

# Estudo teórico de um complexo de níquel com aplicação no desenvolvimento de métodos espectrofotométricos.

Sana Abou Mrad (IC)\*, Ivanise Gaubeur (PQ) e Paula Homem de Mello (PQ)

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André / SP

\*sana.mrad@ufabc.edu.br

Palavras Chave: Hidrazonas, complexo Ni(II), DFT.

## Introdução

Hidrazonas são compostos azometinas caracterizadas pelo grupo C = N - N. Além da utilização no tratamento de várias doenças como a tuberculose, esses compostos são também amplamente utilizados, como reagentes colorimétricos, no desenvolvimento de métodos analíticos. Nestes quelatos, a aroilhidrazona pode se comportar como um ligante bidentado, tridentados ou tetradentados.<sup>1,2</sup> Recentemente, complexos de níquel com DPKBH (di-2-piridil cetona benzoilhidrazona) foram usados para desenvolver métodos espectrofotométricos. Em soluções aquosas ou etanólicas, o DPKBH pode ser coordenado ao íon metálico através dos átomos de nitrogênio ou em combinação com o átomo de oxigênio mais frequentemente, a partir do grupo enol.<sup>3</sup>

Com o objetivo de propor uma estrutura para o complexo de Ni(II)/DPKBH, fez-se um estudo teórico por meio de cálculos utilizando o método DFT (Teoria do funcional de densidade) com o funcional híbrido B3LYP e duas diferentes bases.

## Resultados e Discussão

O estudo teórico do complexo de Ni(II) com 2 moléculas de DPKBH (figura 1) começou com a obtenção da geometria, utilizando-se dois tipos de bases: DGTZVP e LanL2DZ. Para garantir que as estruturas obtidas correspondessem a um mínimo na superfície de energia potencial, foram realizados cálculos de frequência.

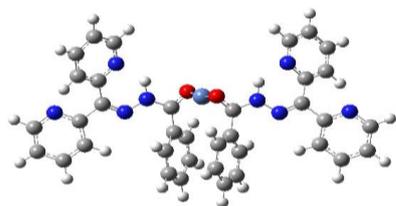


Figura 1. Ni(II)DPKBH obtido com DGTZVP/B3LYP.

As geometrias obtidas foram muito semelhantes. Após essa contatação, a base LanL2DZ foi utilizada para estudar o efeito da protonação na complexação. Foram otimizadas as geometrias em três diferentes casos: para todos os quatro nitrogênios protonados (carga total = +2), para dois

nitrogênios protonados (carga total = 0) e para nenhum nitrogênio protonado (carga total = -2).

A Tabela 1 mostra a comparação das frequências obtidas já escalonadas<sup>4</sup> e as frequências experimentais<sup>3</sup>. A estrutura com protonação apenas nos dois átomos de nitrogênio do grupo hidrazona é aquela que melhor reproduz as principais bandas experimentais. Dessa forma, foram analisados os orbitais de fronteira para essa conformação (figura 2), que mostra um caráter de complexo com transferência de carga do Ni para as piridinas dos ligantes.

Tabela 1. Frequências de infravermelho calculadas

Banda	Frequências (cm <sup>-1</sup> )*			
	carga = 0	carga = +2	carga = -2	Exp. <sup>3</sup>
N-H	2963	3442	-	3055
C=N	1542	1606	1467	1587
C-O	1280	1251	1274	1290

\* as frequências teóricas foram escalonadas segundo a ref. 4.

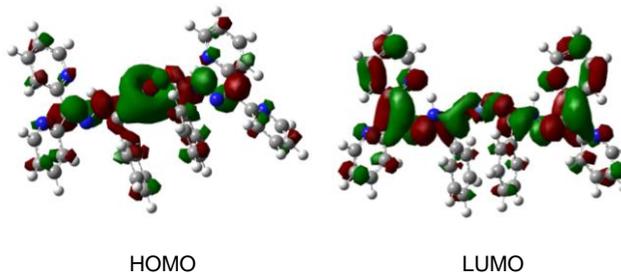


Figura 2. Orbitais de fronteira para o complexo Ni(II)DPKBH.

## Conclusões

Os cálculos realizados para o complexo Ni(II)DPKBH indicaram que a metodologia LanL2DZ/B3LYP pode ser utilizada para o estudo desses complexos, o que viabilizará o estudo para outros metais em que outras bases não são disponíveis. A forma com protonação nos átomos de nitrogênio da hidrazona concorda com os dados experimentais, embora ainda estejam em andamento cálculos para outras conformações.

## Agradecimentos

FAPESP e UFABC.

<sup>1</sup> Gaubeur, I. *et al.* Polyhedron. **2004**, 23, 2095.

<sup>2</sup> Gaubeur I. *et al.* Spectrosc. Lett. **2002**, 35, 455.

<sup>3</sup> Ávila Terra L.H.S. *et al.*, Polyhedron. **2002**, 21, 2375.

<sup>4</sup> Halls, M.D. *et al.* Theor. Chem. Acc. **2001**, 105, 413.