

Estudo *ab initio* de complexos diazocíclicos de ferro com ligantes do tipo *N,O*-doadores

Patrícia L. de Castro¹ (IC), Raíssa A. R. Teixeira¹ (IC), Luísa L. Mendes² (PG), Adolfo Horn Jr.² (PQ), Luiz Antônio S. Costa^{1,*} (PQ)

*luiz.costa@ufjf.edu.br

1-NEQC – Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36033-900, Juiz de Fora-MG, Brazil

2-Laboratório de Ciências Químicas, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 28013-602 Campos dos Goytacazes-RJ, Brazil

Palavras Chave: Complexos de ferro, Ligantes diazocíclicos, DFT, Carreadores de oxigênio.

Abstract

Ab initio study of diazocycle-iron(III) complex with *N,O*-donor ligands.

The investigation via DFT of the influence of diazocycle ligand and the coordination Fe–O₂, has been conducted. The mechanism of the chloride exchange was revealed under molecular approach.

Introdução

Os complexos de ferro têm sido alvo de estudos devido às suas amplas possibilidades na formação de ligações covalentes reversíveis com moléculas relevantes biologicamente (CO, NO e O₂). Como consequência, as estruturas *non-heme*, similares à estrutura da hemoglobina, demonstram grande potencial para funções de liberação controlada de medicamentos na circulação sanguínea.

Uma proposta para a estabilização dos complexos de ferro altamente oxidados é a utilização de ligantes doadores de elétrons, o que faz com que a ligação do “Fe–ligante” seja fortemente covalente. A consequência é o aumento da densidade eletrônica do complexo.¹

Nesse trabalho, um complexo do tipo diazocíclico de Fe(III) foi estudado através da teoria do funcional de densidade (DFT) (Fig.1), a obter o mecanismo para a coordenação com o oxigênio molecular.

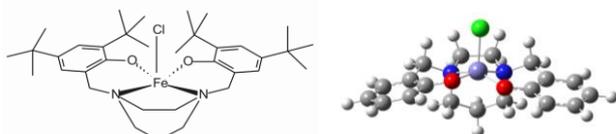


Figura 1. Complexo do tipo FeL₂Cl.

Resultados e Discussão

Cálculos DFT foram conduzidos usando-se o nível B97D/6-31+G(2d) para otimização de geometria e frequências harmônicas. O estado de transição (TS1) foi caracterizado por uma frequência imaginária de 93i cm⁻¹. Os cálculos para todas as espécies foram feitos no programa Gaussian09. Estudos de TD-DFT foram conduzidos no nível TPSSH/Def2-SVP, através do programa Orca, a fim de caracterizar as contribuições aos orbitais

moleculares. A diferença HOMO/LUMO é de 1,35 eV e pode ser atribuída como $p\pi \rightarrow Fe(III)d\pi^*$, segundo Mendes² (606 nm).

Através dos dados estruturais e pela análise do modo vibracional correspondente ao TS foi possível observar a aproximação da molécula de O₂ ao átomo central de Fe(III), assim como um leve afastamento do cloro. O mecanismo pode, à princípio, ser caracterizado como associativo, mas a energia de Gibbs para a barreira de transição ainda precisa ser melhor avaliada.

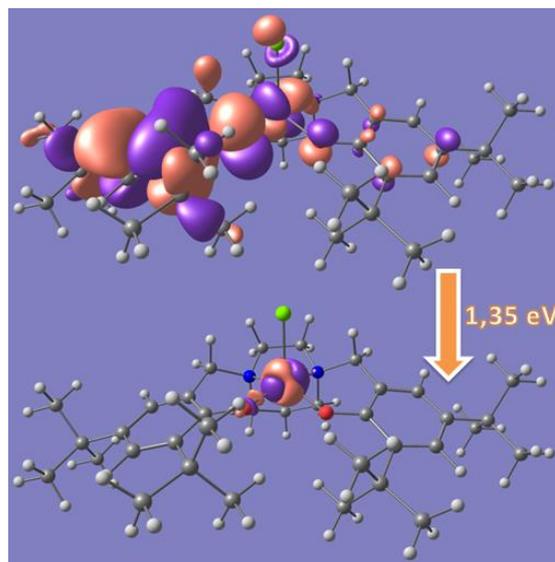
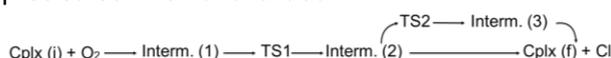


Figura 2. HOMO e LUMO do complexo FeL₂Cl.

Conclusões

A DFT mostra que a reação de coordenação do O₂ com o complexo de Fe(III) com ligante diazocíclico segue um caminho associativo, que está ainda sob investigação, a fim de ser totalmente descrito.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, BIC-UFJF, FAPEMIG, FAPERJ

¹ Fontecave, M.; Ménage, S.; Duboc-Toia, C. *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, 178-180, 1555-1572.

² Mendes, L. L. et al. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2014**, 25, 1050-1061.