

**INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS CERES**  
**LICENCIATURA EM QUÍMICA**  
**RAFAEL ALVES FARIA TEIXEIRA**

**ESTUDO TEÓRICO POR DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E**  
**ELETRÔNICAS DO COMPOSTO  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$**

**CERES – GO**  
**2021**

**RAFAEL ALVES FARIA TEIXEIRA**

**ESTUDO TEÓRICO POR DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
ELETRÔNICAS DO COMPOSTO  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$**

Trabalho de curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química, sob orientação do Prof. Dr. Rafael Gomes da Silveira.

**CERES – GO  
2021**

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP  
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
**Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano**

T266e      Teixeira, Rafael  
ESTUDO TEÓRICO POR DFT DAS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO COMPOSTO [Ni(tbpy)<sub>3</sub>] 2+  
/ Rafael Teixeira; orientador Rafael Silveira. --  
Ceres, 2022.  
21 p.

TCC (Graduação em Licenciatura em Química) --  
Instituto Federal Goiano, Campus Ceres, 2022.

1. Níquel. 2. DFT. 3. IV. 4. UV-vis. 5. HOMO/LUMO.  
I. Silveira, Rafael, orient. II. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

## **TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

### **Identificação da Produção Técnico-Científica (assinale com X)**

- Tese
- Dissertação
- Monografia - Especialização
- Artigo - Especialização
- TCC - Graduação
- Artigo Científico
- Capítulo de Livro
- Livro
- Trabalho Apresentado em Evento
- Produção técnica. Qual: \_\_\_\_\_

Nome Completo do Autor: Rafael Alves Faria Teixeira

Matrícula: 2018103221530228

Título do Trabalho: ESTUDO TEÓRICO POR DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO COMPOSTO [Ni(tbpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

### **Restrições de Acesso ao Documento [Preenchimento obrigatório]**

Documento confidencial:  Não  Sim, justifique:

---

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 29/03/2022

O documento está sujeito a registro de patente?  Sim  Não

O documento pode vir a ser publicado como livro?  Sim  Não

## DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

1. O documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
2. Obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
3. Cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Cidade, 8 de fevereiro de 2022

Rafael Alves Faria Teixeira

*Assinado eletronicamente pelo o Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais*

Ciente e de acordo:

Prof. Dr. Rafael Gomes da Silveira

*Assinatura eletrônica do(a) orientador(a)*

Documento assinado eletronicamente por:

- **Rafael Alves Faria Teixeira**, 2018103221530228 - Discente, em 08/02/2022 18:13:52.
- **Rafael Gomes da Silveira**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 08/02/2022 17:47:41.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 08/02/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 356364  
Código de Autenticação: a6ca6734f3



INSTITUTO FEDERAL GOIANO  
Campus Ceres  
Rodovia GO-154, Km.03, Zona Rural, None, CERES / GO, CEP 76300-000  
(62) 3307-7100



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Ata nº 35/2022 - GE-CE/DE-CE/CMPCE/IFGOIANO

### ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Aos vinte e um dias do mês de janeiro do ano de dois mil e vinte e dois, realizou-se a defesa do Trabalho de Curso do acadêmico **Rafael Alves Faria Teixeira**, do Curso de Licenciatura em Química, matrícula 2018103221530228, cujo título é "ESTUDO TEÓRICO POR DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO COMPOSTO  $[Ni(dtpy)_3]^{2+}$ ". A defesa iniciou-se às 20 horas, finalizando-se às 21:30 horas. A banca examinadora considerou o trabalho APROVADO com média 9,15 no trabalho escrito, média 9,0 no trabalho oral, apresentando assim média aritmética final 9,07 de pontos, estando o(a) estudante APTO para fins de conclusão do Trabalho de Curso.

Após atender às considerações da banca e respeitando o prazo disposto em calendário acadêmico, o estudante deverá fazer a submissão da versão corrigida em formato digital (.pdf) no Repositório Institucional do IF Goiano - RIIIF, acompanhado do Termo Ciência e Autorização Eletrônico (TCAE), devidamente assinado pelo autor e orientador. Os integrantes da banca examinadora assinam a presente.

*(Assinado Eletronicamente)*

Dr. Rafael Gomes da Silveira

Dr. João Honorato de Araújo Neto

Dr. Anderson José Lopes Catão

#### Observação:

( ) O(a) estudante não compareceu à defesa do TC.

