

Aplicação de cálculos DFT na interpretação da redução seletiva do grupo Nitro no ligante H₃bnbpeten

Sérgio P. Machado¹ (PQ)*; Stela Romanowski² (PQ); Hugo Orofino Lima¹ (IC)*; Shirley Nakagaki² (PQ),
Geraldo R. Friedermann² (PG), Antonio S. Mangrich² (PQ), Monique F. Hermann² (IC).

¹Instituto de Química da UFRJ; ² Departamento de Química da UFPR.
sergiopm@iq.ufrj.br; horofino@gmail.com

Palavras Chave: Modelagem Molecular, DFT, Compostos de Coordenação.

Introdução

As metaloenzimas são proteínas especializadas em catalisar reações biológicas, em condições brandas de pH e temperatura. Diversos trabalhos têm sido realizados visando obter compostos de coordenação que possam mimetizar a ação desta classe de compostos. Neste trabalho é apresentado o estudo de modelagem molecular, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), do ligante não simétrico [N,N'-bis (5-nitro-2-hidroxibenzil) -N- (2-metilpiridil)-N'-hidroxietil-etilenodiamina] (H₃bnbpeten) (Figura 1). Este ligante não simétrico apresenta uma estrutura polidentada, capaz de coordenar metais através de sítios macios (átomos de nitrogênio) sítios duros (átomos de oxigênio). No estudo espectroeletróquímico de RPE do ligante H₃BNBPETEN, foi observado que o grupo nitro do anel fenólico que está ligado ao nitrogênio que apresenta ligação com o grupo metilpiridil, apresentava redução seletivamente¹.

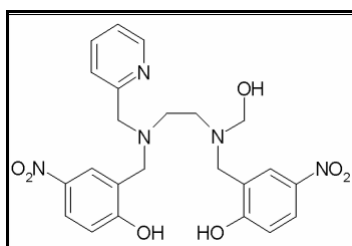


Figura 1 – Estrutura do Ligante H₃bnbpeten.

Resultados e Discussão

Cálculos, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade, através do uso do programa Gaussian 03W, com base híbrida B3LYP/6-31G⁺⁺, foram realizados em um PC Intel Pentium Dual Core 3.0 GHz, com 2 Gb de memória RAM e 160 Gb de HD.

A otimização da estrutura foi feita e a comprovação de que a estrutura obtida era um mínimo foi garantida através da análise das frequências vibracionais, onde não se observou a existência de frequências imaginárias. A análise dos orbitais de fronteira mostram o HOMO sem nenhuma participação do

grupo nitro, entretanto, quando o diagrama do orbital LUMO é avaliado, verifica-se a

forte participação do grupo nitro. O segundo orbital vazio (LUMO +1) não apresenta a mesma energia do LUMO (não são degenerados), e apresenta forte participação do outro grupo nitro existente no ligante (Figura 2).

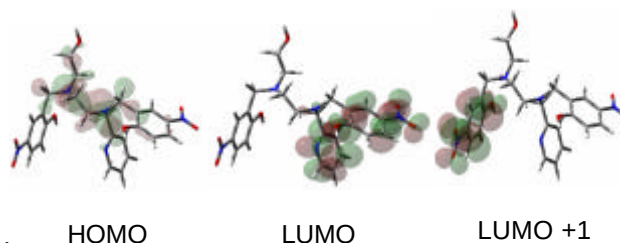


Figura 2 – Representação dos orbitais de fronteira HOMO, LUMO e LUMO+1.

Os resultados obtidos pela modelagem molecular mostram que realmente o grupo nitro, que está ligado ao nitrogênio que apresenta ligação com o grupo metilpiridil, será seletivamente reduzido.

Conclusões

Através da análise do diagrama dos orbitais moleculares de fronteira, obtidos por DFT, foi possível estabelecer um modelo teórico que confirma a localização do elétron em apenas um dos grupos NO₂. Isto mostra a potencialidade da modelagem molecular na interpretação e previsão da reatividade de compostos que apresentam interesse em bioinorgânica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ, FUJB, UFPR/TN, Fundação José Pelúcio Ferreira e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

¹ Romanowski, S. M. de M., Friedermann, G. R., Nakagaki, S., Mangrich, A. S. e Hermann, F., *Espectroeletróquímica de RPE em*

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

complexo de manganês (II) com ligante $H_3bnbp\text{eten}$, QI-001
Livro de resumo da 28ª reunião anual da Sociedade Brasileira de Química.