

Estudo teórico do complexo $[Al(\text{formamida})_5]^{3+}$

Julio da Silva Wysard (IC), Guilherme Rabelo C. da Silva (IC), Wagner A. Alves (PQ) e Sérgio de Paula Machado (PQ)

Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
Av. Athos da Silveira Ramos 149 – CT – Bloco A – Cidade Universitária – Rio de Janeiro – RJ – CEP: 21941-909
sergiopm@iq.ufrj.br

Palavras Chave: Compostos de Coordenação, Bioinorgânica, Modelagem Molecular, DFT, Formamida, Alumínio

Introdução

Interações metal-amida são importantes para alcançarmos uma melhor compreensão sobre o potencial catalítico de complexos metálicos perante a hidrólise de ligações peptídicas.¹ A presença do grupo –CONH– torna a formamida um bom modelo para o estudo dessas interações, onde suas vibrações ν_{CO} e ν_{CN} têm sido usualmente empregadas para prever a atividade catalítica de alguns metais.² Recentemente, o padrão espectral exibido por essas vibrações sugere que ambos átomos de O e N estão envolvidos na coordenação ao Al (III). Além disto, a análise quantitativa mostra que cinco moléculas desta amida estão ao redor do íon, mas uma conclusão sobre a geometria mais provável não tem sido alcançada.³

Com o propósito de suportar os dados experimentalmente obtidos, apresentamos neste trabalho um estudo utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), onde uma análise sobre a coordenação e geometria dos possíveis complexos de fórmula geral $[Al(\text{formamida})_5]^{3+}$ é reportada.

Resultados e Discussão

Foram realizados cálculos teóricos utilizando DFT com funcional híbrido B3LYP e base LANL2DZ para as estruturas dos 12 isômeros possíveis, respeitando-se a existência de ligações Al-O e Al-N, simultaneamente, como também evidenciado pelos espectros vibracionais na região característica das vibrações metal-ligante.³ Dentro destas condições, existe a possibilidade dos complexos apresentarem duas estruturas com número de coordenação igual a seis (com um ligante bidentado e os demais monodentados) e dez estruturas com número de coordenação igual a cinco (todos os ligantes monodentados). Dos isômeros estudados, um complexo com este último arranjo apresentou o menor valor de energia, representado a seguir juntamente com seus orbitais de fronteira, com uma energia total, convertida em eV, de aproximadamente -23146,5 (Fig. 1).

Os espectros vibracionais de formamida e do seu complexo metálico mais estável foram também calculados, a fim de reproduzir os deslocamentos experimentalmente observados para as bandas características da amida. Tabela 1 mostra que as bandas ν_{CO} e ν_{CN} são deslocadas para maiores

números de onda, com relação ao ligante livre, quando a formamida emprega os átomos de N e O, de diferentes unidades moleculares, na coordenação ao metal, e tais tendências estão em excelente concordância com a observação experimental.³

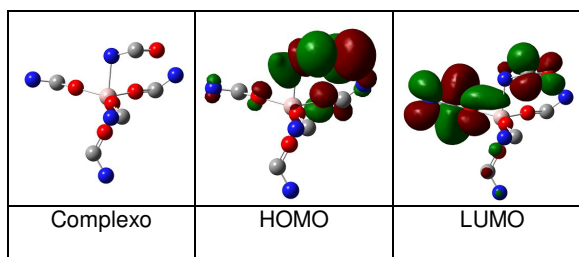


Figura 1. Estrutura de menor energia do complexo $[Al(\text{formamida})_5]^{3+}$ e seus orbitais de fronteira.

Vibração	Valores de Frequência (cm^{-1})		
	O complexado	N complexado	Ligante livre
ν_{CO}	1637 e 1640	1743	1713
ν_{CN}	1379 e 1382	1191	1275

Tabela 1. Frequências de vibração das ligações CO e CN, no complexo mais estável e na formamida.

Conclusões

A partir de cálculos DFT foi possível complementar os dados experimentais e reportar que o complexo $[Al(\text{formamida})_5]^{3+}$, mais estável, tem geometria bipiramidal trigonal, onde ambos átomos de O e N participam no processo de coordenação. Os deslocamentos das bandas características de formamida, durante a coordenação ao metal, suportam a formação deste complexo. Pode-se ampliar o estudo com DFT deste sistema para diferentes íons metálicos.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, PIBIC/CNPq, PIBIC/UFRJ

¹Rebello, J., Auerbach, G., Bader, G., Bracher, A., Nar, H., Hösl, C., Schramek, N., Kaiser, J., Bacher, A., Huber, R., Fisher, M., J. Mol. Biol. 326 (2003) 503.

²Freire, A.I., Alves, W.A., Spectrochim. Acta A 89 (2012) 259.

³Campos, T.B.C., Silva, E.F., Alves, W.A., Vib. Spectrosc. 65 (2013) 24.