Documento assinado eletronicamente por:

- **Rafael Gomes da Silveira, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO**, em 28/01/2022 20:26:45.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 21/01/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 350035

Código de Autenticação: 4d508a44fd



INSTITUTO FEDERAL GOIANO  
Campus Ceres  
Rodovia GO-154, Km.03, Zona Rural, None, CERES / GO, CEP 76300-000  
(62) 3307-7100

***DEDICATÓRIA***

*Dedico este trabalho a Deus; sem ele eu não teria capacidade para desenvolver este trabalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Inicialmente quero agradecer meu Deus, que proporcionou que realizasse tudo que está acontecendo em minha trajetória acadêmica e vida pessoal.*

*Agradeço aos meus familiares pelo apoio e confiança que tiveram em mim ao longe desses anos.*

*Ao meu orientador e professor Dr. Rafael Gomes por aceitar ser meu orientador, pela paciência e sabedoria ao orientar.*

*Agradeço de coração pelo meu amigo Renato pelas trocas de informações e conhecimentos, sempre me apoiando e as demais colegas que fortaleceu esse elo universitário.*

*Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é, também, um menino colocado à frente de fenômenos naturais que impressionam como se de um conto de fadas se tratassem!*

*“Marie Curie”*

## RESUMO

Este projeto tem como foco a análise estrutural e eletrônica do composto inorgânico  $[\text{Ni}(\text{tbpy})_3]^{2+}$  com geometria octaédrica, por métodos de estrutura eletrônica por DFT utilizando o software Gaussian09<sup>®</sup>. A estrutura foi otimizada utilizando o funcional B3LYP e *basis set* Lanl2dz para o átomo de Ni e 6-31G\* para todos os átomos. A estrutura otimizada mostra que a estrutura mais estável apresenta a geometria octaédrica distorcida. O espectro vibracional apresenta as bandas em 3049 e 3147  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos de  $\text{C-H}_{\text{sp}^3}$  e a banda em 539  $\text{cm}^{-1}$  os estiramentos Ni-N. O gap de energia obtido foi de 66.88 Kcal e o espectro de UV-vis apresenta apenas uma banda com máximo de absorção em 286 nm.

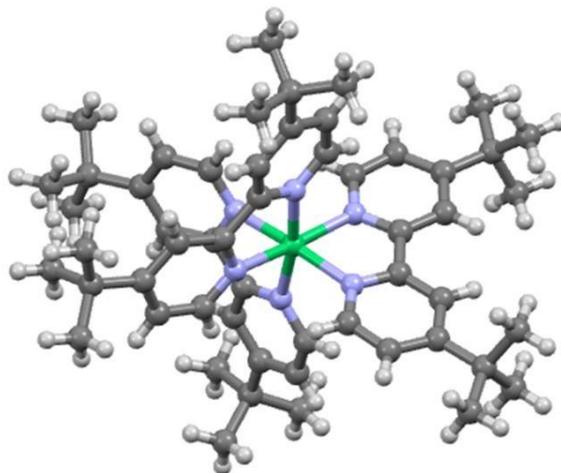
**Palavras-chave:** Níquel; DFT; IV; UV-vis; HOMO/LUMO.

## ABSTRACT

This project focuses on the structural and electronic analysis of the inorganic compound  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$  with octahedral geometry by DFT electronic structure methods, using the Gaussian09® software. The structure was optimized using the B3LYP functional and Lanl2dz basis set for the Ni atom and 6-31G\* for all atoms. The optimized structure shows that the most stable structure has distorted octahedral geometry. The vibrational spectrum shows the bands at 3049 and 3147  $\text{cm}^{-1}$  attributed to the symmetrical and asymmetrical stretches of C-H sp<sup>3</sup> and the band at 539  $\text{cm}^{-1}$  the Ni-N stretches. The energy gap obtained was 66.88 Kcal and the UV-vis spectrum shows only one band with maximum absorption at 286 nm.

**Keywords:** Nickel; DFT; IR; UV-vis; HOMO/LUMO.

## Graphical Abstract



This structure of  $[\text{Ni}(\text{dtbp})_3]^{2+}$  was analysed on the theoretical and electronic methods by DFT in Gaussian09 @ software.

## ESTUDO TEÓRICO POR DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO COMPOSTO $[\text{Ni}(\text{dtbp})_3]^{2+}$

Rafael Alves Faria Teixeira <sup>a\*</sup>, Rafael Gomes da Silveira <sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, 76300-000 Ceres  
- GO, Brasil

-----*marque uma alternativa, não apague o texto em azul*-----

-----

Manuscrito com material suplementar

Manuscrito sem material suplementar

-----

-

\*e-mail: rafael\_2103@live.com

## **THEORETICAL DFT STUDY OF THE STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF [Ni(dtbpv)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> COMPLEX.**

This project focuses on the structural and electronic analysis of the inorganic compound [Ni(dtbpv)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> with octahedral geometry by electronic structure methods using DFT using the Gaussian09® software. The structure was optimized using the functional B3LYP and *basis set* Lanl2dz for the Ni atom and 6-31G\* for all atoms. The vibrational and UV-vis spectra of the inorganic complex and its electronic properties were obtained. The connection lengths, angles and spectra obtained were analyzed.

