

# Especiação Química do Mn(III) em Meio Aquoso: Uma abordagem DFT.

Guilherme Gomes Silva<sup>1\*</sup> (IC), Heitor Avelino de Abreu<sup>1,2</sup> (PQ), Luciana Guimarães<sup>1</sup>(PG) e Hélio Anderson Duarte<sup>1</sup> (PQ)

\*guilhermegs48@hotmail.com

<sup>1</sup>Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica – GPQIT – Dep. Química/ICEx – UFMG

<sup>2</sup>Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular – NEEM – Dep. Química/ICE - UFJF

Palavras Chave: Manganês, hidrólise, DFT.

## Introdução

A hidrólise de íons metálicos é fundamental em química em solução aquosa devido à influência de íons hidróxido coordenado em processos químicos importantes em meio aquoso.<sup>1</sup> A necessidade de aumentar nossa habilidade em prever as estabilidades de vários produtos de hidrólise tem motivado esforços teóricos em identificar fatores que podem ajudar a construir modelos de predição. O manganês é um candidato ideal para ser estudado devido à sua atividade biológica. Sabe-se que o manganês está envolvido em muitos processos metabólicos, tais como metabolismo de proteínas e gordura bem como na regulação do açúcar no sangue. Ele também desempenha um papel importante para as enzimas na produção de energia e também aumentando a proteção antioxidativa.<sup>2</sup>

## Metodologia

O método Combinação Linear de Orbitais Atômicos do tipo Gaussianas – Kohn Sham – Funcional de Densidade, implementado no programa de Mon-KS (2004) foi utilizado para calcular todas as possíveis estruturas das espécies químicas. Todos os cálculos foram realizados no nível de cálculo PBE/TZVP. A otimização de geometria foi realizada a partir do método padrão BFGS. A análise vibracional foi realizada na aproximação harmônica. A matriz Hessiana foi estimada numericamente a partir dos gradientes estimados analiticamente. Frequências reais garantem que um mínimo na superfície de energia potencial foi encontrado. Propriedades termodinâmicas foram estimadas a partir do formalismo canônico, a 300K. Efeitos não específicos do solvente foram estimados a partir do modelo *Polarizable Continuum Method* – PCM – na sua versão UAHF/PCM conforme implementado no programa Gaussian 2003.

## Resultados e Discussão

As diferentes espécies hidro/hidroxo formadas pelo cátion Mn(III) em meio aquoso e seus processos de hidrólise foram calculadas. Distintos estados eletrônicos e tautômeros de todas as espécies

oriundas da hidrólise do Mn(III) foram calculadas. As equações 1-4 representam os processos de hidrólise estudados neste trabalho.



A espécie tetraaquamanganês(III) é mais favorável do que a espécie hexaaquamanganês(III) em cerca 9,6 kcal.mol<sup>-1</sup>. As propriedades termodinâmicas são apresentadas na Tabela 1 e a geometria das espécies mais estáveis são mostradas na Figura 1.

Tabela 1. Propriedades termodinâmicas em kcal.mol<sup>-1</sup>

Produto	$\Delta E$	$\Delta G^{term}$	$\Delta G^{solv}$	$\Delta G^{total*}$
$[Mn(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	-259,3	23,5	235,9	-7,1
$[Mn(OH)_2(H_2O)_4]^+$	-302,5	24,5	273,5	-14,2
$[Mn(OH)_3(H_2O)_3]$	-240,7	26,2	223,4	-3,0
$[Mn(OH)_4]^-$	-66,7	4,5	60,7	-11,0

\* corrigido pela equação  $\Delta G^{corr} = \Delta G^{total} - nRT \cdot \ln[H_2O]$ , para incluir o efeito do solvente.

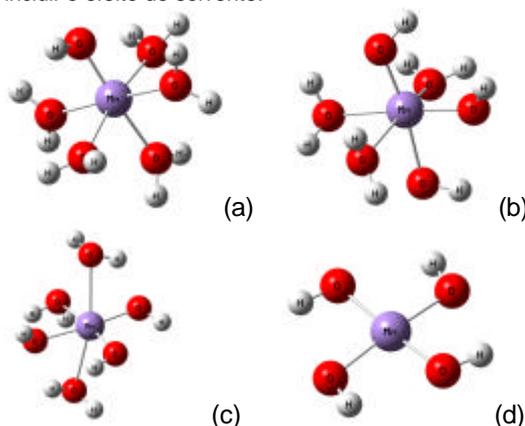


Figura 1. Estrutura das espécies predominantes.

## Considerações Finais

As propriedades geométricas, eletrônicas e termodinâmicas das diferentes espécies serão apresentadas. A influência da hidrólise no potencial de oxidação do Manganês será brevemente discutida.

## Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES

---

<sup>1</sup>Sedlak, D. L.; Chan, P. G., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, 61, 2185.

<sup>2</sup>Ashner, M., Vrana, K. E., Zheng, W. *Neurotoxicology* **1999**, 20, 173.