

CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DE COMPLEXOS DE COBRE(II) VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

MARKUS DE FIGUEIREDO FERRAZ WIRZ¹; ADRIANA DE CASTRO PINHEIRO²;
DANIELA TAPIA BUENO²; ROBSON DA SILVA OLIBONI¹

¹*Universidade Federal de Pelotas, IFM – markusfwirz@gmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas, CCQFA – rooliboni@gmail.com, adrianacastropinheiro@gmail.com, danibueno693@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

Simulações computacionais são fortes ferramentas teóricas para o estudo de sistemas químicos, pois a utilização das mesmas permite de maneira teórica prever características químicas de compostos. Dentre os métodos existentes, a Teoria do Funcional de densidade (*Density Functional Theory*, DFT) surge como uma abordagem computacionalmente menos custosa que outros métodos que se baseiam na função de onda para sistemas de mais de um elétron. Por sua acessibilidade este método torna-se escolha frequente no estudo de sistemas químicos como complemento à estudos experimentais.

Através do uso de diferentes funcionais procurou-se descrever a estrutura eletrônica de seis complexos de cobre(II), possíveis candidatos para catalisadores biológicos e miméticos, apresentados na Figura 1.

2. METODOLOGIA

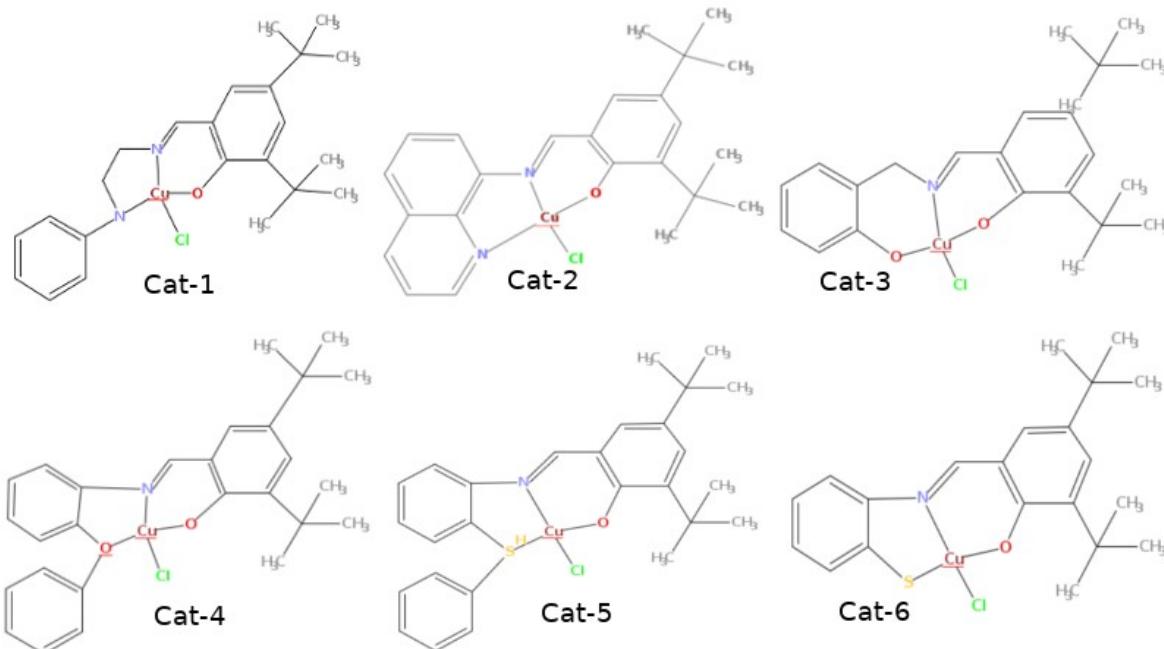


Figura 1: Complexos de Cobre(II).

Foram desenhadas utilizando o Avogadro, um software livre, as estruturas dos complexos de cobre(II), posteriormente pré-otimizadas utilizando o modelo de campos clássico para a obtenção de um modelo 3D, e então calculadas as estruturas de menor energia potencial utilizando a DFT.

A teoria do funcional de densidade parte da premissa de que a energia total de um sistema molecular pode ser estimada através da densidade eletrônica do mesmo que por sua vez é uma função da geometria do sistema em si (KOHN, 2009), ou seja a energia do sistema é um funcional da densidade eletrônica.

Cada funcional é construído da combinação de funcionais de troca e correlação (SOUSA, 2007) e estes por sua vez implementam diferentes modelos, abrindo-se um imenso leque de possibilidades para a escolha de funcionais. Para os cálculos de estrutura eletrônica foram escolhidos os funcionais B3LYP, B3PW91, PBE e BP86. O pacote de programas Orca foi escolhido para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica. Foram utilizados os parâmetros *TightOPT* e *TightSCF* (NESSE, 2012).