Keywords: Nickel; DFT; IV; HOMO / LUMO.

## INTRODUÇÃO

A química de coordenação é a subárea da química inorgânica que estuda o comportamento de átomos metálicos em compostos. É importante lembrar que átomos metálicos desempenham importantes funções nas mais variadas áreas, como indústria, metalurgia, farmacêuticas, catálise entre outras[1].

Dentre os complexos de coordenação, os complexos de Níquel (II) são estudados em grupos de pesquisa do mundo todo. Desde a décadas de 50 já foram reportadas mais de 16.000 estruturas cristalinas na base de dados Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Devido ao grande número de compostos obtidos e reportados, sua aplicação também foi muito estudada e para usos biológicos, farmacêuticos, anticâncer, antibacterianas, catalise, entre outras. [2], [3], [4]

Dentre tantas estruturas reportadas, complexos octaédricos com os mais variados tipos de ligantes, os ligantes diimínicos, tem apresentado destaque. Vários autores reportam a importância dessa classe de compostos em catalise na obtenção de polímeros, em reação de acoplamento C-S em condições adversas. Os compostos de Ni(II) também são usados como catalisadores em reações de polimerização de olefinas, ligantes volumosos como os diimínicos são conhecidos por estabilizar complexos organometálicos, porém a redução do volume do ligante diimínico leva a um produto menos ramificado e linear, com uma baixa massa molar. Catalisadores de Ni (II) são muito ativos em comparação com a catálise com metallocenos [5]. Na literatura também é retratado o uso de Níquel com ligantes diimínicos em reações de acoplamento C-S, devido a sua estabilidade na reação mesmo com condições adversas como o ambiente úmido.[6] Apesar da grande importância da classe de compostos aqui mencionados, poucos estudos reportam a análise teórica por DFT destes complexos.

Na presente pesquisa, foi selecionado um complexo de Ni(II), com três ligantes diimínicos bidentados idênticos (4,4'-ditercibutil-2,2'-bipiridina) em uma geometria octaédrica com fórmula molecular  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{+2}$ . A estrutura foi estudada por métodos de estrutura eletrônica por DFT avaliando assim suas propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas. A estrutura otimizada, o espectro vibracional e eletrônica além das análise energética dos orbitais de fronteira permitiram compreender a reatividade e comportamento esperado.

