

Estudo da Ligação e Ativação do O₂ em Complexos do tipo FeN₄: Um Estudo de DFT.

Adilson Luís Pereira Silva^a (PQ), Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior^b (PQ)

^a Universidade Estadual do Maranhão, 65080-040, CP 09, São Luís, MA, Brasil

^b Universidade Federal do Maranhão, 65080-805, São Luís, MA, Brasil.

Palavras-chave: Complexos de Ferro, Oxigênio Molecular, DFT, Retro-doação.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitos estudos químico-quânticos têm sido publicados para compreender a natureza da ligação Fe-O₂, para os sistemas Heme-O₂, os resultados dos cálculos sugerem, que na geometria de ligação *end-on*, o estado fundamental é o singlete de camada aberta (*open-shell singlet*), com formação do *aduto* Fe^{III}-O₂⁻. Jensen e Ryde¹, utilizando a DFT, mostraram o modelo Weiss (Fe^{III}-O₂⁻) como a melhor descrição para a natureza eletrônica da ligação Fe-O₂, em detrimento do modelo Pauling (Fe^{II}-O₂). Diante do exposto, no presente trabalho apresentamos um estudo em nível de DFT para verificar o efeito que diferentes ligantes do tipo tetraaza[14]anuleno desempenham no processo de ativação e ligação do oxigênio molecular (O₂), na formação dos *adutos* FeN₄-O₂.

METODOLOGIA

O modelo utilizado foi baseado em quatro complexos Fe^{II}N₄ (Fig. 1) e nos seus respectivos *adutos* FeN₄-O₂. A metodologia DFT aplicada nos cálculos baseou-se no funcional B3LYP, sendo o conjunto de base Lanl2TZ(f)/6-31G(d)² para os complexos FeN₄ e 6-311++G(d,p)³ para o O₂. Cabe destacar que a energia do estado *open-shell singlet* foi calculado pela correção de Yamaguchi e acordo com a equação:

$$E_S = \frac{(E_C - aE_{S+1})}{(1 - a)}; a = \frac{[S^2]_C - s(s + 1)}{2(s + 1)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos cálculos observamos a preferência da geometria de ligação Pauling (*end-on*) em relação a geometria Griffith (*side-on*), bem como, o estado fundamental *open-shell singlet* para os *adutos* FeN₄-O₂ estudados, corroborando, desta forma, com o modelo Weiss (Fe^{III}-O₂⁻) para a descrição da natureza da ligação Fe-O₂.

Já com relação à distância (O-O) e a frequência de estiramento (O-O) nos *adutos* FeN₄-O₂,

observamos um aumento na d(O-O) e uma diminuição da ν (O-O) em relação ao O₂ livre, respectivamente. Este comportamento pode ser interpretado pela transferência de densidade de carga no sentido $d_{\pi}Fe \rightarrow \pi^*O_2$, ativando o O₂. Está análise é suportada pelos dados de cargas NBO e da densidade de spin do O₂ no *adutos* FeN₄-O₂.

Finalizando, para verificar o efeito que os diferentes complexos exerciam na ativação do O₂, utilizamos o gap [HOMO(FeN₄)-LUMO(O₂)], e observamos que quanto menor era o gap maior era a retro-doação ($d_{\pi}Fe \rightarrow \pi^*O_2$).

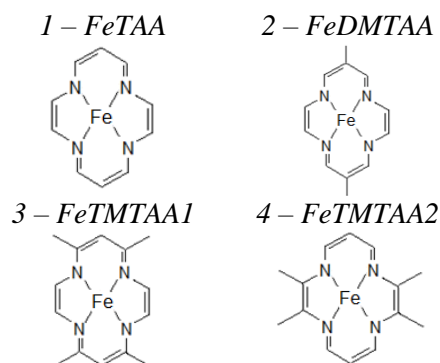


Figura 1. Estruturas dos complexos estudados.

CONCLUSÃO

Os nossos cálculos revelam uma ordem crescente de ativação para o processo de ligação dos complexos FeN₄ com o O₂, segue a sequência: FeTAA < FeDMTAA < FeTMTAA2 < FeTMTAA1, sendo o FeTMTAA1 mais ativo para a ligação com o oxigênio molecular com maior taxa de retro-doação ($d_{\pi}Fe \rightarrow \pi^*O_2$).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro ao FINEP, a CAPES, ao CNPq e a FAPEMA.

¹ K. P. Jensen, U. Ryde, J. Biol. Chem. 279, 14561, (2004).

² A. L. P. Silva et al, Polyhedron 67, 36 (2014).

³ A. L. P. Silva et al, J. Mol. Model. 20, 2131 (2014).