Procurou-se comparar as estruturas experimentais, sintetizadas no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR), com nossas estruturas otimizadas e, selecionando aquelas mais próximas das experimentais, avaliar suas energias dos orbitais e a forma dos orbitais moleculares.

Foram obtidos valores de energia por orbital para cada um dos sistemas estudado, obtemos os valores de energia dos orbitais de fronteira (*Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO* e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital LUMO*) bem como os orbitais imediatamente abaixo e acima dos mesmos. A partir da diferença destes é possível calcular a energia de transição. O programa escolhido para visualizar os orbitais moleculares foi o VMD (*Visual Molecular Dynamics*).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar os resultados obtidos de cada um dos funcionais testados foi comparar as geometrias resultantes em termos de distâncias, ângulos e diedros com as geometrias obtidas experimentalmente. Esta comparação pode ser vista na Tabela 1.

B3LYP		B3PW91	PBE	BP86	Experimental
Ligações					Distância (Å)
Cu19-O21	1.931	1.903	1.905	1.893	1.876
Cu19-CI20	2.241	2.221	2.219	2.236	2.244
Cu19-N11	2.165	2.1	2.109	2.131	2.023
Cu19-N16	1.958	1.938	1.937	1.919	1.932
N16-C24	1.294	1.291	1.289	1.312	1.294
N16-C13	1.462	1.453	1.451	1.461	1.466
N11-C12	1.484	1.474	1.472	1.469	1.494
O21-C22	1.294	1.288	1.287	1.298	1.307
Ligações					Ângulos(Graus)
N16-Cu19-CI20	150.73	150.61	149.5	157	172.94
N16-Cu19-N11	82.25	82.8	82.5	84.2	84.68
N11-Cu19-O21	159.67	159.9	159.8	166.1	171.51
O21-Cu19-CI20	104.95	103.9	104.9	98.5	91.99
N11-Cu19-CI20	88.69	88.9	88.5	87.4	91.67
N16-Cu19-O12	92.1	92.8	92.6	94.6	92.45
Ligações					Diedro(Graus)
O21-Cu19-N16-N11	160.4	160.3	160.3	166.1	171.99
N16-Cu19-N11-CI20	152.1	151.8	150.8	158.6	173.95
N11-Cu19-O21-N16	73.21	76.4	75.1	84.5	69.97

Tabela1: Comparação da estrutura otimizada por funcionais com estrutura obtida experimentalmente para o Cat1.

Fica então claro que, dentre os funcionais testados, o BP86 fornece uma estrutura otimizada mais próxima da estrutura experimental. A partir dessa conclusão são então avaliadas as energias de cada orbital de fronteira, representadas na Figura 2. A diferença entre os orbitais LUMO e HOMO é o *gap* de energia e o comprimento de onda para a excitação de um elétron do HOMO para o LUMO.

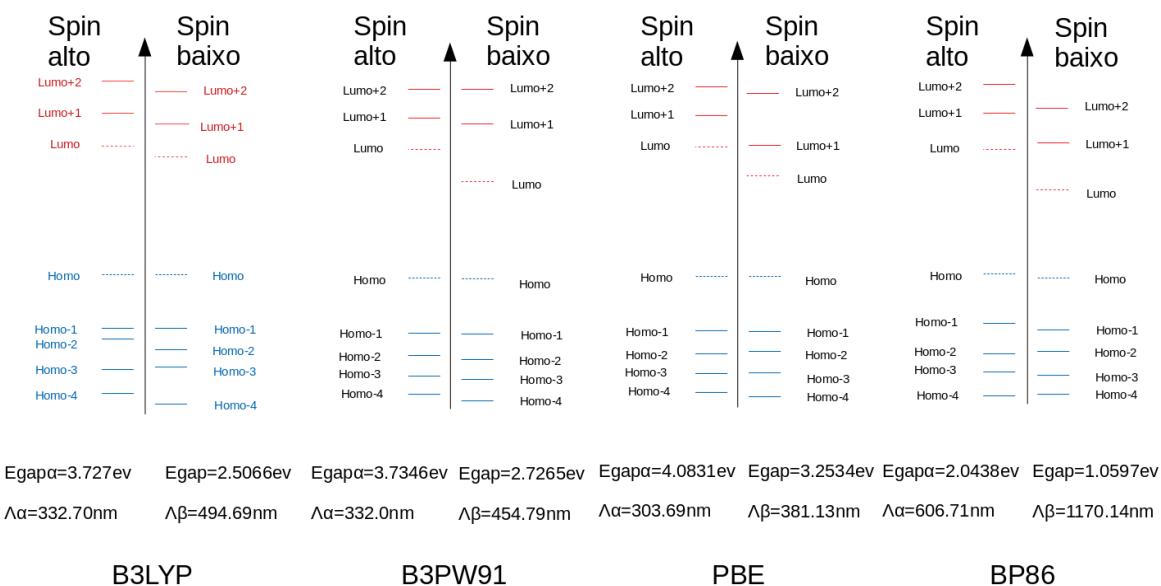


Figura 2: Diagrama de comparação das energias dos orbitais de fronteira obtidos para cada funcional.