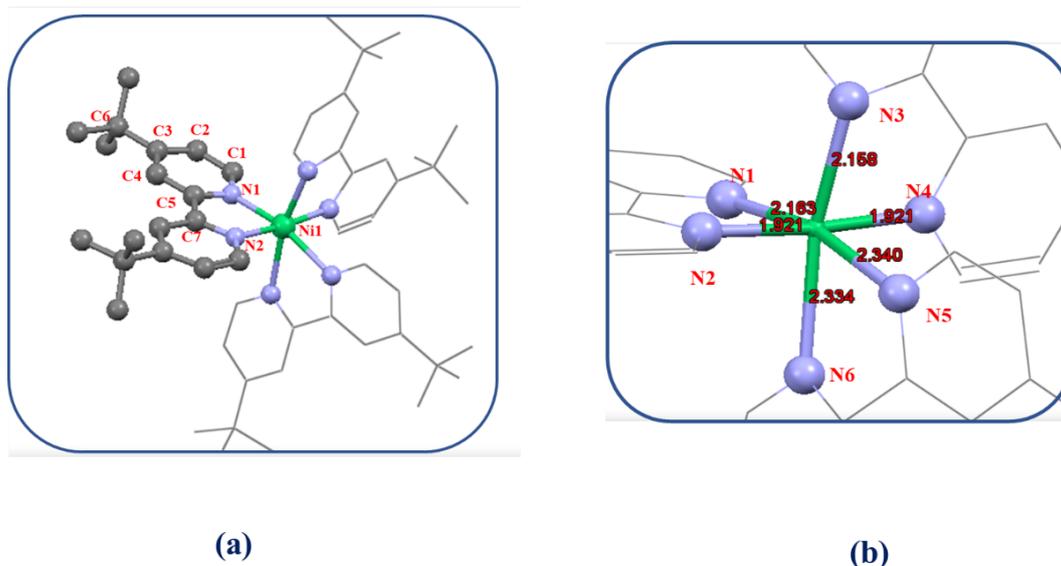
## METODOLOGIA

Os cálculos realizados para o estudo computacional do complexo inorgânico  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$  foram realizados no software Gaussian09.[7] Na primeira etapa, input foi gerado a partir das coordenadas tridimensionais criadas no software ChemSketch . Os cálculos de otimização no estado fundamental foram realizados com métodos DFT, usando o funcional B3LYP e “basis set” Lanl2DZ para o átomo metálico e 6-31G(d,p) para todos os átomos restantes. A otimização é confirmada pela ausência de frequências imaginárias no espectro vibracional teórico. Foram realizadas as análises de carga atômica, orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), mapa de potencial eletrostático. Foi calculado o espectro teórico de absorção na região do UV-vis usando método TD-DFT com o funcional B3LYP e “basis set” Lanl2DZ para o átomo metálico e 6-31G(d,p) para os átomos não metálicos, para os 40 primeiros estados excitados no vácuo.[8] A visualização dos dados foi realizada no software Gabedit e GaussView.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura aqui estudada tem fórmula  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$  sem levar em conta o contra-íon, a estrutura apresenta massa molar 863.88 g/mol e porcentagem em massa teórica de C 75.08%, H 8.40 %, N 9.73 % e Ni 6.79%.

O complexo inorgânico  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$ , apresenta o átomo metálico Ni(II) como centro de coordenação, três ligantes bidentados simétricos derivados de diiminas, coordenadas pelos átomos de nitrogênio presentes neste ligante. O complexo de Níquel(II) apresenta geometria octaédrica distorcida indicando ângulos de ligação ao redor do centro metálico próximo de  $90^\circ$ . Sua estrutura é apresentada na figura abaixo:



**Figura 1** – Estrutura do complexo  $[\text{Ni}(\text{dbtpy})_3]^{2+}$ , em (a) a numeração de um dos ligantes e em (b) a numeração e comprimentos de ligação da esfera de coordenação;

A estrutura obtida permite avaliar como os 3 ligantes diimínicos sofrem distorções no ambiente octaédrico, uma vez que na esfera de coordenação contém três grupos terc-butil-bipiridina, que são ligantes planares. Os comprimentos de ligação e ângulos selecionados são apresentados na **Tabela 1**.

**Tabela 1** - Comprimentos de ligação e ângulos selecionados do composto  $[\text{Ni}(\text{dbtpy})_3]^{2+}$

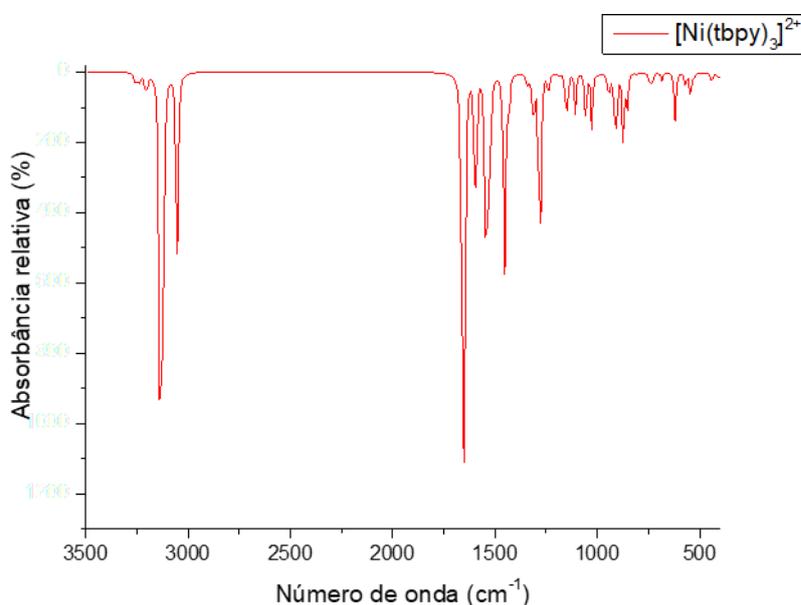
Comprimento [ Å ]*		Ângulo [ ° ]	
Ni-N1	2,16	N2-Ni-N1	80,20
Ni-N2	1,92	N3-Ni-N4	80,27
N1-C1	1,34	N5-Ni-N6	71,23
N1-C5	1,36	C1-C2-C3	120,59
C1-C2	1,39	C5-N1-C1	111,11
C5-C7	1,47	Ni-N2-C7	118,13
C3-C6	1,53	C6-C3-C4	123,28

\*1Å corresponde a  $10^{-10}$  m

Como é possível observar, a estrutura obtida possui comprimentos de ligação Ni-N entre 1.92 e 2.34 Å, o que está de acordo com os comprimentos de ligação Ni-N reportados na CCDC. Observamos também que os ângulos formados pelo centro metálico e os átomos de nitrogênio do ligante são menores que 90°, essa observação pode ser justificada ao fato de o ligante se coordenar na forma bidentada gerando um anel de 5 membros.

