ \AA}^{-1}$. Esses dois conjuntos de dados serão referidos como NiHmA_DE, para medida a alta resolução, e NiHmA_conv, para medida convencional.

O Refinamento do Átomo de Hishfeld está implementado no módulo *NoSpherA2* (Kleemiss *et al.*, 2021) do programa *Olex2* (versão 1.5, Dolomanov *et al.*, 2009), o qual foi utilizado para realização dos refinamentos. Iniciou-se os refinamentos a partir das posições atômicas obtidas pelo IAM e utilizou-se o arquivo de reflexões não mescladas. Realizou-se o refinamento considerando a molécula inteira, ou seja, foi necessário crescer o fragmento, uma vez que a unidade assimétrica do composto se trata de meia molécula. Além disso, apenas uma molécula foi considerada no cálculo, não levando em consideração, portanto, as interações intermoleculares. O centro metálico foi refinado anarmonicamente, sendo refinados apenas os coeficientes de Gram-Charlier de 4ª ordem, uma vez que esses átomos se encontram em posição especial. O refinamento anarmônico é validado pela diminuição de resíduos ao redor do metal após o refinamento, estreitamento dos gráficos de dimensão fractal e valores dos coeficientes refinados são significantes, uma vez que pelo menos um dos coeficientes apresenta valor maior que 3σ (Herbst-Irmer *et al.*, 2013). Posteriormente, utilizou-se o módulo *NoSpherA2* para calcular os fatores de espalhamento atômicos esféricos. Em todos os casos os átomos de H foram refinados anisotropicamente, refinando-se também suas posições. A função de onda para posterior cálculo dos fatores de espalhamento atômico não-esféricos foi obtida através do *software* ORCA 5.0 (Neese, 2018), utilizando o método PBE0 e conjunto de base x2c-TZVPP. Parâmetros relativísticos foram considerados pelo método DKH2. O meio em que a molécula se encontra foi considerado vácuo, de forma que os resultados aqui apresentados consideram a

molécula isolada (estado gasoso). Cálculos de função de onda e refinamento pelo método dos mínimos quadrados foram intercalados até que o modelo alcançasse convergência. Distâncias e ângulos para ligações de hidrogênio foram calculadas através do programa PLATON (versão 71116; Spek, 2009). Mapas de densidade residual e de deformação foram calculados pelo programa *Olex2*.

2.2 *Análise Topológica*

O refinamento pelo módulo *NoSpherA2* resulta em um arquivo de função de onda molecular calculada para o composto, através do qual é possível realizar análise topológica pelo programa *Multiwfn* (Lu & Chen, 2012). Dessa forma, realizou-se a análise topológica para todos os compostos da série para posterior comparação e avaliação das ligações químicas.

Primeiramente, gerou-se as bases atômicas através do cálculo de *grid* de alta qualidade (espaçamento de 0,06 Bohr), seguido de particionamento em função da densidade eletrônica. Posteriormente, integrou-se as bases, obtendo-se as cargas e volumes atômicos. Fez-se então uma busca pelos pontos críticos de ligação e de anel, os quais, juntamente com os pontos críticos de posição atômica, calculados anteriormente com as bases, satisfazem a relação de Poincaré-Hopf, indicando que todos os pontos críticos foram encontrados. Obteve-se, então, o valor das propriedades de interesse no ponto crítico de ligação: densidade eletrônica, Laplaciano da densidade eletrônica, elipticidade e densidades de energia. Além disso, calculou-se os valores de densidade eletrônica e Laplaciano da densidade eletrônica ao longo dos caminhos de ligação, e o gráfico molecular dos compostos para comparação visual (Figura D1, página 165).

3 Resultados e Discussão

3.1 Qualidade do Refinamento

A análise da qualidade do modelo obtido através do HAR pode ser feita pela avaliação de parâmetros estatísticos de refinamento e mapas de densidade residual. A Tabela 4.1 compara alguns parâmetros estatísticos antes e depois do refinamento pelo módulo *NoSpherA2* (indicado por `_HAR` no código para o composto). Mapas residuais para todos os compostos antes e depois do HAR estão compilados na Figura 4.1, a qual também apresenta os mapas residuais obtidos após o refinamento anarmônico do metal. Por fim, também se compara os gráficos de dimensão fractal, na Figura 4.2.

Tabela 4.1. Comparação dos parâmetros de refinamento pelo modelo do átomo isolado (`_IAM`) e pelo refinamento do átomo de Hirshfeld (`_HAR`)

	R (F^2)	wR (F^2)	S	$\Delta\rho_{\max/\min}$
NiHmA_IAM	2,54%	6,69%	1,08	0,5/-0,5
NiHmA_conv_HAR	2,00%	4,18%	1,19	0,3/-0,4
ZnHmA_IAM	2,47%	6,83%	1,05	0,5/-0,6
ZnHmA_HAR	1,96%	4,41%	1,23	0,4/-0,4
MnHmA_IAM	2,86%	7,90%	1,07	0,4/-0,4
MnHmA_HAR	2,23%	4,38%	1,22	0,3/-0,3
CoHmA_IAM	2,35%	6,52%	1,07	0,5/-0,3
CoHmA_HAR	1,76%	3,76%	1,12	0,4/-0,3

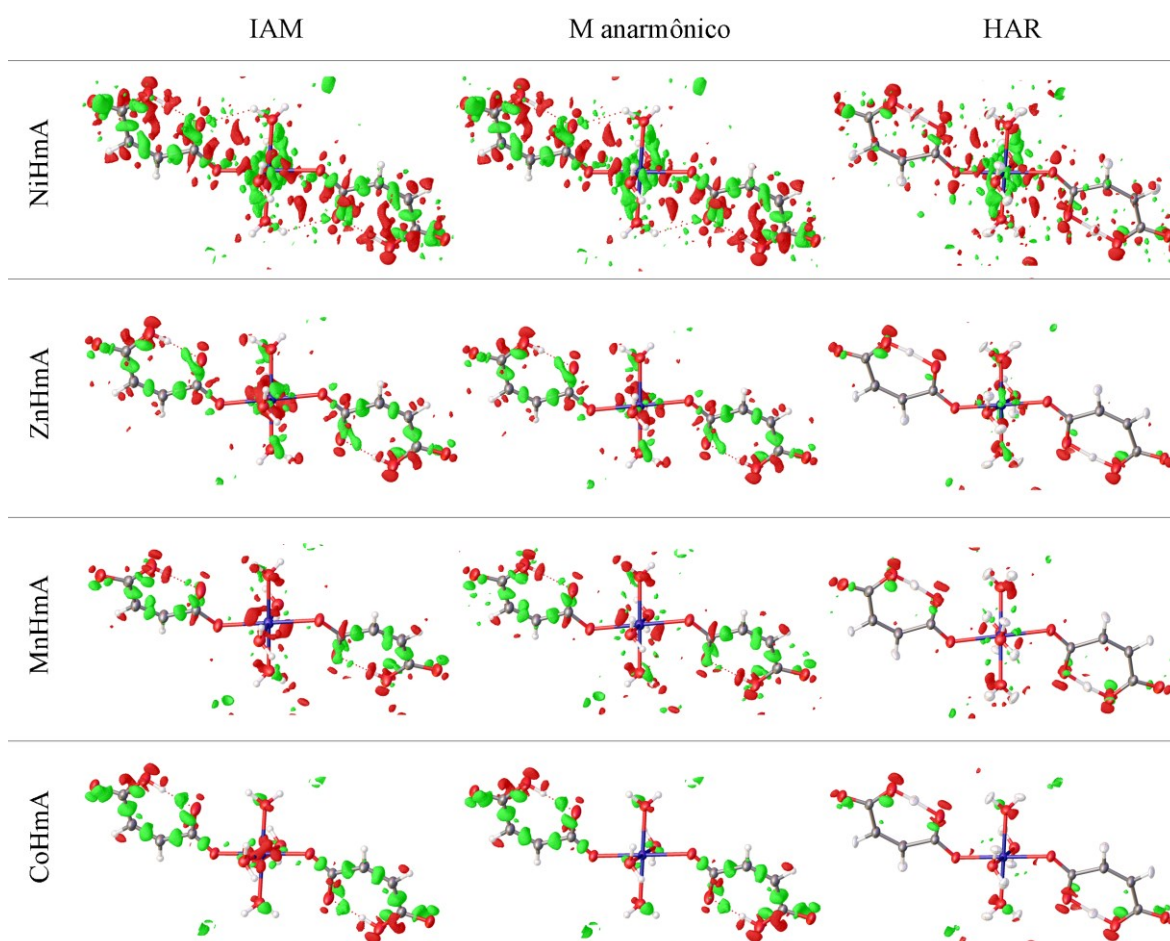


Figura 4.1. Mapas residuais para a série de compostos após o refinamento pelo Modelo do Átomo Isolado (IAM), após o refinamento dos coeficientes de Gram-Charlier de 4ª ordem para os centros metálicos (M anarmônico) e após o Refinamento do Átomo de Hirshfeld (HAR).

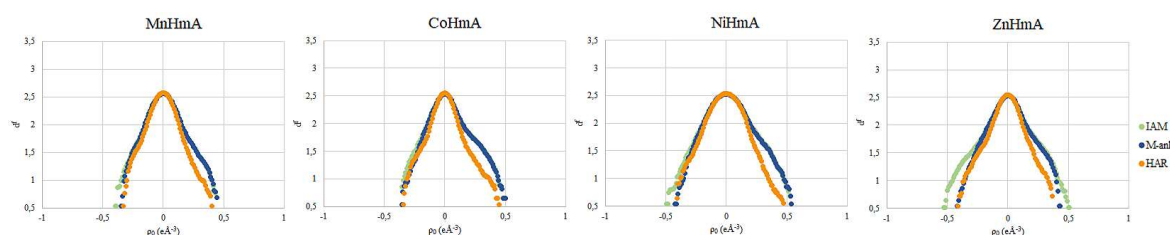


Figura 4.2. Gráficos de dimensão fractal para os compostos MnHmA, CoHmA, NiHmA e ZnHmA, respectivamente, obtidos após o refinamento pelo IAM (verde), após o refinamento anarmônico do centro metálico (azul) e após o HAR (laranja).

Os parâmetros estatísticos da Tabela 4.1 demonstram melhora do modelo em todos os casos, através da diminuição dos valores de R e da densidade residual, também verificado através da Figura 4.1. Os valores de S aumentaram em todos os casos, possivelmente devido aos diferentes valores obtidos para a função peso, entretanto, permanecem próximos da unidade, indicando que o modelo se adequa bem aos dados experimentais. Através dos mapas residuais pode-se verificar que a maioria dos resíduos referentes a ligações químicas e pares

isolados presentes no IAM foram modelados pelo HAR, não sendo mais visíveis nos mapas residuais. Também é interessante notar que, apesar de se tratarem de compostos diferentes e conseqüentemente, medidas distintas, em todos os casos, após o HAR, há densidade residual ao redor dos átomos O(2) e O(3) envolvidos na ligação de hidrogênio curta, podendo indicar movimento anarmônico dos átomos. Resíduos similares foram observados nos primeiros estágios do refinamento de multipolo, desaparecendo após considerar a simetria destes átomos como 1 e fixar os respectivos valores de κ' . O refinamento do movimento anarmônico desses átomos causaria melhora do modelo e diminuição dos resíduos, mas para garantir maior comparação com o refinamento de multipolo, apenas o metal foi refinado anarmonicamente. A melhora do modelo após o HAR em comparação com IAM também pode ser verificada através do estreitamento e aumento da simetria nos gráficos de dimensão fractal (Figura 4.2).

3.2 Comparação entre HAR, MM e difração de nêutrons

Inicialmente, foi realizado o refinamento utilizando o método HAR para o composto NiHmA_DE medido a baixa temperatura e alta resolução, que será chamado de NiHmA_DE_HAR daqui em diante. A partir desse refinamento, realizou-se a análise topológica, encontrando pontos críticos de ligação e de anel, e obtendo-se os valores de $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ e ε nos pontos críticos de ligação. A comparação é feita com os valores calculados a partir da densidade eletrônica experimental, chamada de NiHmA_MM, calculada pelo módulo XDPROP e considerando a molécula isolada (estado gasoso). Além disso, também se realizou o refinamento pelo método HAR para o mesmo composto medido de maneira convencional, que será chamado de NiHmA_conv_HAR. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 4.2, e estão plotados nos gráficos da Figura 4.3.

Tabela 4.2. Parâmetros topológicos obtidos por diferentes métodos para NiHmA. Primeira linha NiHmA_MM, segunda linha NiHmA_DE HAR e terceira linha NiHmA_conv HAR

A-B	$\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ (eÅ ⁻³)	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ (eÅ ⁻⁵)	ϵ	A-B	$\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ (eÅ ⁻³)	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ (eÅ ⁻⁵)	ϵ
Ni-O(1)	0,410(4)	7,575(6)	0,09	O(6)-H(6A)	2,775(127)	-31,591(***)	0,01
	0,430	7,413	0,03		2,643	-73,816	0,01
	0,429	7,378	0,03		2,518	-68,974	0,02
Ni-O(5)	0,479(6)	9,078(8)	0,15	O(6)-H(6B)	2,843(145)	-29,453(***)	0,02
	0,458	9,151	0,08		2,410	-64,926	0,01
	0,451	9,114	0,09		2,561	-71,329	0,02
Ni-O(6)	0,397(5)	7,208(6)	0,09	C(1)-C(2)	1,873(20)	-14,977(57)	0,08
	0,406	7,730	0,03		1,824	-17,953	0,10
	0,398	7,594	0,04		1,836	-18,191	0,10
O(1)-C(1)	2,730(19)	-31,255(99)	0,06	C(2)-C(3)	2,398(27)	-24,792(79)	0,21
	2,567	-11,697	0,07		2,313	-24,890	0,29
	2,579	-11,170	0,07		2,326	-25,179	0,29
O(2)-C(1)	2,635(25)	-32,542(105)	0,11	C(2)-H(2)	1,862(155)	-15,485(630)	0,05
	2,531	-13,733	0,07		1,895	-24,662	0,02
	2,562	-12,765	0,07		1,923	-25,292	0,02
O(3)-C(4)	2,369(26)	-28,308(154)	0,02	C(3)-C(4)	1,818(21)	-15,281(62)	0,12
	2,332	-14,981	0,07		1,819	-17,987	0,08
	2,354	-14,633	0,07		1,837	-18,346	0,08
O(3)-H(3A)	1,781(96)	-33,071(823)	0,00	C(3)-H(3)	1,904(156)	-17,179(605)	0,01
	1,694	-34,194	0,01		1,985	-27,044	0,01
	1,666	-32,491	0,01		2,029	-28,092	0,01
O(4)-C(4)	2,972(24)	-29,466(136)	0,06	O(2)···H(3A)	0,750(69)	-1,059(175)	0,01
	2,767	-10,975	0,14		0,786	0,768	0,01
	2,790	-10,048	0,13		0,803	0,496	0,01
O(5)-H(5A)	3,001(129)	-43,549(***)	0,05	O(2)···H(5A)	0,115(15)	1,787(3)	0,15
	2,700	-78,916	0,01		0,121	1,727	0,19
	2,756	-81,057	0,02		0,108	1,630	0,26
O(5)-H(5B)	2,744(138)	-43,130(***)	0,01				
	2,746	-78,320	0,02				
	2,526	-69,101	0,02				

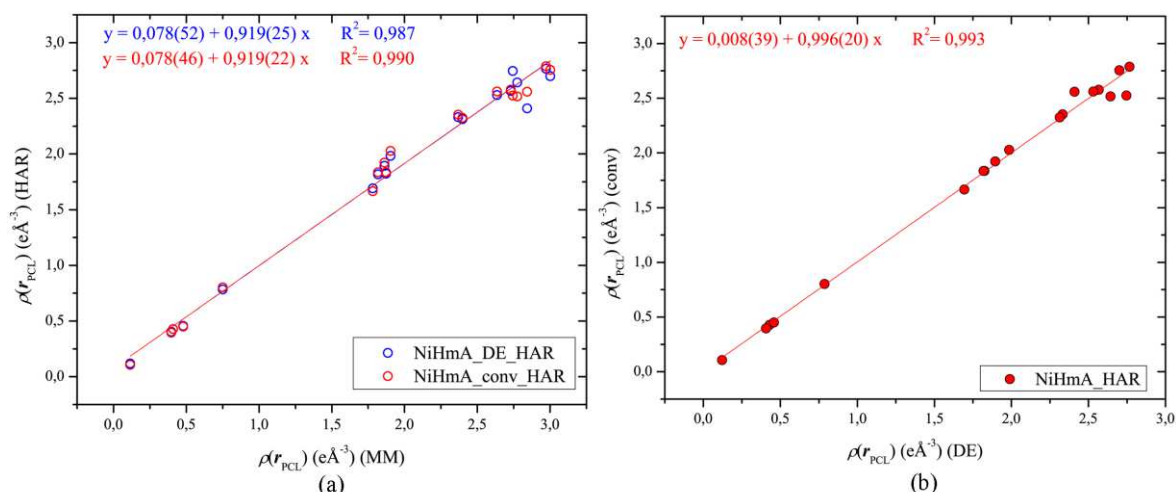


Figura 4.3. (a) Densidade eletrônica no ponto crítico de ligação obtido experimentalmente (MM) *vs.* calculado pelo HAR, utilizando dados de reflexão para medida de densidade eletrônica (DE) e dados de reflexão para determinação estrutural convencional (conv). (b) Densidade eletrônica no ponto crítico de ligação calculado pelo HAR utilizando dados de reflexão para DE *vs.* dados de reflexão para determinação estrutural convencional.

A comparação dos valores de densidade eletrônica no ponto crítico de ligação obtidos experimentalmente através do refinamento de multipolo com aqueles obtidos através do HAR demonstra boa compatibilidade entre os métodos. Um gráfico do valor esperado *versus* valor calculado, no caso de valores idênticos, deveria originar uma reta com coeficiente angular igual a 1,0 e que passe pela origem. No caso da comparação entre os valores de $\rho(r_{PCL})$ obtidos pelo MM *versus* obtidos pelo HAR (Figura 4.3a), as equações da reta nos dois casos (DE e conv), ficam próximas do esperado, confirmando a boa acurácia dos valores calculados através do HAR. Além disso, na Figura 4.3b, o mesmo tipo de gráfico é usado para comparar os valores de $\rho(r_{PCL})$ obtidos pelo HAR utilizando dados de reflexão a alta resolução e dados de reflexão para determinação estrutural convencional, demonstrando que praticamente não há diferença entre os valores obtidos, e portanto, permitindo que este mesmo tipo de análise seja realizado para os demais compostos da série em estudo.

Os valores de Laplaciano obtidos através do HAR concordam muito bem para Ni–O, C–C e O(3)–H(3A) e a interação O(2)···H(5A), sendo discrepantes para as demais ligações. Como o Laplaciano da densidade eletrônica se trata de uma derivada segunda, essa propriedade é muito sensível à rápidas variações na função, fazendo com que seja difícil uma comparação de seus valores obtidos por diferentes modelos (Domagała *et al.*, 2009). Além disso, ao se observar os valores do Laplaciano da densidade eletrônica ao longo do caminho da ligação verifica-se boa concordância entre NiHmA_DE_HAR e NiHmA_conv_HAR com os valores obtidos experimentalmente (NiHmA_MM) (Figura 4.4). A partir da Figura 4.4 pode-se observar que os pontos críticos de ligação não coincidem quando obtidos por diferentes

métodos, apesar de estarem bem próximos, chegando a coincidir para as ligações duplas O(4)–C(4) e C(2)–C(3).

Avaliando por tipo de ligação, percebe-se que no caso das ligações Ni–O há boa concordância, sendo a maior discrepância em relação à magnitude da VSCC próxima ao átomo O(1), que é mais pronunciada quando obtida experimentalmente. Também pode-se observar alguma discordância em relação à depleção de carga na camada de valência do átomo de Ni (VSCD). Já as ligações do tipo C–O, por se tratarem de ligações polares, apresentam PCL deslocado na direção do átomo menos eletronegativo (C), isso faz com que ambas VSCCs pertençam ao domínio atômico do átomo de O. Dentre essas ligações, com exceção de O(2)–C(1), observa-se o mesmo padrão, em que o Laplaciano obtido experimentalmente apresenta as VSCCs mais pronunciadas. Entretanto, diferentemente das ligações Ni–O, as ligações do tipo C–O apresentam o máximo local entre as duas VSCCs menos negativo para o Laplaciano experimental. Por fim, no caso das ligações C–C, por se tratar de ligação em que não há muita diferença de polaridade, em todos os casos os PCL coincidem com a região do máximo local entre as duas VSCCs, e apresentam boa concordância quando obtidos por diferentes métodos. Novamente o Laplaciano obtido experimentalmente resulta em VSCCs levemente mais pronunciadas, mas as discrepâncias nesse caso são bem menores que aquelas para as ligações polares C–O. Além da boa concordância entre o experimental e o calculado, em todos os casos também se observa concordância entre a função de onda calculada a partir de dados a alta resolução ($(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$) e a resolução convencional ($(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0,86 \text{ \AA}^{-1}$), sendo praticamente imperceptível a diferença, e assim indicando que a medida convencional será suficiente para as análises dos demais compostos.

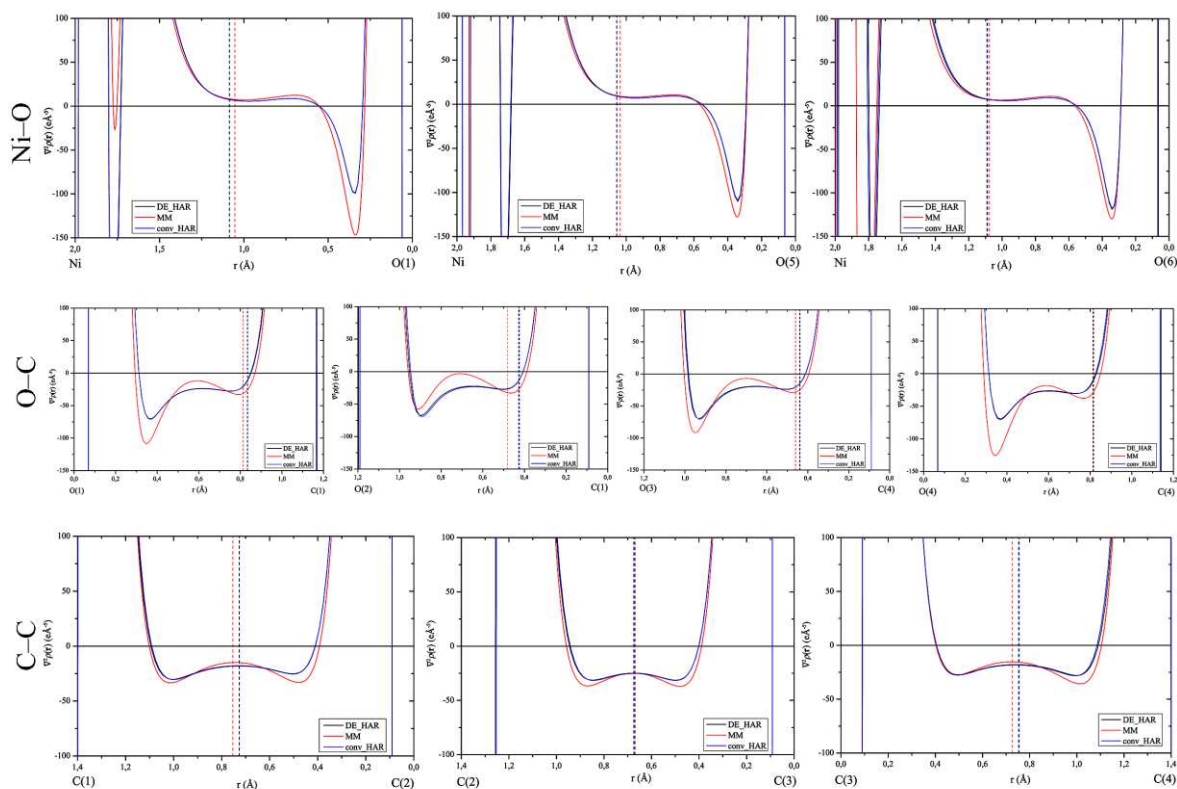


Figura 4.4. Perfil do Laplaciano da densidade eletrônica ao longo do caminho da ligação para ligações entre Ni–O (primeira linha), C–O (segunda linha) e C–C (terceira linha). Em todos os casos, os valores experimentais (MM) estão representados em vermelho, valores calculados a partir da função de onda da molécula utilizando dados de reflexão a alta resolução estão em preto e utilizando dados de reflexão convencional estão em azul. Linhas tracejadas indicam a posição do ponto crítico de ligação nas respectivas cores.

Já nos casos de ligações que envolvem átomo de hidrogênio, há maior discordância entre o experimental e o calculado (Figura 4.5). Um dos possíveis motivos para essa diferença é devido às ligações que envolvem átomos de H experimentais refinadas livremente serem mais curtas do que aquelas calculadas. Essa menor distância implica também em posições diferentes dos pontos críticos de ligação, e, com exceção de O(3)–H(3A) e O(2)···H(3A), em posições diferentes para as VSCCs dos átomos ligados. Observa-se também que no caso das ligações que envolvem átomos de H, há maior discordância entre os valores do Laplaciano da densidade eletrônica calculados utilizando dados de alta resolução (DE_HAR) e calculados a partir de dados para determinação estrutural convencional (conv_HAR), especialmente no caso das ligações O–H para moléculas de água, sendo possível distinguir as duas curvas nos gráficos. Ao comparar com os dados experimentais, percebe-se que maior concordância é obtida para o caso da ligação de hidrogênio curta (O(3)–H(3A) e O(2)···H(3A)) e para C–H, sendo que no caso da interação O(2)···H(3A), os pontos críticos de ligação praticamente coincidem. Por fim, é interessante observar que no caso das interações O(2)···H(3A) e O(2)···H(5A), os valores de

Laplaciano no ponto crítico de ligação ficam muito próximos de zero, de forma que haja uma boa concordância entre os valores apesar da diferença de sinal para o caso $O(2)\cdots H(3A)$.

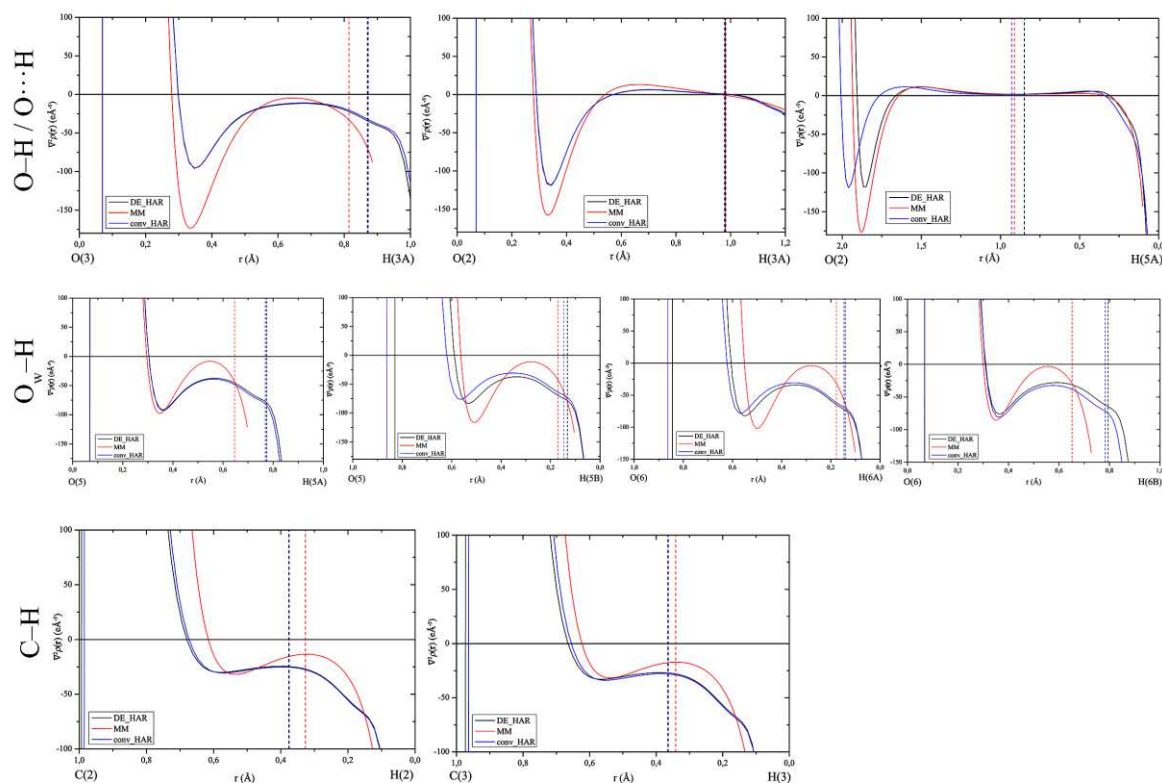


Figura 4.5. Perfil do Laplaciano da densidade eletrônica ao longo do caminho da ligação para O–H de ligações de hidrogênio (primeira linha), O–H de molécula de água (segunda linha) e C–H (terceira linha). Em todos os casos, os valores experimentais (MM) estão representados em vermelho, valores calculados a partir da função de onda da molécula utilizando dados de reflexão a alta resolução estão em preto e utilizando dados de reflexão convencional estão em azul. Linhas tracejadas indicam a posição do ponto crítico de ligação nas respectivas cores.

A diferença na posição dos pontos críticos de ligação obtidos pelo MM e pelo HAR também influencia os valores obtidos para a elipticidade (ϵ) (Lee *et al.*, 1999). Além disso, da mesma forma que o Laplaciano, a elipticidade é relacionada com derivadas segundas da densidade eletrônica, sendo, portanto, muito sensível ao modelo utilizado (Nassour *et al.*, 2014). Dessa forma, as diferenças nos valores de ϵ para os diferentes modelos (MM e HAR) são esperadas, verificando-se, porém, boa concordância para os valores obtidos pelo mesmo método (DE_HAR e conv_HAR).

A acurácia nos valores de distância envolvendo átomos de H obtidas pelo HAR é testada através da comparação com os valores obtidos por difração de nêutrons do composto análogo de Zn (Sequeira *et al.*, 1992), que será tratado aqui pelo código ZnHmA_neutron. Além disso, os valores de distância de ligação obtidos para NiHmA_HAR também são comparados com aqueles obtidos através da densidade eletrônica experimental (NiHmA_MM). A Tabela 4.3

apresenta os valores de distância para comparação, com os valores de referência (multipolo e nêutron) em negrito. Os valores referentes a ligações que apresentam átomo de H para ZnHmA estão plotados na Figura 4.6a, e a Figura 4.6b apresenta a sobreposição das estruturas. A estrutura refinada pelo IAM (átomos de H fixados) também foi sobreposta para comparação.

Tabela 4.3. Distâncias de ligação obtidas para os compostos NiHmA e ZnHmA através de diferentes métodos

Ligação	NiHmA			ZnHmA	
	MM	DE_HAR	conv_HAR	neutron	HAR
M–O(1)	2,0783(3)	2,0778(2)	2,0790(5)	2,136(2)	2,1364(5)
M–O(5)	2,0264(3)	2,0263(2)	2,0283(5)	2,053(2)	2,0456(5)
M–O(6)	2,0817(3)	2,0818(2)	2,0882(5)	2,125(2)	2,1306(5)
O(1)–C(1)	1,2575(4)	1,2573(3)	1,2547(7)	1,250(2)	1,2523(7)
O(2)–C(1)	1,2672(5)	1,2655(4)	1,2596(8)	1,261(2)	1,2626(8)
O(3)–C(4)	1,3012(6)	1,2980(4)	1,2940(9)	1,295(3)	1,2914(9)
O(3)–H(3A)	0,99(4)	1,087(14)	1,09(2)	1,097(7)	1,123(17)
O(4)–C(4)	1,2328(4)	1,2315(3)	1,2272(8)	1,229(2)	1,2282(8)
O(5)–H(5A)	0,80(2)	0,928(10)	0,922(14)	0,929(8)	0,927(12)
O(5)–H(5B)	0,86(2)	0,926(10)	0,957(14)	0,957(9)	0,967(14)
O(6)–H(6A)	0,85(2)	0,942(9)	0,950(12)	0,950(8)	0,976(14)
O(6)–H(6B)	0,83(2)	0,974(10)	0,958(13)	0,965(7)	0,981(13)
C(1)–C(2)	1,4935(4)	1,4932(4)	1,4900(9)	1,489(2)	1,4919(9)
C(2)–C(3)	1,3460(3)	1,3457(4)	1,3426(9)	1,342(2)	1,3424(9)
C(2)–H(2)	1,01(3)	1,100(9)	1,093(12)	1,070(5)	1,117(12)
C(3)–C(4)	1,4934(4)	1,4941(4)	1,4890(9)	1,488(2)	1,4909(9)
C(3)–H(3)	1,02(3)	1,082(9)	1,071(12)	1,080(5)	1,090(12)
O(2)···H(3A)	1,44(4)	1,346(14)	1,34(2)	1,316(5)	1,307(17)
O(2)···H(5A)	2,20(2)	2,13(1)	2,18(2)	2,253(5)	2,26(2)

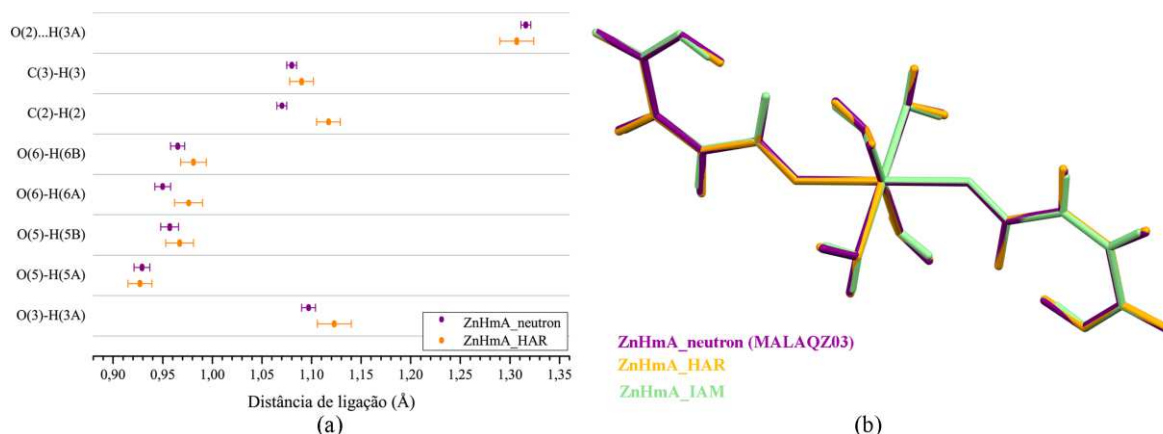


Figura 4.6. (a) Distâncias de ligação do tipo A–H (A = C, O) obtidas por difração de nêutrons (Sequeira *et al.*, 1992) e calculadas pelo HAR. (b) Sobreposição das estruturas por difração de nêutrons (roxo), e por difração de raios X, refinada pelo IAM (verde) e calculada pelo HAR (laranja).

