

Análise dos orbitais naturais de ligação do complexo bis-(guanidoacetato) níquel (II), [Ni(Gaa)₂].

Joanna M^a. Ramos (PG)^{1*}, Otávio Versiane (PQ)², Judith Felcman (PQ)¹, Cláudio A. T. Soto (PQ)³, Carneiro, J. W. M. (PQ)³, Cruz, M. T. M. (PQ)³

¹Departamento de Química PUC – Rio. Rua Marquês de S. Vicente 225, Gávea. Rio de Janeiro. Joannamaria@uol.com.br

²Centro Federal de Educação Tecnológica de Química de Nilópolis (CEFETEQ)- Rio de Janeiro.

³Departamento de Química Inorgânica – UFF – Morro do Valonguinho s/n Niterói – Centro. RJ

Orbitais naturais de ligação (NBO), Bis – (guanidoacetato) de níquel (II), [Ni(Gaa)₂], bases: B3LYP/6-311G.

Introdução

Este trabalho teve o intuito de sintetizar o complexo bis – (guanidoacetato) níquel (II) para determinação estrutural e análise dos orbitais naturais de ligação^{1, 2}. A estrutura foi determinada através de diferentes análises: CHN-O, termogravimetria (TGA), espectroscopia vibracional e cálculos teóricos DFT:B3LYP/6-311G (d, p). De posse da estrutura de equilíbrio apresentada na Figura 1 se procedeu à análise dos orbitais naturais de ligação. A energia de estabilização do complexo [Ni(Gaa)₂] foi de : E(RB + HF – LYP) = -2373.6298782 a.u.

Resultados e Discussão

A otimização dos parâmetros geométricos foi feita pelo método DFT: B3LYP/6-311G (d, p).



Figura 1. Geometria estrutural do complexo [Ni(Gaa)₂].

A análise do efeito da deslocalização eletrônica entre as ligações Ni-O e Ni-N, e as dos seus grupos vizinhos (C=O e C=N, respectivamente) na estabilidade do complexo pode ser feita removendo os elementos da matriz Fock correspondente à transferência de carga da segunda ordem das interações específicas. Os resultados mostram que a sobreposição de um orbital p_z do oxigênio da ligação Ni-O, com o orbital antiligante π^* C=O contribui com 47.8 kcal.mol⁻¹ para a estabilidade do complexo. Essa energia é de 38.4 kcal. mol⁻¹ maior que a energia de estabilização total calculada para todas as interações que envolvem o orbital π^* C=N antiligante e a ligação Ni-N (9.4 kcal.mol⁻¹). No complexo isolado a análise mostra que o íon níquel (II) interage mais fortemente com o átomo de oxigênio frente ao átomo de nitrogênio. As energias e perturbação da segunda ordem calculada para a interação Ni(1)-O(16) é de 8.4 kcal.mol⁻¹ mais

energética que a interação Ni(1)-N(17) (41.3 versus 32.9 kcal.mol⁻¹, respectivamente). A ligação Ni-O está formada pela interação entre o orbital híbrido $sp^{2.04}d^{1.04}$ (24.47% s, 50.01% p e 25.53% d) centrado no íon Ni(II), com o orbital híbrido $sp^{1.8}$ (35.76% s e 64.24% p) localizado no átomo de oxigênio (Figura 2a). A ligação Ni-N está formada pela interação entre um orbital $sp^{2.01}d^{1.01}$ (24.91% s, 50.02% p e 25.06% d) centrado sobre o níquel, e um orbital $sp^{4.33}$ (18.77% s e 81.23% p) centrado no nitrogênio (Figura 2b). O grau de participação na formação da ligação Ni-O é dos 8.84% para o Ni(II) e de 91,16% do oxigênio. Para a ligação Ni-N, a participação do Ni(II) é dos 7,31%, e de 92,69% para o nitrogênio. Esses resultados mostram uma polarização elevada na direção dos átomos de oxigênio e de nitrogênio sobre as ligações nas ligações Ni-O e Ni-N, respectivamente.

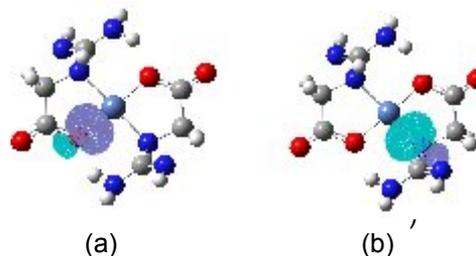


Figura 2. (a) NBO entre o átomo de Ni e N. (b) NBO entre o átomo de Ni e O.

Conclusões

Os cálculos teóricos confirmaram o espectro vibracional experimental corroborando a geometria estrutural proposta para o complexo. A análise NBO indica que a hibridização do Ni(II) é $sp^{2.01}d^{1.01}$ concordante com a hibridização sp^2d prevista para uma coordenação quadrado plana.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas.

¹J. P. Foster and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980), p. 7211.

²A. E. Redd and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **78** (1983), p. 4066.