A análise do espectro de absorção na região do infravermelho do composto  $[Ni(dtbpv)_3]^{2+}$ , que possui 133 átomos e geometria não linear, temos  $3N-6$  graus de liberdade e 393 modos vibracionais. O espectro teórico de absorção na região do infravermelho permite avaliar os modos vibracionais permitidos da molécula, e é usado como parâmetro para confirmação da otimização da estrutura, pois se a estrutura obtida apresentar um ponto de mínimo global de energia potencial, nenhuma frequência imaginária (frequência negativa) aparecerá no espectro.

A otimização do composto  $[Ni(dtbpv)_3]^{2+}$  foi confirmada pela ausência de frequências imaginárias. O espectro de IV teórico obtido é apresentado na **Figura 2** e a sua tentativa de atribuição são apresentadas na **Tabela 2**.



**Figura 2** – Espectro vibracional teórico do complexo  $[Ni(dtbpv)_3]^{2+}$ .

Devido a estrutura do complexo apresentar o centro metálico Ni(II) e três ligantes diiminicos simétricos, o espectro de IV não apresenta bandas tão significativas para avaliação estrutural devida a ausência de grupos funcionais característicos, porém podemos observar as bandas de estiramentos simétricos e assimétricos de  $C-H_{sp^3}$  em 3049 e 3147  $cm^{-1}$ . Estes valores diferem em dos valores experimentais que ficam em torno de 2850 e 2925  $cm^{-1}$  devido a erros sistemáticos envolvidos no cálculo. Essa diferença não compromete a qualidade do cálculo realizado e pode ser facilmente corrigida com escalonamento dos dados. Em 1666  $cm^{-1}$  observamos os estiramentos

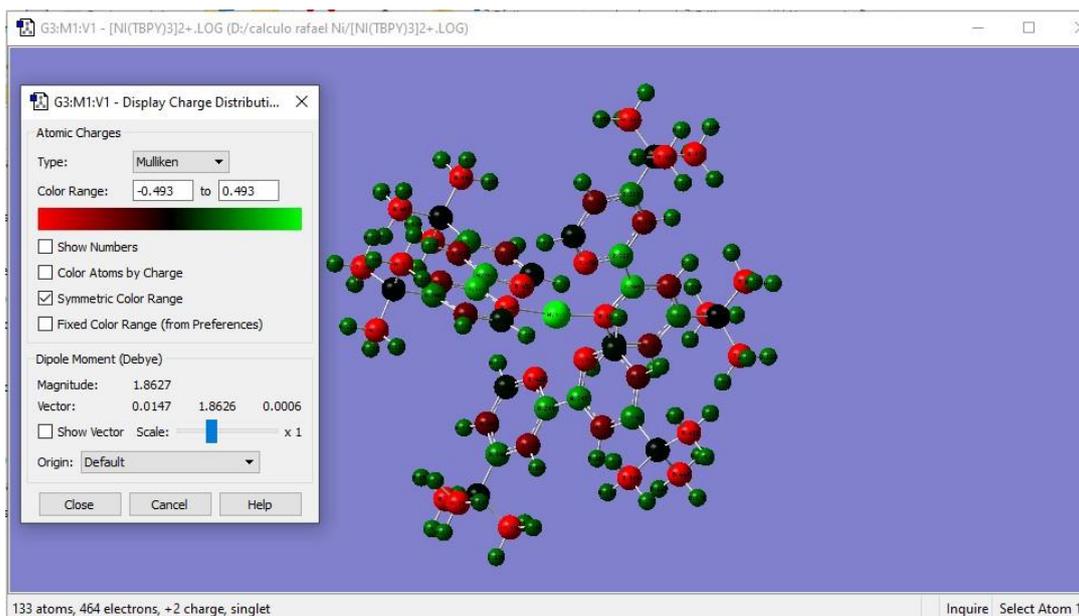
dos grupos piridínicos dos ligantes e em 618 cm<sup>-1</sup> uma pequena banda referente aos estiramentos Ni-N.

