Estudos DFT e CASSCF da ligação de coordenação M-CO

Marina Pelegrini¹(PQ)*, Rafael M. Madeira²(PG), Sérgio E. Galembeck²(PQ)

*marinamp@fab.mil.br

¹Divisão de Ensino, Academia da Força Aérea. Pirassununga - SP, Brasil.

²Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP. Ribeirão Preto – SP, Brasil.

Palavras-chave: HOMO-LUMO, COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO, NBO, Fe, Co, Mn.

Introdução

Os efeitos tóxicos do gás CO no organismo são bem conhecidos, pois através de sua inalação ele se liga à hemoglobina, e como a afinidade do CO à hemoglobina é bem maior que a afinidade entre esta e o oxigênio molecular, o CO se liga preferencialmente às células do sangue impedindo o transporte de oxigênio para os tecidos. Entretanto, no século XX investigou-se a possibilidade do uso terapêutico da espécie CO [1]. Entre outras constatações, observou-se que pessoas em ampla variedade de doenças, apresentavam níveis de CO muito maiores que pessoas saudáveis, e que o CO era produzido endogenamente pelos organismos doentes. A possibilidade de CO como substância terapêutica foi testada positivamente em vários modelos com animais [1,2]. Dentro deste contexto, o design de um fármaco liberador de CO no organismo é uma questão que está sendo considerada. Com a sigla “CORMs” (*Carbon Monoxide Releasing Moieties*), uma das classes destes compostos são os complexos carbonílicos metálicos, numa variedade de complexos de carbonila de rutênio, ferro, manganês, cobalto, irídio e metais do grupo 6 [2,3]. Outros estudos recentes têm sido publicados a respeito de estruturas CORMs, tanto considerando compostos orgânicos [4], como também com compostos de coordenação M-CO bimetálicos [5].

O objetivo deste trabalho é investigar a ligação química nos complexos metálicos carbonílicos, compreendendo a interação entre CO e os metais como ferro, manganês e cobalto. Os estudos vão investigar as ligações quando se adiciona diferentes ligantes além do CO, como a multiplicidade e estados de oxidação do metal influenciam essas ligações, e como diferentes metais interagem com os ligantes.

Metodologia

As estruturas dos compostos de coordenação $M[CO]_6^{2+}$, $M[CO]_n[H_2O]_m^{2+}$ e $M[CO]_n[Cl]_m^{2+}$ ($M = Fe^{2+,3+}$; $Co^{2+,3+}$ e $Mn^{1+,2+,3+}$) foram otimizadas utilizando o método DFT, BP86 e o conjunto de funções base *def2tzvp*. Também foram realizados cálculos CASSCF para atestar o caráter multiconfiguracional das funções de onda.

As ligações químicas nestes complexos e ainda outros com diferentes ligantes, serão analisadas por algumas das teorias de análise da densidade eletrônica, como NBO (Natural Bond Orbital) e métodos associados, QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) e IQA (Interacting Quantum Atoms) e ELF (Electron Localization Function).

Resultados e Discussão

O CO é um ligante de campo forte, desta forma optou-se por inserir o Cl^- como segundo ligante, por se tratar de um ligante de campo fraco, e assim analisar a influência na ligação química, inclusive se há um aumento na importância da descrição multiconfiguracional da função de onda.

Resultados preliminares demonstram que a inclusão do ligante Cl estabiliza estados de multiplicidade mais altas, o que se verifica também na diminuição do gap entre HOMO e LUMO. E, em geral a distância da ligação M-CO se torna maior quando estes ligantes estão presentes nos complexos.

Quando se observa o comportamento dos comprimentos de ligação diante da inclusão de diferentes ligantes, há um aumento na distância M-CO de 0.02 u.a. quando se acrescenta um ligante Cl, e de até 0,05 u.a. quando são dois Cl em $Fe[CO]_n^{2+}$. Esta é a tendência observada também com as espécies Mn^{2+} e Co^{2+} . A inclusão de moléculas H_2O como ligantes não mostrou o mesmo comportamento, pois sua influência é bem menor.

A posição relativa dos ligantes influencia a interação entre as carbonilas e o metal, quando se adiciona dois ligantes Cl em posições adjacentes no octaedro, as ligações M-CO em posição trans a estes ligantes são relativamente mais extendidas.

Quando se compara a influência do ligante sobre os orbitais moleculares Fe-C, a partir da visualização dos orbitais HOMO e LUMO, na presença do cloro, estes orbitais não apresentam contribuição de duas das ligações Fe-C, as quais são as maiores distâncias de ligação, enquanto que ao considerarmos o ligante H_2O , há um recobrimento sobre todas as ligações Fe-C, e todas as distâncias de ligação Fe-C são iguais.

Cálculos CASSCF preliminares foram realizados para os complexos formados apenas com ligantes CO, e estes apresentaram insignificante caráter multiconfiguracional, numa próxima etapa analisaremos como os diferentes ligantes influenciam na importância da descrição multiconfiguracional da função de onda.

Referências

- [1] C. C. Romão, W. A. Blattler, J. D. Seixas, G. J. L. Bernardes, *Chem Soc Rev* **41**, 3571 (2012).
- [2] R. D Rimmer, A.E. Pierri, P. C. Ford, *Coord Chem Rev* **256**,1509 (2012).
- [3] S. V. C. Vummaleti, D. Branduardi, M. Masetti, M. de Vivo, R. Motterlini, A. Cavalli, *Chem Eur J* **18**, 9267 (2012).
- [4] X. Ji, B. Wang, *Acc Chem Res* **51**, 1377 (2018).
- [5] S. Pan, L. Zhao, H. V. R. Dias, G. Frenking, *Inorg Chem* XXXX, DOI:10.1021/acs.inorgchem.8b00851..