

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM MOLECULAR DE [M(OH₂)₂(NCS)₂(nico)₂] (M = Mn^{II}, Fe^{II})

Lucas Gian Fachini*
Gabriel Barros Baptistella**
Francieli Sousa Santana***
Gregory Moro de Macedo Calvitti****
Giovana Gioppo Nunes*****
Eduardo Lemos de Sá*****

RESUMO: Este trabalho relata a preparação de dois compostos de coordenação de fórmula geral [M(OH₂)₂(NCS)₂(nico)₂], em que nico = 3–piridincarboxiamida e M = manganês(II) (A) e ferro(II) (B). Estes compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (IV e UV–vis) e por difração de raios X de monocristal. As estruturas eletrônicas de A e B foram estudadas através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e do hamiltoniano semiempírico INDO/S, determinando–se a multiplicidade de spin do estado fundamental por meio das investigações das energias de campo autoconsistente e dos espectros eletrônicos UV–vis teóricos e experimentais. Os resultados indicam que as multiplicidades de spin dos compostos A e B são, respectivamente, S = 2 e S = 5/2. Houve boa concordância entre os espectros experimentais e aqueles obtidos por meio de modelagem molecular, o que reforça a sua utilização como ferramenta exploratória no estudo de compostos inorgânicos e de novos materiais.

PALAVRAS–CHAVE: DFT; Tiocianato; Nicotinamida; Manganês(II); Ferro(II).

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MOLECULAR MODELING OF [M(OH₂)₂(NCS)₂(nico)₂] (M = Mn^{II}, Fe^{II})

ABSTRACT: The preparation of two coordination compounds of the general formula [M(OH₂)₂(NCS)₂(nico)₂] is provided, where nico = 3–pyridine carboxiamide and M = manganese(II) (A) and iron(II) (B). Compounds were characterized by spectroscopic techniques (IR and UV–vis) and by the monocrystal’s X–ray diffraction. A and B electronic structures were analyzed by Density Functional Theory (DFT) and the semi–empirical Hamiltonian INDO/S, determining spin multiplicity of the fundamental state through investigations of energies of the auto–consistent energies and of the theoretical and experimental UV–vis electronic specters. Results reveal that spin multiplicities of compounds A and B are respectively S = 2 and S = 5/2. There was a good concordance between experimental specters and those obtained by molecular modeling. The above reinforces its use as an exploratory tool in the study of inorganic compounds and new materials.

KEYWORDS: DFT; Thiocyanate; Nicotinamide; Manganese(II); Iron(II).

* Discente de Química. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba (PR), Brasil. E–mail: lgfachini@ufpr.br

** Mestrando em Química. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba (PR), Brasil.

*** Doutoranda do Programa de Pós–Graduação em Química Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba (PR), Brasil.

**** Discente de Química. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba (PR), Brasil.

***** Doutorado em Química. Docente Adjunto IV do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba (PR), Brasil.

***** Doutorado em Físico–Química pela Universidade de São Paulo. Docente Associado nível IV da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba (PR), Brasil.

INTRODUÇÃO

Atualmente muitos materiais híbridos orgânico–inorgânicos ou compostos de coordenação têm sido desenvolvidos com moléculas orgânicas biologicamente relevantes, visando à modulação de suas atividades (DIAS *et al.*, 2016). A 3–piridinacarboxiamida, conhecida como nicotinamida ou niacina é uma das formas da vitamina B3, cujos organismos superiores já possuem mecanismo de absorção desenvolvido. A nicotinamida é um precursor do fosfato de dinucleótido de adenina e nicotinamida (NADP), crucial para a síntese do trifosfato de adenosina (ATP) e atua na manutenção do potencial de membrana das mitocôndrias (MACKAY; HATHCOCK; GUARNERI, 2012).

Apesar de seu amplo espectro de atividades biológicas, complexos com a nicotinamida ainda não foram devidamente avaliados em seu potencial terapêutico. Entre os raros exemplos, destaca-se a atividade antitumoral de complexos mononucleares de cobre(I) contendo tiopiridina e nicotinamida como ligantes (SANGHAMITRA *et al.*, 2011). Recentemente, foi relatada a atividade antimicrobiana de oxocompostos de vanádio(V) combinados com a nicotinamida contra o protozoário *Giardia intestinalis* e contra a bactéria Gram–negativa *Escherichia coli* (MISSINA *et al.*, 2018).

Complexos do tipo $[M(OH_2)_2(NCS)_2(nico)_2]$, em que nico = nicotinamida e $M =$ manganês(II) e ferro(II), despertaram nosso interesse pela sua potencial aplicação na farmacologia. O tiocianato (SCN^-) tem sido bastante utilizado como ligante auxiliar, pois após sua metabolização produz intermediários de curta duração que agem como antibióticos no combate contra diferentes organismos patogênicos em humanos (CONNER *et al.*, 2007). Os íon Mn^{II} e Fe^{II} se destacam por serem essenciais para o metabolismo humano: o manganês(II) é um cofator importante nas enzimas oxirredutase, transferase, hidrolase, liase, isomerase, ligase, nas lectinas e integrinas (SIGNORELLA; HUREAU, 2012), enquanto que o ferro(II) é importante nos processos de oxirredução e transporte de oxigênio molecular no corpo humano (GREENFIELD *et al.*, 2019).

