

## ESTUDO COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS DE CROMO VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

**FERNANDA ISQUIERDO BATISTA<sup>1</sup>; ROBSON DA SILVA OLIBONI<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, CCQFA – fefefebatista@outlook.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, CCQFA – rooliboni@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

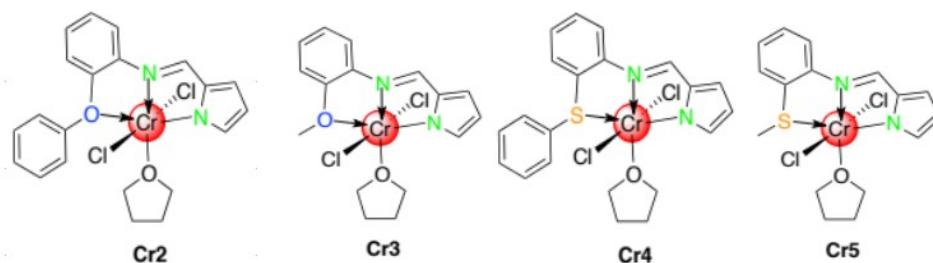
A química computacional tem recebido bastante atenção nos últimos tempos, principalmente depois dos químicos John Pople e Walter Kohn receberam o Prêmio Nobel de Química em 1998 por suas contribuições ao desenvolvimento de técnicas computacionais para a elucidação da estrutura molecular e reatividade (ATKINS; PAULA, 2008). Desde então, a química computacional vem sendo utilizada como uma área da química que aplica ferramentas computacionais para estudar as características e comportamento da matéria (FREITAS, 1999).

Uma das técnicas mais utilizadas para cálculos de estrutura molecular é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que foi desenvolvida por Kohn e Sham. Essa técnica consome menos tempo computacional e possui um melhor acordo com valores experimentais de propriedades moleculares em relação a outros métodos para cálculos de estrutura eletrônica (ATKINS; PAULA, 2008 e FREITAS, 1999). Por isso, é um método bastante empregado para sistemas moleculares encontrados em pesquisas farmacêuticas, agroquímicas, na ciência de materiais e polímeros e em pesquisas com complexos organometálicos e aglomerados típicos em catálise (MORGON; CUSTODIO, 1995).

Nesse trabalho, foram estudados complexos de cromo (III) contendo ligantes tridentados do tipo pirrolato-imino funcionalizados, através da DFT.

Foram fornecidos para este estudo complexos de cromo (III) contendo ligantes tridentados do tipo pirrolato-imino funcionalizados com o objetivo de catalisar as reações de produção  $\alpha$ -olefinas leves ( $C_6 - C_8$ ) para o emprego em reações de oligomerização do etileno. Esses catalisadores foram caracterizados por análise elementar (CHN), espectrometria na região do infravermelho (IV), espectroscopia de massas de alta resolução com ionização electrospray (ESI-HRMS) e magnetoquímica. Com essas análises conseguiram identificar os principais grupos funcionais, porém esses complexos não foram obtidos em sua forma cristalina e consequentemente não foi possível determinar suas estruturas. Os complexos estudados neste trabalho estão demonstrados na Figura 1.

Figura 1: Complexos de Cromo (III).



Quando feito os testes dos catalisadores, notou-se que o complexo que contém o oxigênio como átomo doador, o mesmo é seletivo para a produção de

oligômeros, já quando o átomo doador é o enxofre, notou-se que é seletivo na produção de polímeros (SILVA, 2018).

O objetivo desse trabalho é aplicar a Teoria Funcional da Densidade em isomeros cis-trans de complexos de cromo (III) para determinar e caracterizar as estruturas de menor energia e tentar identificar por que há diferença entre a seletividade dos catalisadores quando é mudado o átomo doador.

## 2. METODOLOGIA

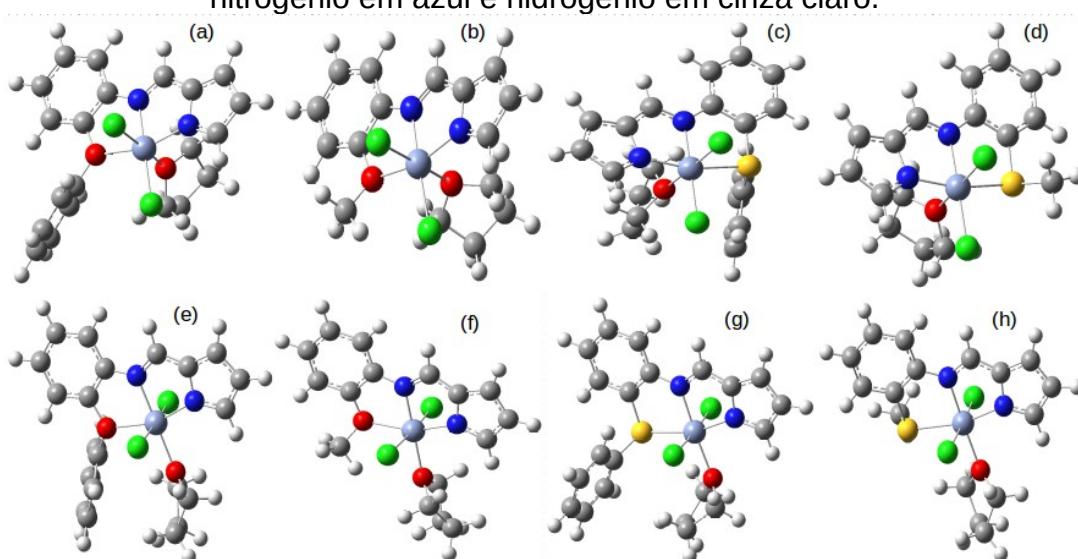
Os complexos de cromo (III) foram desenhados e pré otimizados com o auxílio do programa Avogadro, que é um editor e visualizador avançado de moléculas e muito utilizado na química computacional (HANWELL, et. al., 2012). Após a pré otimização de todos os complexos, os cálculos de DFT utilizando o pacote de programas Orca 4.0 (NEESE, 2012). Escolheu-se como funcional da densidade o BP86 (Becke '88 troca e Perdew '86 correlação) que é um cálculo GGA (Aproximação Generalizada de Gradiente) pois este é recomendado para compostos de metais de transição da primeira linha da tabela periódica (BECKE, 1986 e PERDEW, 1986).