**Tabela 2** - Tentativa de atribuição das principais absorções no espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [Ni(dtbpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

Frequência (cm <sup>-1</sup> )		Tentativa de atribuição
Não escalonada	Escalonada*	
28.51	26.84	Rotação C-C grupo <i>terc</i> butil
207.48	195.36	Rotação grupo C-H do <i>terc</i> butil
618.62	582.50	σ Ni-N
904.03	851.20	balanço C-H grupo <i>terc</i> butil
1530.14	1440.80	δ <sub>plano</sub> C-H aromáticos
1548.82	1458.37	δ <sub>plano</sub> C-H
1649.73	1553.38	σ assimétrico C-H benzeno
1663.06	1565.94	σ assimétrico C-C benzeno
3056.55	2878.04	σ assimétrico CH sp <sup>3</sup>
3127.12	2944.49	σ assimétrico CH sp <sup>3</sup>

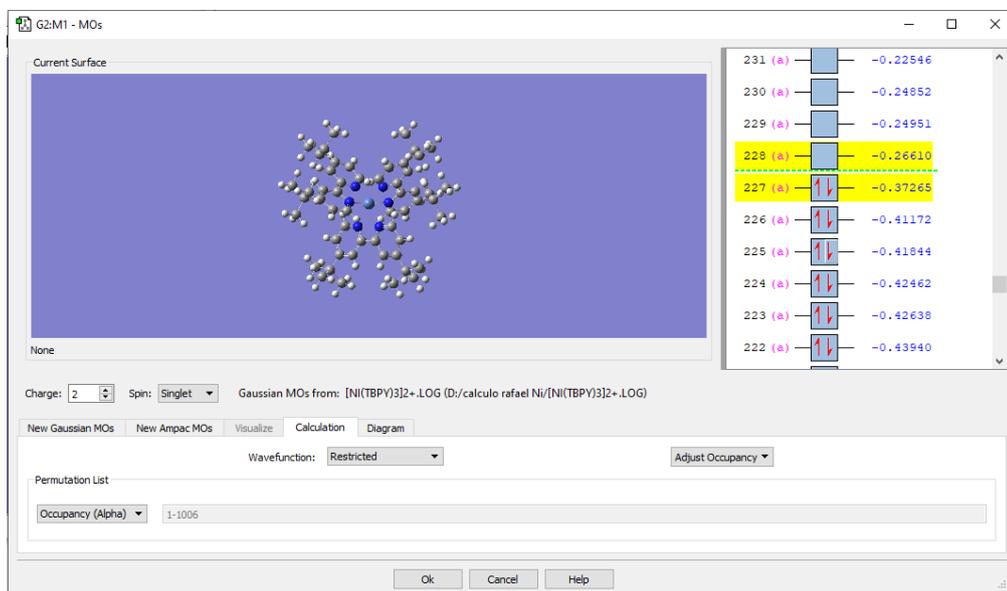
Escalonada\* pelo fator 0.9416; δ dobramento; σ estiramento; σ<sub>s</sub> estiramento simétrico; σ<sub>as</sub> estiramento assimétrico;

A distribuição de carga no complexo permite verificar a região de distribuição de cargas em regiões mais positivas e negativas do complexo, a **Figura 4** permite analisar a carga de mulliken de cada átomo. Pode-se avaliar que a região mais positiva está localizada no centro metálico, com carga 0,459 e os átomos com maior carga de mulliken negativa são os átomos de nitrogênio que coordenam ao centro metálico com carga -0,493, como esperado para complexos inorgânicos que apresentam retrodoação do metal para ligante.



**Figura 4** – Visualização das cargas de mulliken do complexo  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$ .

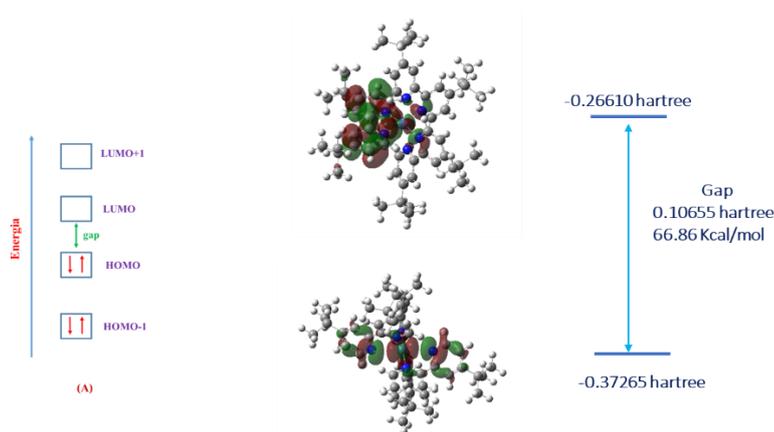
Os orbitais de fronteira nos fornecem uma melhor compreensão do comportamento químico do composto. A análise da energia dos orbitais de fronteira do complexo  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$  apresentam energia de -0,37265 hartree para o HOMO e -0,26610 hartree para o LUMO, sendo que o GAP de 0,10655 hartree. Pode-se notar também que o complexo de níquel(II) é diamagnético pois não apresenta elétrons desemparelhados[9].