A partir da Tabela 4.3 e da Figura 4.6 observa-se boa concordância entre as distâncias de ligação obtidas por difração de nêutrons e calculadas pelo HAR. A maior discrepância é

relacionada à ligação C(2)–H(2), aproximadamente 0,05 Å maior para ZnHmA_HAR, seguida da ligação O(3)–H(3A), aproximadamente 0,03 Å maior para ZnHmA_HAR. Entretanto, como pode ser visto pela Figura 4.6b, mesmo com esses desvios, o modelo HAR ainda está mais próximo do modelo obtido por difração de nêutrons do que o IAM tornando viável seu uso para as discussões que seguem. A maior diferença entre as distâncias de ligação obtidas para C(2)–H(2) através da difração de nêutrons e do HAR possivelmente se deve pela não consideração do ambiente cristalino no cálculo da função de onda molecular, fazendo com que essa ligação seja mais longa quando calculada pelo HAR. Para fins de comparação, a Figura 4.7 apresenta o gráfico com as distâncias de ligação que envolvem átomos de H e a sobreposição para NiHmA_DE_HAR e NiHmA_conv_HAR, em comparação com NiHmA_MM e ZnHmA_neutron. Percebe-se que apesar de a difração de nêutrons ser pertinente a um composto de Zn, as distâncias de ligação envolvendo átomos de H calculadas após o HAR para os compostos de Ni concordam melhor com as distâncias de nêutron do que com as distâncias obtidas após o refinamento de multipolo.

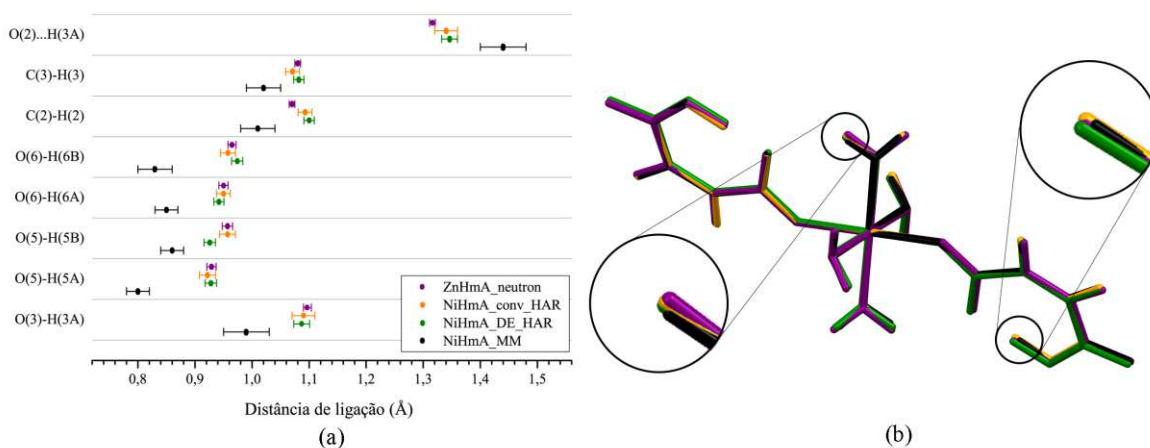


Figura 4.7. (a) Distâncias de ligação do tipo A–H (A = C, O) obtidas por difração de nêutrons (Sequeira *et al.*, 1992), por refinamento de multipolo e calculadas pelo HAR. (b) Sobreposição das estruturas (cores de acordo com a legenda do gráfico).

3.3 Série Isoestrutural

Os bons resultados apresentados no tópico anterior motivaram a realização do HAR, seguido de análise topológica para todos os compostos da série. Faz-se uma breve discussão sobre os parâmetros geométricos calculados pelo HAR, e em seguida, discute-se os parâmetros topológicos obtidos através da função de onda molecular calculada para os compostos.

3.3.1 Geometria

O refinamento pelo Modelo do Átomo Isolado discutido anteriormente demonstrou que pequenas variações nos parâmetros geométricos são observadas ao se modificar a natureza do centro metálico, como também já verificado por Ruggiero & Korter (2016). Avalia-se agora as variações nos parâmetros geométricos após o Refinamento do Átomo de Hirshfeld. A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros geométricos para todos os compostos estudados.

Comparando-se os parâmetros geométricos com aqueles obtidos pelo IAM, não houve variação significativa nas distâncias e ângulos de ligações envolvendo metais de transição, nem em ligações do tipo O–C ou C–C. Os padrões observados anteriormente também permanecem inalterados, de forma que a ligação M–O(5) continua sendo a mais curta dentre as ligações M–O, e o átomo de metal continua apresentando geometria octaédrica levemente distorcida. NiHmA permanece sendo o que apresenta as ligações M–O mais curtas e MnHmA, as ligações M–O mais longas. As ligações do grupo carboxilato continuam indicando ressonância e as ligações do grupo carboxílico, indicando a presença de ligação simples e dupla, e apresentando as mesmas variações ao longo da série que foram observadas pelo IAM. As ligações entre átomos de C também permanecem com valores parecidos para as ligações simples, e distância mais curta para a ligação dupla, tendo os valores praticamente constantes ao longo da série. No refinamento pelo IAM, entretanto, os átomos de H haviam sido fixados em distâncias específicas, não tendo sido possível uma avaliação da variação das ligações que envolvem átomos de H ao longo da série. Como já demonstrado na seção anterior, o refinamento de átomos de H pelo HAR resultou em distâncias comparáveis com as de nêutron, possibilitando uma avaliação das variações nas distâncias que envolvem átomos de H ao longo da série. Para melhor visualização, as distâncias estão plotadas na Figura 4.8, onde as ligações O–H de moléculas de água, O–H da ligação de hidrogênio curta e C–H foram plotadas separadamente para maior clareza.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.4 e nos gráficos da Figura 4.8a, é possível observar que, de forma geral, a molécula de água coplanar com o ligante hidrogenomaleato (H(5A)–O(5)–H(5B)) apresenta a ligação O(5)–H(5A) (que participa de ligação de hidrogênio intramolecular) mais curta que a ligação O(5)–H(5B), com a diferença entre essas ligações aumentando ao longo da série. Já a molécula de água H(6A)–O(6)–H(6B), que participa apenas de ligações de hidrogênio intermoleculares, apresenta a maior diferença nas distâncias de ligação O–H no composto MnHmA, com essa diferença diminuindo em CoHmA e NiHmA,

culminando em as ligações do tipo O(6)–H(6) apresentarem as mesmas distâncias em ZnHmA, que apresenta as distâncias O–H das moléculas de água mais longas da série.

Em relação às ligações O–H da ligação de hidrogênio curta (Figura 4.8b), percebe-se haver variações nos valores ao modificar o centro metálico, de forma que o composto MnHmA apresente a ligação de hidrogênio mais simétrica, e NiHmA, a menos simétrica. A razão $d[\text{O}(3)\text{--H}(3A)]/d[\text{O}(2)\cdots\text{H}(3A)]$ classifica os compostos em ordem crescente de simetria da ligação de hidrogênio curta como NiHmA (0,81) < CoHmA (0,83) < ZnHmA (0,85) < MnHmA (0,92). Além disso é interessante notar que os valores dessas ligações, considerando-se o erro e com exceção das distâncias do composto CoHmA, reproduzem muito bem as distâncias calculadas pela equação proposta por Malaspina *et al.* (2017) (Tabela 2.4, página 46).

As ligações do tipo C–H também parecem variar com a mudança do centro metálico. Percebe-se que a diferença nas distâncias C(2)–H(2) e C(3)–H(3) aumenta ao ir do composto MnHmA até ZnHmA, novamente fazendo com que o ligante hidrogenomaleato em MnHmA seja mais simétrico que os demais. Além disso, em MnHmA a ligação C(3)–H(3) é levemente mais longa que C(2)–H(2) (que se encontra mais próximo do grupo carboxilato e do centro metálico), enquanto nos demais compostos, a distância C(2)–H(2) é igual ou maior que C(3)–H(3). Como já mencionado, os átomos de carbono da dupla ligação do ligante hidrogenomaleato (C(2) e C(3)) participam de interações intermoleculares fracas. As variações nos parâmetros de cela com a modificação do centro metálico ocasionam mudanças principalmente nos eixos *a* e *c*, fazendo com que o contato coplanar paralelo entre anéis hidrogenomaleato tenha uma diminuição na distância centroide-centroide de acordo com MnHmA > ZnHmA > CoHmA > NiHmA. Apesar dos contatos C(2)⋯O(2) e C(3)⋯O(3) seguirem essa mesma sequência de diminuição de distâncias, os contatos H(2)⋯O(2) e H(3)⋯O(3) têm suas distâncias de acordo com MnHmA > CoHmA > NiHmA > ZnHmA, possivelmente devido à variação nas distâncias C(2)–H(2) e C(3)–H(3).

Tabela 4.4. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação após o Refinamento do Átomo de Hirshfeld

	MnHmA_HAR	CoHmA_HAR	NiHmA_HAR	ZnHmA_HAR
M—O(1)	2,2160(4)	2,1208(4)	2,0790(5)	2,1364(5)
M—O(5)	2,1345(5)	2,0479(4)	2,0283(5)	2,0456(5)
M—O(6)	2,2114(5)	2,1326(4)	2,0882(5)	2,1306(5)
O(1)—C(1)	1,2504(7)	1,2528(6)	1,2547(7)	1,2523(7)
O(2)···H(3A)	1,26(2)	1,33(2)	1,34(2)	1,31(2)
O(2)—C(1)	1,2613(7)	1,2611(7)	1,2596(8)	1,2626(1)
O(3)—H(3A)	1,16(2)	1,10(2)	1,09(2)	1,12(2)
O(3)—C(4)	1,2872(8)	1,2914(7)	1,2940(9)	1,2913(9)
O(4)—C(4)	1,2276(7)	1,2274(6)	1,2272(8)	1,2282(8)
O(5)—H(5A)	0,92(1)	0,92(1)	0,92(1)	0,93(1)
O(5)—H(5B)	0,94(1)	0,95(1)	0,96(1)	0,97(1)
O(6)—H(6A)	0,94(1)	0,95(1)	0,96(1)	0,98(1)
O(6)—H(6B)	0,97(1)	0,96(1)	0,95(1)	0,98(1)
C(1)—C(2)	1,4885(8)	1,4916(7)	1,4900(9)	1,4919(9)
C(2)—H(2)	1,076(9)	1,08(1)	1,09(1)	1,12(1)
C(2)—C(3)	1,3421(8)	1,3417(7)	1,3426(9)	1,3424(9)
C(3)—H(3)	1,08(1)	1,070(9)	1,07(1)	1,09(1)
C(3)—C(4)	1,4896(9)	1,4896(8)	1,4890(9)	1,4909(9)
O(1)—M—O(5)	83,08(2)	83,72(2)	83,44(2)	83,44(2)
O(1)—M—O(6)	87,39(2)	91,86(2)	92,37(2)	92,44(2)
O(5)—M—O(6)	92,59(2)	88,68(2)	89,54(2)	88,98(2)
O(1)—C(1)—O(2)	122,34(5)	122,89(5)	123,08(6)	122,90(6)
O(2)—H(3A)—O(3)	174(1)	176(1)	177(2)	174(1)
C(1)—C(2)—C(3)	129,72(6)	129,79(5)	129,93(6)	129,88(6)
C(2)—C(3)—C(4)	130,25(6)	130,52(5)	130,63(6)	130,49(6)
O(3)—C(4)—O(4)	121,74(6)	121,54(5)	121,44(7)	121,59(6)
H(5A)—O(5)—H(5B)	108(1)	109(1)	106(1)	107(1)
H(6A)—O(6)—H(6B)	106(1)	108(1)	108(1)	106(1)

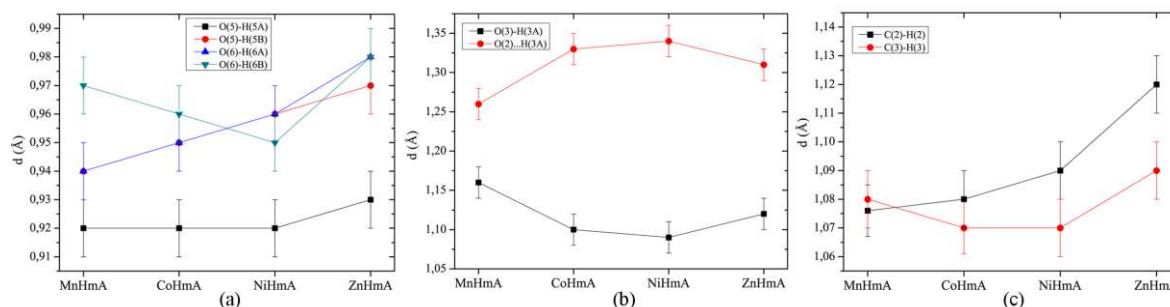


Figura 4.8. Gráfico das distâncias de ligação que envolvem átomos de H de acordo com o composto, para (a) moléculas de água, (b) ligação de hidrogênio curta, e (c) ligações C–H.

O *software* PLATON (Spek, 2009) foi utilizado para localizar as ligações de hidrogênio nos compostos, as quais apresentam distâncias e ângulos de ligação compiladas na Tabela 4.5. Em comparação com os valores obtidos pelo IAM (Tabela 2.3, página 43), a ligação de hidrogênio curta apresenta distância $O(3)\cdots O(2)$ levemente mais curta em todos os casos, enquanto o ângulo $O(3)-H(3A)\cdots O(2)$ permanece inalterado ao se considerar o erro, com exceção do ângulo no composto MnHmA, que passa de 179° pelo IAM para $174(1)^\circ$ pelo HAR. As interações do tipo $O(5)\cdots O(3)$, por outro lado, são levemente mais longas quando obtidas pelo HAR, enquanto $O(5)\cdots O(2)$ não apresenta variação significativa, com exceção do composto MnHmA, que apresenta $O(5)\cdots O(2)$ levemente mais longa pelo HAR. Em relação aos ângulos das ligações de hidrogênio, há boa concordância, sendo as maiores discrepâncias referentes às interações $O(5)-H(5A)\cdots O(3)$ para ZnHmA, e $O(5)-H(5A)\cdots O(2)$ para NiHmA e ZnHmA. O aumento na distância $C(3)-H(3)$ quando comparado ao IAM, no qual essa distância estava fixa em $0,93 \text{ \AA}$, faz com que uma nova ligação de hidrogênio apareça, referente à $C(3)-H(3)\cdots O(6)$. Essa interação é mais fraca que as demais, com distância $C(3)\cdots O(6)$ maior que $3,4 \text{ \AA}$, e ocorre na direção dos eixos *a* e *c* da cela unitária, de forma que a distância de interação concorda com as variações nesses eixos ao se modificar a natureza do metal, como mostrado na Figura 2.3c (página 42). Dessa forma, a interação é mais longa para MnHmA, seguido de CoHmA, ZnHmA e, por último, NiHmA.

Tabela 4.5. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio dos compostos MHmA

D–H···A		D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
O(3)–H(3A)···O(2)	MnHmA	1,15(2)	1,26(2)	2,414(1)	174(1)
	CoHmA	1,10(2)	1,32(2)	2,423(1)	176(1)
	NiHmA	1,10(2)	1,34(2)	2,433(1)	176(2)
	ZnHmA	1,12(2)	1,31(2)	2,427(1)	174(1)
O(5)–H(5A)···O(3) ⁱ	MnHmA	0,91(1)	2,00(2)	2,849(1)	153(1)
	CoHmA	0,92(1)	2,07(1)	2,872(1)	144(1)
	NiHmA	0,92(2)	2,14(2)	2,899(1)	138(1)
	ZnHmA	0,93(1)	2,11(2)	2,886(1)	141(2)
O(5)–H(5A)···O(2)	MnHmA	0,91(1)	2,50(2)	2,949(1)	111(1)
	CoHmA	0,92(1)	2,28(1)	2,862(1)	120(1)
	NiHmA	0,92(2)	2,18(2)	2,814(1)	125(1)
	ZnHmA	0,93(1)	2,26(2)	2,860(1)	122(1)
O(5)–H(5B)···O(4) ⁱⁱ	MnHmA	0,94(2)	1,84(1)	2,770(1)	169(1)
	CoHmA	0,95(1)	1,84(1)	2,781(1)	169(1)
	NiHmA	0,96(2)	1,86(2)	2,801(1)	166(1)
	ZnHmA	0,96(2)	1,84(2)	2,790(1)	170(1)
O(6)–H(6A)···O(4) ⁱⁱⁱ	MnHmA	0,94(1)	1,94(1)	2,853(1)	162(2)
	CoHmA	0,95(1)	1,94(1)	2,864(1)	165(1)
	NiHmA	0,96(2)	1,94(2)	2,872(1)	163(1)
	ZnHmA	0,98(2)	1,93(2)	2,866(1)	160(1)
O(6)–H(6B)···O(1) ^{iv}	MnHmA	0,97(1)	1,87(1)	2,839(1)	178(1)
	CoHmA	0,96(1)	1,91(1)	2,867(1)	175(1)
	NiHmA	0,95(2)	1,93(2)	2,876(1)	175(1)
	ZnHmA	0,98(2)	1,88(2)	2,859(1)	174(1)
C(3)–H(3)···O(6) ^v	MnHmA	1,08(1)	2,57(1)	3,547(1)	150(1)
	CoHmA	1,07(1)	2,52(1)	3,476(1)	149(1)
	NiHmA	1,07(2)	2,48(1)	3,447(1)	150(1)
	ZnHmA	1,09(2)	2,50(1)	3,470(1)	148(1)

Operações de simetria: (i) $-1+x, -1+y, -1+z$; (ii) $-x, -y, -1-z$; (iii) $-x, -1-y, -1-z$; (iv) $1-x, -y, -z$; (v) $x, y, -1+z$

3.3.2 Mapas de Deformação

Mapas de deformação para os compostos foram obtidos após o HAR e se encontram na Figura 4.9. No caso do composto NiHmA, que teve um estudo de densidade eletrônica realizado, verifica-se grande similaridade, em especial na região ao redor do metal. Os demais compostos não apresentam mapas de deformação obtidos pelo modelo de multipolo para comparação, estando presentes na literatura os mapas de deformação destes metais em outros compostos. No caso do mapa de deformação para MnHmA, verifica-se a presença de densidade de deformação positiva na direção dos ligantes, diferente do que se esperaria para este tipo de mapa. Na literatura, há compostos de Mn que também apresentam densidade de deformação

positiva na direção dos ligantes ($[\text{Mn}_3(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_3(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON})_2]$ (Poulsen *et al.*, 2005) e $\{\text{Mn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (Poulsen *et al.*, 2007)), entretanto, diferentemente do que ocorre para MnHmA, os mapas presentes na literatura apresentam regiões de densidade positiva e também negativa. A fim de verificar se o mapa obtido é resultado de algum erro de refinamento, testou-se o procedimento HAR para MnHmA sem o refinamento anarmônico de Mn, resultando no mesmo mapa de deformação obtido ao se considerar o movimento anarmônico. Testou-se também o refinamento em outro nível de teoria (nominalmente, PBE/def2-TZVPP), resultando em densidade negativa no centro atômico com densidade positiva ao redor, dessa forma, também apresentando densidade de deformação positiva na direção dos ligantes. Testou-se ainda o refinamento considerando Mn como de baixo spin, modificando-se a multiplicidade. Nesse caso, o cálculo da função de onda molecular não conseguiu atingir a convergência. Mas apesar da densidade de deformação positiva não condizer com o esperado, observa-se que, de acordo com a coloração mais clara na região do metal, esses contornos se aproximam de zero (representado em branco no mapa), e não há densidade de sobreposição entre metal e ligante, evidenciando o caráter de camada fechada das interações metal-ligante.

No caso de CoHmA, observa-se densidade de deformação negativa na direção dos ligantes, e as regiões de densidade de deformação positiva se encontram no centro do átomo e nas direções entre os ligantes. Já no caso de ZnHmA, observa-se densidade de deformação negativa em todas as regiões ao redor de Zn. Compostos de Zn octaédricos que apresentam mapas de deformação de acordo com o modelo de multipolo descritos na literatura apresentam o mesmo padrão de densidades de deformação positivas e negativas visto em CoHmA e NiHmA, não tendo sido encontrado na literatura consultada mapas similares ao obtido para o átomo de Zn em ZnHmA. Entretanto, esse resultado parece condizente com o fato dos orbitais *d* desse átomo estarem completamente preenchidos, ocasionando uma distribuição esférica.

Em relação ao ligante hidrogenomaleato, em todos os casos é possível observar a presença de pares isolados nos átomos de O, também sendo possível diferenciar as ligações simples das duplas, indicando que o modelo utilizado está adequado. As principais diferenças nos mapas do ligante obtidos para os diferentes compostos estão nos átomos de O (em especial, O(2) e O(3)), e nos átomos de H ligados aos átomos de C. Essas diferenças são condizentes com as diferenças nas distâncias das ligações de hidrogênio envolvendo os átomos O(2) e O(3) para diferentes compostos e também na variação das distâncias C(2)–H(2) e C(3)–H(3), já discutidas.

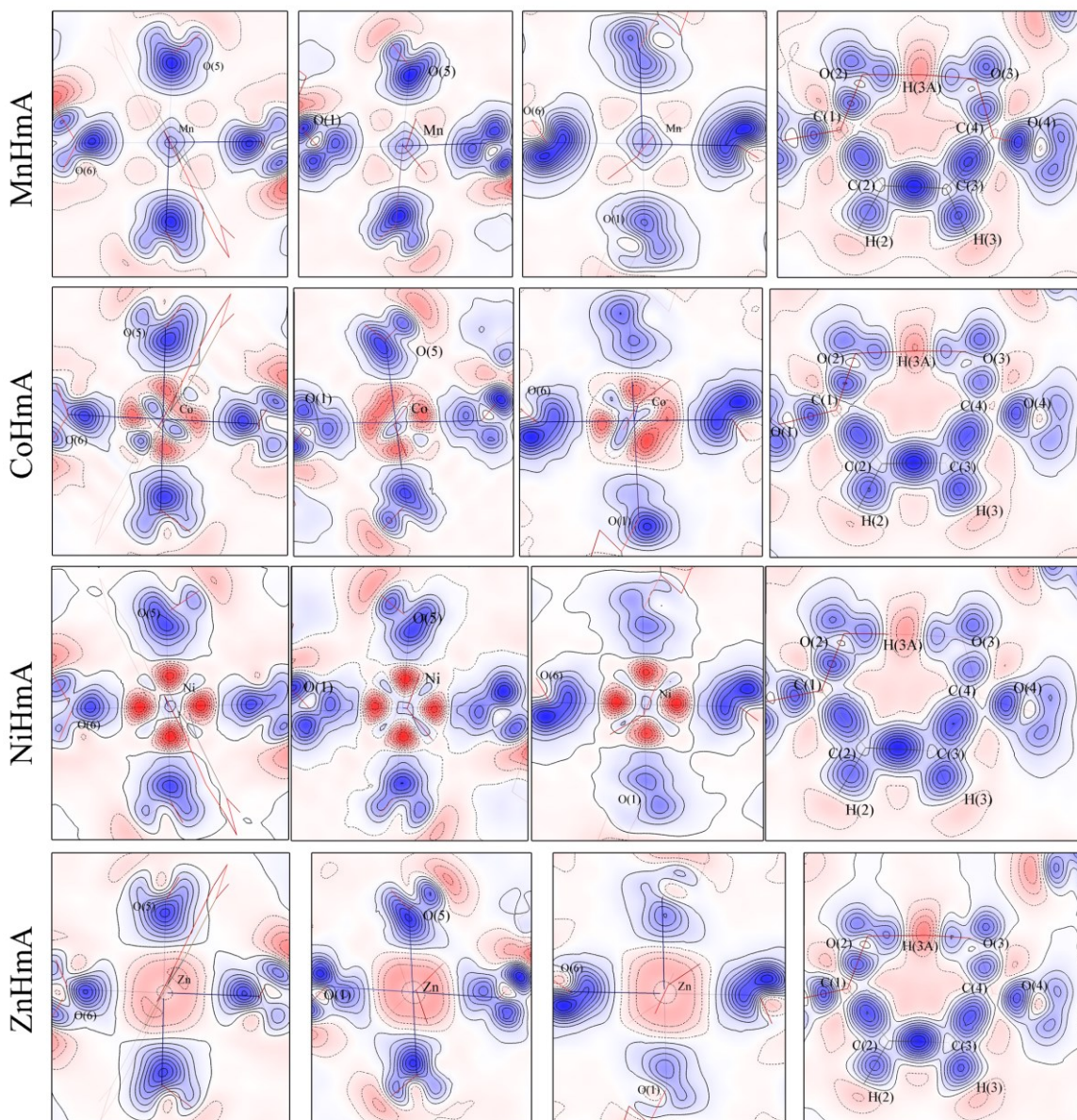


Figura 4.9. Mapas de deformação obtidos para MnHmA, CoHmA, NiHmA e ZnHmA após o HAR.

3.3.3 Análise Topológica

A análise topológica permite uma avaliação mais detalhada das ligações e interações, e será realizada nesta seção para os compostos da série isoestrutural considerando as moléculas isoladas (estado gasoso). Os parâmetros avaliados e discutidos estão compilados nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8. No caso do composto NiHmA, que apresenta dois conjuntos de dados de medidas, será discutido apenas os parâmetros obtidos pela medida convencional (NiHmA_conv_HAR), uma vez que no refinamento dos demais compostos também foram utilizados dados de medida convencional, e os parâmetros para NiHmA_DE_HAR estão disponíveis na Seção 3.2 (página 93). Dessa forma, NiHmA_conv será tratado apenas como NiHmA.

Tabela 4.6. Parâmetros topológicos no ponto crítico de ligação calculados a partir da função de onda molecular. Primeira linha MnHmA, segunda linha CoHmA, terceira linha NiHmA, quarta linha ZnHmA.

A-B	$\rho(r_{\text{PCL}})$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	$\nabla^2\rho(r_{\text{PCL}})$ ($e\text{\AA}^{-5}$)	ϵ	A-B	$\rho(r_{\text{PCL}})$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	$\nabla^2\rho(r_{\text{PCL}})$ ($e\text{\AA}^{-5}$)	ϵ
M-O(1)	0,351	4,956	0,03	O(6)-H(6A)	2,621	-73,067	0,02
	0,405	6,391	0,57		2,601	-72,279	0,01
	0,429	7,378	0,03		2,518	-68,974	0,01
	0,388	6,143	0,02		2,403	-64,009	0,02
M-O(5)	0,394	6,560	0,09	O(6)-H(6B)	2,416	-65,145	0,02
	0,447	8,517	0,36		2,513	-69,211	0,02
	0,451	9,114	0,09		2,561	-71,329	0,02
	0,454	8,424	0,07		2,361	-62,826	0,02
M-O(6)	0,340	5,221	0,05	C(1)-C(2)	1,839	-18,221	0,11
	0,373	6,625	0,36		1,831	-18,076	0,10
	0,398	7,594	0,04		1,836	-18,191	0,10
	0,382	6,483	0,04		1,829	-18,033	0,10
O(1)-C(1)	2,607	-10,930	0,07	C(2)-C(3)	2,332	-25,306	0,29
	2,585	-10,655	0,07		2,331	-25,272	0,29
	2,579	-11,170	0,07		2,326	-25,179	0,29
	2,593	-10,939	0,07		2,329	-25,253	0,29
O(2)-C(1)	2,547	-12,480	0,07	C(2)-H(2)	1,992	-26,860	0,02
	2,554	-12,963	0,07		1,985	-26,737	0,02
	2,562	-12,765	0,07		1,923	-25,292	0,02
	2,543	-12,969	0,07		1,828	-23,139	0,02
O(3)-C(4)	2,390	-14,177	0,07	C(3)-C(4)	1,837	-18,393	0,08
	2,365	-14,272	0,07		1,835	-18,325	0,08
	2,354	-14,633	0,07		1,837	-18,346	0,08
	2,367	-14,419	0,07		1,830	-18,242	0,08
O(3)-H(3A)	1,403	-19,122	0,01	C(3)-H(3)	1,990	-27,151	0,01
	1,641	-31,162	0,01		2,034	-28,204	0,01
	1,666	-32,491	0,01		2,029	-28,092	0,01
	1,532	-25,669	0,01		1,948	-26,158	0,01
O(4)-C(4)	2,786	-9,967	0,13	O(2)···H(3A)	0,990	-3,346	0,01
	2,789	-10,110	0,13		0,833	0,116	0,01
	2,790	-10,048	0,13		0,803	0,496	0,01
	2,784	-10,226	0,13		0,876	-0,875	0,01
O(5)-H(5A)	2,803	-82,502	0,02	O(2)···H(5A)	-	-	-
	2,740	-80,352	0,02		-	-	-
	2,756	-81,057	0,02		0,108	1,630	0,26
	2,716	-79,220	0,02		0,093	1,419	0,31
O(5)-H(5B)	2,642	-74,148	0,02	O(2)···O(5)	0,063	0,996	0,53
	2,560	-70,793	0,02		0,089	1,374	0,37
	2,526	-69,101	0,02		-	-	-
	2,449	-66,271	0,02		-	-	-

A partir da Tabela 4.6 pode-se verificar que a densidade eletrônica no ponto crítico de ligação para M-O está de acordo com o esperado para esse tipo de ligação, que geralmente

apresenta valor próximo a $0,4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (e.g. Lee *et al.* (1999) e Farrugia *et al.* (2006)), e percebe-se que destas, a ligação M–O(5) é sempre a que apresenta maior densidade eletrônica no ponto crítico de ligação, apresentando também os valores mais positivos de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{PCL}})$ e, exceto em CoHmA, maior elipticidade no PCL. Em relação às ligações covalentes, os valores de $\rho(\mathbf{r}_{\text{PCL}})$ condizem muito bem com as distâncias de ligação. Dentre as ligações O–C, a ligação mais curta (O(4)=C(4)) apresenta maior $\rho(\mathbf{r}_{\text{PCL}})$, e a ligação simples (O(3)–C(4)) apresenta menor $\rho(\mathbf{r}_{\text{PCL}})$, com $\rho(\mathbf{r}_{\text{PCL}})$ para O(1)–C(1) e O(2)–C(2) apresentando valores intermediários, de acordo com a natureza ressonante dessas ligações. Da mesma forma, para as ligações do tipo C–C, observa-se valores de $\rho(\mathbf{r}_{\text{PCL}})$ menores para as ligações simples e maiores para as ligações duplas. O mesmo é verdade para as ligações C–H e O–H e para os contatos O \cdots H e O \cdots O. Sobre este último, é importante notar que para os compostos MnHmA e CoHmA, ao invés da ligação de hidrogênio O(5)–H(5A) \cdots O(2) ter sido encontrada durante a análise topológica, um caminho de ligação foi encontrado para o contato O(2) \cdots O(5). Contato desse tipo já foi observado em certas fases sólidas da molécula de água, tendo sido avaliado através de QTAIM por cálculos *ab initio* por Jenkins & Morrison (2000).

