

Propriedades Estruturais, Vibracionais, Eletrônicas e Ópticas do complexo Mn-DPA

Structural, Vibrational, Electronic and Optical Properties of the Mn-DPA Complex

Raissa Cristina Pires

rcp22@live.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Felipe de Almeida La Porta

felipelaporta@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

RESUMO

O composto orgânico denominado ácido piridina-2,6-dicarboxílico (DPA), vem sendo amplamente estudado em diversos processos de complexação, devido suas importantes características como baixa toxicidade e elevada atividade biológica. A proporção metal:ligante quando DPA, é coordenado ao íon metálico Manganês é 1:2, pois o ligante é tridentado, coordenando-se pelo átomo de Nitrogênio, presente na piridina, e pelos dois átomos de Oxigênio, do ácido carboxílico, resultando em um complexo com arranjo octaédrico. Deste modo, o principal objetivo deste estudo foi analisar e investigar as propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas e ópticas deste complexo por meio de cálculos computacionais de baixo custo. Para isso, utilizou-se o método DFT associado ao funcional híbrido B3LYP com base 6-31G, adequada para átomos de K a Zn. Todos os cálculos teóricos foram executados, em fase gasosa e em solução aquosa pelo pacote Gaussian 09. Ficou evidente que a utilização dos cálculos computacionais tem grande potencial para auxiliar a síntese com características altamente direcionadas.

PALAVRAS-CHAVE: Ligante tridentado, cálculos teóricos, complexo de Manganês.

ABSTRACT

The organic compound called pyridine-2,6-dicarboxylic acid (DPA) has been extensively studied in several complexation processes, due to its important characteristics such as low toxicity and high biological activity. The metal:ligand ratio when DPA, is coordinated to the metal ion Manganese is 1:2, because the ligand is tridentate, coordinated by the Nitrogen atom present in the pyridine, and by the two oxygen atoms, of the carboxylic acid, resulting in a complex with octahedral arrangement. Thus, the main objective of this study was to analyze and investigate the structural, vibrational, electronic and optical properties of this complex by means of computational calculations of low cost. For this, the DFT method associated with the hybrid function B3LYP with base 6-31G, suitable for atoms from K to Zn, was used. All theoretical calculations were performed in the gas phase and in aqueous solution by the Gaussian 09 package. It was evident that the use of computational calculations has great potential to aid the synthesis with highly targeted characteristics.

KEYWORDS: Tridentate ligand, theoretical calculations, Manganese complex.

Recebido: 31 ago. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A química dos compostos de coordenação, um dos principais ramos da química inorgânica, sofreu grande influência a partir da publicação dos trabalhos de Alfred Werner, por volta de 1905, que, conseqüentemente, resultou em um prêmio Nobel de Química em 1913 (TOMA, 2014). Nascido em 1866, Werner era muito curioso, ainda na adolescência, acabou montando um pequeno laboratório para realizar seus primeiros experimentos em química.

A valência e a estereoquímica de compostos inorgânicos sempre esteve presentes em seus estudos e, portanto, foram os principais pontos da teoria desenvolvida por Werner, onde o íon metálico se localiza no centro e coordena-se aos ligantes (TOMA, 2014; RAMOS, 2011).

Assim, é possível constatar que a relevância sobre os complexos metálicos com diferentes tipos de ligantes orgânicos expandiu-se, principalmente sobre aqueles que apresentam nitrogênio-ligante (RAMOS, 2011; LA PORTA, 2015). O denominado ácido piridina-2,6-dicarboxílico (ácido dipicolínico ou DPA) é um versátil ligante tridentado, que se coordena através de um átomo de Nitrogênio, presente na piridina, e por dois átomos de Oxigênio, do íon carboxilato.

Com auxílio da química computacional é possível prever diversas características dos complexos inorgânicos, como por exemplo, estados de spin, estados de ligação, conformação. Esses parâmetros eletrônicos são extremamente importantes no desenvolvimento de novos compostos inorgânicos, onde permitem, por sua vez, conseguir planejar corretamente sua síntese. Assim, é viável estudar todas as suas excelentes propriedades, que estão intimamente relacionadas com a sua geometria, através de cálculos teóricos, que são uma ferramenta poderosa de auxílio à síntese de novos compostos.