A partir dos cálculos de DFT dos isômeros cis-trans dos complexos foi possível determinar as energias totais, o momento de dipolo, as distâncias de ligações, os ângulos de ligações, as energias dos orbitais HOMO (orbital molecular de maior energia ocupado) e LUMO (orbital molecular de menor energia desocupado), a densidade eletrônica dos orbitais HOMO e LUMO e as cargas atômicas brutas de Mulliken.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os complexos de cromo (III) foram denominados Cr2, Cr3, Cr4 e Cr5 (Figura 2), e eles contêm ligantes tridentados do tipo pirrolato-imino sendo que os dois primeiros com grupo éter e os dois últimos com grupos tioéter. Os complexos Cr2 e Cr4 apresentam um grupo fenila ligado ao átomo doador e os complexos Cr3 e Cr5 apresentam um grupo metila ligado ao átomo doador.

Figura 2: Complexos de Cromo (III) Cr2, Cr3, Cr4 e Cr5, sendo os complexos de cima correspondem aos isômeros cis e os de baixo são os isômeros trans. Átomos de oxigênio estão descritos em vermelho, cloro em verde, carbono em cinza, nitrogênio em azul e hidrogênio em cinza claro.



Quando comparado as energias totais, as distâncias de ligações, os ângulos de ligações entre os átomos do ligante tridentado, a densidade eletronica e as energias dos orbitais HOMO e LUMO dos isômeros cis-trans dos complexos notou-se que que não houveram muitas mudanças mas quando comparados os momentos de dipolos notou-se que os isômeros cis apresentaram valores maiores como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Momento de dipolo dos complexos de Cromo (III) (D).

	Cr2	Cr3	Cr4	Cr5
Cis	8,29	7,75	9,61	8,17
Trans	4,04	3,54	3,82	2,91

Quando comparados as cargas atômicas de Mulliken entre os isômeros cis-trans dos complexos de cromo (III) nota-se que há diferenças como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Cargas atômicas de Mulliken (e) dos complexos de Cromo (III). Nos complexos Cr2 e Cr3 o átomo doador é o Oxigênio e nos complexos Cr4 e Cr5 o Enxofre.

Elemento	Cr2		Cr3		Cr4		Cr5	
	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
Cr	0,0042	-0,0575	-0,1666	-0,0569	-0,3125	-0,1594	-0,0404	-0,1008
Cl1	-0,2822	-0,3574	-0,2394	-0,3398	-0,2992	-0,3590	-0,2941	-0,3442
Cl2	-0,3269	-0,3431	-0,3410	-0,3539	-0,2350	-0,3190	-0,3250	-0,3543
N1	0,0402	0,1392	0,0383	0,1299	0,1235	0,0647	-0,0135	0,0411
N2	-0,0097	0,0517	0,0679	0,0673	-0,0599	0,1183	0,0263	0,1002
O	-0,2035	-0,2193	-0,1581	-0,2463	-0,1618	-0,2245	-0,2122	-0,2019
O/S*	-0,2041	-0,2054	-0,2061	-0,2089	0,1855	0,0103	0,0079	0,0187

Ao comparar as cargas entre os isômeros cis-trans observa-se algumas alterações, principalmente quando comparadas as cargas do átomo de cromo. É possível ver uma diferença também quando comparados as cargas dos átomos doadores, onde as cargas do oxigênio são menores que as cargas do enxofre.

#### 4. CONCLUSÕES

Através da Teoria Funcional da Densidade foi possível determinar e caracterizar as estruturas de menor energia dos isômeros cis-trans dos complexos de cromo (III). Porém resultados obtidos não foram suficientes para explicar o motivo de os complexos Cr2 e Cr4 catalisarem reações para formação de oligômeros e os complexos Cr4 e Cr5 catalisarem reações para formação de polímeros.

Será feita a otimização dos intermediários catiônicos desses complexos (pré catalisador), um estudo teórico do mecanismo das reações catalisadas pelos complexos afim de determinar a diferença entre a seletividade deles quando mudado o átomo doador, como também a otimização de complexos contendo o grupo pirimidina como grupo doador.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS; P. W.; PAULA, J. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **The American Physical Society**, Kingston, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- FREITAS, L. C. G. Prêmio Nobel de Química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople. **Química Nova**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 293-298, 1999.
- HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: um editor avançado de química semântica, plataforma de visualização e análise. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, n. 17, p. 1-17, 2012.
- MORGON, N. H.; CUSTDIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, Campinas, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.
- NEESE, F. The ORCA program system. **John Wiley & Sons, Ltd.** Bonn, v. 2, p. 73-78, 2012.
- PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **The American Physical Society**, New Orleans, v. 33, n. 12, p. 8822-8824, 1986.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- SILVA, S. M. **Catalisadores de Cromo (III) Contendo Ligantes Tridentados Imina-Pirrolato Funcionalizados com Grupos Éter, Tioéter e Piridina: Síntese, Caracterização e Aplicação na Oligomerização do Etileno**. 2018. 104f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.