Em relação ao Laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico, apesar da magnitude desses valores nem sempre estar de acordo com o obtido experimentalmente (Tabela 4.2), ao comparar os valores obtidos para os diferentes compostos utilizando a mesma metodologia, percebe-se que para um mesmo tipo de ligação com distâncias de ligação similares, os valores de Laplaciano variam muito pouco. Além disso, observa-se que $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{PCL}}) < 0$ para todas as ligações covalentes, conforme o esperado. No caso dos metais de transição e ligações de hidrogênio, que apresentam $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{PCL}}) > 0$ ou muito próximo de zero, outros parâmetros devem ser levados em consideração, conforme discutido na Seção 3.4 do capítulo 3 (página 71). Para tanto, avalia-se o Laplaciano da densidade eletrônica ao longo do caminho da ligação (Figura 4.10) para as ligações com metais de transição e os parâmetros relacionados às densidades de energia, calculados tanto para ligações com metais de transição quanto para ligações de hidrogênio (Tabela 4.7). Além disso, outro parâmetro útil mas que o cálculo só é possível a partir de dados teóricos é o *índice de deslocalização* ($\delta(A, B)$). Esse índice é uma medida do número de pares de elétrons do átomo A que se encontram no domínio atômico B e vice-versa (Fradera *et al.*, 1999). Quando no nível de teoria Hartree-Fock, o índice de deslocalização coincide quase exatamente com os valores dos pares de Lewis, de forma que uma ligação covalente, por exemplo H₂, apresentaria $\delta(\text{H}, \text{H}') = 1$ e uma ligação iônica, por exemplo LiF, apresentaria $\delta(\text{Li}, \text{F}) = 0$. Quando calculado com métodos pós-Hartree-Fock, os valores de $\delta(A, B)$ tendem a ser menores do que o esperado pelo modelo de Lewis (Fradera *et al.*, 1999; Macchi

et al., 2002). No caso dos compostos aqui estudados, ligações simples do tipo C–C e C–O apresentam índice de deslocalização entre 0,93 e 0,96 (próximo da unidade), para ligações duplas C=C próximo a 1,7 e C=O, próximo a 1,2. Os valores para ligações envolvendo metais de transição e ligações de hidrogênio se encontram na Tabela 4.7. Os valores de $\delta(M, O)$ de maneira geral estão próximos a 0,3, indicando pouco compartilhamento de elétrons, e estando bem próximo do valor de 0,27 encontrado para NaF (Macchi *et al.*, 2002). Verifica-se também que os valores de $\delta(M, O)$ para M–O(1) e M–O(5) são similares em todos compostos, enquanto M–O(6) apresenta valores menores, apesar das distâncias M–O(1) e M–O(6) serem parecidas entre si e serem mais longas que M–O(5). Dessa forma, o valor de $\delta(M, O)$ para M–O(1) indica que a transferência de elétrons entre o metal e o ligante hidrogenomaleato é significativa. Já em relação à ligação de hidrogênio curta, $\delta(O, H)$ para o contato O(2)···H(3A) apresenta valor próximo a 0,2 em todos os casos, enquanto a ligação O(3)–H(3A), apresenta índice de deslocalização próximo a 0,3 em todos os casos (Tabela E1, página 166). Já a ligação de hidrogênio O(5)–H(5A)···O(2) apresenta tanto $\delta(O, H)$ quanto $\delta(O, O)$ bem menores, sendo que o último é levemente maior que o primeiro em todos os casos, inclusive nos casos em que o caminho de ligação entre O(2) e O(5) não foi encontrado (NiHmA e ZnHmA).

O perfil do Laplaciano ao longo do caminho da ligação para ligações com o metal de transição evidencia o caráter iônico dessas ligações (Figura 4.10). Percebe-se a diferença de carga entre metal e oxigênio, ocasionando em uma região de mínimo em $\nabla^2\rho(r)$ próximo ao átomo de O, e um máximo local próximo ao metal, o qual apresenta diferentes intensidades de depleção de acordo com a natureza do metal. Os pontos críticos de ligação se localizam em uma região na qual o Laplaciano é positivo e praticamente constante, estando mais próximos do átomo que apresenta carga positiva, características do perfil de Laplaciano para ligações iônicas. Para melhor classificar essas ligações e as ligações de hidrogênio, as densidades de energia também são avaliadas (Tabela 4.7).

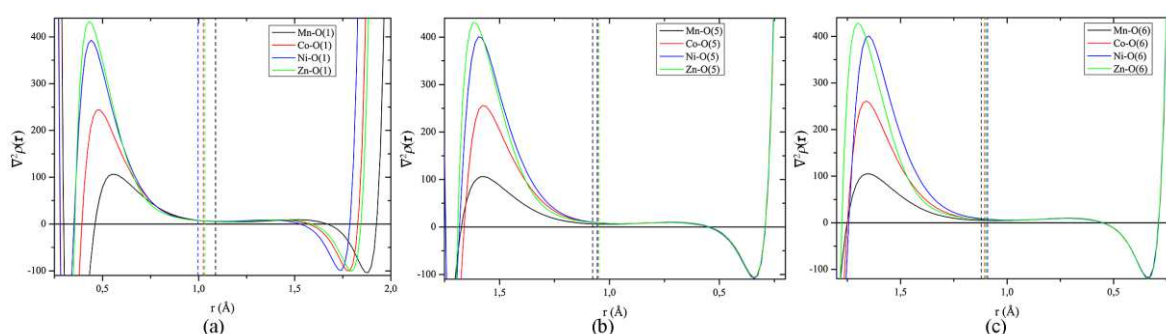


Figura 4.10. Laplaciano da densidade eletrônica ao longo do caminho de ligação para (a) M–O(1), (b) M–O(5) e (c) M–O(6). Linhas pontilhadas representam a posição do ponto crítico de ligação.

Tabela 4.7. Densidades de energia (hartree \AA^{-3}) para as ligações com metal de transição e ligações de hidrogênio. Primeira linha MnHmA, segunda linha CoHmA, terceira linha NiHmA e quarta linha ZnHmA

Ligação	$G(\mathbf{r}_{PCL})$	$V(\mathbf{r}_{PCL})$	$H(\mathbf{r}_{PCL})$	$G(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	$H(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	$ V(\mathbf{r}_{PCL}) /G(\mathbf{r}_{PCL})$	$\delta(A,B)$
M–O(1)	0,405	-0,463	-0,058	1,154	-0,166	1,144	0,28
	0,525	-0,602	-0,077	1,296	-0,191	1,148	0,33
	0,599	-0,681	-0,082	1,396	-0,191	1,137	0,36
	0,474	-0,517	-0,044	1,222	-0,112	1,092	0,29
M–O(5)	0,518	-0,577	-0,059	1,315	-0,150	1,114	0,27
	0,675	-0,754	-0,079	1,510	-0,177	1,117	0,33
	0,716	-0,795	-0,078	1,588	-0,174	1,109	0,34
	0,641	-0,693	-0,052	1,412	-0,114	1,081	0,29
M–O(6)	0,413	-0,460	-0,047	1,215	-0,139	1,115	0,25
	0,522	-0,580	-0,058	1,399	-0,156	1,112	0,30
	0,594	-0,657	-0,063	1,492	-0,158	1,106	0,32
	0,490	-0,526	-0,036	1,283	-0,095	1,074	0,26
O(2)···H(3A)	0,599	-1,433	-0,833	0,605	-0,842	2,391	0,24
	0,557	-1,106	-0,549	0,669	-0,659	1,985	0,21
	0,541	-1,047	-0,506	0,674	-0,631	1,936	0,20
	0,563	-1,187	-0,624	0,643	-0,712	2,109	0,22
O(2)···H(5A)	-	-	-	-	-	-	0,01
	-	-	-	-	-	-	0,02
	0,095	-0,075	0,020	0,880	0,181	0,793	0,03
	0,080	-0,061	0,019	0,860	0,205	0,763	0,03
O(2)···O(5)	0,055	-0,041	0,014	0,873	0,229	0,739	0,06
	0,077	-0,059	0,019	0,865	0,210	0,758	0,06
	-	-	-	-	-	-	0,07
	-	-	-	-	-	-	0,07

Os valores de energia total obtidos para as ligações com metais de transição, apesar de estarem bem mais negativas do que aquelas obtidas através dos dados experimentais, ainda estão próximos de zero, de forma que, juntamente com os valores pequenos e negativos de $H(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$, $G(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL}) > 1$ e valores de $|V(\mathbf{r}_{PCL})|/G(\mathbf{r}_{PCL})$ entre 1 e 2, são indício de ligação intermediária entre iônica e covalente. Já a ligação de hidrogênio curta (O(2)···H(3A)), apresenta tanto $H(\mathbf{r}_{PCL})$ quanto $H(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$ negativos e $G(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL}) < 1$, indicando caráter covalente da ligação. O valor de $|V(\mathbf{r}_{PCL})|/G(\mathbf{r}_{PCL}) > 2$ para O(2)···H(3A) em MnHmA e ZnHmA confirma o caráter covalente dessas ligações, já em CoHmA e NiHmA, o valor de $|V(\mathbf{r}_{PCL})|/G(\mathbf{r}_{PCL})$ entre 1 e 2 indica caráter intermediário para essa ligação, apesar de ainda apresentar forte caráter covalente. A Figura 4.11 sumariza essas informações.

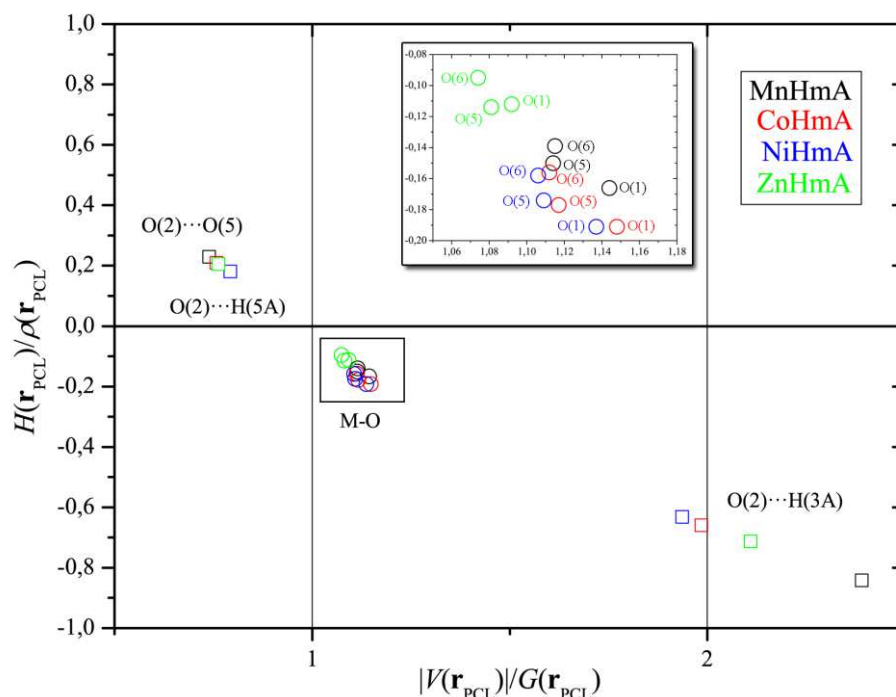


Figura 4.11. Gráfico de grau de ligação ($H(\mathbf{r}_{\text{PCL}})/\rho(\mathbf{r}_{\text{PCL}})$) vs. $|V(\mathbf{r}_{\text{PCL}})|/G(\mathbf{r}_{\text{PCL}})$. Círculos representam ligações M–O e quadrados representam ligações de hidrogênio e contatos O···O.

A partir dos dados da Tabela 4.7 e da Figura 4.11, observa-se que, diferentemente do que foi verificado para os dados experimentais, as ligações M–O(1) apresentam caráter levemente mais covalente que M–O(5), apesar deste último apresentar os valores mais altos de $\rho(\mathbf{r}_{\text{PCL}})$. Além disso, as ligações M–O em ZnHmA parecem ser mais iônicas que as demais.

Em relação à ligação de hidrogênio curta, o grau crescente de covalência segue a ordem NiHmA < CoHmA < ZnHmA < MnHmA, condizente com o aumento de simetria da mesma. As ligações de hidrogênio representadas por O(2)···H(5A) e os contatos O(2)···O(5) apresentam comportamento muito similar, e a força das interações segue a ordem MnHmA < CoHmA = ZnHmA < NiHmA. Apesar da igualdade para os compostos CoHmA e ZnHmA, os extremos dessa série (MnHmA e NiHmA) confirmam a relação entre a força da ligação O(2)···H(5A) e a simetria da ligação de hidrogênio curta através da estabilização do carboxilato (Ruggiero & Korter, 2016; Malaspina *et al.*, 2017), de forma que a ligação de hidrogênio O(2)···H(5A) mais forte (NiHmA) estabiliza o grupo O(1)---C(1)---O(2), o que faz com que H(3A) se localize mais próximo de O(3), enquanto a ligação de hidrogênio O(2)···H(5A) mais fraca (MnHmA), não estabiliza o grupo carboxilato com a mesma intensidade, fazendo com que H(3A) se posicione mais próximo de O(2) do que nos demais compostos.

As cargas e volumes atômicos estão compilados na Tabela 4.8. Percebe-se carga positiva para metais de transição, átomos de H e átomos de C dos grupos carboxílicos, além de

cargas negativas para os átomos de O e levemente negativas para os átomos de C da ligação dupla, como também foi obtido experimentalmente (Capítulo 3). Observa-se que dentre os átomos coordenados ao metal, O(5) apresenta as cargas mais negativas, com exceção de O(5) no composto ZnHmA, no qual as cargas de O(1) e O(5) estão muito próximas. No ligante hidrogenomaleato, os átomos de O do grupo carboxilato são mais negativas que as do grupo carboxílico, e H(3) é mais positivo que H(2). Todos os átomos de H envolvidos em ligações de hidrogênio apresentam carga entre +0,64 e +0,69 *e*, sendo que H(5A) apresenta a carga mais positiva, apesar do particionamento pela QTAIM para a função de onda ter considerado a molécula isolada. A diferença na carga dos átomos de H também pode ser relacionada ao átomo ao qual H se liga, sendo H mais positivo quando ligado a átomos de O do que a átomos C, conseqüentemente, os volumes atômicos ocupados por átomos de H ligados a átomos de O são menores do que os volumes para H(2) e H(3).

O somatório das cargas para as moléculas de água demonstra que em todos os casos as duas moléculas de água apresentam carga levemente positiva, praticamente não havendo diferença entre as duas moléculas. O íon hidrogenomaleato é mais negativo para MnHmA, e menos negativo para NiHmA, com CoHmA e ZnHmA apresentando valor intermediário entre os demais, condizente com as cargas dos metais em questão. O somatório das cargas para a molécula inteira está próximo da neutralidade em todos os casos, mas o volume total das moléculas, por outro lado, representa valores 7 a 10% maiores do que o volume da cela unitária experimental, condizente com a molécula ter sido considerada no estado gasoso, o que fez com que não sejam consideradas as interações intermoleculares que limitam o volume dos domínios atômicos. O átomo O(4), por exemplo, que se encontra na extremidade dos compostos, apresenta volume atômico próximo de 20 Å³, enquanto no modelo experimental (NiHmA_MM), esse átomo participa de ligações de hidrogênio com as moléculas adjacentes, ocupando volume atômico próximo de 16 Å³.

Tabela 4.8. Cargas e volumes atômicos calculados pela QTAIM. Primeira linha MnHmA, segunda linha CoHmA, terceira linha NiHmA e quarta linha ZnHmA

Átomo	q (e)	V_{001} (Å ³)	Átomo	q (e)	V_{001} (Å ³)	Átomo	q (e)	V_{001} (Å ³)
M	+1,6005	10,4340	O(6)	-1,2434	19,2639	H(2)	+0,0384	6,8700
	+1,4750	9,5533		-1,2343	18,5401		+0,0402	6,8562
	+1,4073	9,1092		-1,2234	18,2049		+0,0483	6,9081
	+1,4647	8,9979		-1,1990	18,5676		+0,0554	7,0337
O(1)	-1,2862	17,9794	C(1)	+1,6741	5,2714	H(3)	+0,0652	6,6864
	-1,2659	17,2291		+1,6719	5,2886		+0,0620	6,6249
	-1,2500	16,8825		+1,6717	5,2814		+0,0654	6,6061
	-1,2640	17,3449		+1,6716	5,2893		+0,0723	6,7012
O(2)	-1,2540	17,5399	C(2)	-0,0487	12,4484	H(5A)	+0,6841	2,3761
	-1,2524	17,4470		-0,0486	12,4330		+0,6862	2,2693
	-1,2531	17,3292		-0,0556	12,4908		+0,6854	2,1801
	-1,2514	17,4007		-0,0691	12,6264		+0,6850	2,2619
O(3)	-1,2334	17,9229	C(3)	-0,0204	11,9628	H(5B)	+0,6540	2,6818
	-1,2339	17,7845		-0,0128	11,9490		+0,6474	2,7777
	-1,2309	17,7829		-0,0137	11,9585		+0,6398	2,8576
	-1,2308	17,8509		-0,0212	12,0237		+0,6400	2,8794
O(4)	-1,1821	20,2929	C(4)	+1,7078	5,2697	H(6A)	+0,6466	2,7801
	-1,1746	20,2237		+1,6955	5,3044		+0,6445	2,8186
	-1,1736	20,1894		+1,6917	5,3215		+0,6394	2,8969
	-1,1742	20,2281		+1,6996	5,3037		+0,6268	3,0576
O(5)	-1,2947	18,6830	H(3A)	+0,6504	1,2280	H(6B)	+0,6421	2,7801
	-1,2737	17,9351		+0,6591	1,1831		+0,6518	2,7586
	-1,2592	17,6610		+0,6572	1,1958		+0,6570	2,7130
	-1,2635	18,0600		+0,6536	1,2326		+0,6363	2,9631
$\sum H_2O(5)$	+0,0434		$\sum Hm$	-0,8889		$\sum mol$	+0,0001	354,51
	+0,0599			-0,8595			-0,0002	348,40
	+0,0660			-0,8426			+0,0001	346,03
	+0,0615			-0,8582			-0,0005	350,65
$\sum H_2O(6)$	+0,0453							
	+0,0620							
	+0,0730							
	+0,0641							

4 Conclusão

Todos os sistemas anteriormente avaliados através do IAM foram refinados pelo HAR, que calcula os fatores de espalhamento atômico não-esféricos de acordo com a molécula em questão. Os parâmetros estatísticos demonstram que o modelo se adequa bem à distribuição eletrônica obtida através do experimento de difração de raios X. A comparação de NiHmA_HAR com NiHmA_MM demonstra que a função de onda obtida pelo HAR, quando avaliada através da QTAIM resulta em parâmetros topológicos condizentes com o refinamento de multipolo experimental. Além disso, a comparação de ZnHmA_HAR com o experimento de difração de nêutrons para o mesmo composto (Sequeira *et al.*, 1992), demonstra que o refinamento pelo método HAR é capaz de reproduzir distâncias de ligação envolvendo átomos de H com boa precisão.

A análise topológica da série de compostos permitiu a avaliação da natureza da ligação M–O, concluindo se tratar de ligações intermediárias entre iônica e covalente, porém, com maior caráter iônico. Além disso, dentre os compostos, pôde-se concluir que ZnHmA é o que apresenta menor caráter covalente das ligações M–O. A análise topológica também permitiu classificar as ligações de hidrogênio curtas em ordem de força da ligação, concluindo que essas ligações em MnHmA e ZnHmA apresentam caráter puramente covalente, enquanto em CoHmA e NiHmA, essas ligações se encontram na região de transição entre iônica e covalente. Esse resultado é interessante ao se considerar que as distâncias O(2)⋯O(3) não seriam suficientes para diferenciar a força dessas ligações no caso de CoHmA e ZnHmA, que apresentam distâncias muito parecidas (2,4228(6) Å e 2,4273(7) Å, respectivamente).

Por fim, avaliou-se as cargas atômicas, verificando-se que as cargas para as moléculas de água e para os íons hidrogenomaleato variam levemente com a natureza do metal, apresentando novamente MnHmA e NiHmA como extremos. Comparando as cargas obtidas para NiHmA através do HAR e através do MM, percebe-se diferença significativa, principalmente para molécula de água O(6), que apresenta carga levemente negativa para os dados obtidos experimentalmente e carga positiva para o HAR. Novamente, a diferença nos valores calculados pelo HAR em relação aos obtidos experimentalmente pode estar relacionado à diferença nos volumes de integração, uma vez que no HAR as moléculas foram consideradas no vácuo.

Capítulo 5: Comparação entre os Esquemas de Particionamento

1 Introdução

A análise de estruturas cristalinas pode ser realizada de maneira mais aprofundada e detalhada ao se utilizar esquemas de particionamento. Os esquemas tratados nesse trabalho são a Superfície de Hirshfeld (HS) e a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM), sendo que diferentes tipos de informações podem ser extraídos ao se utilizar cada um destes esquemas. O particionamento baseado na QTAIM representa uma maneira não-ambígua de definir o átomo topológico, também permitindo o cálculo de cargas atômicas ao se integrar a densidade eletrônica no respectivo domínio atômico. Entretanto, esse método necessita de dados de refinamento esférico (experimental ou teórico), uma vez que faz uso do gradiente da densidade eletrônica para encontrar pontos críticos, caminhos de ligação e para calcular a superfície de fluxo zero. Já a HS, permite uma análise da molécula inserida no cristal, de forma que seja possível quantificar interações intermoleculares e visualizar os diferentes contatos através de propriedades de distância e curvatura plotáveis nas superfícies. Diferentemente da QTAIM, a HS é rotineiramente utilizada na análise de estruturas refinadas pelo IAM apresentando também a vantagem de ser mais rapidamente calculada.

Como já mencionado, a HS faz uso do conceito de *stockholder* para definir a superfície da molécula no cristal como sendo a região do espaço em que $w = 0,5$ (ver Capítulo 1), e também já foi demonstrado que ao se utilizar essa metodologia para calcular HSs atômicas, pode-se obter informações qualitativas a respeito das ligações químicas (Pinto *et al.*, 2019). Além disso, ao se calcular a HS para os átomos na molécula, obtém-se superfícies atômicas que se assemelham aos domínios atômicos calculados pela QTAIM, como pode ser visto no exemplo da Figura 5.1, onde NiHmA_HAR foi utilizado para a obtenção das HSs e NiHmA_MM, para a superfície de fluxo zero.

Além da semelhança no formato das superfícies na Figura 5.1, também pode-se perceber que na maioria dos casos os pontos críticos de ligação da QTAIM coincidem com a região em que duas HSs atômicas estão em contato. A principal exceção é relacionada aos átomos de C dos grupos carboxílicos, devido às superfícies de fluxo zero para esses átomos delimitarem volumes levemente menores do que aqueles obtidos pela HS. Esse fato pode ser explicado pela diferença de eletronegatividade entre C e O, que faz com que o ponto crítico de ligação se

desloque na direção do átomo mais positivo, e também pela alta carga positiva desses átomos de C, resultando em domínio atômico menor do que o obtido pela HS.

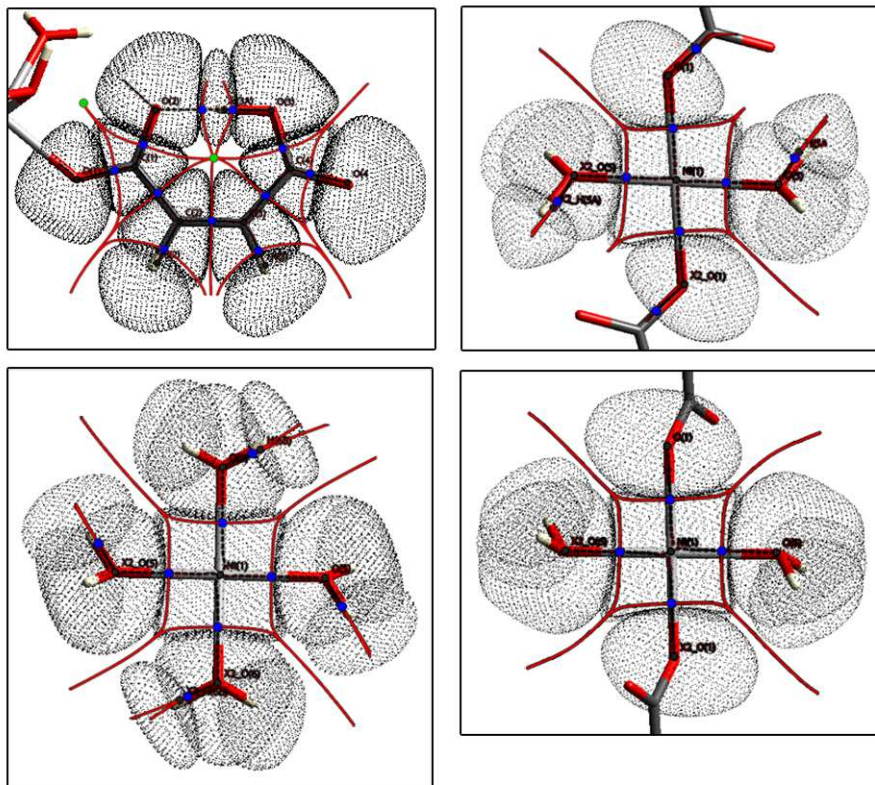


Figura 5.1. Sobreposição das superfícies de fluxo zero obtidas pela QTAIM, em vermelho, sobre as HSs atômicas. Pontos azuis são pontos críticos de ligação e verdes, de anel, calculados pela QTAIM.

Apesar dessas pequenas diferenças, percebe-se que a curvatura das superfícies interatômicas da QTAIM são reproduzidas para as HSs, mesmo que apenas na região próxima ao ponto crítico de ligação. A similaridade da curvatura nessa região para os dois métodos já foi observada por Pendás *et al.* (2002), sendo observado também que essa similaridade diminui no caso de ligações covalentes altamente polares como seria o caso das ligações C–O da Figura 5.1. Os autores também relacionam a curvatura no ponto crítico de ligação com transferência de carga, obtendo-se superfícies planas nos casos em que não há transferência de carga, como no caso da ligação C=C da Figura 5.1.

A similaridade dos domínios atômicos obtidos pelos dois métodos, e o fato da curvatura no ponto crítico apresentar indícios de transferência de carga levou a questionamentos sobre o uso das HSs para estimar propriedades relacionadas à distribuição de carga em moléculas, informação esta que pode ser obtida pela QTAIM. Investigou-se então as possíveis relações que se pode obter ao comparar os dois métodos, com a finalidade de utilizar a HS como uma

alternativa mais simples e rápida para uma primeira estimativa de propriedades geralmente obtidas através da QTAIM.

2 Experimental

Para se verificar possíveis relações entre o formato da HS e a distribuição de carga no composto, primeiramente avaliou-se o quanto a HS é influenciada por pequenas variações na estrutura. Para isso, realizou-se uma busca em bancos de dados cristalográficos a fim de encontrar séries de compostos de metais de transição refinados pelo IAM que apresentem pequenas variações estruturais. Avaliou-se, portanto, as variações nas HS para centros metálicos nas seguintes condições: (1) mantendo o centro metálico e variando ligantes, (2) mantendo ligantes e variando natureza do metal, e (3) mantendo tanto natureza do metal quanto dos ligantes e inserindo modificações estruturais através da aplicação de pressão. A Tabela 5.1 compila os códigos das estruturas utilizadas, juntamente com outras informações relevantes. As HSs atômicas para centros metálicos foram geradas pelo programa *CrystalExplorer 1.7* (Turner *et al.*, 2017), e avaliou-se os parâmetros relacionados com a forma da superfície, ou seja, volume (V_H), globularidade (G) e asfericidade (Ω_H), e tomou-se os valores das funções de curvatura *shape index* (S) e *curvedness* (C) no ponto em que o vetor interatômico atravessa a superfície. Essa etapa resultou na publicação do trabalho “*Response of Hirshfeld surface to structural modifications in transition-metal coordination compounds*” (Pinto *et al.*, 2020a).

Uma outra maneira de avaliar a resposta da superfície de Hirshfeld atômica a alterações na esfera de coordenação se deu através da avaliação do íon cobre(II) em diferentes compostos de coordenação. Considerando que a maioria dos complexos de cobre(II) é pentacoordenado, apresentando geometria pirâmide-quadrada, com e sem distorções, focou-se a análise nesses compostos. Entretanto, para fins de comparação, também se avaliou íons de cobre tetra- e hexacoordenado, em ambiente químico similar àqueles pentacoordenados. A Figura 5.2 apresenta as estruturas avaliadas nessa etapa. Avaliou-se tanto as funções de curvatura (S e C) quanto os parâmetros quantitativos de forma das superfícies (V_H , A_H , G e Ω_H), além dos gráficos de impressão digital. Esse estudo resultou na publicação do trabalho “*On the Hirshfeld surface for copper(II) atoms in different coordination environments*” (Pinto *et al.*, 2020b).

Posteriormente, realizou-se nova busca na literatura e no banco de dados *CSD* (versão 5.41) para selecionar estruturas que tivessem sido estudadas através de análise topológica. Os compostos utilizados nessa etapa estão reunidos na Tabela 5.2, dentre os quais há compostos orgânicos, organometálicos e híbridos metal-orgânicos. Gerou-se então a HS para cada átomo nas estruturas, e os mesmos parâmetros da etapa anterior foram avaliados, porém buscando-se correlações com os parâmetros topológicos da densidade eletrônica. Essa etapa resultou na

publicação do trabalho “*Estimating electron density at the bond critical point through atomic Hirshfeld surfaces*” (Pinto *et al.*, 2021).

Tabela 5.1. Códigos das estruturas avaliadas refinadas pelo IAM, e demais informações relevantes

Condição	Código CSD	Fórmula	Fator R (%)	Temperatura (K)	Pressão (GPa)	Referência
(1)	FEACAC05	[Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]	3,1	ambiente (283-303)	ambiente	Diaz-Acosta <i>et al.</i> (2001)
	PAYRAK	[Fe(C ₅ H ₆ ClO ₂) ₃]	4,4	293	ambiente	Perdih (2012)
	LAJGOT	[Fe(C ₁₀ H ₁₀ NO ₂) ₃]	3,3	293	ambiente	Vreshch <i>et al.</i> (2004)
(2)	ACACCR24	[Cr(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]	2,7	100	ambiente	Arslan <i>et al.</i> (2017)
	ACACMN25	[Mn(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]	2,4	100	ambiente	
	FEACAC12	[Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]	2,4	100	ambiente	
	COACAC20	[Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]	2,5	100	ambiente	
(3)	QEYZAY01	[Zn(C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₄) ₂] _n	7,9	298	0,51	Navarro-Sánchez <i>et al.</i> (2018)
	QEYZAY02		6,3	298	0,90	
	QEYZAY03		6,3	298	1,52	
	QEYZAY04		6,0	298	2,48	
	QEYZAY06		6,7	298	3,21	
	QEYZAY		8,4	298	3,95	
	WEYQAU11		6,2	296	0,30	Madsen <i>et al.</i> (2016)
	WEYQAU12		5,1	296	0,70	
	WEYQAU13	{[Mn(C ₉ H ₃ O ₆)] ⁻	6,3	296	1,70	
	WEYQAU14	·[C ₆ H ₁₁ N ₂] ⁺] _n	8,9	296	2,50	
WEYQAU15		10,5	296	3,20		
WEYQAU16		10,2	296	4,30		

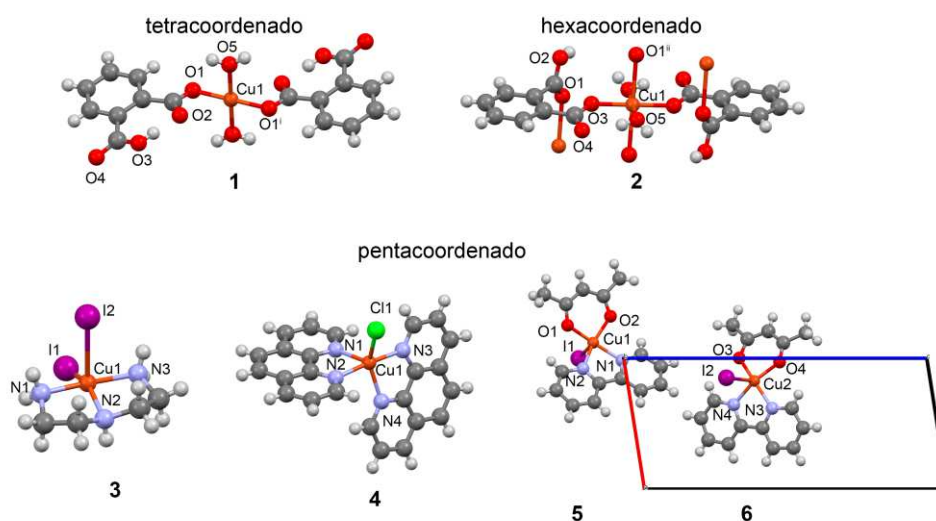


Figura 5.2. Estruturas dos complexos de cobre(II) analisadas. Código CSD: **1** – CUHOPT13 (Wen & Jimin, 2008), **2** – DICWER (Rodrigues *et al.*, 1999), **3** – VIPBEB (Hodgson *et al.*, 1991), **4** – CABCIIV (Pinto *et al.*, 2020b), **5** e **6** – VIKQUD (Diniz *et al.*, 2013).

