

## Avaliação Estrutural e Estudo Espectroscópico do complexo [Fe(BMIMAHIS)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> usando DFT.

Sérgio de P. Machado<sup>1</sup> (PQ), Marciela Scarpellini<sup>1</sup> (PQ), William S. Fernandes<sup>1</sup> (IC)\*  
[williamfernandes@r7.com](mailto:williamfernandes@r7.com)

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-909, RJ.

Palavras Chave: DFT, Química de Coordenação, Bioinorgânica, Modelagem Molecular.

### Introdução

A química computacional tem se consolidado como uma importante ferramenta na avaliação da reatividade na química de coordenação, ajudando na compreensão da relação entre estrutura e reatividade destes compostos<sup>1</sup>. Os compostos de coordenação podem ser estruturas que venham a mimetizar metaloenzimas e/ou metaloproteínas. Assim, é possível compreender de que forma determinado tipo de reação envolvendo estes compostos se processa. Atualmente, o uso de moléculas que mimetizam a ação das metaloenzimas tem sido levado em consideração para ser aplicado em processos industriais, como nas indústrias de detergente, têxtil e papel, em função do grande potencial que algumas dessas moléculas apresentaram em catalisar reações de oxidação de substratos por peróxido de hidrogênio.

Este trabalho objetiva a caracterização teórica das estruturas geométrica e eletrônica do complexo [Fe(BMIMAHIS)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, onde BMIMAHIS = 4-[bis(1-metilimidazol-2-il-metil)aminoetil]imidazol, complexo 1.

### Resultados e Discussão

O complexo é formado pelo ligante polidentado BMIMAHIS que coordena o centro metálico de Fe<sup>3+</sup> em quatro posições e as restantes são preenchidas por ligantes cloro, formando um ambiente octaédrico.

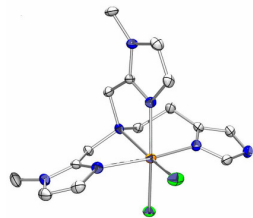


Figura 1. Estrutura cristalográfica do complexo 1.

A geometria do complexo foi otimizada, a partir da estrutura cristalográfica, através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com funcional B3LYP e função de base LanL2DZ. O cálculo de frequência foi realizado para verificar se a otimização convergiu a um ponto de mínimo. No processo de otimização foram considerados os dois

possíveis desdobramentos do campo cristalino para um complexo de ambiente octaédrico de Fe<sup>3+</sup>. A estrutura mais estável teve determinado o seu espectro eletrônico pela Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) e uso do método contínuo de solvatação PCM.

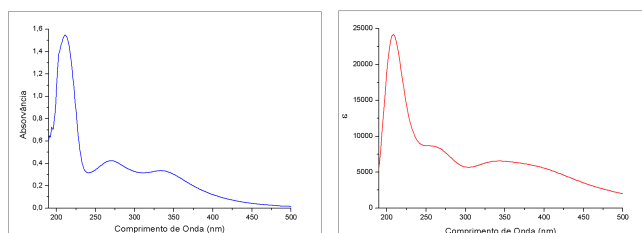


Figura 2. Espectros eletrônicos experimental (a) e teórico (b) para o complexo 1.

Os cálculos indicaram que a estrutura de alto spin é 14,712 kJ/mol mais estável que a de baixo spin. Os espectros eletrônicos possuem perfis semelhantes e o teórico apresenta bandas nas regiões de 211, 261 e 338nm enquanto o experimental apresenta bandas em 210, 269 e 335nm. O orbital de fronteira HOMO apresenta forte participação dos orbitais dz<sup>2</sup> do metal, de um par de elétrons não ligantes nos átomos de cloro e forte participação de um dos anéis imidazólicos, enquanto que no LUMO não há participação do centro metálico e dos átomos de cloro.

### Conclusões

Baseado nos dados obtidos conclui-se que o sistema foi corretamente descrito pela metodologia teórica utilizada, possibilitando futuros estudos de reatividade visando propor alterações em sua estrutura para melhorar sua atividade catalítica.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à PIBIC-UFRJ, CNPq e Faperj.

<sup>1</sup> Machado, S. P.; Scarpellini, M.; Casellato, A.; Bortoluzzi, A. J.; Vencato, I.; Mangrich, A. S.; Neves, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1617