Assim, foi proposto o estudo das propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas e ópticas do $[Mn(DPA)_2]$. Todos os cálculos computacionais foram executados utilizando o pacote do Gaussian 09. Através de um método *ab initio* conhecido como teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês *DensityFunctionalTheory*), associada ao funcional B3LYP com base 6-31G, adequada para átomos de K a Zn (RASSOLOV, 1998).

METODOLOGIA

Todos os cálculos foram executados com auxílio do pacote Gaussian 09. Para isso, foram realizados cálculos de otimização, frequência e energia, que forneceram subsídios para a discussão das propriedades do complexo a ser estudado.

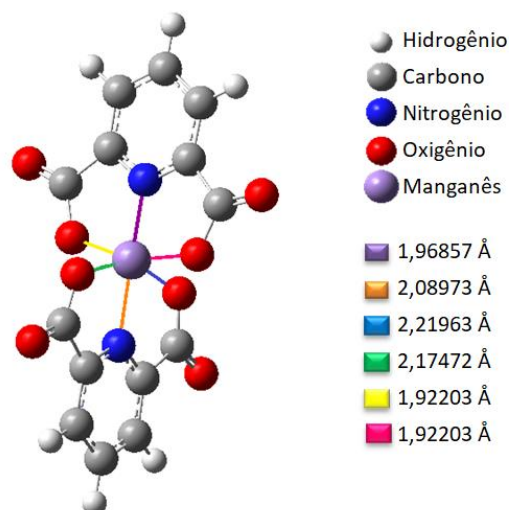
As otimizações foram feitas usando o método DFT aliado ao funcional B3LYP associado à base 6-31G(d,p). Esta etapa fornece os comprimentos de ligação entre cada átomo do complexo.

As estruturas otimizadas foram submetidas a cálculos de frequência, sob os mesmos parâmetros computacionais. Estes forneceram as propriedades vibracionais e eletrônicas, bem como, geraram a simulação dos espectros de Infravermelho e Raman. Além disso, obtém-se os orbitais moleculares (MO's), que serão elaborados com auxílio do programa GaussView 2.1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do cálculo de otimização obtém-se a geometria mais estável do complexo, aquela que apresenta menor energia. Esta estrutura está representada na Figura 1 com seus respectivos comprimentos de ligação.

Figura 1 – Complexo Mn-DPA e seus respectivos comprimentos de ligação



Fonte: Próprio autor (2018).

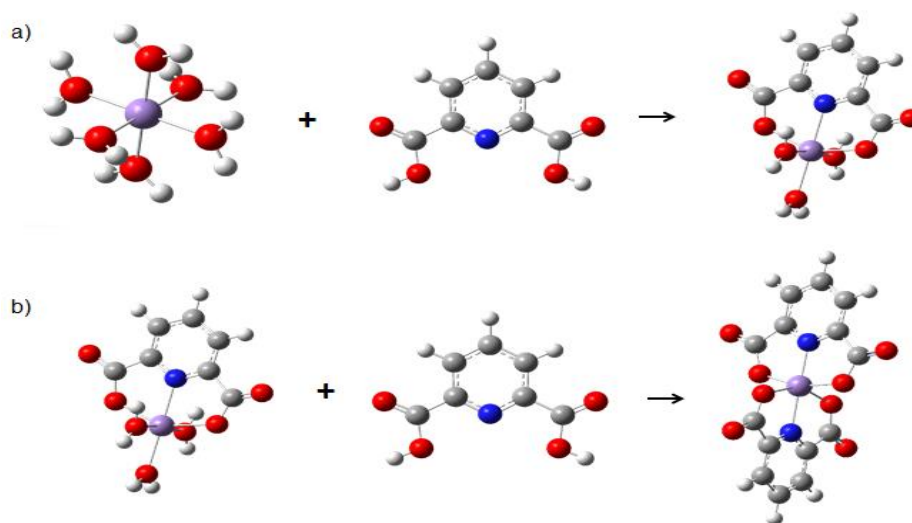
A partir destes comprimentos, pode-se constatar que o complexo otimizado tem certas falhas na simetria, embora seja a estrutura mais estável nesta configuração. Isto pode ser atribuído ao fato desta esfera encontrar-se no estado fundamental, sendo motivação para próximos estudos com a valência variável do metal.

Ainda, para obter o complexo ilustrado na Figura 1, propõe-se um mecanismo representado na Figura 2. Sendo o ligante em questão classificado como tridentado, que coordena-se por três átomos doadores, há necessidade de duas reações de complexação para compreender a estrutura octaédrica desejada.