Fonte: Modificado de Pinto *et al.* (2020b).

Tabela 5.2. Códigos e demais informações para estruturas estudadas que tiveram análise topológica realizada

Código CSD	Composto	R (%)	T (K)	Referência
ADUCEI01	$[C_6H_{18}P_2]^{2+} \cdot 2[CF_3O_3S]^-$	2,1	123	Wolstenholme <i>et al.</i> (2008)
BENAFP02	C_7H_6FNO	1,9	100	Hathwar & Guru Row (2011)
OVISOC	$C_7H_4ClFO_2$	1,2	100	
BZCRCO14	$[Cr(\eta^6-C_6H_6)(CO)_3]$	1,1	100	Farrugia <i>et al.</i> (2009)
CPMNCO04	$[Mn(\eta^5-Cp)(CO)_3]$	1,2	100	
WIMYOH02	$[Fe_2(Cp)_2(C_{12}H_8F_2)]$	1,8	100	
BZQDCL12	$C_6H_2Cl_2O_2$	0,7	20	Chua <i>et al.</i> (2017)
DETZEI02	$[Ni(C_{16}H_{22}N_4O_4)]$	1,7	100	Domagała <i>et al.</i> (2009)
DOPBUF12	$\{[Cu(C_7H_6N_2O_6)(H_2O)Mn(H_2O)_2] \cdot 2(H_2O)\}_n$	3,8	104	Pillet <i>et al.</i> (2004)
ESOURE11	$(C_{18}H_{24}O_2) \cdot (CH_4N_2O)$	1,4	100	Parrish <i>et al.</i> (2006)
ESTILO03	$C_{18}H_{20}O_2$	1,8	20	Yearley <i>et al.</i> (2008)
FOHCOU07	$[Cr(CO)_6]$	0,9	100	Farrugia & Evans (2005a)
FOJBOV04	$[Fe(CO)_5]$	1,2	100	
FOJBUB03	$[Ni(CO)_4]$	1,2	100	
FOJCEM06	$[Mn_2(CO)_{10}]$	1,4	100	Farrugia <i>et al.</i> (2003)
FOLHIX02	$[Co_3(\mu_3-CCl)(CO)_9]$	1,2	115	Farrugia & Evans (2005b)
GENIST01	$C_{15}H_{10}O_5$	1,8	20	Yearley <i>et al.</i> (2007)
HOHLAS	$[Cu_2(\mu_2-NOC_3H_8)_2(NO_2)_2]$	2,1	100	Farrugia <i>et al.</i> (2008)
JESRUU01	$[Cu_2(\mu_2-NOC_3H_8)_2(NO_3)_2]$	1,7	100	
HONLOM	$[Fe_3(\mu_3-O)(\mu_2-CHO_2)_6]^{2-} \cdot 2(C_6H_8N)^+ \cdot H_2O$	1,5	100	Overgaard <i>et al.</i> (2009)
IJHAL	$C_{11}H_9Cl_2N$	2,0	100	Hathwar & Guru Row (2010)
KETVUC01	$C_{18}H_2F_{10}N_2S_2$	1,9	110	Pavan <i>et al.</i> , (2013)
ODEZOO01	$[C_4H_{13}N_5]^{2+} \cdot 2[C_4HO_4]^-$	3,4	100	Šerb <i>et al.</i> (2011)
ODOVOU	$[Fe(\eta^5-Cp)(C_{23}H_{25}N_2O_2)(CO)_2]$	1,3	100	César <i>et al.</i> (2013)
PHTHAC05	$C_8H_6O_4$	1,4	20	Zhurov & Pinkerton (2014)
TETXUL01	$(C_3H_5N_3O_2) \cdot (C_2H_3ClO_2)$	2,5	100	Sarkar <i>et al.</i> (2015)
TUWCOF01	$[Fe_3(\mu-H)(\mu-COMe)(CO)_{10}]$	1,6	173	Farrugia & Senn (2010)
UROXAL02	$(C_2H_2O_4) \cdot 2(CH_4N_2O)$	2,0	80	Krawczuk <i>et al.</i> (2015)
YUQQOS	$(C_4H_6O_5) \cdot (CH_4N_2O)$	1,9	80	

3 Resultados e Discussão

3.1 Variações na HS devido à Modificações Estruturais

A capacidade da HS atômica de responder a pequenas modificações na estrutura cristalina foi testada primeiramente através de substituição do átomo de H do ligante acetilacetonato em tris-(acetilacetonato)ferro(III) por Cl e por um grupo piridina. As HSs obtidas para o átomo de Fe nesses três sistemas estão representadas na Figura 5.3, e o conjunto de parâmetros referentes tanto ao formato da superfície quanto às funções de curvatura no ponto em que o vetor interatômico atravessa a superfície estão compilados na Tabela 5.3.

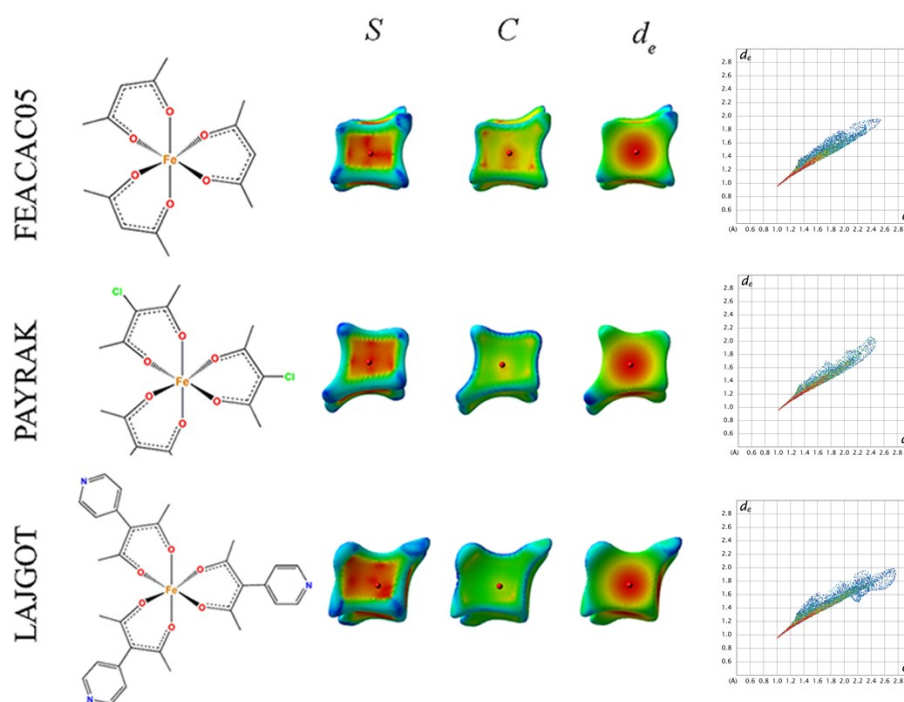


Figura 5.3. Superfícies de Hirshfeld e respectivos gráficos de impressão digital para o átomo Fe. As propriedades *shape index* (S), *curvedness* (C) e distância até o núcleo externo mais próximo (d_e) estão plotadas nas superfícies. Fonte: Modificado de Pinto *et al.* (2020a)

Tabela 5.3. Parâmetros da HS para complexos de Fe

Código	Ligação	Distância (Å)	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>d_e</i>	<i>V_H</i> (Å ³)	<i>G</i>	<i>Ω_H</i>
FEACAC05	Fe–O1	1,993(2)	-0,80	-1,64	0,97	11,08	0,713	0,010
	Fe–O2	1,983(2)	-0,88	-1,66	0,96			
	Fe–O3	1,976(2)	-0,89	-1,66	0,96			
	Fe–O4	1,998(2)	-0,81	-1,64	0,97			
	Fe–O5	2,000(2)	-0,91	-1,64	0,97			
	Fe–O6	2,004(2)	-0,93	-1,65	0,98			
PAYRAK	Fe–O1	1,982(2)	-0,92	-1,87	0,97	11,55	0,698	0,022
	Fe–O2	1,996(2)	-0,81	-1,66	0,97			
	Fe–O3	1,991(2)	-0,84	-1,67	0,97			
LAJGOT	Fe–O1	1,999(1)	-0,80	-1,67	0,98	12,00	0,671	0,039
	Fe–O2	2,002(1)	-0,83	-1,68	0,98			
	Fe–O3	1,971(1)	-0,84	-1,81	0,96			
	Fe–O4	2,010(1)	-0,84	-1,64	0,98			
	Fe–O5	1,980(1)	-0,89	-1,69	0,96			
	Fe–O6	1,983(1)	-0,90	-1,66	0,97			

Fonte: Adaptado de Pinto *et al.* (2020a)

As substituições realizadas nos ligantes acarretam em apenas pequenas modificações nos parâmetros geométricos envolvendo o átomo de Fe, demonstrado pelas distâncias de ligação na Tabela 5.3 e pela propriedade d_e na Figura 5.3, que apresenta coloração vermelha na região de coordenação, similar em todos os casos. Apesar das variações estruturais na esfera de coordenação serem mínimas, a função C plotada na superfície responde de maneira diferente em cada caso, indicando ser uma propriedade sensível à pequenas modificações na estrutura, apesar de o valor na região da superfície correspondente à ligação não variar significativamente. Já a propriedade S , apresenta pequena variação em seu mapeamento nas superfícies, porém não na mesma proporção que C , indicando que a superfície é côncava na região da coordenação com os ligantes. Os parâmetros referentes ao formato da superfície indicam que a substituição de H por Cl e de Cl por um anel piridina resultam em aumento de volume e de anisotropia da superfície, fazendo com que a mesma se torne mais estruturada. Além disso, observa-se também uma relação entre o formato da superfície e interações fracas ocorrendo nas bordas da superfície do metal, sendo que o composto que apresenta o maior desvio da geometria octaédrica (LAJGOT) também apresenta superfície mais distante de uma esfera, maior anisotropia, e maior porcentagem de contatos do tipo $\text{Fe} \cdots \text{H}$ (6,4%, enquanto as demais superfícies apresentam menos de 1% desse tipo de contato), fazendo com que o gráfico de impressão digital da superfície do Fe nesse composto se estenda até valores mais altos de d_i e d_e .

Já a influência da natureza do metal para a HS é avaliada através da série isoestrutural de fórmula $[\text{M}(\text{acac})_3]$, onde $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ e Co . A Figura 5.4 apresenta as superfícies para

os metais dessa série, e a Tabela 5.4 contém os parâmetros quantitativos. Percebe-se que os compostos que apresentam geometria octaédrica menos distorcida (compostos de Cr e Co) apresentam HS para o metal em formato praticamente cúbico, enquanto os compostos que apresentam um maior desvio de uma geometria octaédrica ideal (compostos de Mn e Fe), apresentam HS para o metal com bordas bem pronunciadas. Da mesma forma que para a série anterior, a propriedade d_e indica não haver variação significativa na natureza ou força da interação M–O ao longo da série, e a propriedade S indica concavidade da superfície do metal na direção do vetor interatômico, e, novamente, a propriedade C é capaz de responder às pequenas modificações, indicando que as superfícies de Cr e Co são mais planas. Entretanto, diferentemente da série anterior, nesse caso os valores de C no ponto em que o vetor interatômico atravessa a superfície são capazes de diferenciar a natureza do metal, apresentando valor médio de -2,1 para Cr–O, -1,7 para Mn–O, -1,6 para Fe–O, e -2,0 para Co–O. As menores distâncias de ligação nos compostos de Cr e Co implicam em menores volumes para as superfícies desses compostos, e o menor desvio da geometria octaédrica ideal faz com que os valores de asfericidade para as superfícies desses compostos sejam próximas de zero, indicando que a superfície é isotrópica, também apresentando valores mais altos de G , indicando maior proximidade a uma esfera do que as demais superfícies. Por outro lado, os compostos que apresentam Mn e Fe como centros metálicos apresentam distâncias de ligação que, além de serem mais longas ocasionando maior volume da superfície, também apresentam maior variação entre a distância mais curta e a distância mais longa, dando origem a superfícies mais anisotrópicas. Por fim, da mesma forma que observado para a série anterior, as superfícies com maior desvio da idealidade apresentam algum contato do tipo $M \cdots H$ nas bordas da superfície, e, mais uma vez, a porcentagem deste tipo de contato se relaciona com os parâmetros de forma da superfície. Assim, verifica-se não haver nenhum contato desse tipo na superfície praticamente isotrópica do Co, uma pequena porcentagem para o Cr (0,4%) e Fe (0,7%), e a maior porcentagem para o Mn (2,1%), que também apresenta o maior valor de Ω_H .

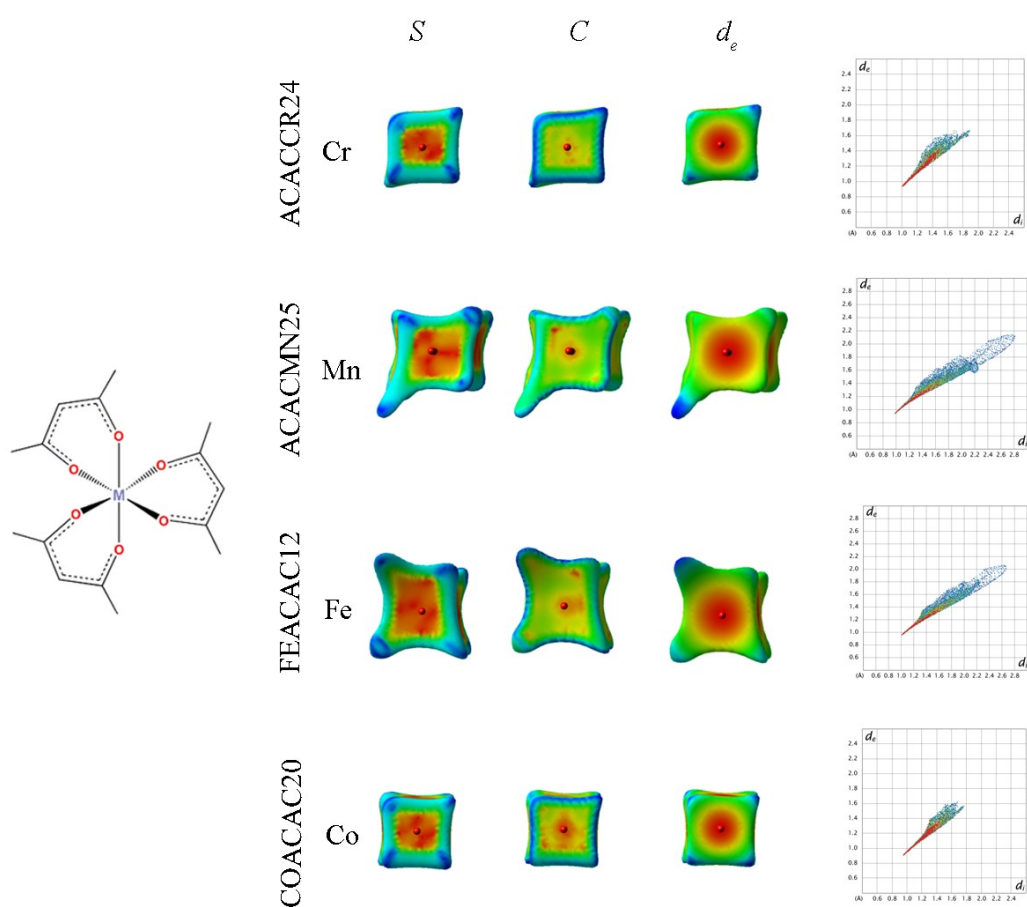


Figura 5.4. Superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital para os centros metálicos da série $[M(\text{acac})_3]$, com $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$. As propriedades *shape index* (S), *curvedness* (C) e distância até o núcleo externo mais próximo (d_e) estão plotadas nas superfícies.
 Fonte: Modificado de Pinto *et al.* (2020a)

Tabela 5.4. Parâmetros quantitativos para as HSs dos centros metálicos Cr, Mn, Fe e Co

M	Ligação	Distância (Å)	S	C	d_e	V_H (Å ³)	G	Ω_H
Cr ACACCR24	Cr-O1	1,965(1)	-0,74	-2,02	0,95	8,68	0,846	0,008
	Cr-O2	1,955(1)	-0,80	-2,12	0,94			
	Cr-O3	1,946(1)	-0,80	-2,25	0,94			
	Cr-O4	1,956(1)	-0,76	-2,14	0,94			
	Cr-O5	1,964(1)	-0,79	-2,06	0,94			
	Cr-O6	1,965(1)	-0,73	-2,06	0,94			
Mn ACACMN25	Mn-O1	2,152(1)	-0,95	-1,53	1,04	11,21	0,706	0,032
	Mn-O2	1,936(9)	-0,88	-1,84	0,94			
	Mn-O3	1,926(1)	-0,69	-1,83	0,94			
	Mn-O4	2,127(1)	-0,90	-1,56	1,03			
	Mn-O5	1,924(1)	-0,86	-1,85	0,94			
	Mn-O6	1,930(1)	-0,73	-1,81	0,94			
Fe FEACAC12	Fe-O1	2,008(1)	-0,92	-1,61	0,98	11,29	0,711	0,011
	Fe-O2	2,007(1)	-0,89	-1,65	0,98			
	Fe-O3	2,003(1)	-0,82	-1,63	0,98			
	Fe-O4	1,984(1)	-0,94	-1,66	0,97			
	Fe-O5	1,987(1)	-0,88	-1,64	0,97			
	Fe-O6	2,000(1)	-0,80	-1,63	0,97			
Co COACAC20	Co-O1	1,892(1)	-0,78	-2,04	0,92	7,70	0,828	0,001
	Co-O2	1,892(1)	-0,74	-1,91	0,92			
	Co-O3	1,888(1)	-0,84	-1,80	0,93			
	Co-O4	1,885(1)	-0,74	-2,11	0,92			
	Co-O5	1,878(1)	-0,77	-1,98	0,92			
	Co-O6	1,881(1)	-0,77	-1,97	0,92			

Fonte: Adaptado de Pinto *et al.* (2020a)

Até o momento, verificou-se que a propriedade C é capaz de responder à pequenas variações nas estruturas cristalinas e que os parâmetros de forma das superfícies atômicas também carregam informações capazes de distinguir geometria de coordenação e interações fracas. Avalia-se agora a resposta das propriedades e parâmetros a modificações estruturais causadas pela aplicação de pressão. As superfícies obtidas para o átomo de Zn em $[\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4)_2]_n$ sob diferentes pressões se encontram na Figura 5.5, e os parâmetros quantitativos, na Tabela 5.5. O aumento da pressão exercida no cristal faz com que o oxigênio não-coordenado (O2, Figura 5.5) se aproxime do centro metálico de Zn ocasionando uma modificação na geometria de coordenação do Zn (Navarro-Sánchez *et al.*, 2018).

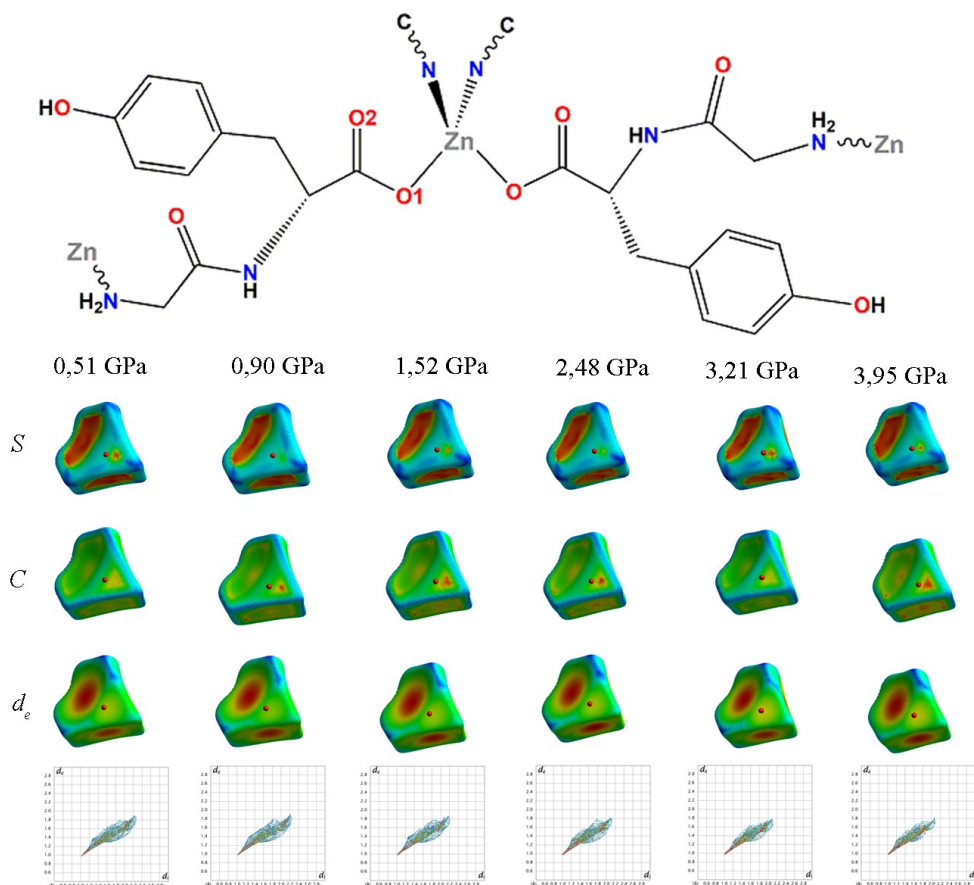


Figura 5.5. Superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital para o centro metálico de Zn sob diferentes pressões. As propriedades *shape index* (S), *curvedness* (C) e distância até o núcleo externo mais próximo (d_e) estão plotadas nas superfícies. Superfícies representadas na direção Zn–O2.
Fonte: Modificado de Pinto *et al.* (2020a)

Tabela 5.5. Parâmetros quantitativos para a superfície de Zn sob diferentes pressões

P (GPa)	Ligação	Distância (Å)	S	C	d_e	V_H (Å ³)	G	Ω
0,51	Zn–O1	2,02(2)	-0,92	-1,62	0,99	16,19	0,801	0,028
	Zn–O2	2,629(5)	0,34	-1,01	1,28			
	Zn–N1	2,14(4)	-0,89	-1,75	1,06			
0,90	Zn–O1	2,00(2)	-0,88	-1,74	0,99	15,46	0,800	0,033
	Zn–O2	2,683(3)	0,41	-0,84	1,34			
	Zn–N1	2,08(3)	-0,90	-1,86	1,03			
1,52	Zn–O1	2,02(2)	-0,89	-1,66	0,99	14,86	0,808	0,030
	Zn–O2	2,611(3)	0,38	-1,01	1,28			
	Zn–N1	2,05(3)	-0,85	-1,93	1,01			
2,48	Zn–O1	2,01(2)	-0,88	-1,71	0,99	13,60	0,817	0,030
	Zn–O2	2,554(5)	0,40	-0,89	1,27			
	Zn–N1	1,99(3)	-0,82	-2,04	0,99			
3,21	Zn–O1	1,98(2)	-0,89	-1,69	0,97	13,18	0,822	0,029
	Zn–O2	2,44(3)	0,29	-1,25	1,19			
	Zn–N1	2,04(4)	-0,82	-1,97	1,01			
3,95	Zn–O1	2,00(4)	-0,85	-1,75	0,98	12,91	0,828	0,026
	Zn–O2	2,48(6)	0,37	-1,06	1,22			
	Zn–N1	2,02(9)	-0,77	-1,96	1,00			

Fonte: Adaptado de Pinto *et al.* (2020a)

Como esperado, o aumento da pressão ao longo da série ocasiona diminuição do volume das superfícies, condizente com a diminuição nas distâncias de ligação. Além disso, o aumento de G indica que as superfícies se tornam mais esféricas com o aumento da pressão. Com exceção da estrutura medida a 0,51 GPa, também se observa uma pequena diminuição em Ω_H , indicando uma diminuição da anisotropia das superfícies. O mapeamento de C demonstra que as superfícies também se tornam mais planas com o aumento da pressão. Da mesma forma que o observado para a série isoestrutural, o valor de C na direção da ligação parece ser dependente do tipo de ligação, apresentando valores que vão de aproximadamente -1,6 a -1,8 para Zn–O1, de -0,8 a -1,2 para Zn–O2, e de -1,8 a -2,0 para Zn–N1, sendo que os valores menos negativos são encontrados para a interação não-coordenativa de Zn–O2. Observa-se também que uma pequena região próxima a Zn–O2 apresenta coloração vermelha em 0,51 GPa quando S é mapeado na superfície. Essa coloração desaparece com o aumento da pressão e volta a aparecer quando a pressão é de 3,21 GPa, coincidindo com a pressão em que o contato Zn–O2 apresenta a menor distância. Entretanto, o valor de S na região do vetor interatômico permanece positivo em todos os casos, confirmando que essa interação é não-coordenativa, uma vez que ligações entre metais de transição e átomos de oxigênio geralmente resultam em superfície côncava do metal (Pinto *et al.*, 2019). Já os gráficos de impressão digital, não apresentam variações

significativas, mas é possível observar uma maior compressão dos gráficos a pressões mais altas, condizente com as diminuições de distâncias de ligações e de interações.

Diferentemente do composto de Zn, o composto (emim[Mn(btc)]) quando submetido à variação de pressão passa por uma reação no estado sólido, que faz com que um átomo de oxigênio inicialmente não coordenado se coordene ao centro metálico (Madsen *et al.*, 2016). A HS para o átomo de Mn nesse composto está representada na Figura 5.6, na direção em que ocorre a coordenação, e os parâmetros quantitativos se encontram na Tabela 5.6. Da mesma forma que para a série anterior, um aumento na pressão resulta em diminuição do volume e aumento da globularidade da superfície do metal, devido à diminuição das distâncias de ligação, havendo um pequeno aumento do volume em 3,2 GPa, onde ocorre a coordenação de O5i.

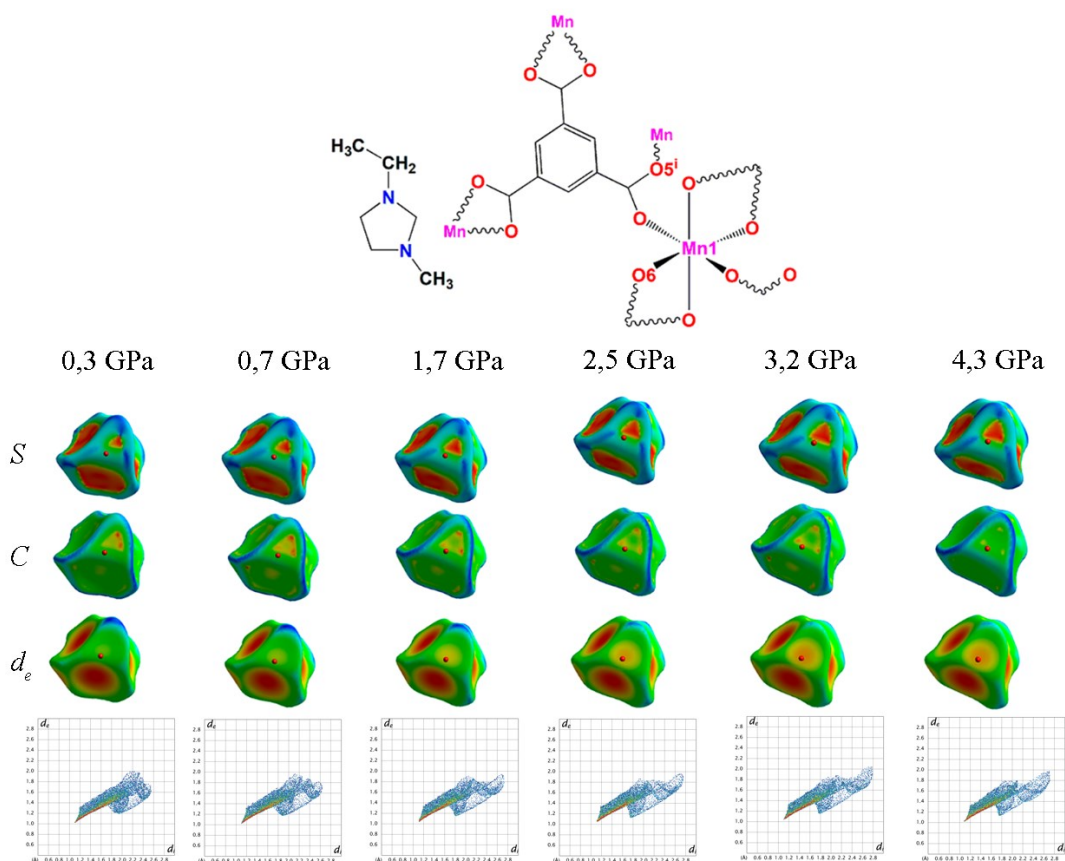


Figura 5.6. Superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital para o centro metálico de Mn sob diferentes pressões. As propriedades *shape index* (S), *curvedness* (C) e distância até o núcleo externo mais próximo (d_e) estão plotadas nas superfícies. Superfícies representadas na direção Mn–O5i.
Fonte: Modificado de Pinto *et al.* (2020a)

Tabela 5.6. Parâmetros quantitativos para a superfície de Mn sob diferentes pressões

P (GPa)	Ligação	Distância (Å)	S	C	d_e	V_H (Å ³)	G	Ω_H
0,3	Mn-O1	2,195(5)	-0,58	-1,58	1,07	17,45	0,776	0,019
	Mn-O2	2,346(5)	-0,19	-1,54	1,14			
	Mn-O3	2,245(5)	-0,42	-1,69	1,10			
	Mn-O4	2,131(5)	-0,81	-1,54	1,04			
	Mn-O5	2,145(5)	-0,97	-1,43	1,04			
	Mn-O6	2,274(5)	-0,39	-1,62	1,11			
	Mn-O5 ⁱ	2,870(7)	0,37	-0,72	1,40			
0,7	Mn-O1	2,179(4)	-0,39	-1,58	1,07	16,84	0,783	0,024
	Mn-O2	2,335(4)	-0,38	-1,62	1,14			
	Mn-O3	2,258(4)	-0,47	-1,71	1,10			
	Mn-O4	2,140(4)	-0,86	-1,55	1,04			
	Mn-O5	2,150(4)	-0,97	-1,43	1,04			
	Mn-O6	2,248(4)	-0,64	-1,61	1,10			
	Mn-O5 ⁱ	2,771(5)	0,34	-0,85	1,35			
1,7	Mn-O1	2,167(5)	-0,49	-1,66	1,06	16,24	0,794	0,030
	Mn-O2	2,330(6)	-0,31	-1,61	1,14			
	Mn-O3	2,283(6)	-0,47	-1,70	1,11			
	Mn-O4	2,158(5)	-0,83	-1,54	1,05			
	Mn-O5	2,163(5)	-0,96	-1,46	1,05			
	Mn-O6	2,226(5)	-0,39	-1,65	1,09			
	Mn-O5 ⁱ	2,646(9)	0,19	-1,26	1,28			
2,5	Mn-O1	2,164(8)	-0,52	-1,65	1,06	15,84	0,799	0,031
	Mn-O2	2,33(1)	-0,43	-1,61	1,13			
	Mn-O3	2,304(9)	-0,40	-1,68	1,12			
	Mn-O4	2,164(9)	-0,73	-1,59	1,05			
	Mn-O5	2,174(9)	-0,95	-1,44	1,05			
	Mn-O6	2,201(8)	-0,46	-1,70	1,08			
	Mn-O5 ⁱ	2,57(1)	0,06	-1,39	1,24			
3,2	Mn-O1	2,17(1)	-0,48	-1,68	1,06	16,01	0,799	0,036
	Mn-O2	2,32(1)	-0,34	-1,58	1,13			
	Mn-O3	2,30(1)	-0,32	-1,67	1,12			
	Mn-O4	2,16(1)	-0,83	-1,58	1,05			
	Mn-O5	2,18(1)	-0,95	-1,46	1,06			
	Mn-O6	2,21(1)	-0,53	-1,65	1,08			
	Mn-O5 ⁱ	2,54(2)	-0,13	-1,43	1,22			
4,3	Mn-O1	2,18(3)	-0,57	-1,67	1,07	15,22	0,811	0,029
	Mn-O2	2,29(3)	-0,38	-1,63	1,12			
	Mn-O3	2,33(3)	-0,38	-1,62	1,13			
	Mn-O4	2,12(2)	-0,81	-1,61	1,03			
	Mn-O5	2,18(2)	-0,95	-1,54	1,06			
	Mn-O6	2,21(3)	-0,61	-1,64	1,08			
	Mn-O5 ⁱ	2,48(2)	0,06	-1,43	1,21			

Fonte: Adaptado de Pinto *et al.* (2020a)

No caso de (emim[Mn(btc)]), o aumento na pressão reduz as regiões avermelhadas do mapeamento de C na superfície do metal, enquanto a região amarelada de d_e aumenta. Os valores de C não variam significativamente, estando sempre entre -1,4 e -1,7, com exceção de Mn–O5i, que inicialmente apresenta um valor de -0,7, chegando a -1,4 com o aumento da pressão. O valor de S para esse contato também permanece positivo até a pressão de 3,2 GPa, onde se torna negativo, indicando que a superfície do metal passa a ser côncava na direção Mn–O5i. Por fim, os gráficos de impressão digital para a superfície de Mn demonstram um aumento de interações a distâncias mais longas, demonstrado pelo alongamento diagonal dos gráficos. Novamente os contatos mais distantes correspondem a contatos do tipo Mn···H, mas o aumento na pressão não aumenta significativamente a porcentagem desses contatos (aproximadamente 18%), apenas as distâncias com que eles acontecem.

