

## Investigação da interação do íon VO<sup>2+</sup> com o ligante oxalato.

Ivan S. Cunha <sup>1</sup> (IC)\*, Luciana Guimarães <sup>1</sup> (PG), Antônio L. Oliveira de Noronha <sup>1</sup> (PG), Hélio A. Duarte <sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica – GPQIT, Departamento de Química – ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte – MG

Ivansc.quimica@gmail.com

Palavras Chave: Complexos Vanádio, VO<sup>2+</sup>, Especificação Química.

### Introdução

O vanádio é um elemento que atua de forma importante em diversos sistemas biológicos. O íon VO<sup>2+</sup> - denominado vanadil - possui propriedades insulino-mimético *in vitro* e *in vivo*. No entanto, o mecanismo de ação deste íon ao nível molecular ainda não foi completamente compreendido. O transporte do vanádio no plasma sanguíneo é motivo de controvérsias<sup>1</sup>. No entanto é de consenso que este íon encontra-se complexado em ligantes de baixa massa molecular como os íons oxalato (Ox), picolinato e glutatona<sup>2</sup>. Compreender a especificação química deste íon é de fundamental interesse. O objetivo deste trabalho é investigar as espécies predominantes do sistema VO<sup>2+</sup>/oxalato em meio aquoso. Informações a respeito da geometria, estrutura eletrônica e propriedades termodinâmicas serão apresentadas a partir de cálculos teóricos.

### 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. Os funcionais de troca correlação PBE e B88-P86 foram utilizados. Conjuntos de funções de bases DZVP e TZVP foram utilizados para todos os átomos. A otimização de geometria foi realizada a partir do método BFGS.

A análise vibracional foi realizada na aproximação harmônica. A matriz Hessiana foi estimada numericamente a partir dos gradientes estimados analiticamente. 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

A interação do íon VO<sup>2+</sup> com o oxalato leva a formação de várias espécies químicas em equilíbrio em meio aquoso. As espécies [VO(Ox)] e [VO(Ox)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> predominam na faixa de pH abaixo de 8. Os sítios de coordenação do vanádio vazios foram preenchidos com moléculas de água. Todas os tautômeros e

conformações da espécie [VO(Ox)] foram calculadas e a espécie mais estável de acordo com os dados termodinâmicos é [VO(Ox)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. A transferência intermolecular de prótons na espécie não é observável pelas técnicas experimentais utilizadas na estimativa da constante de formação e da especificação química. Foi verificado que a transferência de um próton de uma das moléculas de água coordenadas para um dos oxigênios do ligante oxalato é favorável em cerca de 6,6 kcal.mol<sup>-1</sup>.

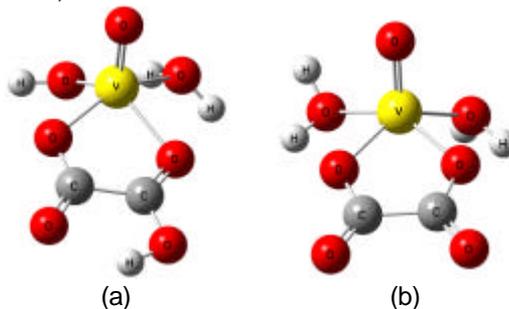
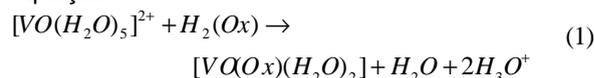


Figura 1. Estruturas da espécie [VO(Ox)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

A energia livre de formação da espécie [VO(Ox)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] foi calculada de acordo com a equação:



A energia livre de Gibbs foi estimada em 36,5 kcal.mol<sup>-1</sup> no nível de cálculo PBE/DZVP.

### Considerações Finais

As propriedades geométrica, eletrônica e termodinâmica deste sistema serão apresentados em detalhes. Os dados termodinâmicos serão comparados com os dados experimentais disponíveis. A importância de se levar em conta a primeira camada de solvatação explicitamente será discutida em detalhes.

### Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG.

1. Buglyo, P.; Kiss, E.; Fabian, I.; Kiss, T.; Sanna, D.; Garribba, E.; Micera, G., *Inorganica Chimica Acta* 2000, 306,

2. Tracey, A. S.; *Coordination Chemistry Reviews*, vol 237, 2003, pg 113-121.