

A Natureza da Ligação Química de Trímeros $[M_3(\mu-L)_3]^q$: Um Estudo sobre os Orbitais Naturais de Ligação.

Rafael de Mattos Piccoli* (IC) e Giovanni Finoto Caramori (PQ)

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química – CFM, Campus Florianópolis, Florianópolis -SC, Brasil.

E-mail – rafainfonet@hotmail.com

Palavras Chave: Complexos Cíclicos Trinucleares, NBO, Ligações Químicas.

Introdução

Metalociclos trinucleares (Figura 1) representam um importante grupo de compostos cíclicos classificados como CTCs (Cyclic Trinuclear Complexes). São de grande importância em química ácido/base, supramolecular, interações hospedeiro/hóspede, e nanoquímica. São condutores térmicos e elétricos, podem formar entidades supramoleculares, tais como análogos de DNA, alguns deles já foram sintetizados e possuem propriedades de luminescência e podem ser caracterizados por técnicas de espectroscopia (UV, RMN, dentre outras).

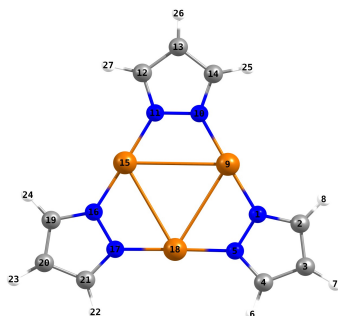


Figura 1. Modelo proposto para os Trímeros organometálicos cíclicos, os átomos 9, 15 e 18 são os metais Cu(I) ou Ag(I).

Neste estudo, os compostos possuem fórmula molecular do tipo $[M_3(\mu-L)_3]^q$, com íons Cu(I) ou Ag(I) e ligantes exobidentados (pirazolato, 1,2-isoxazol e 1,2-isotiazol). O propósito deste trabalho é investigar a natureza das interações metal-ligante e metal-metal, através da análise dos orbitais naturais de ligação, NBOs (Natural Bond Orbitals). As estruturas dos trímeros foram otimizadas empregando-se os modelos BP86/Def2-TZVP e BP86/WTBS. Todos os cálculos, otimizações de geometria, frequências vibracionais e interações entre NBOs foram realizados com o programa GAMESS-US.

Resultados e Discussão

A análise NBO mostra claramente que as interações mais estabilizadoras ocorrem entre orbitais naturais em um mesmo ligante, estas decorrem da deslocalização eletrônica do sistema π . Estas interações podem trazer estabilizações

energéticas de mais de 100 kcal.mol⁻¹ (Tabela 1). A análise das ordens de ligação mostram que seus valores são apenas de aproximadamente 0,3, indicando que há apenas um pequeno caráter covalente para essas interações. Esse fato é justificável pela presença das interações entre pares isolados dos ligantes e orbitais antiligantes metal-ligante, gerando estabilizações de até 60 kcal.mol⁻¹ (Tabela 1, Figura 2) Outro fato curioso é a baixa contribuição de interações que caracterizam a retrodoação metal-ligante, sendo essas de apenas 0,35 kcal.mol⁻¹.

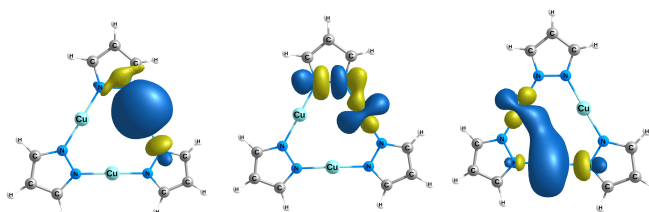


Figura 2. Interações entre orbitais naturais que descrevem interações metal-ligante.

Tabela 1. Interações de segunda ordem entre orbitais naturais ocupados e não-ocupados.

Interação (Doador → Aceitador)	$\Delta E^{(2)}$ kcal/mol
$(\sigma)N10 \rightarrow (\sigma^*)N1-Cu09$	59,11
$(\pi)N10-C14 \rightarrow (\sigma^*)C13$	14,09
$(\sigma)C13 \rightarrow (\pi^*)N10-C14$	116,53
$(\sigma)Cu09 \rightarrow (\sigma^*)N10-N11$	0,35

Conclusões

A análise NBO indica que o trímero metálico só se mantém coeso em função da presença dos ligantes. As principais interações são doações ligante → metal e, que a presença da retrodoação metal → ligante é pouco significativa para a estabilização do complexo.

Agradecimentos

PIBIC/CNPq, FAPESC, Departamento de Química da UFSC.

1- Netto, A. V. G.; Frem, R. C. G.; Mauro, A. E. *Quim. Nova*, **2008**, vol. 31, N° 5, 1208-1217;

2- Halcrow, M. A. *Dalton Trans.*, **2009**, 2059-2073;

3- Wheingold, F.; Landis, C. R. *Chem. Ed.: Res. & Pract. (CERP; special "Structural Concepts" issue)* **2001**, 2, 91.