A análise da HS para centros metálicos submetidos a pequenas variações estruturais permitiu a conclusão de que a propriedade C é capaz de responder à pequenas modificações na estrutura e que, juntamente com os parâmetros quantitativos da forma da superfície, apresenta o potencial de informar sobre a natureza das ligações, uma vez que parece apresentar valores distintos para diferentes tipos de ligação. Além disso, pôde-se confirmar o comportamento de S para interações coordenativas e não-coordenativas. Dessa forma, avalia-se a seguir as variações no formato da superfície de acordo com a coordenação do íon de cobre(II).

3.2 Análise das Superfícies de Hirshfeld Atômicas para Cobre(II)

Uma das razões para se optar em estudar o íon de cobre(II) é relacionada à imprevisibilidade dessa espécie química, uma vez que esse íon é capaz de adotar diferentes números de coordenação e geometrias, mesmo ao se manter os ligantes. No caso dos compostos denominados **1** e **2** na Figura 5.2, por exemplo, os mesmos ligantes estão presentes, porém, com diferentes modos de coordenação, resultando em uma molécula de cobre(II) tetracoordenado (**1**) e um polímero de cobre(II) hexacoordenado (**2**). Inicia-se então essa seção com a comparação do íon cobre(II) nesses dois compostos.

O composto **1** apresenta geometria que pode ser interpretada como um octaedro distorcido ou quadrado-plano, enquanto o composto **2** apresenta geometria octaédrica levemente distorcida, com uma elongação ao longo de O1–Cu–O1ⁱ (operação de simetria (i) – $x, 2-y, -z$), caracterizando uma distorção tetragonal. Essas diferenças na geometria são evidentes no formato das superfícies de Hirshfeld atômicas, representadas na Figura 5.7. A Tabela 5.7 apresenta os parâmetros quantitativos relacionados ao formato da superfície e os parâmetros

semi-quantitativos relacionados aos valores das funções S e C no ponto em que as ligações atravessam a superfície.

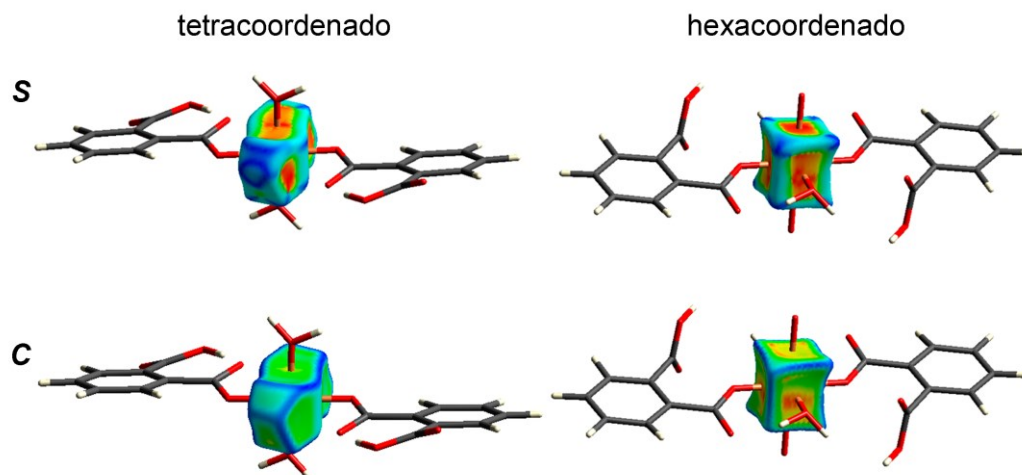


Figura 5.7. Superfícies de Hirshfeld para o íon cobre(II) para o composto **1** (tetracoordenado) e composto **2** (hexacoordenado), com as funções S e C plotadas.

Fonte: Modificado de Pinto *et al.* (2020b).

Tabela 5.7. Parâmetros quantitativos e semi-quantitativos para os compostos **1** e **2**

		$d(\text{Cu-O})$ (Å)	S	C	V_H (Å ³)	A_H (Å ²)	G	Ω_H
1	Cu-O1	1,936(2)	-0,61	-2,71	14,18	33,92	0,835	0,174
	Cu-O5	1,944(2)	-0,70	-2,64				
	Cu...O2	2,644	0,46	-0,82				
2	Cu-O1	2,461(1)	-0,95	-1,69	11,03	29,06	0,825	0,024
	Cu-O3	1,944(1)	-0,78	-2,30				
	Cu-O5	1,974(1)	-0,76	-2,25				

Fonte: Modificado de Pinto *et al.* (2020b).

As diferenças na superfície são evidenciadas pelos parâmetros quantitativos de forma, em que o composto **1** apresenta os parâmetros V_H , A_H e G apenas levemente maiores que os parâmetros para **2**, porém, o valor de Ω_H para **1** indica que a superfície está mais próxima de um objeto oblato, enquanto este mesmo parâmetro para **2** indica proximidade com um objeto isotrópico, concordando com as geometrias dos dois compostos. Em relação às funções de curvatura, novamente observa-se que as interações coordenativas apresentam valores de S negativos e valores de C entre -2,7 e -1,7, enquanto a interação não-coordenativa (Cu...O2) no composto **1** apresenta S positivo na direção do vetor interatômico e C igual a -0,8. Esses valores concordam com o já descrito na literatura para interações coordenativas e não-coordenativas (Pinto *et al.*, 2019) e corroboram a natureza tetracoordenada do íon cobre(II) no composto **1**, como concluído por Coppens *et al.* (2005) através de estudo de densidade eletrônica.

Avalia-se agora os compostos **3** e **4**, que apresentam geometria do íon cobre(II) parecida, nos dois casos apresentando ligantes nitrogenados e um halogênio na esfera de coordenação. Apesar da esfera de coordenação e geometrias similares, o cálculo do parâmetro angular de estrutura (τ_5) indica diferentes graus de distorção, sendo que o composto **3** pode ser classificado como apresentando geometria de pirâmide quadrada distorcida ($\tau_5 = 0,29$) e o composto **4**, pode ser classificado como intermediário entre pirâmide quadrada e bipirâmide trigonal ($\tau_5 = 0,5$). A Figura 5.8 apresenta as superfícies de Hirshfeld atômicas e a Tabela 5.8 apresenta os parâmetros quantitativos e semi-quantitativos para as superfícies.

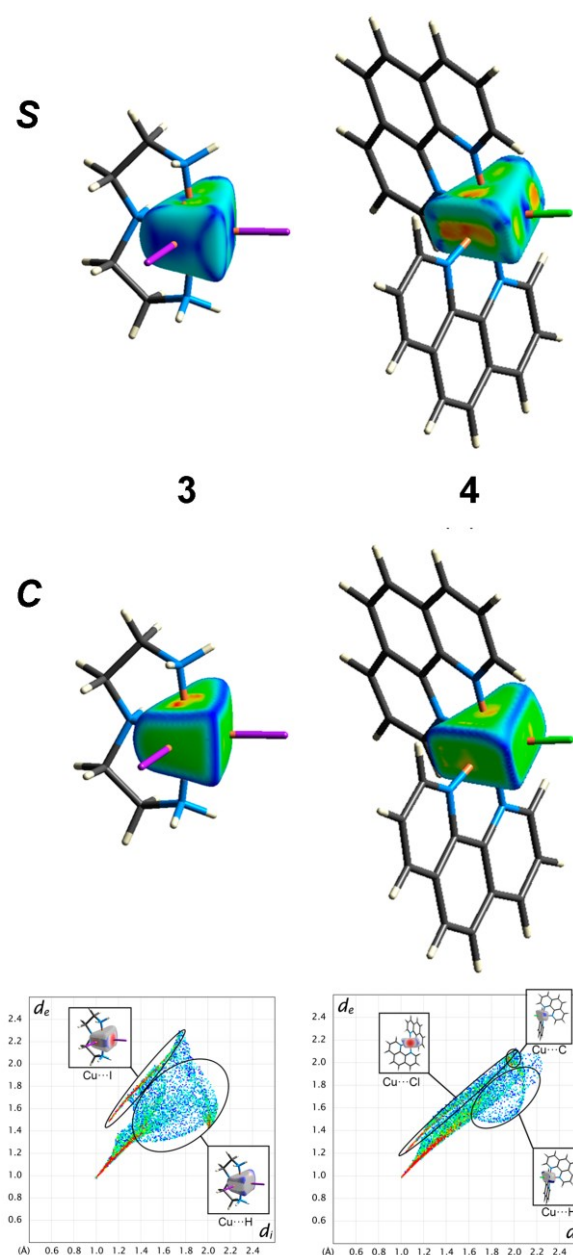


Figura 5.8. Superfícies de Hirshfeld atômicas para os compostos **3** e **4**, com as funções *S* e *C* plotadas, e seus respectivos gráficos de impressão digital.

Fonte: Modificado de Pinto *et al.* (2020b)

Tabela 5.8. Parâmetros quantitativos e semi-quantitativos para os compostos **3** e **4**

		$d(\text{Cu-L})$ (Å)	S	C	V_H (Å ³)	A_H (Å ²)	G	Ω_H
3	Cu-N1	1,986(7)	0,68	-2,36	12,00	28,77	0,881	0,065
	Cu-N2	2,034(9)	0,86	-2,27				
	Cu-N3	1,999(7)	0,53	-2,43				
	Cu-I1	2,619(2)	0,92	-1,42				
	Cu-I2	3,049(2)	0,88	-1,64				
4	Cu-N1	2,1812(1)	-0,30	-2,57	11,65	29,48	0,843	0,069
	Cu-N2	2,0042(1)	0,46	-2,47				
	Cu-N3	1,9996(1)	0,41	-2,29				
	Cu-N4	2,0835(1)	0,28	-2,31				
	Cu-Cl1	2,2716(1)	0,87	-1,82				

Fonte: Adaptado de Pinto *et al.* (2020b)

As superfícies nos dois casos são muito parecidas, como também pode ser verificado pelos parâmetros quantitativos de forma da superfície, com a principal diferença sendo relacionada ao parâmetro G , que indica que a superfície para **3** está mais próxima de um formato esférico do que para o composto **4**. O parâmetro Ω_H , nos dois casos indica que a superfície está entre um objeto isotrópico e um objeto oblato.

Diferentemente do que ocorre para os compostos **1** e **2**, que apresentam apenas átomos de O coordenados aos centros metálicos, a presença de átomos de N, I e Cl causa mudanças no comportamento das funções de curvatura. No caso dos compostos **3** e **4**, a função S aparenta ser mais sensível às modificações estruturais, e seu valor é positivo nas ligações entre cobre e halogênio e na maioria das interações Cu-N, com exceção da ligação Cu-N1 do composto **4**, que é mais longa que as demais. Mas apesar da similaridade das superfícies, seus gráficos de impressão digital são distinguíveis, sendo a principal diferença relacionada ao contato Cu...H.

Por fim avalia-se duas moléculas iguais (**5** e **6**), apresentando os mesmos ligantes e mesma geometria, que juntas compõem a unidade assimétrica do composto, mas que diferem nas interações intermoleculares. Apesar das similaridades na esfera de coordenação, e nas superfícies obtidas (Figura 5.9), os parâmetros quantitativos relacionados ao formato da superfície permitem a conclusão de que as superfícies não são idênticas, como observado pela Tabela 5.9, na qual o parâmetro Ω_H quase dobra seu valor ao ir de **5** para **6**. Essa alta variação pode estar associada com as diferenças nas distâncias de ligação, como demonstrado na Tabela 5.9. Comparando-se esses valores de Ω_H com os obtidos para os compostos **3** e **4**, fica evidente que os complexos **5** e **6**, menos distorcidos, apresentam menores valores de Ω_H , indicando estarem mais próximos de um objeto isotrópico.

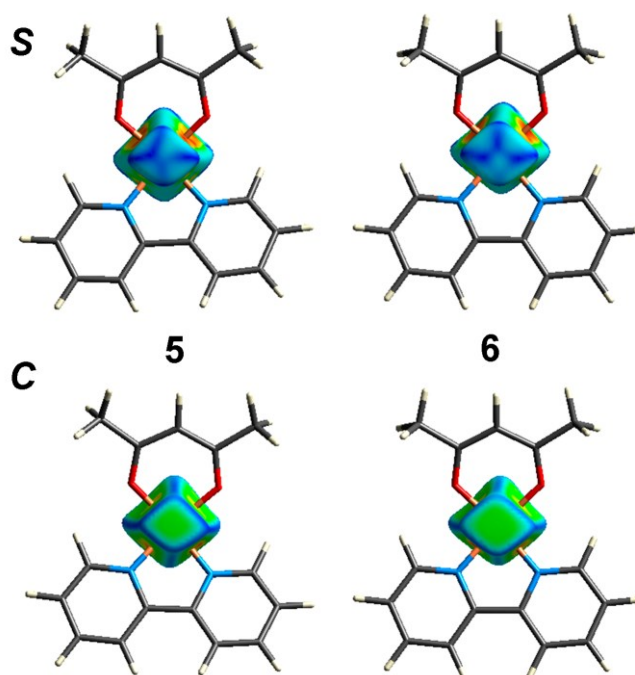


Figura 5.9. Superfícies de Hirshfeld atômicas para os complexos **5** e **6**, com as propriedades *S* e *C* plotadas. Fonte: Modificado de Pinto *et al.* (2020b).

Tabela 5.9. Parâmetros quantitativos e semi-quantitativos para os complexos **5** e **6**

		$d(\text{Cu-L}) (\text{Å})$	S	C	$V_H (\text{Å}^3)$	$A_H (\text{Å}^2)$	G	Ω_H
5	Cu-O1	1,932(2)	-0,63	-2,31	10,92	27,62	0,862	0,034
	Cu-O2	1,937(2)	-0,81	-2,37				
	Cu-N1	2,019(2)	0,51	-2,34				
	Cu-N2	2,025(2)	0,43	-2,21				
	Cu-I1	2,8171(4)	0,93	-1,58				
6	Cu-O3	1,923(2)	-0,72	-2,24	11,61	29,09	0,852	0,058
	Cu-O4	1,923(2)	-0,48	-2,48				
	Cu-N3	2,014(2)	0,53	-2,80				
	Cu-N4	1,999(2)	0,61	-2,30				
	Cu-I2	2,9598(4)	0,92	-1,71				

Fonte: Adaptado de Pinto *et al.* (2020b).

O comportamento da função S na região das ligações concorda com o que foi dito até o momento, em que ligações que envolvem átomos de O apresentam S negativo, e ligações que envolvem átomos de N e I, apresentam S positivo. Apesar das superfícies não serem distinguíveis ao se plotar S , é possível notar pequena variação ao se plotar C , como por exemplo, através do delineado em azul na Figura 5.9, novamente evidenciando a capacidade de resposta das superfícies de Hirshfeld à pequenas variações estruturais.

Por fim, observa-se graficamente as variações no formato das superfícies obtidas para o íon cobre(II) pentacoordenado, verificando-se as diferenças que ocorrem ao ir de uma geometria pirâmide quadrada ideal, até uma geometria de bipirâmide trigonal ideal, passando-

se pelas geometrias intermediárias entre elas (Figura 5.10), concluindo que as superfícies de Hirshfeld atômicas para metais de transição carregam informações relevantes que podem auxiliar no melhor entendimento das reações envolvendo tais elementos.

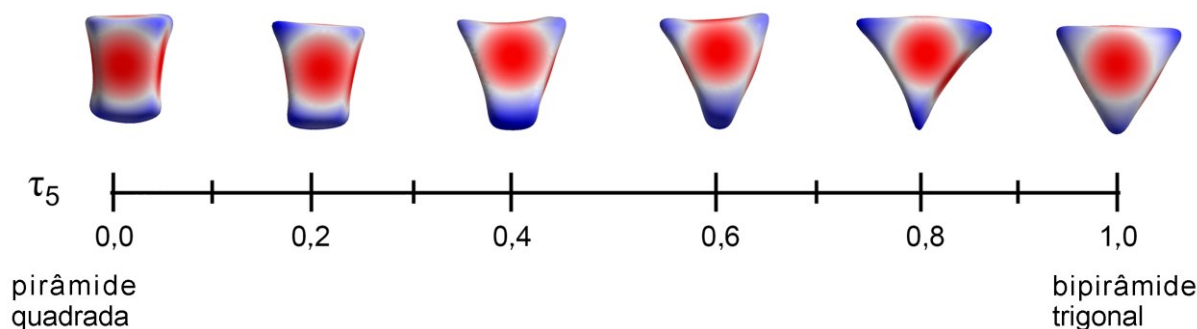


Figura 5.10. Superfícies de Hirshfeld atômicas para o átomo de cobre pentacoordenado apresentando diferentes geometrias e distorções. Códigos CSD e valores de τ_5 exatos: BIGHUX ($\tau_5 = 0,00$; Mo *et al.*, 2018); DOVDX ($\tau_5 = 0,20$; Sudhakara Rao *et al.*, 1986); XEYVED ($\tau_5 = 0,44$; Wang *et al.*, 2007); BASHIM01 ($\tau_5 = 0,61$; Horn *et al.*, 2000); XICLEC ($\tau_5 = 0,80$; Wang *et al.*, 2013); GIDQES01 ($\tau_5 = 1,00$; Li *et al.*, 2018).
Fonte: Modificado de Pinto *et al.* (2020b).

3.3 Correlação entre HS e QTAIM

A QTAIM permite a obtenção de importantes parâmetros relacionados a ligações químicas, como por exemplo a densidade eletrônica no ponto crítico de ligação e seu Laplaciano. Entretanto, esses parâmetros geralmente são obtidos através do estudo de densidade eletrônica, que, como já mencionado, apresenta dificuldades inerentes ao método. Dessa forma, a possibilidade de extrair informações relacionadas a ligações químicas, mesmo que de maneira aproximada, a partir de modelos obtidos de forma mais simples e rápida é de interesse para o estudo de ligações e interações químicas. As similaridades nas curvaturas das superfícies obtidas através da QTAIM e da HS, juntamente com a facilidade em se plotar funções de curvatura na última e obter valores em qualquer ponto da superfície, fazem com que a HS apresente o potencial de carregar informações relacionadas com as ligações químicas, acessados de maneira mais rápida que através da QTAIM. De maneira qualitativa, pôde-se observar nos tópicos anteriores que pequenas modificações na estrutura ocasionam variações na forma das HSs, busca-se agora correlações semi-quantitativas que permitam a obtenção de informações relacionadas às ligações químicas a partir das HSs atômicas.

Diversos testes foram realizados a fim de se obter uma correlação entre os métodos de particionamento e os parâmetros obtidos através de cada método. Testou-se as funções de curvatura da HS (S e C), tanto individualmente quanto a razão entre as mesmas, em relação à

densidade eletrônica no ponto crítico de ligação obtida pela QTAIM, seu Laplaciano, e a curvatura da densidade eletrônica na direção do caminho de ligação (λ_3). A correlação desses parâmetros foi testada para diversos tipos de ligação, como ligações do tipo M–O, M–C, M–N (em que M = metal de transição), C–O, C–N, C–C, entre outros, em compostos orgânicos, organometálicos e híbridos metal-orgânicos.

A melhor correlação foi encontrada entre a função C da HS e a densidade eletrônica no ponto crítico de ligação calculado a partir da QTAIM, em concordância com os resultados obtidos no tópico anterior, onde verificou-se comportamento distinto de C a depender da natureza dos átomos e da distância entre eles. Devido a essa aparente dependência de C com a natureza dos átomos e para se obter o maior número de pontos possível para a correlação, optou-se por manter apenas as ligações que envolvessem átomos de carbono, uma vez que essas ligações correspondem à grande maioria das ligações analisadas. O gráfico obtido para essa correlação está representado na Figura 5.11, na qual plotou-se tanto os valores de C obtidos na superfície do átomo de carbono (chamada de C_1) quanto os valores de C obtidos na superfície do átomo ligado ao átomo de carbono (chamada de C_2). Observa-se, entretanto, que mesmo com a restrição de manter apenas ligações com átomos de carbono, apenas certas ligações seguem a tendência exponencial obtida. Em especial, as ligações do tipo C–C (incluindo ligações simples, duplas, e ressonantes) não apresentam correlação aparente entre C e $\rho(r_{PCL})$, justificada pelas superfícies interatômicas praticamente planas obtidas para essas ligações. As ligações que melhor se ajustaram à curva são as do tipo C–O, C–Cl e C–M (M = Cr, Mn, Fe, Ni), de forma que o uso da equação para estimativa de $\rho(r_{PCL})$ pode ser utilizada para esses mesmos tipos de ligação. Além disso, existe uma diferença nos valores obtidos na superfície do átomo de carbono e na superfície do átomo ligante, representadas no gráfico por símbolos preenchidos (C_1) e vazios (C_2), sendo que a melhor tendência exponencial é obtida para C_1 , uma vez que esta apresenta o maior valor de R^2 , igual a 0,96, enquanto C_2 apresenta R^2 igual a 0,91 (equações 5.1 e 5.2, respectivamente). Também foi possível obter um ajuste linear para as ligações do tipo C–N, porém com um valor de R^2 mais baixo, igual a 0,77 (equação 5.3).

$$\rho_c(\mathbf{r}_{PCL}) = 0,59(7) + 21,76(311)\exp[1,99(15)C_1] \quad (5.1)$$

$$\rho_c(\mathbf{r}_{PCL}) = 0,49(12) + 55,34(1755)\exp[2,96(34)C_2] \quad (5.2)$$

$$\rho_c(\mathbf{r}_{PCL}) = 5,81(32) + 2,04(18)C_1 \quad (5.3)$$

Os tipos de ligações que melhor se ajustam na curva correspondem a ligações entre átomos que não apresentam diferenças de eletronegatividade muito altas e nem muito baixas,

em concordância com o observado por Pendás *et al.* (2002), de que ligações covalente altamente polares não permitem o uso de HS como aproximação da QAIM, enquanto ligações levemente polares ou iônicas permitem tal aproximação. Também é interessante notar no gráfico da Figura 5.11 a influência da diferença de eletronegatividade. Observa-se que a ligação com maior diferença de eletronegatividade (C–F) se encontra na extremidade direita do gráfico, as ligações com diferença de eletronegatividade próxima de zero (C–Cl, C–N, C–S) se encontram na extremidade esquerda, e as ligações com diferença de eletronegatividade intermediárias (C–O, C–M) se encontram entre os dois extremos.

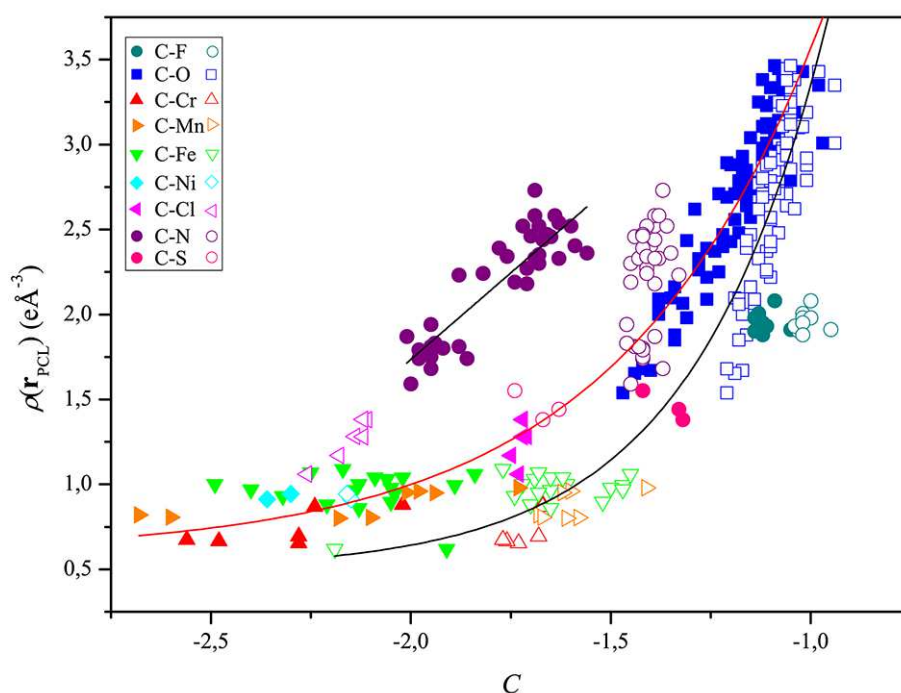


Figura 5.11. Gráfico de correlação entre a propriedade C da HS e $\rho(r_{\text{PCL}})$ obtido pela QAIM. Símbolos preenchidos representam C_1 , e símbolos vazios, C_2 . Símbolos circulares não foram incluídos no ajuste da curva. Fonte: Pinto *et al.* (2021)

A aplicação da equação 5.1 foi testada para algumas ligações do tipo C–O, C–Cl e C–M, que foram analisadas através da QAIM e que não foram consideradas para o ajuste da curva. A comparação entre os valores calculados através da equação 5.1 e os valores calculados através da análise topológica pela QAIM se encontra na Tabela 5.10, onde verifica-se que a maior discrepância em $\rho(r_{\text{PCL}})$ calculada através da HS corresponde a 16% do valor calculado pela QAIM. Os resultados obtidos indicam que o uso da equação 5.1 permite uma primeira estimativa do valor de densidade eletrônica no ponto crítico de ligação utilizando estruturas cristalinas resolvidas através do IAM, e dessa forma, sendo uma alternativa mais rápida e com menor custo computacional para um estudo semi-quantitativo de certas ligações químicas. É

importante notar que também existe uma relação logarítmica entre as distâncias de ligação e a densidade eletrônica no ponto crítico de ligação, a qual faz uso de uma equação para cada tipo de ligação, além de uma equação única para ligações do tipo H–X e C–X (Alkorta *et al.*, 2000), entretanto, metais de transição não foram considerados em tal correlação.

Tabela 5.10. Valores de $\rho(r_{\text{PCL}})$ calculados através da HS e da QTAIM. Valores de $\rho(r_{\text{PCL}})$ em $e\text{Å}^{-3}$

Código	Ligação	C_l	$\rho_{\text{HS}}(r_{\text{PCL}})$	$\rho_{\text{QTAIM}}(r_{\text{PCL}})$	$\Delta\rho$	Referência	
FUFNOJ02	C–O	-1,35	2,07	2,21	0,14 (6%)	Hathwar & Guru Row (2010)	
	C–Cl	-1,73	1,29	1,29	0,00 (0%)		
IJIGOY	C–O	-1,38	1,99	1,85	0,14 (8%)		
	C–Cl	-1,72	1,30	1,24	0,06 (5%)		
BEJMIO01	C=O	-1,14	2,84	3,18	0,34 (11%)		Buhl <i>et al.</i> (2016)
FOVCEA	C=O	-1,03	3,39	3,00	0,39 (13%)		Pavan <i>et al.</i> (2014)
GEMCOR01		-2,04	0,968	1,002	0,03 (3%)	Flierler <i>et al.</i> (2008)	
	C–Mn	-1,98	1,015	1,102	0,09 (8%)		
		-2,08	0,939	1,026	0,09 (9%)		
		-1,73	1,288	1,104	0,18 (16%)		
		-1,07	3,177	3,537	0,36 (10%)		
	C=O	-1,11	2,979	3,421	0,44 (13%)		
		-1,11	2,979	3,512	0,53 (15%)		
		-0,99	3,623	3,418	0,20 (6%)		
TPICOF01	C–Fe	-2,03	0,975	1,06	0,08 (8%)	Macchi <i>et al.</i> (2002)	
	C=O	-1,06	3,23	3,05	0,18 (6%)		

Fonte: Adaptado de Pinto *et al.* (2021)

Ligações homoatômicas do tipo C–C, por outro lado, não possibilitam uma relação das funções de curvatura da HS com os parâmetros obtidos através da QTAIM. Observou-se, porém, que mesmo nesses casos nos quais a superfície interatômica é praticamente plana, há pequenas variações nos valores das funções de curvatura no ponto em que o vetor interatômico atravessa a superfície. Avaliou-se então essas funções em ligações entre átomos de carbono de 17 estruturas cristalinas, verificando-se que em todos os casos a superfície é convexa, porém em diferentes proporções (S varia de 0,57 a 0,97) e os valores de C , que de acordo com as conclusões do tópico anterior são dependentes do tipo de ligação, variam de -1,5 a -2,4.

Plotou-se então os valores de S versus C , e pôde-se concluir que esses valores caracterizam os diferentes tipos de ligação presentes nas estruturas avaliadas (Figura 5.12). Pôde-se separar as ligações C–C de acordo com a geometria da mesma, obtendo-se quatro grupos. O primeiro grupo é caracterizado por valores mais baixos de S e altos de C , agrupando as ligações presentes no ácido quadrático, que apresenta geometria bem distinta das demais, além de apresentar ligações curvas devido à tensão do anel de quatro membros (Lee *et al.*, 1999;

Şerb *et al.*, 2011). O segundo grupo é caracterizado por valores baixos de S e de C , composto por ligações simples, ressonantes e duplas entre átomos de carbono sp^2 . O terceiro grupo, apresenta valores de S intermediários e valores baixos de C , relacionados a ligações simples entre um átomo de carbono sp^2 e outro sp^3 , e o quarto grupo, caracterizado por valores altos de S e intermediários de C , também consiste apenas de ligações simples, porém entre dois átomos de carbono sp^3 . Esses resultados demonstram mais uma vez a capacidade de resposta da HS a pequenas modificações estruturais, e que as funções de curvatura carregam informações sobre a ligação química. No caso das ligações C–C, pôde-se observar que apesar das funções S e C não fornecerem informações significativas quando avaliadas individualmente, a avaliação concomitante dessas funções permitiu a distinção de diferentes geometrias envolvendo átomos de carbono.

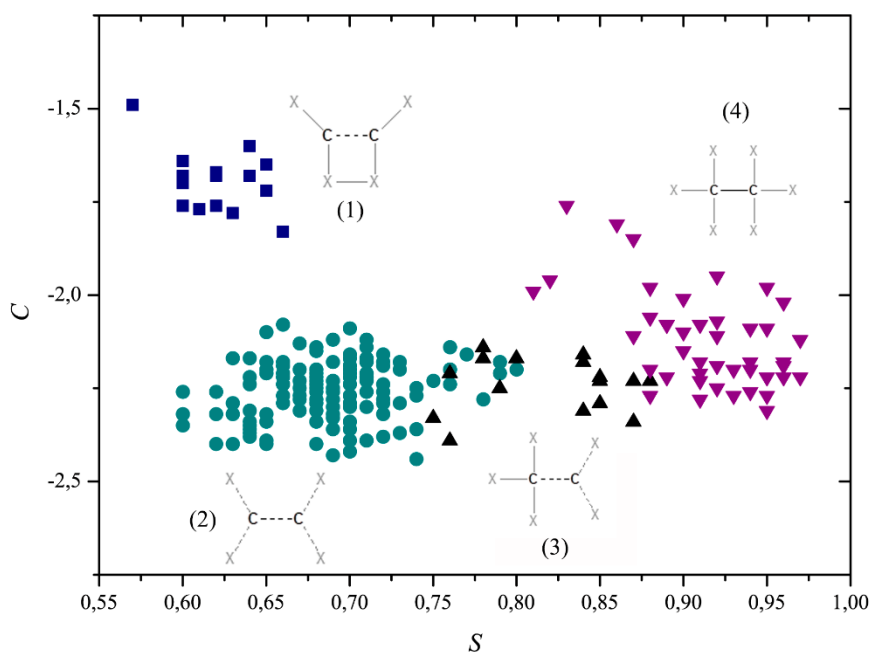


Figura 5.12. Gráfico de S vs. C para ligações do tipo C–C. Grupo 1 em azul, 2 em ciano, 3 em preto e 4 em roxo.

Correlações específicas para metais de transição, além daquelas já discutidas para M–C, não foram possíveis de serem obtidas, principalmente devido à menor quantidade de estudos em compostos de coordenação que são avaliadas através da QTAIM, resultando em menor quantidade de pontos para a correlação. Essa menor quantidade de estruturas analisadas pela QTAIM dificulta particularmente a avaliação da função C , uma vez que a mesma necessitaria que pelo menos um dos átomos da ligação fosse invariante.

Considerando os compostos da série de hidrogenomaleatos, é possível utilizar a equação 5.1 para estimar os valores de densidade eletrônica no ponto crítico de ligação para as ligações

do tipo C–O nos quatro compostos, e comparar os resultados com aqueles obtidos através da análise topológica da função de onda. Esses resultados estão compilados na Tabela 5.11, onde a HS para obtenção de C_l foi plotada tanto nas estruturas calculadas pelo HAR quanto nas estruturas refinadas pelo IAM, sendo que no caso das estruturas obtidas pelo HAR, desabilitou-se a função do *CrystalExplorer* responsável por normalizar as distâncias de ligações envolvendo átomos de H para valores obtidos por nêutrons. Além disso, no caso do composto NiHmA, como existem valores de $\rho(r_{\text{PCL}})$ calculados tanto pelo HAR quanto pelo MM, este último se encontra entre colchetes na Tabela 5.11 para comparação.