Foi obtida a estrutura eletrônica de cada estrutura otimizada, e os orbitais moleculares para o funcional BP86 pode ser visto na Figura 3.

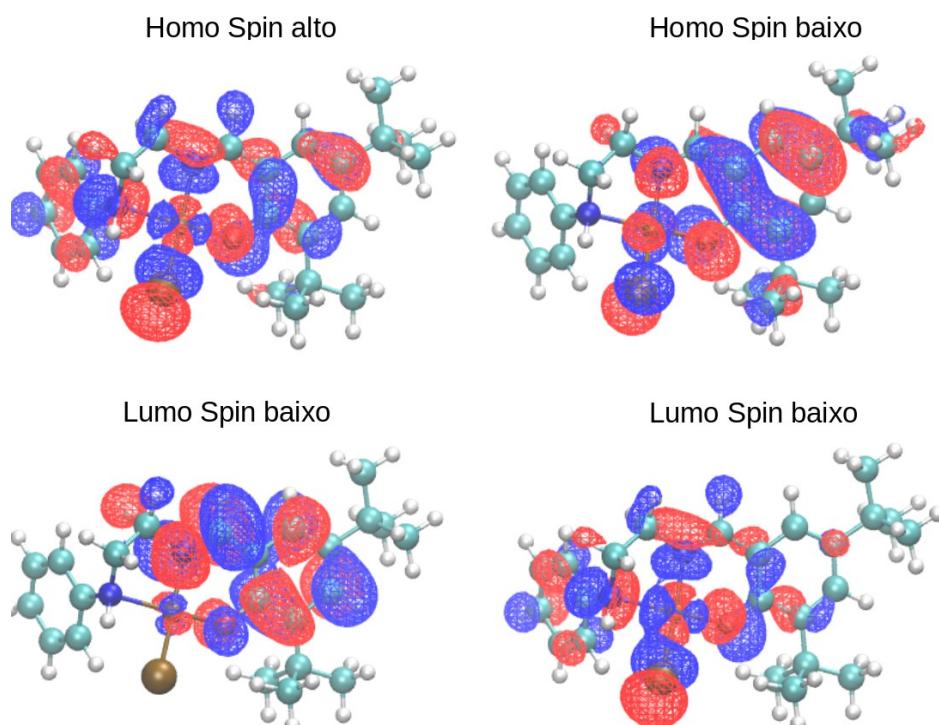


Figura 3: Orbitais moleculares de fronteira do Cat1 obtidos através do funcional BP86.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que, através da Teoria do Funcional de Densidade, é possível obter a estrutura de menor energia, estrutura eletrônica de um sistema molecular e a energia associada a cada um de seus orbitais moleculares, com base na geometria dos átomos desse sistema.

Cálculos computacionais que fazem uso dessa teoria fornecem uma geometria de estrutura comparável à aquela obtida experimentalmente, e adequando-se o funcional para obter diferenças cada vez menores entre os dois é possível obter valores de energia dos orbitais bem como a estrutura dos orbitais que mais se aproximam da realidade.

Dentre os funcionais testados, o BP86 nos retornou a estrutura de menor energia mais próxima da estrutura obtida experimentalmente, nos permitindo inferir sua estrutura eletrônica. Outros funcionais serão testados e seus resultados comparados, afim de obter-se o funcional que retorne outros resultados comparáveis com os valores experimentais para os complexos de cobre(II) estudados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS; P. W.; PAULA, J. Físico-Química. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- RAPPÉ, A.K., CASEWIT C.J., COLWELL K.S. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. **J. Am. Chem. Soc** v. 1024 p.114 1992.
- FLETCHER, R. POWELL, M. J. D. ,A Rapidly Convergent Descent Method for Minimization,**The Computer Journal**, v.6, n. 2, , p. 163–168,1963.
- KOHN, W., BECKE, A. D.,PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure, **Journal of Physical Chemistry**,v.100, n. 31, P.12974-12980, 1996 .
- CRAMER,J.C. TRUHLAR, G.D. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 10757 p.11 2009.
- SOUSA, S. FERNANDES, P. RAMOS, M. General performance of density functionals. **Journal of Physical Chemistry A** v.42, n.111,p.10439-10452, 2007.
- COMBA, P. et al. ,Copper(II)-mediated aromatic orth-hydroxylation: A hybrid DFT and Ab initio exploration **Chemistry - A European Journal**,v.14, n.1,p.344-357, 2008.
- ATANASOV, M et al.,DFT models for copper(II) bispidine complexes: Structures, stabilities, isomerism, spin distribution and spectroscopy, **Journal of Computational Chemistry** v.27,n.12,p.1272-1275 ,2006.
- NEESE, Frank , The ORCA program system , **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p.73-78, 2012.