

Validação de Métodos Semi-empíricos para o Estudo Teórico de Compostos de Coordenação - Aquocomplexos

Rafaella Fontoura de Oliveira (IC), André Luiz Barboza Formiga (PQ)*

Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Rua São Francisco Xavier, 524. Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha. Maracanã, Rio de Janeiro - R. J. CEP 20550-900. *E-mail: formiga@uerj.br

Palavras Chave: compostos de coordenação, aquocomplexos, ZINDO, PM3

Introdução

A modelagem molecular é uma ferramenta computacional amplamente utilizada para descrever as estruturas e propriedades moleculares. Ela abrange diversos métodos de cálculo que, dentro de certos critérios, permitem prever desde a geometria molecular até algumas propriedades físico-químicas de sistemas relativamente complexos. Apesar do recente avanço em tecnologias de *hardware* que têm permitido o tratamento de sistemas complexos ao nível *ab initio*, as metodologias semi-empíricas ainda encontram larga aplicação, uma vez que certos tipos de problemas ainda encontram dificuldades, especialmente aqueles que envolvem sistemas supramoleculares e objetos nano-estruturados.

Dentro do contexto da química inorgânica, os métodos semi-empíricos ZINDO e PM3 são largamente utilizados¹, especialmente por apresentarem parâmetros para metais de transição e implementações em *softwares* comerciais. Este trabalho apresenta os resultados obtidos da investigação teórica de aquocomplexos dos metais da primeira série de transição (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) usando estes métodos. Apesar de serem exemplos simples, seu tratamento teórico demonstrou ser um problema ainda não resolvido do ponto de vista semi-empírico.

Resultados e Discussão

Os cálculos foram realizados com processador AMD Athlon™, 1.24 GHZ, 1.00 GB de RAM e o programa HyperChem Professional versão 7.52 for Windows. Partindo de estruturas iniciais obtidas com MM+, os aquocomplexos com cargas +2 e +3 tiveram suas geometrias determinadas sem restrições de simetria através dos métodos UHF PM3 e UHF ZINDO/1. Em todos os casos, utilizou-se um critério de convergência de 10^{-5} para a função de onda e de 10^{-3} para a geometria através de um algoritmo de gradiente conjugado. No caso dos cálculos usando ZINDO/1, os parâmetros de escalonamento σ - σ (sigma-sigma) e π - π (pi-pi) foram mantidos constantes e iguais 1,0. Para todos os complexos, foram investigados os estados de spin alto e spin baixo.

Dados de cristalografia obtidos com sais de Tutton² e Alúmens³, para os aquocomplexos de cargas +2 e +3, respectivamente, foram as fontes principais de dados experimentais. Através dos resultados obtidos, diversas inconsistências foram encontradas com os dados experimentais.

Dentre os aquocomplexos, todos os íons divalentes e trivalentes, à exceção do $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (t_{2g}^6), são de spin alto. Examinando esse caso, somente o método PM3 previu o estado de spin baixo como o mais estável.

Examinando as geometrias obtidas para os complexos de carga +3, o método PM3 apresentou os melhores resultados com erros inferiores a 5% mas não foi observada uma tendência em erros positivos ou negativos. No caso do ZINDO, todos os comprimentos de ligação foram superestimados com erros entre 6% e 14% e o método foi incapaz de prever as geometrias dos complexos de ferro e manganês. Vale ressaltar que a geometria do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ prevista por PM3 apresentou distorção Jahn-Teller, fato não observado experimentalmente na classe dos alúmens mas esperado teoricamente devido a sua configuração ($t_{2g}^3 e_g^1$).

No caso do complexos com carga +2, o desempenho dos métodos na previsão dos comprimentos de ligação se inverteu, sendo o ZINDO o que apresentou os melhores resultados. Ambos os métodos foram capazes de prever a distorção Jahn-Teller do $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($t_{2g}^6 e_g^3$) mas não do $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($t_{2g}^3 e_g^1$).

Conclusões

Apesar das inconsistências, os métodos conseguiram prever com razoável exatidão os comprimentos de ligação da maioria dos complexos. Apesar disso, os resultados sugerem que novos parâmetros devem ser obtidos para aumentar a confiabilidade dos cálculos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ e ao CNPq.

¹ Santos, J. M.; Formiga, A. L. B.; Figueroa-Villar, J. D. *J. Mol. Struct.* **2002**, 608, 143.

² Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Murillo, C. A.; Quesada, J. F. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4861.

³ Beattie, J. K.; Best, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 166, 391.