Tabela 5.11. Densidade eletrônica no ponto crítico de ligação calculada através da equação 5.1 ($\rho_c(r_{\text{PCL}})$) em comparação com aquela calculada através da QTAIM, tanto pelas funções de onda moleculares quanto experimentalmente, através do MM para NiHmA. Valores de $\rho(r_{\text{PCL}})$ em $e\text{Å}^{-3}$

Ligação	$\rho_{c,\text{HAR}}(r_{\text{PCL}})$	$\rho_{c,\text{IAM}}(r_{\text{PCL}})$	$\rho_{\text{QTAIM}}(r_{\text{PCL}})$	$\Delta\rho_{\text{HAR}}$	$\Delta\rho_{\text{IAM}}$
C(1)–O(1)	2,84(51)	2,84(51)	2,61	0,23 (9%)	0,23 (9%)
	2,80(50)	2,89(51)	2,58	0,21 (8%)	0,30 (12%)
	2,84(51)	2,84(51)	2,58 [2,73]	0,26 (10%) [0,11 (4%)]	0,26 (10%) [0,11 (4%)]
	2,80(50)	2,84(51)	2,59	0,20 (8%)	0,25 (10%)
C(1)–O(2)	2,55(46)	2,55(46)	2,55	0,001 (0%)	0,001 (0%)
	2,51(45)	2,59(46)	2,55	0,04 (2%)	0,03 (1%)
	2,55(46)	2,55(46)	2,56 [2,64]	0,01 (1%) [0,09 (3%)]	0,01 (1%) [0,09 (3%)]
	2,55(46)	2,63(47)	2,54	0,005 (0%)	0,08 (3%)
C(4)–O(3)	2,33(42)	2,29(41)	2,39	0,06 (2%)	0,10 (4%)
	2,40(43)	2,36(42)	2,36	0,04 (1%)	0,002 (0%)
	2,40(43)	2,36(42)	2,35 [2,37]	0,05 (2%) [0,03 (1%)]	(0,01) (0%) [0,01 (0%)]
	2,36(42)	2,36(42)	2,37	0,004 (0%)	0,004 (0%)
C(4)–O(4)	3,13(59)	3,13(59)	2,79	0,34 (12%)	0,34 (12%)
	3,08(54)	3,13(59)	2,79	0,29 (10%)	0,34 (12%)
	3,03(54)	3,03(54)	2,79 [2,97]	0,24 (8%) [0,06 (2%)]	0,24 (8%) [0,06 (2%)]
	3,03(54)	3,08(54)	2,78	0,24 (9%)	0,29 (10%)

Percebe-se que a maior concordância entre os valores calculados pela equação 5.1 e a QTAIM é encontrada para as ligações C–O em que o átomo de oxigênio está envolvido em ligação de hidrogênio curta, com a maior diferença entre os valores representando 4% do valor obtido pela QTAIM. Já as ligações C(1)–O(1) e C(4)–O(4) apresentam as maiores discrepâncias, com diferença máxima representando 12% dos valores obtidos pela QTAIM. Uma possível explicação para a maior discrepância nos valores dessas ligações é devido ao átomo O(1) estar coordenado a metal de transição e a ligação C(4)–O(4) se tratar de uma ligação dupla, uma vez que a maioria das ligações C–O que deram origem à equação 5.1 se tratavam de ligações C–O simples ou C=O, em que o átomo de C se coordenava a metal de transição. Padrão similar pode ser visto na Tabela 5.10. Dessa forma, supõe-se que a inserção de mais

pontos à medida em que novos estudos forem realizados e disponibilizados na literatura, acarretará em melhora na precisão da equação exponencial que correlaciona C e $\rho(r_{\text{PCL}})$.

4 Conclusão

A possibilidade de se utilizar HSs atômicas para obter parâmetros disponíveis através da QTAIM foi investigada. Verificou-se que a HS atômica é sensível o suficiente para responder à pequenas variações estruturais, em especial àquelas relacionadas à natureza dos átomos e sua geometria. A função C , em particular, demonstra ser sensível tanto à natureza dos átomos, quanto às distâncias de ligação, possibilitando sua correlação com os valores de densidade eletrônica no ponto crítico de ligação.

Conclui-se, então, que a HS apresenta o potencial de informar sobre parâmetros relacionados a ligações químicas, confirmando seu uso como aproximação da QTAIM, e que novos estudos de densidade eletrônica, em especial em compostos de coordenação, contribuirão para o aumento da precisão de tal correlação.

Capítulo 6: Considerações Finais

Uma série isoestrutural foi sintetizada e estudada através do experimento de difração de raios X, fazendo uso de densidades atômicas tanto esféricas quanto asféricas. A partir do modelo IAM, que considera as densidades atômicas como esféricas e representa o método de refinamento mais difundido, foi possível realizar um estudo dos parâmetros geométricos dos compostos da série, e uma análise mais detalhada foi possível através da análise da superfície de Hirshfeld. Pôde-se observar que a mudança no centro metálico ocasiona modificações nos eixos a e c da cela unitária triclinica destes compostos, e que a modificação da natureza do metal também resulta em modificações nas ligações do tipo M–O e C–O, mantendo as ligações C–C praticamente inalteradas. A análise da superfície de Hirshfeld para a molécula permitiu verificar que ligações de hidrogênio são as principais responsáveis pelo empacotamento tridimensional, e que as diferenças nas distâncias dessas interações ao longo da série não são diretamente ocasionadas devido à natureza do metal, apenas indiretamente. A superfície de Hirshfeld atômica para o centro metálico possibilitou a verificação da influência dos contatos do tipo $M \cdots H$ para o formato da superfície, concluindo que a superfície para Zn é a menos afetada por esses contatos e a superfície para Mn é a mais afetada.

O composto que apresenta as menores distâncias de ligação M–O e distância O(2) \cdots O(3) mais longa, NiHmA, foi novamente submetido ao experimento de difração de raios X, porém, nas condições necessárias para realização do estudo de densidade eletrônica. O refinamento pelo Modelo de Multipolo exige dados de difração com qualidade superior àqueles obtidos para um refinamento convencional, também sendo necessário realizar diversos testes a fim de encontrar as melhores simetrias e eixos para cada átomo, sendo, portanto, um método de maior custo experimental e computacional. Os bons parâmetros estatísticos, a qualidade dos mapas obtidos e resultados da análise topológica, confirmam que a qualidade tanto do cristal obtido quanto dos dados coletadas são boas o suficiente para tal estudo. Os mapas de deformação obtidos para o centro metálico confirmam a natureza eletrostática da interação metal-ligante, uma vez que a concentração de elétrons no metal ocorre na direção entre os átomos coordenados, não havendo densidade de sobreposição entre metal e ligante. As populações de elétrons nos orbitais d demonstram ocupação preferencial dos orbitais no plano O(5)–Ni–O(1), além de também corroborarem o observado através dos mapas de deformação. A análise topológica permitiu a obtenção de maiores detalhes sobre a natureza das ligações no

composto, indicando que as ligações Ni–O são intermediárias entre iônica e covalente e que a ligação de hidrogênio curta O(2)··H(3A) tem caráter covalente.

Posteriormente, a série foi refinada através do método HAR, que consiste em uma definição esférica da densidade atômica. Os resultados obtidos demonstram ser possível obter parâmetros topológicos comparáveis com aqueles obtidos experimentalmente pelo Modelo de Multipolo mesmo ao utilizar dados de difração de raios X coletados até $(\sin \theta/\lambda) = 0,86 \text{ \AA}^{-1}$. Além disso, o procedimento de iteração automático representa outra facilidade do método, demonstrando o potencial do HAR para se realizar o refinamento considerando densidades atômicas esféricas de maneira mais simples e mais rápida. Resultados para NiHmA e ZnHmA demonstraram que os resultados do HAR são comparáveis com refinamento de multipolo e com dados de difração de nêutrons, respectivamente. A análise de todos os compostos da série permitiu uma avaliação nas modificações nas distâncias O–H e C–H ao modificar o metal, e também permitiu realização de análise topológica para todos os compostos. Pôde-se verificar que todas as ligações do tipo M–O são intermediárias entre iônica e covalente, e que as ligações de hidrogênio curtas ficam menos covalentes com a modificação do centro metálico de acordo com a ordem $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$.

Por fim, utilizou-se de dados da literatura para buscar uma correlação entre os métodos de particionamento HS e QTAIM devido à similaridade nos domínios atômicos obtidos pelos dois métodos. Foi possível verificar que a função de curvatura C é sensível suficiente para responder às pequenas modificações estruturais, também levando em consideração as distâncias e natureza dos átomos. Dessa forma, obteve-se uma correlação exponencial para a função C obtida em átomos de carbono e $\rho(r_{\text{PCL}})$, verificada para ligações do tipo C–O, C–Cl, e C–M (em que $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$). A aplicação dessa correlação para os compostos da série aqui estudada corrobora a correlação proposta, indicando o potencial da HS para uma primeira estimativa de parâmetros geralmente calculados pela QTAIM.

REFERÊNCIAS

- ABRAMOV, Y. A. On the possibility of kinetic energy density evaluation from the experimental electron-density distribution. **Acta Cryst.**, A53, 264-272, 1997.
- ABRAMOV, Y. A.; VOLKOV, A. V.; COPPENS, P. On the evaluation of molecular dipole moments from multipole refinement of X-ray diffraction data. **Chem. Phys. Lett.**, 311, 81-86, 1999.
- ALKORTA, I.; BARRIOS, L.; ROZAS, I.; ELGUERO, J. Comparison of models to correlate electron density at the bond critical point and bond distance. **J. Mol. Struct. (Theochem)**, 496, 131-137, 2000.
- ARDUENGO III, A. J.; GAMPER, A. F.; CALABRESE, J. C.; DAVIDSON, F. Low-coordinate carbene complexes of nickel(0) and platinum(0). **J. Am. Chem. Soc.**, 116, 4391-4394, 1994.
- ARSLAN, E.; LALANCETTE, R. A.; BERNAL, I. An historic and scientific study of the properties of metal(III) tris-acetylacetonates. **Struct. Chem.**, 28, 201-212, 2017.
- BADER, R. F. W. **Atoms in molecules – a quantum theory**. Oxford: Oxford University Press, 1990.
- BADER, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications. **Chem. Rev.**, 91, 893-928, 1991.
- BLESSING, R. H. Data reduction and error analysis for accurate single crystal diffraction intensities. **Cryst. Rev.**, 1, 3-58, 1987.
- BRAGA, D.; GREPIONI, F.; DESIRAJU, G. R. Crystal engineering and organometallic architecture. **Chem. Rev.**, 98, 1375-1405, 1998.
- BUHL, H.; VERLINDEN, K.; GANTER, C.; NOVAKOVIĆ, S. B.; BOGDANOVIĆ. Electrostatic properties of N-heterocyclic carbenes obtained by experimental charge-density analysis of two selenium adducts. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 3389-3395, 2016.
- CAPELLI, S. C.; BÜRGI, H.-B.; DITTRICH, B.; GRABOWSKY, S.; JAYATILAKA, D. Hirshfeld atom refinement. **IUCrJ**, 1, 361-379, 2014.
- CÉSAR, V.; CASTRO, L. C. M.; DOMBRAY, T.; SORTAIS, J.-B.; DARCEL, C.; LABAT, S.; MIQUEU, K.; SOTIROPOULOS, J.-M.; BROUSSES, R.; LUGAN, N.; LAVIGNE, G. (Cyclopentadienyl)iron(II) complexes of N-heterocyclic carbenes bearing a malonate or imidate backbone: Synthesis, structure, and catalytic potential in hydrosilylation. **Organometallics**, 32, 4643-4655, 2013.
- CHĘCIŃSKA, L.; MORGENROTH, W.; PAULMANN, C.; JAYATILAKA, D.; DITTRICH, B. A comparison of electron density from Hirshfeld-atom refinement, X-ray wavefunction refinement and multipole refinement on three urea derivatives. **CrystEngComm**, 15, 2084-2090, 2013.

CHEESEMAN, J. R.; CARROLL, M. T.; BADER, R. F. W. The mechanics of hydrogen bond formation in conjugated systems. **Chemical Physics Letters**, 143, 450-458, 1988.

CHUA, Z.; ZARYCHTA, B.; GIANOPOULOS, C. G.; ZHUROV, V. V.; PINKERTON, A. A. Revisiting the charge density analysis of 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone at 20 K. **Acta Cryst.**, B73, 654-659, 2017.

CLELAND, W. W. Low-barrier hydrogen bonds and low fractionation factor bases in enzymatic reactions. **Biochemistry**, 31, 317-319, 1992.

CLELAND, W. W.; KREEVOY, M. M. Low-barrier hydrogen bonds and enzymic catalysis. **Science**, 264, 1887-1890, 1994.

COPPENS, P. **The structure factor**. In: Shmueli, U. (Ed.). International Tables for Crystallography Vol. B. International Union of Crystallography, 2006.

COPPENS, P.; IVERSEN, B.; LARSEN, F. K. The use of synchrotron radiation in X-ray charge density analysis of coordination complexes. **Coord. Chem. Rev.**, 249, 179-195, 2005.

COPPENS, P. **X-ray charge densities and chemical bonding** (IUCr Texts on Crystallography 4). New York: Oxford University Press, 1997.

DAMGAARD-MØLLER, E.; KRAUSE, L.; LASSEN, H.; MALASPINA, L. A.; GRABOWSKY, S.; BAMBERGER, H.; MCGUIRE, J.; MIRAS, H. N.; SPROULES, S.; OVERGAARD, J. Investigating complex magnetic anisotropy in a Co(II) molecular compound: a charge density and correlated ab initio electronic structure study. **Inorg. Chem.**, 59, 13190-13200, 2020.

DIAZ-ACOSTA, I.; BAKER, J.; CORDES, W.; PULAY, P. Calculated and experimental geometries and infrared spectra of metal trisacetylacetonates: vibrational spectroscopy as a probe of molecular structure for ionic complexes. Part I. **J. Phys. Chem. A**, 105, 238-244, 2001.

DINIZ, L.; CARVALHO, S.; BORGES, R. H. U.; RODRIGUES, B. L. (Acetylacetonato- κ^2O, O')(2,2'-bipyridine- κ^2N, N')iodidocopper(II): a compound with two molecules in the asymmetric unit due to different π - π interactions. **Acta Cryst.**, C69, 1010-1012, 2013.

DOLOMANOV, O. V.; BOURHIS, L. J.; GILDEA, R. J.; HOWARD, J. A. K.; PUSCHMANN, H. *Olex2*: A complete structure solution, refinement and analysis program. **J. Appl. Cryst.**, 42, 339-341, 2009.

DOMAGAŁA, S.; KORYBUT-DASZKIEWICZ, B.; STRAVER, L.; WOŹNIAK, K. Determination of experimental charge density in model nickel macrocycle: [3,11-bis(methoxycarbonyl)-1,5,9,13-tetraazacyclohexadeca-1,3,9,11-tetraenato-(2-)- κ^4N]nickel(II). **Inorg. Chem.**, 48, 4010-4020, 2009.

DOS SANTOS, L. H. R.; RODRIGUES, B. L.; IDEMORI, Y. M.; FERNANDES, N. G. Short hydrogen bonds in a new salt of pyromellitic acid: an experimental charge density investigation. **J. Mol. Struct.**, 1014, 102-109, 2012.

ECKERT, N. A.; DINESCU, A.; CUNDARI, T. R.; HOLLAND, P. L. A T-shaped three-coordinate nickel(I) carbonyl complex and the geometric preferences of three-coordinate d^9 complexes. **Inorg. Chem.**, 44, 7702-7704, 2005.

ESPINOSA, E.; ALKORTA, I.; ELGUERO, J.; MOLINS, E. From weak to Strong interactions: a comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H \cdots F–Y systems. **J. Chem. Phys.**, 117, 5529-5542, 2002.

FARRUGIA, L. J.; EVANS, C. Experimental X-ray charge density studies on the binary carbonyls Cr(CO)₆, Fe(CO)₅, and Ni(CO)₄. **J. Phys. Chem. A**, 109, 8834-8848, 2005a.

FARRUGIA, L. J.; EVANS, C. Metal-metal bonding in bridged ligand systems: experimental and theoretical charge densities in Co₃(μ_3 -CX)(CO)₉ (X = H, Cl). **C. R. Chimie**, 8, 1566-1583, 2005b.

FARRUGIA, L. J.; EVANS, C.; LENTZ, D.; ROEMER, M. The QTAIM approach to chemical bonding between transition metals and carbocyclic rings: A combined experimental and theoretical study of (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃, (η^6 -C₆H₆)Cr(CO)₃, and (*E*)-{(η^5 -C₅H₄)CF=CF(η^5 -C₅H₅)₂Fe₂. **J. Am. Chem. Soc.**, 131, 1251-1268, 2009.

FARRUGIA, L. J.; FRAMPTON, C. S.; HOWARD, J. A. K.; MALLINSON, P. R.; PEACOCK, R. D.; SMITH, G. T.; STEWART, B. Experimental charge-density study on the nickel(II) coordination complex [Ni(H₃L)][NO₃][PF₆] [H₃L = N,N',N''-tris(2-hydroxy-3-methylbutyl)-1,4,7-triazacyclononane]: a reappraisal. **Acta Cryst.**, B62, 236-244, 2006.

FARRUGIA, L. J.; MALLINSON, P. R.; STEWART, B. Experimental charge density in the transition metal complex Mn₂(CO)₁₀: a comparative study. **Acta Cryst.**, B59, 234-247, 2003.

FARRUGIA, L. J.; MIDDLEMISS, D. S.; SILLANPÄÄ, R.; SEPPÄLÄ, P. A combined experimental and theoretical charge density study of the chemical bonding and magnetism in 3-amino-propanolato Cu(II) complexes containing weakly coordinated anions. **J. Phys. Chem. A**, 112, 9050-9067, 2008.

FARRUGIA, L. J.; SENN, H. M. Metal-metal and metal-ligand bonding at a QTAIM catastrophe: A combined experimental and theoretical charge density study on the alkylidyne cluster Fe₃(μ -H)(μ -COMe)(CO)₁₀. **J. Phys. Chem. A**, 114, 13418-13433, 2010.

FIGGIS, B. N.; IVERSEN, B. B.; LARSEN, F. K.; REYNOLDS, P. A. X–N study of the electron density in (ND₄)₂Cu(SO₄)₂.6D₂O at 9 K: Flexible radial functions are vital. **Acta Cryst.**, B49, 794-806, 1993.

FIGGIS, B. N.; KEPERT, C. J.; KUCHARSKI, E. S.; REYNOLDS, P. A. Charge-density study of deuterated ammonium ferrous Tutton salt at 85 K and comparison with Cr^{II} and Cu^{II} salts. **Acta Cryst.**, B48, 753-761, 1992.

FLENSBURG, C.; LARSEN, S.; STEWART, R. F. Experimental charge density study of methylammonium hydrogen succinate monohydrate. A salt with a very short O–H–O hydrogen bond. **J. Phys. Chem.**, 99, 10130-10141, 1995.

FLIERLER, U.; BURZLER, M.; LEUSSER, D.; HENN, J.; OTT, H.; BRAUNSCHWEIG, H.; STALKE, D. Electron-density investigation of metal-metal bonding in the dinuclear “borylene” complex [$\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BtBu})$]. **Angew. Chemie Int. Ed.**, 47, 4321-4325, 2008.

FRADERA, X.; AUSTEN, M. A.; BADER, R. F. W. The Lewis model and beyond. **J. Phys. Chem. A**, 103, 304-314, 1999.

FUGEL, M.; JAYATILAKA, D.; HUPF, E.; OVERGAARD, J.; HATHWAR, V. R.; MACCHI, P.; TURNER, M. J.; HOWARD, J. A. K.; DOLOMANOV, O. V.; PUSCHMANN, H.; IVERSEN, B. B.; BÜRGI, H.-B.; GRABOWSKY, S. Probing the accuracy and precision of Hirshfeld atom refinement with *HARt* interfaced with *Olex2*. **IUCrJ**, 5, 32-44, 2018.

GARCIA-VILOCA, M.; GONZÁLEZ-LAFONT, A.; LLUCH, J. M. Theoretical study of the low-barrier hydrogen bond in the hydrogen maleate anion in the gas phase. Comparison with normal hydrogen bonds. **J. Am. Chem. Soc.**, 119, 1081-1086, 1997.

GERVASIO, G.; BIANCHI, R.; MARABELLO, D. About the topological classification of the metal-metal bond. **Chem. Phys. Lett.**, 387, 481-484, 2004.

GIACOVAZZO, C.; MONACO, H. L.; VITERBO, D.; SCORDARI, F.; GILLI, G.; ZANOTTI, G.; CATTI, M. **Fundamentals of Crystallography** (IUCr Texts on Crystallography 2). New York: Oxford University Press, 1992.

GILLI, G.; GILLI, P. Towards an unified hydrogen-bond theory. **J. Mol. Struct.**, 552, 1-15, 2000.

GUPTA, M. P., GEISE, H. J.; LENSTRA, T. H. Tetraaquabis(hydrogen maleato)nickel(II), $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. **Acta Cryst.**, C40, 1152-1154, 1984.

HANSEN, N. K.; COPPENS, P. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets. **Acta Cryst.**, A34, 909-921, 1978.

HATHWAR, V., R.; GURU ROW, T. N. Nature of $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ intermolecular interactions via experimental and theoretical charge density analysis: Correlation of polar flattening effects with geometry. **J. Phys. Chem. A**, 114, 13434-13441, 2010.

HATHWAR, V., R.; GURU ROW, T. N. Charge density analysis of heterohalogen ($\text{Cl}\cdots\text{F}$) and homohalogen ($\text{F}\cdots\text{F}$) intermolecular interactions in molecular crystals: Importance of the extent of polarizability. **Cryst. Growth Des.**, 11, 1338-1346, 2011.

HERBST-IRMER, R.; HENN, J.; HOLSTEIN, J. J.; HÜBSCHLE, C. B.; DITTRICH, B.; STERN, D.; KRATZERT, D.; STALKE, D. Anharmonic motion in experimental charge density investigations. **J. Phys. Chem. A**, 117, 633-641, 2013.

HILL, E. A.; ZHAO, N.; FILATOV, A. S.; ANDERSON, J. S. Nickel(II)-methyl complexes adopting unusual seesaw geometries. **Chem. Commun.**, 56, 7861-7864, 2020.

HIRSHFELD, F. L. Can X-ray data distinguish bonding effects from vibrational smearing? **Acta Cryst.**, A32, 239-244, 1976.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoret. Chim. Acta (Berl.)**, 44, 129-138, 1977.

HODGSON, D. J.; TOWLE, D. K.; HATFIELD, W. E. Synthesis and characterization of copper(II) iodo complexes of diethylenetriamine: isolation of an iodo-bridged copper(II) chain. **Inorg. Chim. Acta**, 179, 275-280, 1991.

HOLLADAY, A.; LEUNG, P.; COPPENS, P. Generalized relations between *d*-orbital occupancies of transition-metal atoms and electron-density multipole population parameters from X-ray diffraction data. **Acta Cryst.**, A39, 377-387, 1983.

HORN, C.; ALI, B.; DANCE, I.; SCUDDER, M.; CRAIG, D. Crystal supramolecularity: extended aryl embraces in dimorphs of [Cu(1,10-phen)₂I]₃. **CrystEngComm.**, 2, 6-15, 2000.

HWANG, T.-S.; WANG, Y. Topological analysis of the electron density distribution of bis(diiminosuccinonitrilo)nickel, Ni(C₄N₄H₂)₂: comparison between experiment and theory. **J. Phys. Chem. A**, 102, 3726-3731, 1998.

IVERSEN, B. B.; LARSEN, F. K. ; FIGGIS, B. N. ; REYNOLDS, P. A. X-ray-neutron diffraction study of the electron-density distribution in *trans*-tetraaminedinitronickel(II) at 9 K: transition-metal bonding and topological analysis. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 2227-2240, 1997.

JANIAK, C.; VIETH, J. K. MOFs, MILs and more: Concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). **New. J. Chem.**, 34, 2366-2388, 2010.

JAYATILAKA, D.; DITTRICH, B. X-ray structure refinement using aspherical atomic density functions obtained from quantum-mechanical calculations. **Acta Cryst.**, A64, 383-393, 2008.

JAYATILAKA, D.; GRIMWOOD, D. J. **Tonto: A fortran based object-oriented system for quantum chemistry and crystallography**. In: Sloot, P. M. A., Abramson, D., Bogdanov, A.V., Gorbachev, Y. E., Dongarra, J. J., Zomaya, A.Y. (Eds) Computational Science — ICCS 2003. Lecture Notes in Computer Science, vol 2660. Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.

JENKINS, S.; MORRISON, I. The chemical character of the intermolecular bonds of seven phases of ice as revealed by ab initio calculation of electron densities. **Chem. Phys. Lett.**, 317, 97-102, 2000.

JØRGENSEN, M. R. V.; CENEDESE, S.; CLAUSEN, H. F.; OVERGAARD, J.; CHEN, Y.-S.; GATTI, C.; IVERSEN, B. B. Experimental and theoretical charge densities of a zinc-containing coordination polymer, Zn(HCOO)₂(H₂O)₂. **Inorg. Chem.**, 52, 297-305, 2013.

JØRGENSEN, M. R. V.; HATHWAR, V. R.; BINDZUS, N.; WAHLBERG, N.; CHEN, Y.-S.; OVERGAARD, J.; IVERSEN, B. B. Contemporary X-ray electron-density studies using synchrotron radiation. **IUCrJ**, 1, 267-280, 2014.

KIJIMA, N.; TANAKA, K.; MARUMO, F. Electron-density distributions in crystals of KMnF_3 and KNiF_3 . **Acta Cryst.**, B39, 557-561, 1983.

KLEEMISS, F. ; DOLOMANOV, O. V. ; BODENSTEINER, M. ; PEYERIMHOFF, N. ; MIDGLEY, L.; BOURHIS, L. J.; GENONI, A.; MALASPINA, L. A.; JAYATILAKA, D.; SPENCER, J. L.; WHITE, F.; GRUNDKÖTTER-STOCK, B.; STEINHAUER, S.; LENTZ, D.; PUSCHMANN, H.; GRABOWSKY, S. Accurate crystal structures and chemical properties from NoSpherA2. **Chem. Sci.**, 12, 1675-1692, 2021.

KORITSANSZKY, T. S.; COPPENS, P. Chemical applications of X-ray charge-density analysis. **Chem. Rev.**, 101, 1583-1627, 2001.

KRAWCZUK, A.; GRYL, M.; PITAK, M. B.; STADNICKA, K. Electron density distribution of urea in co-crystals with rigid and flexible dicarboxylic acids. **Cryst. Growth Des.**, 15, 5578-5592, 2015.

KURKI-SUONIO, K. IV. Symmetry and its implications. **Isr. J. Chem.**, 16, 115-123, 1977.

LEE, C.-R.; TAN, L.-Y.; WANG, Y. Charge density distribution and bond characterization of metal dialkyldithiocarbamate complexes ($M = \text{Co}, \text{Ni}$). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 62, 1613-1628, 2001.

LEE, C.-R.; WANG, C.-C.; CHEN, K.-C.; LEE, G.-H.; WANG, Y. Bond characterization of metal squarate complexes $[\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$; $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$. **J. Phys. Chem. A**, 103, 156-165, 1999.

LEE, C.-S.; HWANG, T.-S.; WANG, Y.; PENG, S.-M.; HWANG, C.-S. Charge density and bonding in bis(diiminosuccinonitrilo)nickel, $\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_2)_2$: A combined experimental and theoretical study. **J. Phys. Chem.**, 100, 2934-2941, 1996.

LI, L.-H.; ZHAO, W.-Y.; DENG, S.-Y.; MA, L.-F.; CHEN, L.-Z. A molecular-based phase transition compound based on ligand 1-ethyl-1,4-diazonia-bicyclo [2.2.2] octane. **Inorg. Chem. Comm.**, 92, 125-130, 2018.

LIS, T. Structure of manganese(II) maleate trihydrate, $[\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I), and reinvestigation of the structure of manganese(II) hydrogen maleate tetrahydrate, $[\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II). **Acta Cryst.**, C39, 39-41, 1983.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **J. Comput. Chem.**, 33, 580-592, 2012.

MACCHI, P. Modern charge density studies: the entanglement of experiment and theory. **Crystallography Reviews**, 19, 58-101, 2013.

MACCHI, P.; COPPENS, P. Relativistic analytical wave functions and scattering factors for neutral atoms beyond Kr and for all chemically important ions up to I Γ . **Acta Cryst.**, A57, 656-662, 2001.

MACCHI, P.; GARLASCHELLI, L.; SIRONI, A. Electron density of semi-bridging carbonyls. Metamorphosis of CO ligands observed *via* experimental and theoretical investigations on $[\text{FeCo}(\text{CO})_8]^-$. **J. Am. Chem. Soc.**, 124, 14173-14184, 2002.

MACCHI, P.; PROSERPIO, D. M.; SIRONI, A. Experimental electron density studies for investigating the metal π -ligand bond: the case of bis(1,5-cyclooctadiene)nickel. **J. Am. Chem. Soc.**, 120, 1447-1455, 1998a.

MACCHI, P.; PROSERPIO, D. M.; SIRONI, A. Experimental electron density in a transition metal dimer: metal-metal and metal-ligand bonds. **J. Am. Chem. Soc.**, 120, 13429-13435, 1998b.

MACCHI, P.; SIRONI, A. Chemical bonding in transition metal carbonyl clusters: complementary analysis of theoretical and experimental electron densities. **Coord. Chem. Rev.**, 238-239, 383-412, 2003.

MADSEN, A. Ø. *SHADE* web server for estimation of hydrogen anisotropic displacement parameters. **J. Appl. Cryst.**, 39, 757-758, 2006.

MADSEN, D.; FLENSBURG, C.; LARSEN, S. Properties of the experimental crystal charge density of methylammonium hydrogen maleate. A salt with a very short intramolecular O–H–O hydrogen bond. **J. Phys. Chem. A**, 102, 2177-2188, 1998.

MADSEN, S. R.; MOGGACH, S. A.; OVERGAARD, J.; BRUMMERSTEDT IVERSEN, B. Anisotropic compressibility of the coordination polymer emim[Mn(btc)]. **Acta Cryst.**, B72, 389–394, 2016.

MAHALAKSHMI, V.; LINCY, A.; THOMAS, J.; SABAN, K. V. Growth, structure and physical properties of tetraaqua bismaleatocobalt (II) crystals. **Journal of Applied Physics**, 4, 67-74, 2013.

MALASPINA, L. A.; EDWARDS, A. J.; WOJŃSKA, M.; JAYATILAKA, D.; TURNER, M. J.; PRICE, J. R.; HERBST-IRMER, R.; SUGIMOTO, K.; NISHIBORI, E.; GRABOWSKY, S. Predicting the position of the hydrogen atom in the short intramolecular hydrogen bond of the hydrogen maleate anion from geometric correlations. **Cryst. Growth Des.**, 17, 3812-3825, 2017.

MALASPINA, L. A.; HOSER, A. A.; EDWARDS, A. J.; WOJŃSKA, M.; TURNER, M. J.; PRICE, J. R.; SUGIMOTO, K.; NISHIBORI, E.; BÜRGI, H.-B.; JAYATILAKA, D.; GRABOWSKY, S. Hydrogen atoms in bridging positions from quantum crystallographic refinements: influence of hydrogen atom displacement parameters on geometry and electron density. **CrystEngComm**, 22, 4778-4789, 2020.

MARABELLO, D.; BIANCHI, R.; GERVASIO, G.; CARGNONI, F. An experimental (120 K) and theoretical electron-density study of KMnO_4 and KClO_4 . **Acta Cryst.**, A60, 494-501, 2004.

MCALLISTER, M. A. Characterization of low-barrier hydrogen bonds. 3. Hydrogen maleate. An *ab initio* and DFT investigation. **Can. J. Chem.**, 75, 1195-1202, 1997.

