

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

Patrícia L. de Castro<sup>1</sup> (IC), Raíssa A. R. Teixeira<sup>1</sup> (IC), Luísa L. Mendes<sup>2</sup> (PG), Adolfo Horn Jr.<sup>2</sup> (PQ), Luiz Antônio S. Costa<sup>1,\*</sup> (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–O<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub>). 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.<sup>1</sup>

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.

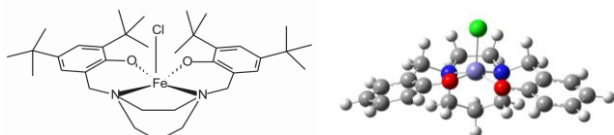


Figura 1. Complexo do tipo FeL<sub>2</sub>Cl.

## 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<sup>-1</sup>. 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  $p\pi \rightarrow \text{Fe(III)}d\pi^*$ , segundo Mendes<sup>2</sup> (606 nm).

Através dos dados estruturais e pela análise do modo vibracional correspondente ao TS foi possível observar a aproximação da molécula de O<sub>2</sub> 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.

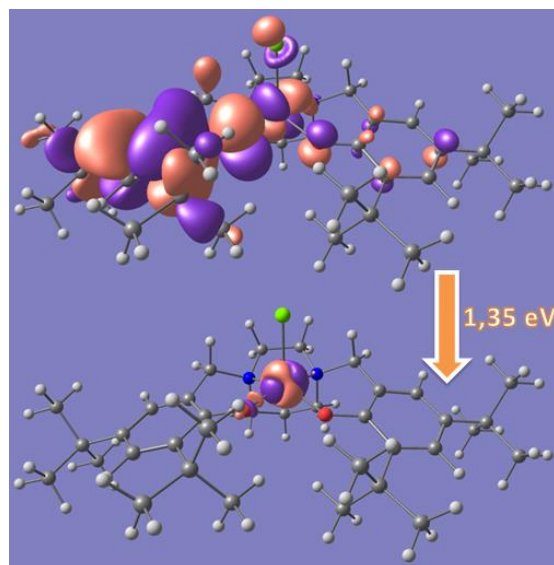
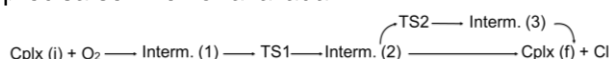


Figura 2. HOMO e LUMO do complexo FeL<sub>2</sub>Cl.

## Conclusões

A DFT mostra que a reação de coordenação do O<sub>2</sub> 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

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

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