

Comprovação da ocorrência de empilhamento π no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}](\text{PF}_6)_3(\text{qui})$, através do emprego de método DFT.

Fernanda S. Tiago*(PG)¹, Antonio E. H. Machado (PQ)¹, Sofia Nikolaou (PQ)²
*f_nandast@hotmail.com

¹ Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, ² Departamento de Física e Química da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP

Palavras Chave: Empilhamento π , complexo de rutênio com ligante NO, modelagem molecular, DFT.

Introdução

A busca por compostos com propriedades de fotoliberação controlada de NO tem despertado muito interesse nos últimos anos¹. Assim tem sido sintetizados compostos visando a ampliação dessa propriedade como é o caso do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}](\text{PF}_6)_3 \cdot (\text{qui})$, que apresenta um ligante quinazolina adicional fora da esfera de coordenação².

No presente trabalho, a partir da análise de parâmetros termodinâmicos, obtidos com o emprego de cálculos químico-quânticos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), procuramos esclarecer como se dá a interação entre o complexo e o ligante quinazolina adicional, bem como a estrutura mais provável para o complexo resultante.

Resultados e Discussão

Os cálculos foram feitos empregando o pacote computacional Gaussian03, versão multiprocessador. O funcional híbrido B3LYP foi usado em todos os cálculos. As otimizações de geometria e cálculos de frequência para a molécula solvatada em metanol (IEFPCM)³ foram efetuados sem restrições de simetria, usando, para todos os átomos, funções DZP (*all-electron Double zeta plus polarization functions*), desenvolvidas por Jorge et al.⁴⁻⁶ Os parâmetros termodinâmicos (Tabela 1) foram estimados com base em metodologia proposta por Ochterski⁷.

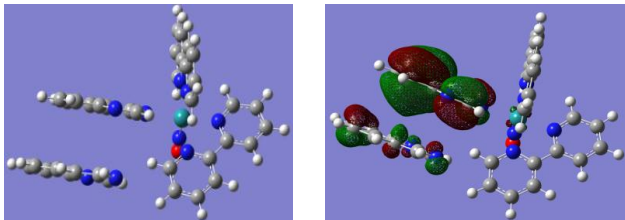


Figura 1. Estrutura do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}](\text{PF}_6)_3 \cdot (\text{qui})$ otimizada e um dos OM responsáveis pelo empilhamento π .

Os resultados sugerem a ocorrência de empilhamento π entre o ligante quinazolina e a molécula adicional de quinazolina. Esse empilhamento aparenta ser dependente da solvatação, já que efeito similar não é observado

para o complexo no vácuo. A Figura 1 apresenta o OM 175 (HOMO-3), um dos OM que indicam a ocorrência de empilhamento. Do ponto-de-vista termodinâmico, o termo entrópico é aparentemente o maior responsável pela estabilidade do empilhamento.

Tabela 1. Parâmetros Termodinâmicos Estimados

Parâmetro	Valor Estimado
$\Delta H^\circ_f (\text{kcal.mol}^{-1})$	561,04
$\Delta G^\circ_f (\text{kcal.mol}^{-1})$	708,18
$\Delta S^\circ_f (\text{cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	-493,52
$\Delta G^\circ_{\text{solv}} (\text{kcal.mol}^{-1})$	-194,91

Observa-se ainda a formação de uma ligação de hidrogênio entre a quinazolina adicional e um dos ligantes bipyridina do complexo, cujo comprimento é de 2,27 Å, dentro da faixa esperada para interações desse tipo⁸, o que contribui com a estabilidade da estrutura. A distância média entre a quinazolina adicional e o ligante é de 3,64 Å, valor coerente com resultados obtidos para sistemas análogos⁹.

Conclusões

Os dados de modelagem molecular demonstram a ocorrência da interação da quinazolina adicional ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})\text{NO}](\text{PF}_6)_3 \cdot (\text{qui})$ e indicam que o solvente desempenha importante papel nessa associação. Cálculos adicionais estão sendo feitos no sentido de estabelecer quantitativamente o efeito da polaridade do solvente sobre a estabilidade do empilhamento.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG e FAPESP.

¹Osti, R.Z.; Tese de doutorado, USP, 2008, São Carlos, São Paulo.

²Fornari, E.C.; Marchesi, M.S.P.; Machado, A.E.H.; Nikolaou, S.; Polyhedron 2009, 28, 1121. ³Jacopo Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R.; Chem. Rev., 2005, 105, 2999. ⁴Neto, A.C.; Muniz, E.P.; Centoducatte, R.; Jorge, F.E.; J. Mol. Struct. (Theochem), 2005, 718, 219. ⁵Camiletti, G.G.; Machado, S.F.; Jorge, F.E.; J. Comp. Chem. 2008, 29, 2434. ⁶Barros, C.L.; de Oliveira, P.J.P.; Jorge, F.E.; Neto, C.N.; Campos, M., Submitted for publication. ⁷Ochterski, J., Thermochemistry in Gaussian, Gaussian Inc., 2000. ⁸Sobczyk, L.; Grabowski, S.J.; Krygowski, T.M.; Chem. Rev. 2005, 105, 3513. ⁹Swart, M.; Wijst, T.V.D.; Guerra, C.F.; Bickelhaupt, F.M.; J. Mol. Model, 2007, 13, 1245.