- MCKINNON, J. J.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. **Chem. Commun.**, 3814-3816, 2007.
- MCKINNON, J. J.; MITCHELL, A. S.; SPACKMAN, M. A. Hirshfeld surfaces: a new tool for visualizing and exploring molecular crystals. **Chem. Eur. J.**, 4, 2136-2141, 1998.
- MCKINNON, J. J.; SPACKMAN, M. A.; MITCHELL, A. S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. **Acta Cryst.**, B60, 627-668, 2004.
- MEINDL, K.; HENN, J. Foundations of residual-density analysis. **Acta Cryst.**, A64, 404-418, 2008.
- MO, Q.; DENG, J.; LIU, Y.; HUANG, G.; LI, Z.; YU, P.; GOU, Y.; YANG, F. Mixed-ligand Cu(II) hydrazine complexes designed to enhance anticancer activity. **Eur. J. Med. Chem.**, 156, 368-380, 2018.
- NASSOUR, A.; KUBICKI, M.; WRIGHT, J.; BOROWIAK, T.; DUTKIEWICZ, G.; LECOMTE, C.; JELSCH, C. Charge-density analysis using multipolar atom and spherical charge models: 2-methyl-1,3-cyclopentanedione, a compound displaying a resonance-assisted hydrogen bond. **Acta Cryst.**, B70, 197-211, 2014.
- NAVARRO-SÁNCHEZ, J.; MULLOR-RUÍZ, I.; POPESCU, C.; SANTAMARÍA-PÉREZ, D.; SEGURA, A.; ERRANDONEA, D.; GONZÁLEZ-PLATAS, J.; MARTÍ-GASTALDO, C. Peptide metal-organic frameworks under pressure: flexible linkers for cooperative compression. **Dalton Trans.**, 47, 10654-10659, 2018.
- NEESE, F.: software update: the ORCA program system, version 4.0. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, 8:e1327, 2018.
- OLOVSSON, G.; OLOVSSON, I.; LEHMANN, M. S. Neutron diffraction study of sodium hydrogen maleate trihydrate, NaH[C₄H₂O₄].3H₂O, at 120 K. **Acta Cryst.**, C40, 1521-1526, 1984.
- OVERGAARD, J.; LARSEN, F. K.; TIMCO, G. A.; IVERSEN, B. B. Experimental charge density in an oxidized trinuclear iron complex using 15 K synchrotron and 100 K conventional single-crystal X-ray diffraction. **Dalton Trans.**, 664-671, 2009.
- PAVAN, M. S.; PAL, R.; NAGARAJAN, K.; GURU ROW, T. N. Characterization of interactions involving bromine in 2,2-dibromo-2,3-dihydroinden-1-one via experimental charge density analysis. **Cryst. Growth Des.**, 14, 5477-5485, 2014.
- PAVAN, M. S.; PRASAD, K. D.; GURU ROW, T. N. Halogen bonding in fluorine: experimental charge density study on intermolecular F...F and F...S donor-acceptor contacts. **Chem. Commun.**, 49, 7558-7560, 2013.
- PARRISH, D.; ZHUROVA, E. A.; KIRSCHBAUM, K.; PINKERTON, A. A. Experimental charge density study of estrogens: 17 β -estradiol·urea. **J. Phys. Chem. B**, 110, 26442-26447, 2006.

PENDÁS, A. M.; LUAÑA, V.; PUEYO, L.; FRANCISO, E.; MORI-SÁNCHEZ, P. Hirshfeld surfaces as approximations to interatomic surfaces. **J. Chem; Phys.**, 117, 1017-1023, 2002.

PERDIH, F. Tris(3-chloropentane-2,4-dionato- κ^2 O,O')iron(III). **Acta Cryst.**, E68, m807, 2012.

PILLET, S.; SOUHASSOU, M.; MATHONIERE, C.; LECOMTE, C. Electron density distribution of an oxamate bridged Mn(II)–Cu(II) bimetallic chain and correlation to magnetic properties. **J. Am. Chem. Soc.**, 126, 1219-1228, 2004.

PINTO, C. B.; DOS SANTOS, L. H. R.; RODRIGUES, B. L. Understanding metal-ligand interactions in coordination polymers using Hirshfeld surface analysis. **Acta Cryst.**, C75, 707-716, 2019.

PINTO, C. B.; DOS SANTOS, L. H. R.; RODRIGUES, B. L. Response of Hirshfeld surface to structural modifications in transition-metal coordination compounds. **Cryst. Growth Des.**, 20, 4827-4838, 2020a.

PINTO, C. B.; DOS SANTOS, L. H. R.; RODRIGUES, B. L. On the Hirshfeld surface for copper(II) atoms in different coordination environments. **J. Appl. Cryst.**, 53, 1321-1333, 2020b.

PINTO, C. B.; RODRIGUES, B. L.; DOS SANTOS, L. H. R. Estimating electron density at the bond critical point through atomic Hirshfeld surfaces. **J. Appl. Cryst.**, 54, 1600-1605, 2021.

POREBA, T.; MACCHI, P.; CASATI, N. Structural variety of alkali hydrogen maleates at high pressure. **Cryst. Growth Des.**, 20, 4375-4386, 2020.

POULSEN, R. D.; BENTIEN, A.; CHEVALIER, M.; IVERSEN, B. B. Synthesis, physical properties, multitemperature crystal structure, and 20 K synchrotron X-ray charge density of a magnetic metal organic framework structure, $Mn_3(C_8O_4H_4)_3(C_5H_{11}ON)_2$. **J. Am. Chem. Soc.**, 127, 9156-9166, 2005.

POULSEN, R. D.; JØRGENSEN, M. R. V.; OVERGAARD, J.; LARSEN, F. K.; MORGENROTH, W.; GRABER, T.; CHEN, Y.-S.; IVERSEN, B. B. Synchrotron X-ray charge-density study of coordination polymer $[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]_\infty$. **Chem. Eur. J.**, 13, 9775-9790, 2007.

REINEKE, M. H.; SAMPSON, M. D.; RHEINGOLD, A. L.; KUBIAK, C. P. Synthesis and structural studies of nickel(0) tetracarbene complexes with the introduction of a new four-coordinate geometric index, τ_8 . **Inorg. Chem.**, 54, 3211-3217, 2015.

RODRIGUES, B. L.; COSTA, M. D. D.; FERNANDES, N. G. Diaquabis(hydrogen phthalato)copper(II), a new phase. **Acta Cryst.**, C55, 1997-2000, 1999.

ROMERO-CANELÓN, I.; SADLER, P. J. Next-generation metal anticancer complexes: multitargeting via redox modulation. **Inorg. Chem.**, 52, 12276-12291, 2013.

RUGGIERO, M. T.; KORTER, T. M. The crucial role of water in shaping low-barrier hydrogen bonds. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 18, 5521-5528, 2016.

RUTH, P. N.; HERBST-IRMER, R.; STALKE, D. Hirshfeld atom refinement based on projector augmented wave densities with periodic boundary conditions. **IUCrJ**, 9, 286-297, 2022.

SABINO, J. R.; COPPENS, P. On the choice of *d*-orbital coordinate system in charge-density studies of low-symmetry transition-metal complexes. **Acta Cryst.**, A59, 127-131, 2003.

SANJUAN-SZKLARZ, W. F.; WOJŃSKA, M.; DOMAGAŁA, S.; DOMINIAK, P. M.; GRABOWSKY, S.; JAYATILAKA, D.; GUTMANN, M.; WOŹNIAK, K. On the accuracy and precision of X-ray and neutron diffraction results as a function of resolution and the electron density model. **IUCrJ**, 7, 920-933, 2020.

SARKAR, S.; PAVAN, M. S.; GURU ROW, T. N. Experimental validation of 'pnictogen bonding' in nitrogen by charge density analysis. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 17, 2330-2334, 2015.

SCHERER, W.; HAUF, C.; PRESNITZ, M.; SCHEIDT, E.-W.; EICKERLING, G.; EYERT, V.; HOFFMANN, R.-D.; RODEWALD, U. C.; HAMMERSCHMIDT, A.; VOGT, C.; PÖTTGEN, R. Superconductivity in quasi one-dimensional carbides. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 49, 1578-1582, 2010.

SCHIØTT, B.; IVERSEN, B. B.; MADSEN, G. K. H.; LARSEN, F. K.; BRUICE, T. C. On the electronic nature of low-barrier hydrogen bonds in enzymatic reactions. **Biochemistry**, 95, 12799-12802, 1998.

SEQUEIRA, A.; RAJAGOPAL, H.; GUPTA, M. P.; VANHOUTEGHEM, F.; LENSTRA, A. T. H.; GEISE, H. J. Tetraaquabis(hydrogen maleato)zinc(II) by neutron diffraction and tetraaquabis(hydrogen maleate) nickel(II) by high-order X-ray diffraction. **Acta Cryst.**, C48, 1192-1197, 1992.

SHELDRICK, G. M. SHELXS-86 – a program for automatic solution of crystal structures. **Acta Cryst.**, A46, 467-473, 1990.

SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Cryst.**, C71, 3-8, 2015.

SPACKMAN, M. A.; BYROM, P. G. A novel definition of a molecule in a crystal. **Chemical Physics Letters**, 267, 215-220, 1997.

SPEK, A. L. PLATON – A multipurpose crystallographic tool. **Acta Cryst.**, D65, 148-155, 2009.

SU, Z.; COPPENS, P. Nonlinear least-squares fitting of numerical relativistic atomic wave functions by a linear combination of Slater-type functions for atoms with $Z = 1-36$. **Acta Cryst.**, A54, 646-652, 1998.

SUDHAKARA RAO, S. P.; VARUGHESE, K. I.; MANOHAR, H. Ternary metal complexes of anionic and neutral pyridoxine (vitamin B6) with 2, 2'-bipyridine. Syntheses and x-ray structures of (pyridoxinato)bis(2,2'-bipyridyl)cobalt(III) perchlorate and chloro(2,2'-bipyridyl)(pyridoxine)copper(II) perchlorate hydrate. **Inorg. Chem.**, 25, 734-740, 1986.

ŞERB, M.-D.; WANG, R.; MEVEN, M.; ENGLERT, U. The whole range of hydrogen bonds in one crystal structure: neutron diffraction and charge-density studies of *N,N*-dimethylbiguanidinium bis(hydrogensquarate). **Acta Cryst.**, B67, 552-559, 2011.

TOLBORG, K.; IVERSEN, B. B. Electron density studies in materials research. **Chem. Eur. J.**, 25, 15010-15029, 2019.

TURNER, M. J.; MCKINNON, J. J.; WOLFF, S. K.; GRIMWOOD, D. J.; SPACKMAN, P. R.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. Crystalexplorer17. **University of Western Australia**. 2017 (<http://hirshfeldsurface.net>).

VAN CLEAVE, C.; CRANS, D. C. The first-row transition metals in the periodic table of medicine. **Inorganics**, 7, 111, 2019.

VOLKOV, A.; ABRAMOV, Y. A.; COPPENS, P. Density-optimized radial exponents for X-ray charge-density refinement from *ab initio* crystal calculations. **Acta Cryst.**, A57, 272-282, 2001.

VOLKOV, A.; GATTI, C.; ABRAMOV, Y.; COPPENS, P. Evaluation of net atomic charges and atomic and molecular electrostatic moments through topological analysis of the experimental charge density. **Acta Cryst.**, A56, 252-258, 2000.

VOLKOV, A.; MACCHI, P.; FARRUGIA, L. J.; GATTI, C.; MALLINSON, P.; RICHTER, T.; KORITSANSZKY, T. **XD2016** – a computer program for multipole refinement, topological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular interaction energies from experimental or theoretical structure factors. 2016.

VRESHCH, V. D.; LYSENKO, A. B.; CHERNEGA, A. N.; HOWARD, J. A. K.; KRAUTSCHEID, H.; SIELER, J.; DOMASEVITCH, K. V. Extended coordination frameworks incorporating heterobimetallic squares. **Dalton Trans.**, 2899–2903, 2004.

WANG, G.-E.; XU, G.; LI, P.-X.; WANG, S.-H.; WANG, M.-S.; GUO, G.-C.; HUANG, J.-S. Diplex single-crystal-to-single-crystal transformation by different inducement. **CrystEngComm.**, 15, 2579-2582, 2013.

WANG, L.; YANG, M.; LI, G.; SHI, Z.; FENG, S. Highly stable chiral cadmium 1,2,4-benzenetricarboxylate: Synthesis, structure, and NLO and fluorescence properties. **Inorg. Chem.**, 45, 2474-2478, 2006.

WANG, M.; HU, B.; DENG, X.-T.; WANG, C.-G. μ -Oxalato- $\kappa^4 O, O': O'', O'''$ -bis[chloro(1,10-phenanthroline- $\kappa^2 N, N'$)copper(II)]. **Acta Cryst.**, E63, m710-m711, 2007.

WEN, W.; JIMIN, X. The influence of pH on coordination of phthalate to copper(II). **J. Coord. Chem.**, 61, 2288-2295, 2008.

WENGER, J. S.; WANG, X.; JOHNSTONE, T. C. H-atom assignment and Sb–O bonding of [Mes₃SbOH][O₃SPh] confirmed by neutron diffraction, multipole modeling, and Hirshfeld atom refinement. **Inorg. Chem.**, 60, 16048-16052, 2021.

WILSON, C. C.; THOMAS, L. H.; MORRISON, C. A. A symmetric hydrogen bond revisited: potassium hydrogen maleate by variable temperature, variable pressure neutron diffraction and plane-wave DFT methods. **Chem. Phys. Lett.**, 381, 102-108, 2003.

WOŃSKA, M.; CHODKIEWICZ, M. L.; WOŹNIAK, K. Towards accurate and precise positions of hydrogen atoms bonded to heavy metal atoms. **Chem. Commun.**, 57, 3652-3655, 2021.

WOŃSKA, M.; GRABOWSKY, S.; DOMINIAK, P. M.; WOŹNIAK, K.; JAYATILAKA, D. Hydrogen atoms can be located accurately and precisely by x-ray crystallography. **Sci. Adv.**, 2, 1-8, 2016.

WOŃSKA, M.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A.; EDWARDS, A. J.; DOMINIAK, P. M.; WOŹNIAK, K.; NISHIBORI, E.; SUGIMOTO, K.; GRABOWSKY, S. Hirshfeld atom refinement for modelling strong hydrogen bonds. **Acta Cryst.**, A70, 483-498, 2014.

WOLF, A.; REITHER, M.; HESS, B. A. The generalized Douglas-Kroll transformation. **J. Chem. Phys.**, 117, 9215-9226, 2002.

WOLSTENHOLME, D. J.; WEIGAND, J. J.; DAVIDSON, R. J.; PEARSON, J. K.; CAMERON, T. S. Understanding the electronic structure, reactivity, and hydrogen bonding for a 1,2-diphosphonium dication. **J. Phys. Chem. A**, 112, 3424-3431, 2008.

WOO, H.-K.; WANG, X.-B.; WANG, L.-S.; LAU, K.-C. Probing the low-barrier hydrogen bond in hydrogen maleate in the gas phase: A photoelectron spectroscopy and ab initio study. **J. Phys. Chem. A**, 109, 10633-10637, 2005.

YEARLEY, E. J.; ZHUROVA, E. A.; ZHUROV, V. V.; PINKERTON, A. A. Binding of genistein to the estrogen receptor based on an experimental electron density study. **J. Am. Chem. Soc.**, 129, 15013-15021, 2007.

YEARLEY, E. J.; ZHUROVA, E. A.; ZHUROV, V. V.; PINKERTON, A. A. Experimental electron density studies of non-steroidal synthetic estrogens: Diethylstilbestrol and dienestrol. **J. Mol. Struct.**, 890, 240-248, 2008.

YOUSUF, I.; BASHIR, M. ARJMAND, F.; TABASSUM, S. Advancement of metal compounds as therapeutic and diagnostic metallodrugs: Current frontiers and future perspectives. **Coord. Chem. Rev.**, 445, 214104, 2021.

ZHUROV, V. V.; PINKERTON, A. A. Quantifying the inter- and intramolecular interactions in crystalline phthalic acid. **Cryst. Growth Des.**, 14, 5685-5691, 2014.

ZHUROV, V. V.; ZHUROVA, E. A.; PINKERTON, A. A. Optimization and evaluation of data quality for charge density studies. **J. Appl. Cryst.**, 41, 340-349, 2008.

APÊNDICE A – Parâmetros de Deslocamento Térmico

Tabela A1. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para MnHmA IAM

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Mn	0,02142(8)	0,02708(9)	0,02172(8)	0,00812(6)	0,00755(6)	0,00015(6)
O(1)	0,0280(3)	0,0366(3)	0,0179(2)	0,0025(2)	0,0066(2)	-0,0021(2)
O(2)	0,0300(3)	0,0591(5)	0,0222(3)	0,0035(3)	0,0097(2)	-0,0135(3)
O(3)	0,0356(4)	0,0588(5)	0,0217(3)	0,0024(3)	0,0043(3)	-0,0180(3)
O(4)	0,0595(5)	0,0352(3)	0,0181(3)	0,0051(2)	0,0067(3)	-0,0056(3)
O(5)	0,0364(3)	0,0328(3)	0,0237(3)	0,0084(2)	0,0010(2)	-0,0105(3)
O(6)	0,0243(3)	0,0300(3)	0,0277(3)	0,0068(2)	0,0066(2)	0,0029(2)
C(1)	0,0228(3)	0,0281(3)	0,0179(3)	0,0057(2)	0,0067(2)	0,0020(3)
C(2)	0,0232(3)	0,0367(4)	0,0212(3)	0,0041(3)	0,0085(2)	-0,0027(3)
C(3)	0,0296(4)	0,0341(4)	0,0212(3)	0,0054(3)	0,0111(3)	0,0000(3)
C(4)	0,0324(4)	0,0253(3)	0,0188(3)	0,0060(2)	0,0049(3)	0,0014(3)
	U_{iso}		U_{iso}		U_{iso}	
H(2)	0,034	H(5A)	0,067(6)	H(6A)	0,054(5)	
H(3)	0,035	H(5B)	0,061(5)	H(6B)	0,047(4)	
H(3A)	0,066					

Tabela A2. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para CoHmA IAM

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Co	0,01761(7)	0,02150(7)	0,01586(6)	0,00528(4)	0,00570(4)	-0,00003(4)
O(1)	0,0239(2)	0,0302(3)	0,0163(2)	0,00264(19)	0,00662(18)	-0,0010(2)
O(2)	0,0283(3)	0,0525(4)	0,0199(3)	0,0020(3)	0,0094(2)	-0,0136(3)
O(3)	0,0333(3)	0,0535(4)	0,0191(3)	0,0005(3)	0,0055(2)	-0,0165(3)
O(4)	0,0535(4)	0,0310(3)	0,0165(2)	0,0040(2)	0,0085(3)	-0,0034(3)
O(5)	0,0306(3)	0,0258(3)	0,0196(2)	0,0053(2)	0,0031(2)	-0,0067(2)
O(6)	0,0209(2)	0,0266(2)	0,0244(2)	0,0070(2)	0,00621(19)	0,00266(19)
C(1)	0,0203(3)	0,0245(3)	0,0162(2)	0,0050(2)	0,0065(2)	0,0020(2)
C(2)	0,0213(3)	0,0321(3)	0,0196(3)	0,0041(3)	0,0082(2)	-0,0023(3)
C(3)	0,0272(3)	0,0304(3)	0,0196(3)	0,0051(3)	0,0109(3)	0,0002(3)
C(4)	0,0297(3)	0,0228(3)	0,0173(3)	0,0054(2)	0,0057(2)	0,0022(2)
	U_{iso}		U_{iso}		U_{iso}	
H(2)	0,031	H(5A)	0,061(6)	H(6A)	0,052(5)	
H(3)	0,031	H(5B)	0,044(4)	H(6B)	0,041(4)	
H(3A)	0,060					

Tabela A3. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para NiHmA IAM

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ni	0,01649(7)	0,01859(7)	0,01363(6)	0,00384(4)	0,00512(5)	0,00008(4)
O(1)	0,0223(3)	0,0272(3)	0,0145(2)	0,0019(2)	0,0063(2)	-0,0009(2)
O(2)	0,0283(3)	0,0487(4)	0,0180(3)	0,0003(3)	0,0092(3)	-0,0139(3)
O(3)	0,0336(4)	0,0508(5)	0,0182(3)	-0,0013(3)	0,0064(3)	-0,0152(3)
O(4)	0,0519(5)	0,0301(3)	0,0155(3)	0,0030(2)	0,0093(3)	-0,0023(3)
O(5)	0,0269(3)	0,0221(2)	0,0181(3)	0,0032(2)	0,0044(2)	-0,0047(2)
O(6)	0,0205(3)	0,0248(3)	0,0212(3)	0,0066(2)	0,0062(2)	0,0032(2)
C(1)	0,0200(3)	0,0220(3)	0,0147(3)	0,0042(2)	0,0062(2)	0,0020(2)
C(2)	0,0220(3)	0,0298(4)	0,0180(3)	0,0037(3)	0,0084(3)	-0,0016(3)
C(3)	0,0273(4)	0,0288(4)	0,0182(3)	0,0046(3)	0,0107(3)	0,0002(3)
C(4)	0,0301(4)	0,0214(3)	0,0160(3)	0,0044(2)	0,0058(3)	0,0032(3)
	U_{iso}		U_{iso}		U_{iso}	
H(2)	0,029	H(5A)	0,054(5)	H(6A)	0,047(5)	
H(3)	0,030	H(5B)	0,045(5)	H(6B)	0,038(4)	
H(3A)	0,058					

Tabela A4. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para ZnHmA IAM

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Zn	0,01963(7)	0,02363(8)	0,02116(8)	0,00744(5)	0,00703(5)	0,00034(4)
O(1)	0,0246(3)	0,0309(3)	0,0166(2)	0,0025(2)	0,0065(2)	-0,0011(2)
O(2)	0,0287(3)	0,0528(5)	0,0200(3)	0,0019(3)	0,0093(2)	-0,0137(3)
O(3)	0,0336(4)	0,0531(5)	0,0194(3)	0,0002(3)	0,0055(3)	-0,0157(3)
O(4)	0,0552(5)	0,0320(3)	0,0170(3)	0,0041(2)	0,0088(3)	-0,0036(3)
O(5)	0,0308(3)	0,0265(3)	0,0199(3)	0,0049(2)	0,0034(2)	-0,0064(2)
O(6)	0,0217(3)	0,0268(3)	0,0244(3)	0,0069(2)	0,0066(2)	0,0030(2)
C(1)	0,0203(3)	0,0245(3)	0,0166(3)	0,0052(2)	0,0062(2)	0,0017(2)
C(2)	0,0220(3)	0,0322(4)	0,0203(3)	0,0040(3)	0,0086(3)	-0,0017(3)
C(3)	0,0277(4)	0,0304(4)	0,0203(3)	0,0053(3)	0,0110(3)	0,0003(3)
C(4)	0,0309(4)	0,0227(3)	0,0173(3)	0,0053(2)	0,0058(3)	0,0025(3)
	U_{iso}		U_{iso}		U_{iso}	
H(2)	0,031	H(5A)	0,058(6)	H(6A)	0,044(5)	
H(3)	0,032	H(5B)	0,046(5)	H(6B)	0,038(4)	
H(3A)	0,060					

Tabela A5. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para NiHmA_MM. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos para átomos de H estimados pelo software SHADE3 (Madsen, 2006)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni	0,0103(5)	0,0105(3)	0,0065(3)	-0,0012(4)	0,0023(3)	0,0014(2)
O(1)	0,01179(13)	0,01386(10)	0,00784(8)	-0,00088(10)	0,00343(9)	0,00088(7)
O(2)	0,01458(16)	0,02346(14)	0,00925(10)	-0,00674(13)	0,00474(10)	-0,00002(9)
O(3)	0,01700(17)	0,02308(15)	0,00936(10)	-0,00663(14)	0,00369(11)	-0,00022(9)
O(4)	0,0248(2)	0,01433(11)	0,00794(9)	-0,00130(12)	0,00481(11)	0,00122(8)
O(5)	0,01350(10)	0,01143(7)	0,00991(6)	-0,00178(7)	0,00271(7)	0,00172(5)
O(6)	0,01065(9)	0,01267(7)	0,01148(7)	0,00175(7)	0,00353(6)	0,00321(5)
C(1)	0,01017(10)	0,01161(8)	0,00791(7)	0,00023(6)	0,00322(6)	0,00165(5)
C(2)	0,01190(12)	0,01493(9)	0,00921(8)	-0,00118(8)	0,00439(7)	0,00141(6)
C(3)	0,01413(12)	0,01453(9)	0,00918(8)	-0,00040(8)	0,00532(8)	0,00176(6)
C(4)	0,01481(12)	0,01148(8)	0,00788(7)	0,00081(7)	0,00322(7)	0,00191(5)
H(2)	0,023361	0,034386	0,023435	-0,009407	0,007522	0,001461
H(3)	0,029891	0,033814	0,021562	-0,001647	0,013947	0,00603
H(3A)	0,02686	0,027684	0,014583	-0,004536	0,00525	0,00116
H(5A)	0,032346	0,024912	0,01564	-0,003044	0,006617	-0,00009
H(5B)	0,039154	0,021428	0,023545	0,003121	0,011574	0,009215
H(6A)	0,030888	0,021884	0,022291	0,005304	0,010696	0,003094
H(6B)	0,016328	0,032477	0,025882	-0,00053	0,005162	0,007185

Tabela A6. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para MnHmA_HAR

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn	0,02115(16)	0,02622(18)	0,02069(16)	0,00004(11)	0,00681(11)	0,00749(11)
O(1)	0,0278(2)	0,0369(2)	0,01746(17)	-0,00254(18)	0,00667(15)	0,00226(16)
O(2)	0,0304(2)	0,0592(3)	0,0216(2)	-0,0137(2)	0,00983(17)	0,0029(2)
O(3)	0,0349(3)	0,0584(3)	0,0218(2)	-0,0180(2)	0,00376(18)	0,0025(2)
O(4)	0,0583(3)	0,0361(3)	0,01740(19)	-0,0069(2)	0,0064(2)	0,00456(18)
O(5)	0,0361(2)	0,0326(3)	0,0240(2)	-0,0103(2)	0,00159(18)	0,00783(19)
O(6)	0,0251(2)	0,0310(2)	0,0269(2)	0,00395(18)	0,00679(16)	0,00771(18)
C(1)	0,0219(2)	0,0283(3)	0,0166(2)	0,0006(2)	0,00605(17)	0,00445(18)
C(2)	0,0235(2)	0,0369(3)	0,0197(2)	-0,0033(2)	0,00821(19)	0,0032(2)
C(3)	0,0290(3)	0,0346(3)	0,0194(2)	-0,0013(2)	0,0104(2)	0,0040(2)
C(4)	0,0326(3)	0,0261(3)	0,0168(2)	0,0006(2)	0,00467(19)	0,00516(19)
H(2)	0,033(6)	0,104(10)	0,050(7)	-0,023(6)	0,019(5)	0,016(7)
H(3)	0,055(7)	0,077(8)	0,036(6)	-0,015(6)	0,026(5)	0,004(6)
H(3A)	0,065(11)	0,082(12)	0,042(12)	-0,016(9)	0,017(9)	0,020(10)
H(5A)	0,110(13)	0,058(9)	0,039(8)	0,010(9)	0,017(8)	-0,002(7)
H(5B)	0,069(10)	0,054(8)	0,055(9)	0,005(7)	0,014(7)	0,024(7)
H(6A)	0,051(8)	0,061(9)	0,049(8)	0,017(7)	0,015(7)	0,011(7)
H(6B)	0,022(6)	0,057(8)	0,064(9)	-0,002(6)	0,010(6)	0,026(7)

Tabela A7. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para CoHmA_HAR

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co	0,01730(14)	0,02089(14)	0,01590(13)	0,00033(8)	0,00572(9)	0,00531(9)
O(1)	0,02332(18)	0,03033(18)	0,01642(15)	-0,00151(14)	0,00699(13)	0,00252(13)
O(2)	0,0282(2)	0,0529(3)	0,01956(18)	-0,01370(19)	0,00956(15)	0,00163(18)
O(3)	0,0328(2)	0,0531(3)	0,01967(19)	-0,0163(2)	0,00541(16)	0,00071(19)
O(4)	0,0527(3)	0,0318(2)	0,01633(17)	-0,00495(19)	0,00840(17)	0,00355(15)
O(5)	0,0298(2)	0,02594(19)	0,02048(18)	-0,00665(15)	0,00372(14)	0,00517(15)
O(6)	0,02135(18)	0,02746(19)	0,02423(18)	0,00352(14)	0,00670(14)	0,00788(15)
C(1)	0,0194(2)	0,0248(2)	0,01534(18)	0,00067(16)	0,00612(15)	0,00418(15)
C(2)	0,0216(2)	0,0323(2)	0,0183(2)	-0,00288(18)	0,00813(17)	0,00321(18)
C(3)	0,0268(2)	0,0309(2)	0,0184(2)	-0,00098(19)	0,01053(18)	0,00408(18)
C(4)	0,0298(3)	0,0234(2)	0,01593(19)	0,00147(18)	0,00581(17)	0,00475(16)
H(2)	0,042(7)	0,077(8)	0,045(7)	-0,019(6)	0,016(5)	0,007(6)
H(3)	0,054(7)	0,087(9)	0,033(6)	-0,006(6)	0,030(5)	0,008(6)
H(3A)	0,041(8)	0,071(11)	0,052(12)	-0,025(8)	0,022(8)	0,000(9)
H(5A)	0,078(11)	0,067(9)	0,030(7)	0,004(8)	0,007(7)	-0,008(6)
H(5B)	0,046(8)	0,033(6)	0,058(8)	0,004(5)	0,003(6)	0,023(6)
H(6A)	0,059(8)	0,048(7)	0,049(8)	0,028(6)	0,023(7)	0,011(6)
H(6B)	0,044(7)	0,041(7)	0,072(10)	-0,002(6)	0,019(7)	0,019(7)

Tabela A8. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para NiHmA_conv_HAR

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni	0,01685(14)	0,01836(14)	0,01349(14)	0,00018(10)	0,00525(10)	0,00386(9)
O(1)	0,0221(2)	0,0276(2)	0,01459(19)	-0,00152(16)	0,00649(16)	0,00182(15)
O(2)	0,0285(3)	0,0494(3)	0,0175(2)	-0,0140(2)	0,00920(19)	-0,0001(2)
O(3)	0,0336(3)	0,0509(3)	0,0187(2)	-0,0153(3)	0,0060(2)	-0,0008(2)
O(4)	0,0516(3)	0,0306(2)	0,0154(2)	-0,0036(2)	0,0093(2)	0,00261(17)
O(5)	0,0265(2)	0,0223(2)	0,0191(2)	-0,00478(17)	0,00493(18)	0,00309(17)
O(6)	0,0211(2)	0,0258(2)	0,0210(2)	0,00382(17)	0,00650(17)	0,00749(17)
C(1)	0,0194(2)	0,0224(2)	0,0140(2)	0,00073(19)	0,00599(19)	0,00346(18)
C(2)	0,0223(3)	0,0302(3)	0,0165(3)	-0,0022(2)	0,0081(2)	0,0028(2)
C(3)	0,0276(3)	0,0293(3)	0,0169(3)	-0,0009(2)	0,0107(2)	0,0036(2)
C(4)	0,0304(3)	0,0222(2)	0,0147(2)	0,0023(2)	0,0059(2)	0,00388(19)
H(2)	0,039(7)	0,068(9)	0,052(9)	-0,011(7)	0,019(7)	0,012(7)
H(3)	0,063(9)	0,057(8)	0,052(9)	-0,002(7)	0,037(8)	-0,005(7)
H(3A)	0,051(11)	0,056(11)	0,057(15)	0,003(9)	0,031(11)	0,004(10)
H(5A)	0,084(13)	0,054(9)	0,030(9)	0,014(9)	0,009(9)	-0,010(7)
H(5B)	0,055(10)	0,032(7)	0,057(11)	0,008(7)	0,000(8)	0,014(7)
H(6A)	0,047(9)	0,044(8)	0,046(9)	0,012(7)	0,012(8)	0,010(7)
H(6B)	0,030(7)	0,048(8)	0,069(12)	0,003(6)	0,019(8)	0,025(8)

Tabela A9. Parâmetros de deslocamento térmico (\AA^2) para ZnHmA HAR

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Zn	0,02057(17)	0,02281(16)	0,02072(16)	0,00054(9)	0,00648(10)	0,00764(10)
O(1)	0,0247(2)	0,0311(2)	0,0169(2)	-0,00162(16)	0,00672(16)	0,00252(15)
O(2)	0,0293(2)	0,0529(3)	0,0199(2)	-0,0137(2)	0,00949(19)	0,0015(2)
O(3)	0,0337(3)	0,0530(3)	0,0202(3)	-0,0158(2)	0,0052(2)	0,0006(2)
O(4)	0,0547(3)	0,0327(2)	0,0166(2)	-0,0050(2)	0,0087(2)	0,00373(17)
O(5)	0,0305(2)	0,0264(2)	0,0211(2)	-0,00636(17)	0,00378(18)	0,00480(17)
O(6)	0,0226(2)	0,0277(2)	0,0245(2)	0,00391(16)	0,00695(17)	0,00832(17)
C(1)	0,0202(2)	0,0248(2)	0,0157(2)	0,00077(18)	0,00591(18)	0,00454(18)
C(2)	0,0225(3)	0,0327(3)	0,0189(3)	-0,0023(2)	0,0083(2)	0,0035(2)
C(3)	0,0278(3)	0,0307(3)	0,0190(3)	-0,0007(2)	0,0105(2)	0,0045(2)
C(4)	0,0314(3)	0,0232(2)	0,0160(2)	0,0019(2)	0,0057(2)	0,00476(18)
H(2)	0,039(7)	0,075(10)	0,045(8)	-0,009(7)	0,027(6)	0,003(7)
H(3)	0,065(9)	0,073(10)	0,032(7)	-0,005(7)	0,031(7)	0,008(7)
H(3A)	0,049(10)	0,040(9)	0,040(12)	-0,005(8)	0,023(9)	0,006(9)
H(5A)	0,108(15)	0,040(8)	0,022(7)	0,004(9)	0,005(8)	-0,011(6)
H(5B)	0,065(10)	0,029(7)	0,054(10)	-0,003(7)	-0,005(8)	0,012(7)
H(6A)	0,047(9)	0,040(8)	0,063(10)	0,015(7)	0,012(8)	0,010(7)
H(6B)	0,031(7)	0,050(9)	0,061(10)	0,007(6)	0,025(7)	0,015(8)

APÊNDICE B – Mapas de Deformação

A Figura B1 apresenta os mapas de deformação obtidos para a esfera de coordenação em NiHmA_MM ao considerar as simetrias $2/m$, mmm e $4/mmm$.

