

MODELAGEM COMPUTACIONAL DOS ORBITAIS E BANDAS VIBRACIONAIS DO COMPLEXO 5-BROMOSALICILALDEÍDOTIOSSEMICARBAZONATO (PIRIDINA) DE NÍQUEL(II) [Ni(5-BR-SALTSC)PY]

CECILIA F. DA SILVA¹; RODRIGO R. CARDOZO²; LEANDRO BRESOLIN³;
DINALVA A. SALES⁴

¹*Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande -*
cecilia.ferr1802@gmail.com

²*Instituto de Matemática, Estatística e Física, Universidade Federal do Rio Grande -*
cardozo-rodrigo@live.com

³*Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande-*
leandro_bresolin@yahoo.com.br

⁴*Instituto de Matemática, Estatística e Física, Universidade Federal do Rio Grande -*
dinalvaires@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Complexos de níquel derivados de tiossemicarbazonas com 5-bromosalicilaldeído são relevantes por apresentarem atividades biológicas antibacterianas (JOSEPH et al., 2010). Além disso, a química de coordenação do níquel (II) é complexa, permitindo a formação de estruturas com diversas geometrias (LEE, 1999). Diferente de estudos anteriores, que utilizaram trifenilfosfina como co-ligante, PEDERZOLLI 2012, sintetizaram um complexo com piridina, resultando em um polímero de coordenação inédito via ligações de hidrogênio (PEDERZOLLI, 2012).

O presente trabalho modela computacionalmente o complexo inorgânico [Ni(5-BrSalTSC)py], utilizando os fundamentos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), um método crucial para investigar as propriedades quânticas moleculares (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). A pesquisa insere-se na área da química de coordenação, explorando a estrutura eletrônica e os modos vibracionais do composto, a partir da obtenção dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) e o espectro infravermelho (IR), respectivamente.

Os resultados da modelagem computacional são comparados com dados experimentais, visando contribuir para a validação da modelagem computacional como ferramenta para a compreensão detalhada das propriedades desses compostos.

2. METODOLOGIA

A geometria inicial do complexo inorgânico foi construída no programa Gabedit (ALLOUCHE, 2011) e ajustada com base em dados laboratoriais (PEDERZOLLI, 2012). Para a exploração das propriedades do complexo, utilizamos o software ORCA (NEESE, 2022), que emprega a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), um método aproximativo que utiliza a densidade eletrônica como variável principal, conforme a equação de Kohn-Sham para a energia eletrônica do estado fundamental (KOHN; SHAM, 1965):

$$E[\rho] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho]$$

Onde V_{ext} é o potencial externo e $F[\rho]$ é um funcional da densidade eletrônica.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E^{XC}[\rho]$$

O termo de troca e correlação, $E^{XC}[\rho]$ é composto pela energia de troca, $E^X[\rho]$, e a de correlação, $E^C[\rho]$

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho] + E^C[\rho]$$

O ciclo de cálculos iterativos é repetido até a convergência, conforme a Figura 1.

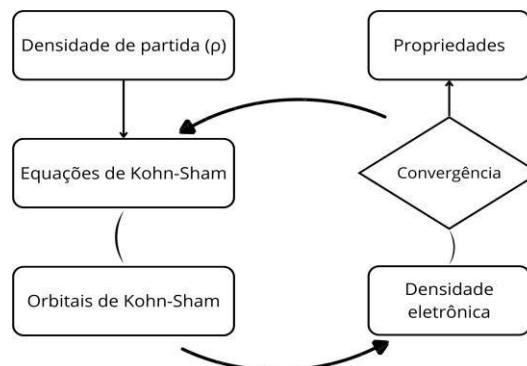


Figura 1. Estrutura do ciclo de cálculos do DFT modificado de HOOHENBERG; KOHN, 1964.

Para os cálculos, o tipo de trabalho selecionado foi o de frequências, crucial para a análise do espectro no infravermelho. O método B3LYP foi escolhido por seu equilíbrio entre precisão e eficiência. A função de base 3-21G foi adotada por sua abrangência, permitindo a análise de diversos elementos da tabela periódica (NEESE, 2022). A partir desses parâmetros, foi gerado o espectro no infravermelho do complexo, comparado com dados experimentais. Em seguida, os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) foram obtidos e visualizados com o Software Chimera.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise espectroscópica, o espectro IR obtido por modelagem computacional foi comparado com o espectro experimental obtido no trabalho de PEDERZOLLI (2012) como mostrado na Figura 2, juntamente com a molécula otimizada, e o IR computacional é apresentado conforme a Figura 3.

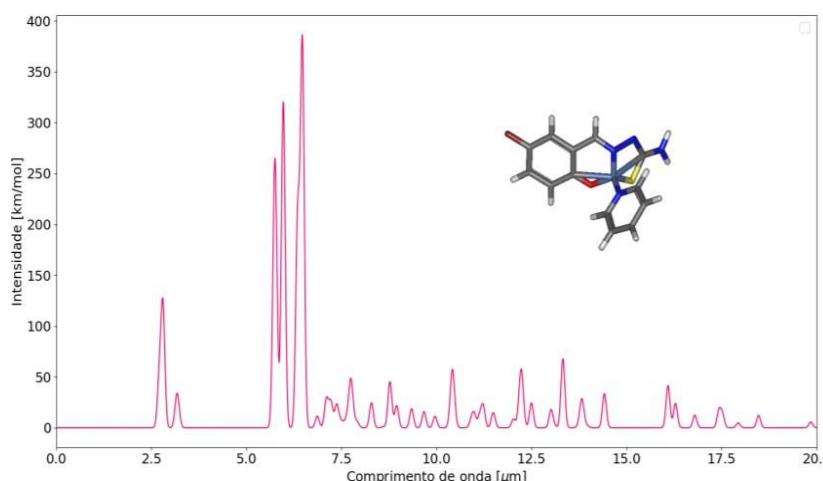


Figura 2. Espectro IR do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] modelado e otimizado