**Figura 5** – Análise da energia dos orbitais de fronteira do complexo  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$ .

Os orbitais de fronteira HOMO e LUMO calculados para o composto  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$  apresentam as energias -0,37265 e -0,26610 hartree,

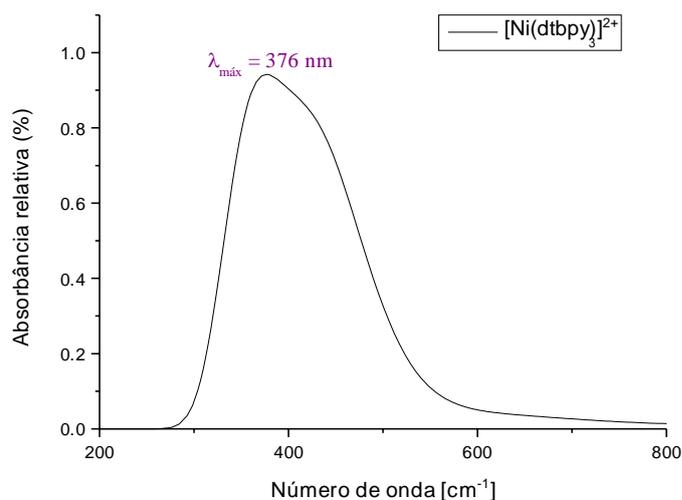
respectivamente. Podemos observar que os orbitais que formam o orbital HOMO estão localizados principalmente sobre os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{xy}$  do centro metálico e sobre dois ligantes di-terc-butilpiridina nos orbitais  $P_x$  dos átomos N1 e N5, onde a densidade eletrônica se distribui sobre um anel piridínico de cada ligante e sobre o centro metálico, como apresentado na **Figura 6**. Já o orbital LUMO se localiza principalmente sobre os orbitais  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$  do centro metálico e sobre os orbitais  $P_x$  do átomo N1 e orbital  $P_z$  do átomo C ligado ao N2 e deslocalizado sobre os anéis aromáticos do ligante bipyridinico.



**Figura 6** – Análise da energia dos orbitais de fronteira do complexo  $[\text{Ni}(\text{tbpy})_3]^{2+}$ .

O gap de energia para a estrutura  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$  é de 0,10655 hartree, o que corresponde a 66.86 Kcal/mol. As transições eletrônicas observadas nos espectros de UV-vis são diretamente ligadas as diferenças de energias entre os orbitais ocupados e desocupados, sendo que estas informações teóricas nos permitem compreender como ocorrem as transições observadas[10].

O espectro de absorção na região do UV-vis teórico do composto  $[\text{Ni}(\text{dtbpy})_3]^{2+}$  (**Figura 6**) apresenta apenas uma banda alargada entre 300 e 550 nm que apresenta o máximo de absorção em 376 nm. Essa banda é formada por 4 bandas principais em 338, 358, 374 e 439 nm.



**Figura 7.** Espectro de absorção na região do UV-vis do composto [Ni(dtbp)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

As principais absorções do espectro teórico obtido e a formação de cada banda são apresentadas na **Tabela 3**. A transição em 439 nm é formada principalmente pelas transições entre os orbitais HOMO → LUMO+1 (5,4%) e HOMO → LUMO+4 (3,2%) e esta absorção é atribuída como sendo do tipo d → d\*. Outra informação relevante é o valor do oscilador *f* sendo igual a 0.0079, como o oscilador está diretamente relacionado com a intensidade da banda, e este valor baixo indica que o espectro deve apresentar absorvância muito baixa.

A transição em 374 nm corresponde principalmente as transições dos orbitais HOMO → LUMO+2 (98,0%) e HOMO → LUMO+6 (1,3%) que é atribuída a transição do tipo π → π\*. A banda em 358 nm corresponde principalmente as transições dos orbitais HOMO-1 → LUMO+3 (10,9%) que pode ser atribuída a uma transição do tipo n → π\*.

E por último e a absorção em 338 nm corresponde as transições eletrônicas HOMO-1 → LUMO+2 (50,1%) e HOMO-1 → LUMO+3 (45,8%) que pode ser atribuída a uma transição do tipo π-π\* de acordo com a análise populacional dos orbitais moleculares obtidos.