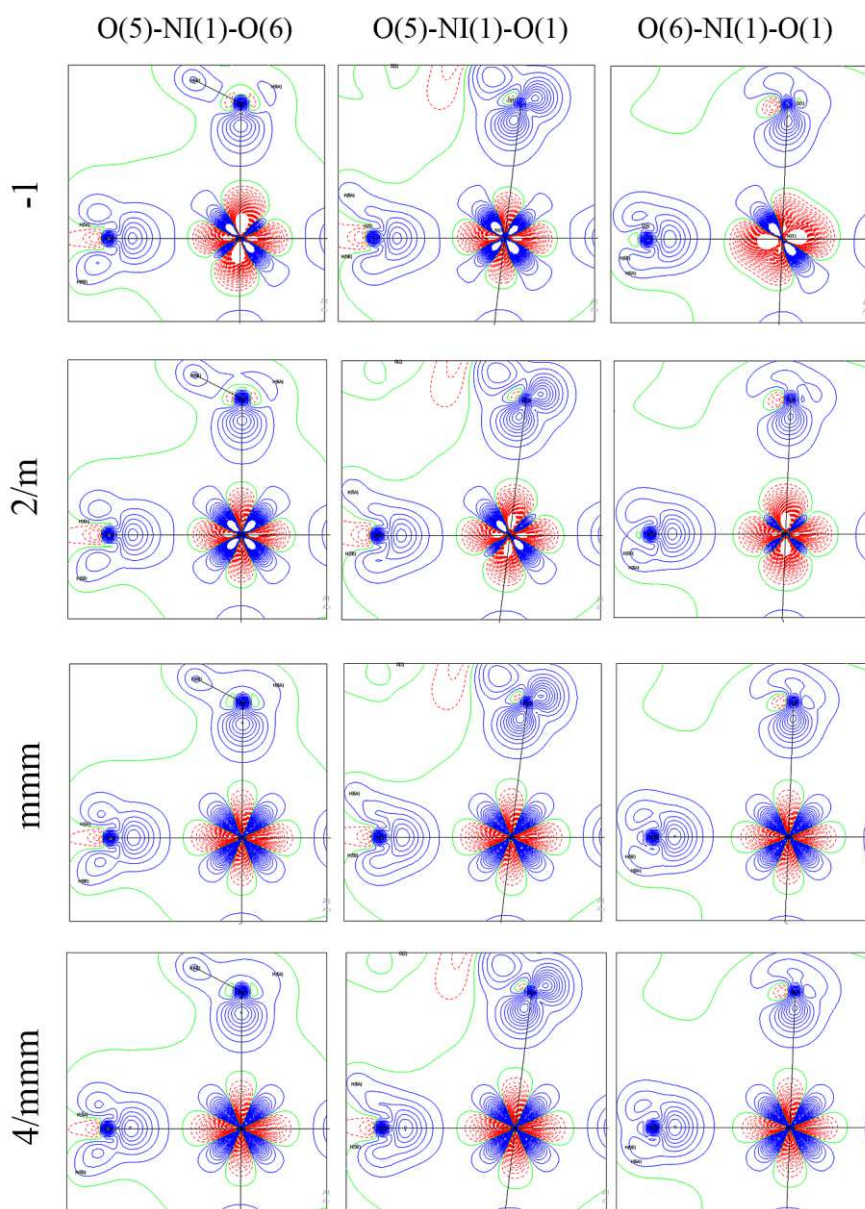


Figura B1. Mapas de deformação para o centro metálico de Ni em NiHmA_MM obtidos ao se utilizar diferentes simetrias.

APÊNDICE C – Densidades de Energia

A Tabela C1 apresenta os valores de densidades de energia e demais parâmetros relacionados às densidades de energia obtidos para ligações de hidrogênio ao se fixar as distâncias envolvendo átomos de H em NiHmA_MM nos valores obtidos por difração de nêutrons para ZnHmA (Sequeira *et al.*, 1992).

Tabela C1. Densidades de energia para ligações de hidrogênio em NiHmA_MM com distâncias de H fixas em valores obtidos por difração de nêutrons. Densidades de energia em hartree \AA^{-3}

Ligação	$G(\mathbf{r}_{PCL})$	$V(\mathbf{r}_{PCL})$	$H(\mathbf{r}_{PCL})$	$G(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	$H(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL})$	$ V(\mathbf{r}_{PCL}) /G(\mathbf{r}_{PCL})$
O(1)···H(6B)	0,134	-0,140	-0,006	0,72	-0,03	1,05
O(2)···H(3A)	0,445	-0,997	-0,553	0,58	-0,72	2,24
O(2)···H(5A)	0,110	-0,079	0,031	1,16	0,33	0,72
O(3)···H(5A)	0,090	-0,062	0,028	1,16	0,36	0,69
O(4)···H(5B)	0,153	-0,137	0,016	0,92	0,09	0,90
O(4)···H(6A)	0,132	-0,116	0,016	0,89	0,11	0,88

Verifica-se que as mesmas conclusões são obtidas ao manter H fixo, com a principal variação sendo referente às interações O(2)···H(5A) e O(3)···H(5A), que passam a ter $G(\mathbf{r}_{PCL})/\rho(\mathbf{r}_{PCL}) > 1$, indicando maior caráter iônico dessas interações.

APÊNDICE D – Gráficos Moleculares

Os gráficos moleculares obtidos através do programa *Multiwfn* (Lu & Chen, 2012) para as estruturas refinadas pelo método HAR estão compilados na Figura D1. Observa-se que a principal diferença é em relação ao caminho de ligação para O(2)···H(5A) (ou O(2)···O(5)), em concordância com as diferentes orientações da molécula de água coplanar ao ligante hidrogenomaleato, como verificado por Ruggiero & Korter (2016).

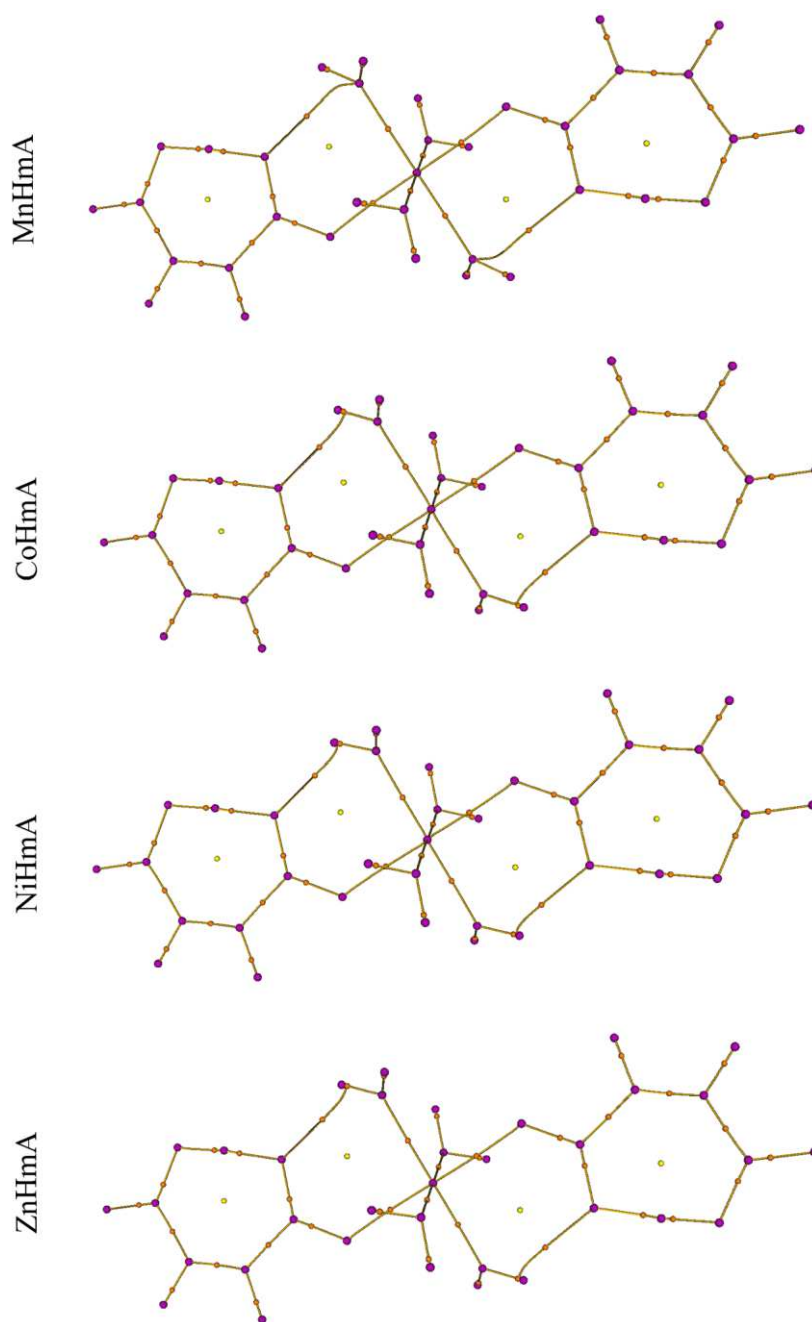


Figura D1. Gráficos moleculares para as estruturas de MHmA_HAR. Pontos críticos (3,-3) em roxo, (3,-1) em laranja e (3,+1) em amarelo.

APÊNDICE E – Índices de Deslocalização

Os índices de deslocalização calculados para os compostos MHmA_HAR se encontram na Tabela E1.

Tabela E1. Índices de deslocalização para os compostos MHmA_HAR

$\delta(A, B)$	MnHmA	CoHmA	NiHmA	ZnHmA
$\delta(M, O(1))$	0,279	0,333	0,360	0,291
$\delta(M, O(5))$	0,272	0,331	0,340	0,293
$\delta(M, O(6))$	0,250	0,296	0,317	0,263
$\delta(O(1), C(1))$	1,036	1,030	1,029	1,034
$\delta(O(2), C(1))$	1,022	1,037	1,039	1,030
$\delta(O(3), C(4))$	0,950	0,935	0,935	0,944
$\delta(O(3), H(3A))$	0,334	0,357	0,361	0,347
$\delta(O(4), C(4))$	1,215	1,218	1,221	1,218
$\delta(O(5), H(5A))$	0,497	0,500	0,492	0,484
$\delta(O(5), H(5B))$	0,555	0,569	0,574	0,584
$\delta(O(6), H(6A))$	0,564	0,566	0,577	0,586
$\delta(O(6), H(6B))$	0,571	0,552	0,554	0,582
$\delta(C(1), C(2))$	0,963	0,957	0,958	0,959
$\delta(C(2), C(3))$	1,741	1,743	1,743	1,747
$\delta(C(2), H(2))$	0,944	0,944	0,940	0,935
$\delta(C(3), C(4))$	0,930	0,934	0,935	0,932
$\delta(C(3), H(3))$	0,934	0,936	0,936	0,933
$\delta(O(1), O(2))$	0,316	0,312	0,310	0,312
$\delta(O(1), O(5))$	0,049	0,054	0,055	0,058
$\delta(O(1), O(6))$	0,046	0,049	0,054	0,056
$\delta(O(1), C(2))$	0,124	0,122	0,122	0,124
$\delta(O(1), C(3))$	0,043	0,042	0,042	0,042
$\delta(O(1), C(4))$	0,002	0,002	0,002	0,002
$\delta(O(2), H(3A))$	0,239	0,207	0,203	0,218
$\delta(O(2), O(3))$	0,185	0,177	0,174	0,180
$\delta(O(2), H(5A))$	0,012	0,024	0,032	0,026
$\delta(O(2), O(5))$	0,056	0,065	0,070	0,066
$\delta(O(3), O(4))$	0,331	0,326	0,325	0,327
$\delta(O(4), C(3))$	0,150	0,148	0,147	0,149
$\delta(O(4), C(2))$	0,058	0,059	0,060	0,059
$\delta(O(4), C(1))$	0,004	0,004	0,004	0,004
$\delta(O(4), O(1))$	0,004	0,004	0,004	0,004
$\delta(O(5), O(6))$	0,037	0,041	0,042	0,046
$\delta(C(1), C(3))$	0,073	0,071	0,071	0,072
$\delta(C(1), C(4))$	0,005	0,005	0,005	0,004
$\delta(M, O(2))$	0,011	0,011	0,011	0,008

APÊNDICE F – Produção Bibliográfica

Response of Hirshfeld Surfaces to temperature or pressure gradients in the coordination polymer emim[Mn(btc)]

C. B. Pinto^a, L. H. R. Dos Santos^a, B. L. Rodrigues^a.

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

Structural variations occurring under non-ambient conditions are of interest to crystal engineering^[1], as they might provide insight regarding materials behavior and thermodynamics. The coordination polymer emim[Mn(btc)] (emim=1-ethyl,3-methyl imidazolium; btc=1,3,5-benzenetricarboxylate) has been studied under temperature^[2] (T) and pressure^[3] (P) gradients, resulting not only on anisotropic responses of the unit cell, but also on variations in bond distance and Mn^{II} coordination. In order to analyze variations on the metal-center environment, this study presents the Hirshfeld surface (HS) and fingerprint plots (FP)^[4] generated for the Mn^{II} center on each previously determined structure in the multi-pressure and temperature studies^[2,3].

The structural variations upon increasing P are more drastic, due to the formation of a new Mn-O bond. The HS's (Figure 1a) present several variations concerning surface volume (V), area (A), globularity (G), asphericity (Ω), shape index (S) and d_i vs. d_e (FP). G for example increases with P, indicating that the surfaces are closer to a spherical shape. Mn-O bond distances decrease and can be correlated to S values. The variations of the HS with T are less pronounced (Figure 1b), but inspection of quantitative parameters highlights the changes. Both A and V increase with T, while G decreases. Overall, the values of Ω are much closer to zero when varying T than they are when varying P, indicating higher similarity of the surfaces to an isotropic object. Mn-O bond distances increase with T, but S does not respond very accurately.

Even though the changes in HS's are very subtle, quantitative information regarding the surface shape can be taken as indicators of changes in metal center environment, allowing a better comprehension of structure behavior in non-ambient conditions. These correlations could eventually be used to predict the behavior of other materials, thus providing an accurate tool for the establishment of structure-property relationships useful for crystal engineering.

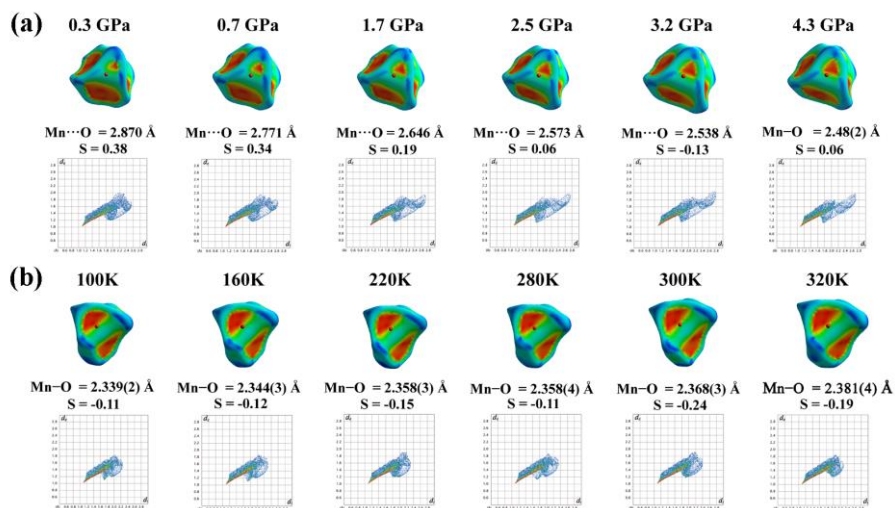


Figure 1: HS and FP for the Mn^{II} metal center with (a) increasing P and (b) increasing T.

[1] Desiraju, G.R., *IUCrJ*, **1**, 380-381 (2014).

[2] Madsen, S.R., Lock, N., Overgaard, J., Iversen, B.B., *Acta Cryst.*, **B70**, 595-601 (2014).

[3] Madsen, S.R., Moggach, S.A., Overgaard, J., Iversen, B.B., *Acta Cryst.*, **B72**, 389-394 (2016).

[4] Turner, M.J., McKinnon, J.J., Wolff, S.K., Grimwood, D.J., Spackman, P.R., Jayatilaka, D., Spackman, M.A., *CrystalExplorer17* (2017). University of Western Australia.

Acknowledgments: CAPES; PPGQ-UFMG.

Response of Hirshfeld Surface to Structural Modifications in Transition-Metal Coordination Compounds

Camila Batista Pinto, Leonardo H. R. Dos Santos, and Bernardo Lages Rodrigues*

Cite This: *Cryst. Growth Des.* 2020, 20, 4827–4838

Read Online

ACCESS |



Metrics & More

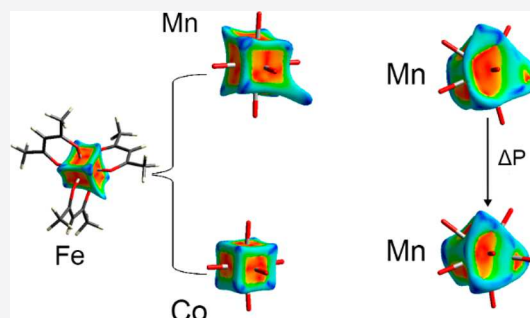


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: This work aims at identifying salient parameters of the Hirshfeld surface of transition-metal centers in coordination compounds able to elucidate the nature of metal–ligand interactions. As an alternative to the geometrical criteria for bond formation, such analysis would help engineer this kind of material based on their building blocks. Properties related to size and shape of Hirshfeld surfaces associated with transition-metal centers are reported for different series of compounds, selected in a way as to systematically change the nature of the coordination bonds by varying (1) chemical nature of the ligands, (2) chemical nature of the metallic centers, and (3) metal environment, by applying variation in pressure or temperature. Correlations have been established between indicators mapped onto the transition-metal Hirshfeld surface and the geometry of the metal–ligand contact. Shape index and curvedness are particularly informative for coordination details, showing to be highly dependent on the nature of both metal and ligand, and on the coordination bond distance. Such parameters vary continuously upon shortening of the metal–ligand contact, but they tend to change more dramatically upon coordination, thus being sensitive to bond formation. This analysis could be applied to estimate limiting coordination distances, thus helping to establish structure–property relationships.



subunits by nodes, and intra- or intermolecular interactions by edges.⁷ In the case of molecular crystals, nodes are typically chosen as the molecules themselves, whereas intermolecular interactions constitute the edges between them. In the case of a coordination polymeric material, nodes are usually selected to coincide with the transition-metal centers, while the ligands form edges extending the topological net. This geometrical simplification allows appreciation of similarities and differences between phases, including polymorphs.⁸ Another possibility would be to analyze molecular packing modes by partitioning the crystalline space into nonoverlapping domains, for example, using Voronoi–Dirichlet polyhedra⁹ or Hirshfeld surface analysis.¹⁰ The latter has gained popularity over the last few years, among other reasons, because it provides visually appealing insights with respect to all intermolecular interactions simultaneously, thus allowing efficient comparison of rather complex crystal structures.¹¹ In addition, the size and shape of molecules for crystal engineering can be obtained from the definition of the Hirshfeld surfaces, as well as functions and indicators related to the nature and strength of

INTRODUCTION

The field of crystal engineering relies not only on the selection of specific functional groups that may impart particular properties to the preconceived materials, but also on the knowledge and possible control of the way such functionalities are packed into a periodic lattice.^{1,2} In the case of molecular materials, either organic, metal–organic, or organometallic, this implies understanding the role played by the stronger covalent and coordination bonds, as well as the weaker intermolecular interactions on the observed crystalline properties, and on how these forces impact on the molecular geometries and crystal packing.³ The choice of functional groups and supramolecular synthons to rationally design a solid should take into account their size, shape, and bonding capacity. In the particular case of metal–organic compounds, these parameters may be tuned by controlling the molecular nature of the organic ligands, specially their polarity, or by varying the chemical nature of the metal centers, their coordination geometry, and their oxidation states.⁴

There are many techniques for engineering crystalline materials based on either theoretical or experimental approaches. Among them, the traditional interpretation of experimental crystal structures uses individual bond distances and angles to identify common arrangements.⁵ Nowadays, it is often aided by statistical analysis of structural databases (e.g., the Cambridge Structural Database – CSD).⁶ Alternatively, simplification of crystal lattices can be performed in terms of their topology through the replacement of molecular units or

Received: May 3, 2020
Revised: June 2, 2020
Published: June 17, 2020



On the Hirshfeld surface for copper(II) atoms in different coordination environments

Camila B. Pinto, Leonardo H. R. Dos Santos and Bernardo L. Rodrigues*

Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Avenida Presidente Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil. *Correspondence e-mail: bernardo@qui.ufmg.br

Received 23 June 2020

Accepted 20 August 2020

Edited by S. Moggach, The University of Western Australia, Australia

Keywords: distorted geometry; shape index; curvedness; Hirshfeld surfaces.

CCDC reference: 2000090

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/j

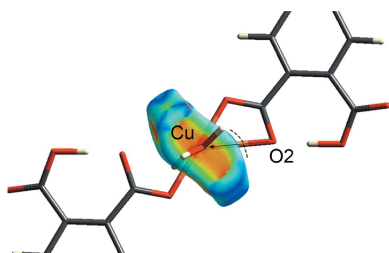
Copper(II) chemistry has always attracted interest owing to its rich coordination geometry. On the one hand, the variety of geometries that the copper(II) atom can adopt makes it a versatile metal with high applicability. On the other hand, the difficulties in controlling the copper(II) geometry may hinder its use in the design of molecules. To evaluate the use of Hirshfeld surfaces for obtaining information related to coordination geometry in copper(II) compounds, the behaviour of the surfaces generated for the copper(II) centres in different coordination environments is analysed. Structural details of four compounds were retrieved from the Cambridge Structural Database and analysed along with the crystal structure of a new compound, namely chloro-bis(1,10-phenanthroline)copper(II) 2-carboxy-4-nitrobenzoate 4-nitrophthalic acid dihydrate $[[\text{CuCl}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^+(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_6)^-\cdot\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, here described. The obtained Hirshfeld surfaces behave differently according to the coordination environment, presenting different shapes and shape-related parameters. Furthermore, the curvature properties and fingerprint plots can be useful for evaluating the differences that might occur in the coordination environment.

1. Introduction

The chemistry of copper compounds has always been a source of interest, not only because of the high applicability of such compounds [e.g. catalysis (Punniyamurthy & Rout, 2008), superconductors (Cava *et al.*, 1988) and biochemical activity (Lamichhane *et al.*, 2018)] but also owing to the variety of coordination geometries and degrees of distortion that this transition metal can adopt. The copper coordination number is dependent on its oxidation state, which may vary from zero to +4. Some of these oxidation states are particularly rare in coordination compounds, the most often reported oxidation states being +1 and +2, with the latter most prevalent (Conry, 2006).

In the divalent oxidation state, the copper ion can adopt a variety of coordination numbers, ranging from three to eight (Conry, 2006), but a search of the Cambridge Structural Database (CSD; Groom *et al.*, 2016) indicates that, most commonly, it is found in a coordination environment of four, five or six atoms [Fig. 1(a)]. The four-coordinated copper(II) ion can adopt square-planar or tetrahedral geometries, the former being more common, especially when the coordination sphere is solely composed of oxygen atoms (Melník *et al.*, 1997). Both geometries, however, usually appear with some degree of distortion, and many discussions on the reasons for such phenomena are present in the literature (e.g. Gažo *et al.*, 1976; Hathaway & Billing, 1970; Clare & Kepert, 2006).

As with the four-coordinated ions, the five-coordinated copper(II) ion may also adopt two different geometries: trigonal bipyramid or square pyramid. The latter is more





Estimating electron density at the bond critical point through atomic Hirshfeld surfaces

Camila B. Pinto, Bernardo L. Rodrigues and Leonardo H. R. Dos Santos*

Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Avenida Presidente Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil. *Correspondence e-mail: leonardohrs@ufmg.br

Received 2 August 2021

Accepted 6 September 2021

Edited by S. Moggach, The University of Western Australia, Australia

Keywords: curvedness; interatomic surfaces; Hirshfeld surfaces; bond critical points.

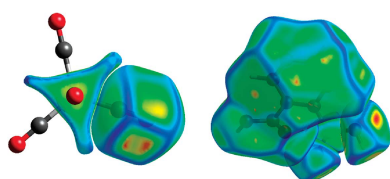
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/j

Interatomic surfaces often carry information related to the electron distribution in a molecule or crystal, not only being a visual aid but also enabling quantitative analyses. Under certain conditions, atomic Hirshfeld surfaces present a high resemblance to the interatomic surfaces obtained through the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), with the advantage of being easily calculated, even for crystal structures determined at low resolutions (*i.e.* when a charge-density refinement is not performed). Here an empirical relation between the curvedness property of the Hirshfeld surfaces and the electron density at the bond critical point for certain types of covalent and coordination interactions involving carbon atoms has been obtained. The exponential function was tested to estimate the electron density in different crystalline systems, and the highest deviation from reference values obtained through QTAIM was just 16%. Additionally, fine details of this fit may be salient to the difference in electronegativity of the atoms involved in the bond.

1. Introduction

Knowledge of the electron density distribution is fundamentally important in many aspects, from understanding mechanisms of chemical reactions (Johnson *et al.*, 2012) to designing new materials with optimized properties (Tolborg & Iversen, 2019). Crystalline electron densities can be obtained by three means: (1) theoretically, through quantum-mechanical calculations; (2) experimentally, through X-ray diffraction; or (3) quantum crystallographically, through the combination of both approaches (Grabowsky *et al.*, 2017). Either way, a lot of effort and expertise are needed to conduct an accurate charge-density analysis, which ultimately seeks insight into chemical bonding and its consequences for materials behavior. In the realm of atomic and molecular theory, this endeavor has been traditionally achieved by defining frontiers within crystals, according to which, atomic or molecular surfaces may be built as functionals of the total electron density. Apart from the now ubiquitous topological partitioning based on the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), able to provide physically meaningful descriptors for the charge density of a crystal (Stalke, 2011), a lot of crystallographic research benefits from the computation of chemically appealing boundary surfaces (Martín Pendás *et al.*, 2007). In particular, Hirshfeld surfaces (HSs) have found wide applicability in crystal-structure prediction and engineering (Spackman *et al.*, 2021).

Despite the lack of a formal quantum-mechanical justification, the similarity between HSs and interatomic surfaces extracted from QTAIM is remarkable, and a connection can be established (Martín Pendás *et al.*, 2002), at least in the proximities of the bond critical points (BCPs). QTAIM



Experimental charge-density analysis towards predictive materials science

Camila B. Pinto, Bernardo L. Rodrigues, Leonardo H. R. Dos Santos*

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627,
31270-901 Belo Horizonte MG, Brazil

* e-mail: leonardohrs@ufmg.br

DOI: <https://doi.org/10.30609/jeti.v4i3.12820>



Abstract. The ongoing increase in the number of experimental charge-density studies can be related to both the technological advancements and the wide applicability of the method. Regarding materials science, the understanding of bonding features and their relation to the physical properties of materials can not only provide means to optimize such properties, but also to predict and design new materials with the desired ones. In this tutorial, we describe the steps for a charge-density analysis, emphasizing the most relevant features and briefly discussing the applications of the method

Keywords: electron distribution, charge distribution, quantum theory of atoms in molecules, molecular materials, X-ray diffraction

1. Introduction

Over the last decade, there has been an increase in the number of crystal structures which are further analyzed in terms of a charge density study, as can be demonstrated through a search on the *Cambridge Structural Database* [1], Fig. 1(a). This follows the prediction of the pioneers of X-ray diffraction in the early 1900's [2] and shows the clear applicability of X-ray radiation in charge density studies. The increase is related to both the potentialities of the technique and the advancements in hardware and software, which have not only allowed more accurate, but also a faster data collection. Charge density studies date back to the 1960s with deformation density studies on organic compounds such as α -oxalic acid dihydrate and S-triazine [3], and while the development of desktop computers has surely contributed to an increase in charge density studies in recent years (by efficiently optimizing highly-parameterized least-squares cycles), technical improvements in data collection hardware also play an important role. The use of low temperature, for

The curvature of atomic Hirshfeld surfaces for carbon–carbon bonds in crystals

C. B. Pinto^a, L. H. R. Dos Santos^a, B. L. Rodrigues^a.

^a*Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.*

The curvature of interatomic surfaces (IAS) is known to carry information related to atomic properties, such as the charge transfer between atoms^[1]. Usually, the IAS will be concave in relation to the anion, convex in relation to the cation, and planar faces are present between atoms that do not exchange significant charge^[2]. In the case of atomic Hirshfeld surfaces (HSs), this behavior is seen for certain types of bonds, especially for ionic compounds or slightly polar covalent bonds^[2]. Even though the IAS for homoatomic bonds are planar, the curvature properties of the HSs allow a semi-quantitative comparison between the IAS curvatures of such bonds in different environments. The curvature properties available for mapping onto the HSs are the shape index (S , where $S < 0$ indicate concave surface and $S > 0$, convex surface), and curvedness (C , function of the r.m.s curvature, where flat regions present values close to -4.0)^[3].

To evaluate the behavior of different carbon-carbon bonds in the crystalline environment, the atomic HSs for carbon atoms were generated through the program *CrystalExplorer*^[4] and S and C values were taken in the C–C bonding region for 17 crystal structures undergoing a charge density analysis. The S function was positive in all cases, even when there was a difference in atomic charges higher than $1 e$. This means that a convex surface is present in all cases, in different degrees ($0.57 < S < 0.97$), and that the surfaces do not interlock themselves as it happens for polar bonds. The C values are majorly in the range of -2.4 to -1.8 , with the exception of C–C bonds prevenient from hydrogensquarate ($-1.8 < C < -1.5$). In this manner, the values of S were plotted against C in order to better visualize such patterns (Fig. 1).

From the plot of S vs. C , we could conclude that four groups of points are formed: (1) low S and high C (single and resonance bonds), (2) low S and low C (single, double and resonance bonds), (3) intermediate S and low C (single bonds), and (4) high S and intermediate C (single bonds). The evaluation of each point individually allowed the conclusion that geometric factors are the main reason for this separation. The type of bond or nature of the neighboring atoms appear to have a less pronounced influence on the HS curvature, which will present distinguished values for each geometric setting. In the case of triple bonds, only a few structures undergoing multipole refinement were found, but in all cases the S function varies very quickly near the bond, not being possible to obtain a value for it, while the C function usually achieved values smaller than -3.0 .

These preliminary results show that the curvature of the atomic HS at the bonding region varies even for homoatomic bonds, allowing to differ the environment of the atoms involved in the chemical bond. In addition, while the evaluation of S or C values independently do not seem to present patterns, the evaluation of S and C together becomes informative.

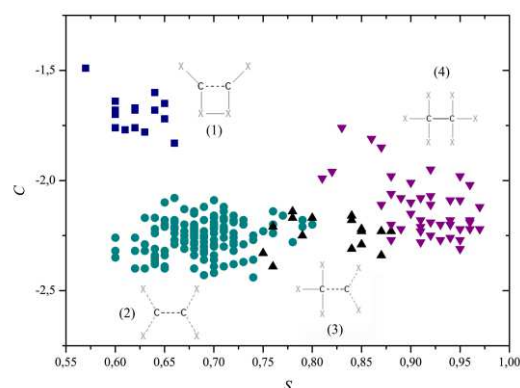


Figure 1: S vs. C for C–C bonds categorized according to the C atoms geometry.

[1] Martín Pendás, A., Luaña, V., *J. Chem. Phys.*, **119**, 7643-7650 (2003).

[2] Martín Pendás, A., Luaña, V., Pueyo, L., Francisco, E., Mori-Sánchez, P. *J. Chem. Phys.*, **117**, 1017-1023 (2002).

[3] McKinnon, J.J., Spackman, M.A., Mitchell, A.S. *Acta Cryst.*, **B60**, 627-668 (2004).

[4] Turner, M.J., McKinnon, J.J., Wolff, S.K., Grimwood, D.J., Spackman, P.R., Jayatilaka, D., Spackman, M.A., *CrystalExplorer17* (2017). University of Western Australia.

Acknowledgments: CAPES; PPGQ – UFMG.