Fonte: Autoral

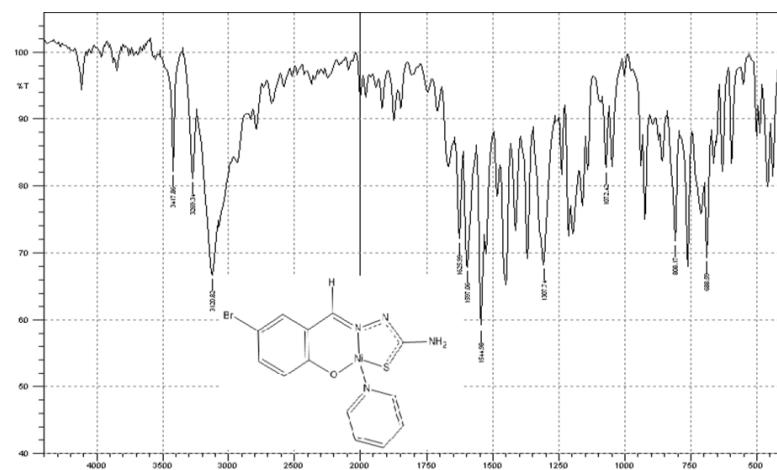
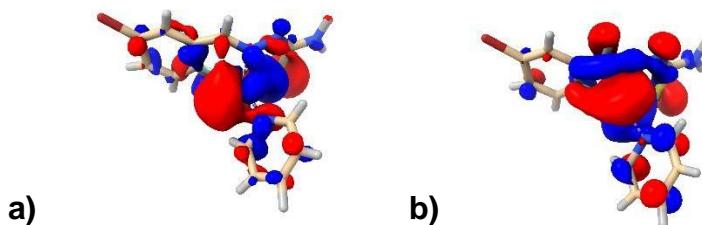


Figura 2. Espectro IR do complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-SaltSC})\text{py}]$ realizado em laboratório

Fonte: PEDERZOLLI, 2012

Observou-se uma similaridade significativa entre os resultados teóricos, computacionais e experimentais, o que corrobora a eficácia da modelagem como uma alternativa complementar aos estudos laboratoriais, pois reduz a necessidade de múltiplas sínteses do complexo e minimiza a geração de resíduos. O estudo dos orbitais moleculares (MO), que não havia sido realizado previamente para este complexo, foi conduzido com sucesso, revelando os orbitais HOMO e LUMO. A representação desses orbitais, visualizada na Figura 4, é um resultado inédito para o complexo em estudo, permitindo uma previsão teórica que futuramente será estudada mais profundamente através de análises teórico, computacional e laboratório. Essa etapa é fundamental para a compreensão da estrutura eletrônica, das propriedades ópticas e da reatividade química do composto.



Legenda: a) Orbital HOMO; b) Orbital LUMO

Figura 4. Orbitais moleculares do complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-SaltSC})\text{py}]$ gerados a partir do Software Chimera.

Fonte: Autoral

4. CONCLUSÕES

A modelagem computacional do complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-SaltSC})\text{py}]$ demonstrou ser uma ferramenta eficaz e robusta para derivar propriedades físico-químicas das moléculas, confirmando que os dados gerados por software são coerentes com os dados experimentais. Este trabalho valida a utilização da modelagem computacional como uma alternativa viável aos dados experimentais, possibilitando o estudo de complexos inorgânicos e outros compostos de forma econômica e sustentável, ao evitar a repetição de sínteses e a geração de resíduos. Além disso, a determinação dos orbitais moleculares de fronteira fornece informações valiosas sobre o complexo, que não eram previamente conhecidas, contribuindo significativamente para o progresso da pesquisa em química inorgânica e modelagem molecular.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

JOSEPH, Jisha; et al. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of the Schiff bases derived from thiosemicarbazide, Salicylaldehyde, 5-bromosalicylaldehyde and their copper (II) and nickel (II) complexes. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 40, n. 10, p. 930-933, 2010.

PEDERZOLLI, Fernanda Rosi Soares et al. [1-(5-Bromo-2-oxidobenzylidene)thiosemicarbazidato- κ 3O, N1, S](pyridine- κ N) nickel (II). **Structure Reports**, v. 68, n. 9, p. m1138-m1138, 2012.

TENÓRIO, Rômulo P. et al. Tiossemicarbazonas: métodos de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. **Química Nova**, v. 28, p. 1030-1037, 2005.

LEE, John David. **Química inorgânica não tão concisa**. Editora Blucher, 1999.

LATHEEF, Leji; et al. Synthesis, spectral and structural studies of novel binuclear Ni (II) complex of salicylaldehyde 3-azacyclothiosemicarbazone. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, n. 7, p. 2515-2518, 2009.

HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

ALLOUCHE, Abdul-Rahman. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of computational chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174-182, 2011.

NEESE, Frank. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 12, n. 5, p. e1606, 2022.

UCSF ChimeraX: Structure visualization for researchers, educators, and developers. Pettersen EF, Goddard TD, Huang CC, Meng EC, Couch GS, Croll TI, Morris JH, Ferrin TE. *Protein Sci.* 2021 Jan;30(1):70