

Aplicação do método RM1 em complexos de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} contendo ligantes com anéis Porfirina.

Higo Lima Bezerra Cavalcanti^a (PG), Gerd Bruno Rocha^b (PQ)

^aInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Campus Sousa, Jardim Sorrilândia, Sousa – PB

^bDepartamento de Química – Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa - PB

A porfina é um macrociclo constituído de quatro anéis pirrólicos ligados por “pontes” metínicas (ligações –CH–), figura 1a. Quaisquer substituições nas posições *meso* e/ou β -pirrólicas do anel de porfina (figura 1b), dá origem às chamadas porfirinas (nomeadas aqui simplesmente de P), que ao sofrerem metalação, processo no qual um átomo ou íon metálico coordena-se na posição central do anel porfirínico geram as chamadas metaloporfirinas (MP). A metalação ocorre mediante substituição dos dois átomos de hidrogênio centrais (resultando no íon porfirinato, de carga $-2e$), e tendo os átomos de nitrogênio atuando como doadores de pares eletrônicos.

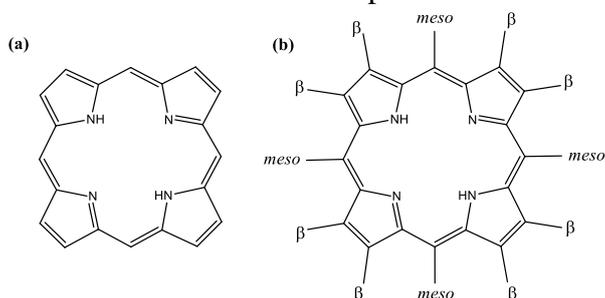


Figura 1. (a) Porfina, (b) Posições *meso* e β -pirrólicas no anel da porfina.

Nesse trabalho nosso objetivo foi a realização de testes de validação para o novo conjunto de parâmetro para Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} no método RM1¹, direcionado para complexos contendo ligantes derivados do anel porfirina Ln^{3+}P , onde Ln^{3+} é um desses cátions. Os complexos avaliados nesses estudo são provenientes do banco de dados CSD versão 5.38² através de uma busca combinando-se os termos “*Porphyrin*” e “Gd, Eu, Tb”. O resultado dessa busca foi 10 moléculas cujos códigos são: ACIXIU, DEGDUQ, EJUTOT, EJUTUZ, GAPRUK, GAWBEL, IHOBEQ, OBUJIE, VEDZOU e ZUNJID. Todos os cálculos usaram como critério de convergência do SCF o valor de 1×10^{-8} kcal mol⁻¹ e para a otimização de geometria um critério na norma do gradiente de 0.25 kcal mol⁻¹ Å⁻¹. Também foi realizado o cálculo das frequências vibracionais a fim de garantir que as geometrias obtidas correspondiam a geometrias de mínimo de energia. Os cálculos foram realizados em fase gasosa. Toda esta metodologia foi aplicada utilizando uma versão modificada do programa MOPAC2012^{3,4}. Para realizar a avaliação do poder preditivo do método RM1 aplicados em complexos do tipo Ln^{3+}P , primeiramente realizamos uma superposição das duas estruturas, a de referência (cristalográfica) e a otimizada com o método RM1. Após concluídas todas as



XIX SBOQT

Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

superposições, realizou-se comparações das distâncias dos átomos que compõe o poliedro de coordenação de cada um dos complexos estudados. Para isso usou-se duas métricas, a média dos valores absolutos dos desvios das distâncias entre o íon central e os átomos a ele ligados ($UME_{(Ln-L)}$) e a mesma média agora tomada entre as distâncias atômicas correspondentes entre todos os átomos do poliedro de coordenação (UME_{poly}). Os valores para essas métricas de comparação estão na Tabela 1, bem como os valores de RMSD para as superposições.

Tabela 1. Comparações entre as geometrias previstas pelo método RM1 e as correspondentes geometrias cristalográficas. O complexo de código CSD DEGDUQ possui dois poliedros de coordenação, assim, os dados marcados com * são para o poliedro 1 e os com ^s são para o poliedro 2.

Complexo	RMSD (Å)	UME_{Ln-L} (Å)	UME_{poly} (Å)
ACIXIU	1,059	0,020	0,052
DEGDUQ*		0,061*	0,083*
DEGDUQ ^s	0,828	0,058 ^s	0,082 ^s
EJUTOT	0,331	0,182	0,230
EJUTUZ	0,404	0,149	0,158
GAPRUK	0,344	0,038	0,066
GAWBEL	0,829	0,034	0,069
IHOBE0	0,455	0,013	0,053
OBUIE	0,966	0,024	0,054
VEDZOU	1,706	0,017	0,063
ZUNJID	0,591	0,037	0,081

Pelos resultados obtidos observa-se que os valores de RMSD das superposições foram na sua maioria abaixo de 1,000Å, o que é um ótimo resultado. A comparação dos valores de UME_{poly} e UME_{Ln-L} para os complexos estudados nessa seção da tese e os respectivos valores médios obtidos quando foram avaliados com os complexos dos conjuntos de testes durante a parametrização dos cátions Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} revelou que a maioria dos valores de UME_{poly} e UME_{Ln-L} estão abaixo do correspondente obtido para o conjunto de testes da parametrização. Assim, como conclusão tem-se que a parametrização do RM1 para os cátions $Eu(III)$, $Gd(III)$ e $Tb(III)$ ¹ possui um bom poder preditivo em reproduzir a geometria do estado fundamental desses tipos de complexos. Esse comentário é reforçado pelo fato de que alguns desses complexos possuem longos grupos ramificados ou grupos e anéis com rotações livres (ex. ACIXIU, DEGDUQ e VEDZOU), o que dificulta a predição da geometria correta.

Palavras-chave: RM1, Métodos semiempíricos, complexos de lantanídeos, porfirina

Apoio: Agradecimentos ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro a esse trabalho.

Referências:

- (1) Filho, M. A. M.; Dutra, J. D. L.; Cavalcanti, H. L. B.; Rocha, G. B.; Simas, A. M.; Freire, R. O., J. Chem. Theory Comput. 2014, 10, 3031–3037.
- (2) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C., Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2016, 72, 171–179.
- (3) Stewart, J. J. P. MOPAC web site openmopac.net.
- (4) Maia, J. D. C.; Urquiza Carvalho, G. A.; Mangueira, C. P.; Santana, S. R.; Cabral, L. A. F.; Rocha, G. B., J. Chem. Theory Comput. 2012, 8, 3072–3081.