Assim, calculando a frequência de cada espécie envolvida é possível obter a Energia Livre de Gibbs (ΔG) de cada reação. Então, para primeira e segunda complexação encontra-se, respectivamente, -36,3252 e -39,2124 Kcal/mol. Este resultado indica que ambas reações são espontâneas, sendo assim, sínteses favoráveis.

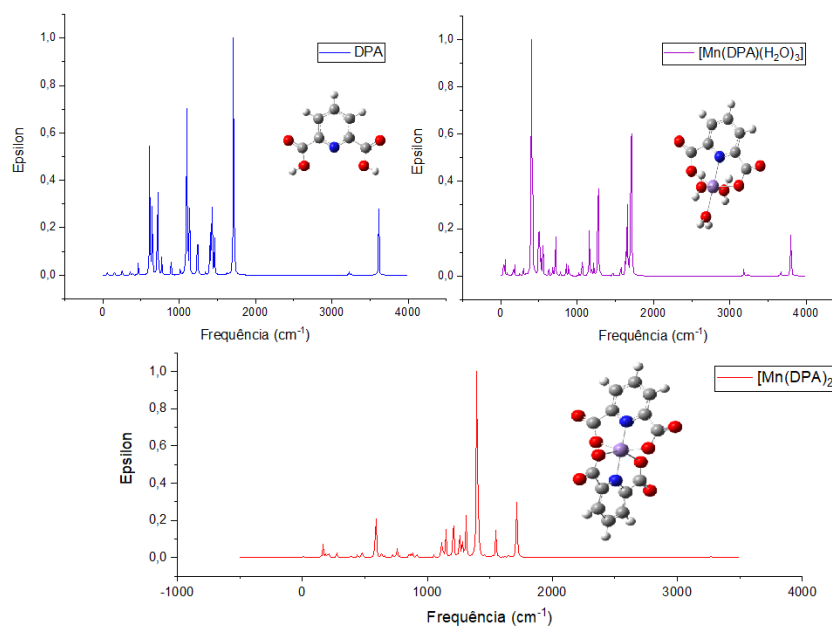
Além disso, ao simular o espectro Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), pode-se observar picos entre 1705 e 1720 cm^{-1} característicos da carbonila presente na função carboxilato do ligante. Tamer (2017), em estudo análogo, encontrou este pico em 1670 cm^{-1} , porém seu ligante é bidentado, justificando a diferença entre os picos. Ainda, ressalta-se a banda entre 3600 e 3800 cm^{-1} , característica da hidroxila proveniente do ácido carboxílico, observada apenas para as primeiras espécies, provando a formação do complexo que necessita desidrogenação do ligante para garantir a coordenação do oxigênio.

Figura 2 – Mecanismo de reação do complexo Mn-DPA. a) Primeira complexação. b) Segunda complexação.



Fonte: Próprio autor (2018).

Figura 3 – Espectro Infravermelho das espécies presentes na reação.



Fonte: Próprio autor (2018).

CONCLUSÃO

Os cálculos computacionais podem ser utilizados para guiar a síntese de materiais com propriedades altamente direcionadas.

O complexo $[\text{Mn}(\text{DPA})_2]$ tem características estruturais, vibracionais e eletrônicas interessantes. Porém, requer maior estudo teórico e experimental para ser empregado.



REFERÊNCIAS

LA PORTA, F. A.; RAMOS, P. H.; RESENDE, E. C. de; GIACOPPO, J. O.S.; GUERREIRO, M. C.; RAMALHO, T. C. Fe-DPA as Catalyst for Oxidation of Organic Contaminants: Evidence of Homogeneous Fenton Process. **ZAAC**, v. 641, p. 780-785, 2015.

RAMOS, Paulize H. **Complexos Metálicos (Ferro, Níquel e Cobalto) em sistemas de oxidação tipo Fenton: Reações e Mecanismos**. 115 f. Tese de Doutorado - UFLA, 2011.

TAMER, Ö. A unique manganese (II) complex of 4-methoxy-pyridine-2-carboxylate : Synthesis , crystal structure , FT-IR and UV e Vis spectra and DFT calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1144, p. 370-378, 2017.

TOMA, H. E. Alfred Werner e Heinrich Rheinboldt: genealogia e legado científico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 574-581, 2014.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao grupo de pesquisa NanoQC pela estrutura e auxílio neste estudo.