**Tabela 3 – Dados das principais bandas do espectro UV-vis teórico do composto  $[Ni(dtbpy)_3]^{2+}$**

Estado Excitado	$\lambda$ máx	*f	Transições	Tipo
10	439	0.0079	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1(5,4%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+4 (3,2%)	d-d*
13	374	0.0057	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (98%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+6 (1.3%)	$\pi-\pi^*$
17	358	0.0036	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (10,9%)	$\pi-\pi^*$
18	338	0.0019	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (50,1%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1(45,8%)	$\pi-\pi^*$

\*f = força do oscilador

As transições observadas teoricamente contribuem na atribuição das bandas observadas no espectro de UV-vis, para este composto podemos inferir que o espectro de UV-vis deve ser pouco intenso devido o baixo valor obtido para o oscilador f e a cor deve ser muito clara.

## CONCLUSÃO

Neste projeto foi realizada a otimização da estrutura do complexo  $[Ni(dtbpy)_3]^{2+}$  com geometria octaédrica a partir das coordenadas tridimensionais criadas no software ChemSketch. A estrutura teve sua otimização confirmada pela análise da ausência de frequências imaginárias no espectro de IV teórico. Os comprimentos de ligação Ni-N ficaram entre Ni-N entre 1.92 e 2.34 Å e os ângulos foram menores que 90° devido a tensão na formação do anel de 5 membros na esfera de coordenação.

O espectro de IV teórico apresenta poucas bandas devida à ausência de grupos funcionais característicos, porém foram observadas as bandas de estiramentos simétricos e assimétricos de C-H<sub>sp</sub><sup>3</sup> em 3049 e 3147 cm<sup>-1</sup>, em 1666 cm<sup>-1</sup> observamos os estiramentos dos grupos piridínicos dos ligantes e em 618 cm<sup>-1</sup> uma pequena banda referente aos estiramentos Ni-N.

Pela análise das cargas de mulliken que a região mais positiva está localizada no centro metálico, e a região mais negativa está localizada nos átomos de nitrogênio que coordenam ao centro metálico.

O gap de energia obtido foi de 0,10655 hartree, o que corresponde a 66.86 Kcal/mol. As transições eletrônicas observadas nos espectros de UV-vis apresentam-se na forma de uma banda alargada entre 300 e 550, com máximo de absorção em 376 nm, sendo que esta banda é formada por 4 bandas principais

em 338, 358, 374 e 439 nm.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Quando houver material suplementar, ele deve ser indicado aqui, com a descrição do material, similar a: Algumas imagens dos sistemas utilizados neste trabalho estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

## AGRADECIMENTOS

## REFERÊNCIAS

- [1] D. Atkins, P.w.; Shriver, Química inorgânica, 3 ed, Editora Bookman, Porto Alegre, 2003.
- [2] O.A. El-Gammal, F.S. Mohamed, G.N. Rezk, A.A. El-Bindary, Synthesis, characterization, catalytic, DNA binding and antibacterial activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with new Schiff base ligand, *J. Mol. Liq.* 326 (2021) 115223. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115223>.
- [3] L. Heidarpour Saremi, K. Dadashi Noshahr, A. Ebrahimi, A. Khalegian, K. Abdi, M. Lagzian, Multi-stage screening to predict the specific anticancer activity of Ni(II) mixed-ligand complex on gastric cancer cells; biological activity, FTIR spectrum, DNA binding behavior and simulation studies, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 251 (2021) 119377. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119377>.
- [4] R. Wang, X. Sui, W. Pang, C. Chen, Ethylene polymerization by xanthene-bridged dinuclear  $\alpha$ -diimine Ni(II) complexes, *ChemCatChem.* 8 (2016) 434–440. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501041>.
- [5] D.G. Musaev, M. Svensson, K. Morokuma, S. Strömberg, K. Zetterberg, P.E.M. Siegbahn, Density functional study of the mechanism of the palladium(II)-catalyzed ethylene polymerization reaction, *Organometallics.* 16 (1997) 1933–1945. <https://doi.org/10.1021/om961033j>.
- [6] M.M. Talukder, J.T. Miller, J.M.O. Cue, C.M. Udamulle, A. Bhadrán, M.C. Biewer, M.C. Stefan, Mono- And dinuclear  $\alpha$ -diimine nickel(II) and palladium(II) complexes in C-S cross-coupling, *Organometallics.* (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00732>.
- [7] and D.J.F. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ort, Gaussian 09W, (2016).
- [8] J.B. Foresman, A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 3rd ed., Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2015.
- [9] G.L. Miessler, P.J. Fischer, D.A. Tarr, Inorganic Chemistry, 5th ed., 2014.

- [10] D.C. Harris, M.D. Bertolucci, Symmetry and spectroscopy: An introduction to vibrational and electronical spectroscopy, 1978.