A síntese dos compostos $[Mn(OH_2)_2(NCS)_2(nico)_2]$ (A) e $[Fe(OH_2)_2(NCS)_2(nico)_2]$

(B) foi realizada por Počkaj *et al.* (2017c) porém, estudos sobre as suas estruturas eletrônicas e a determinação das suas respectivas multiplicidades de spin no estado fundamental ainda não haviam sido realizados. Adicionalmente, a sua caracterização espectroscópica não havia sido explorada com o uso de ferramentas computacionais de modelagem molecular.

A modelagem molecular trata da aplicação de métodos de cálculo de mecânica quântica, realizados computacionalmente, em sistemas químicos e físicos, obtendo-se informações em nível microscópico que podem ser comparadas às experimentais ou utilizadas para se fazer previsões sobre as propriedades dos materiais. Dentre as formas de aplicação da teoria quântica no cálculo de propriedades químicas de diferentes compostos, destaca-se a teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”). A DFT baseia-se no teorema de Hohenberg e Kohn que afirma que a energia total de um sistema em estado fundamental pode ser determinada por meio de um funcional de densidade eletrônica (MARDIROSSIAN; HEAD–GORDON, 2017). De forma simplificada, a energia de uma molécula no seu estado eletrônico fundamental pode ser dada considerando-se a aproximação de Born–Oppenheimer (segundo a qual, a mobilidade dos núcleos atômicos é desprezível se comparada à mobilidade dos elétrons) pelo funcional apresentado na equação $E_e[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{en}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + Q[\rho(r)]$. Nesta equação estão representados: $T[\rho(r)]$ (energia cinética dos elétrons), $V_{en}[\rho(r)]$ (energia potencial de atração eletrostática entre os elétrons e os núcleos), $J[\rho(r)]$ (energia potencial clássica das repulsões entre os elétrons) e $Q[\rho(r)]$, que é o termo que inclui as interações quânticas de troca e correlação entre os elétrons. $V_{en}[\rho(r)]$ e $J[\rho(r)]$ são termos com formas exatas bem conhecidas ao passo que os termos $T[\rho(r)]$ e $Q[\rho(r)]$ ainda não foram definidos matematicamente, logo, empregam-se funcionais aproximados para se avaliar a contribuição desses efeitos. Existem parametrizações diversas para atender a essa demanda, desde funcionais teoricamente concebidos até aqueles com formulações semiempíricas (MARDIROSSIAN; HEAD–GORDON, 2017).

O B3LYP é um funcional de densidade híbrido

que incorpora cinco funcionais de troca–correlação, incluindo o termo de troca de Hartree–Fock, com diferentes pesos na forma de uma combinação linear (STEPHENS *et al.*, 1994). Este funcional é um dos que merece destaque em virtude do grande número de trabalhos científicos que o utilizam em função de sua reconhecida acurácia na determinação de propriedades moleculares. O funcional M062X foi desenvolvido pelo grupo de Minnesota (ZHAO; TRUHLAR, 2008), sendo um do tipo meta–híbrido, ou seja, conta com o termo de Hartree–Fock, porém com parâmetros ajustados para reproduzir resultados experimentais.

Juntamente com a escolha do funcional, é preciso também se dedicar à eleição do conjunto de funções de base utilizadas no cálculo. Neste trabalho, buscando a melhor qualidade de resultados sem um custo computacional exageradamente grande, optou–se pela utilização do conjunto LANL2DZ, que inclui funções de polarização e difusas para átomos do H ao Na, e por incorporar o Potencial Efetivo de Carço (ECP) para átomos do Na até o La (HAY; WADT, 1985), extremamente convenientes quando se estuda compostos que contenham elementos do terceiro e quarto período.

Outra abordagem utilizada para investigar a estrutura eletrônica de moléculas é através dos métodos semiempíricos. Nestes, as integrais de repulsão elétron–elétron, de centros diferentes, são substituídas por expressões paramétricas. A parametrização pode ser feita visando à reprodução de valores experimentais de entalpias de formação ou buscando reproduzir resultados espectroscópicos. Como vantagem no emprego desta metodologia se cita a diminuição drástica do custo computacional, o que permite ampliar o estudo para sistemas com centenas de átomos sem que se possam observar prejuízos com relação à qualidade dos resultados obtidos. Neste trabalho, as parametrizações semiempíricas **PM7** disponível no pacote MOPAC2016 (STEWART, 2007) foram usadas nas etapas de pré–otimização das geometrias moleculares e **INDO/S** (RIDLEY; ZERNER, 1973) foi empregada no cálculo dos espectros eletrônicos e das energias relativas dos estados de spin.

2 METODOLOGIA

2.1 GENERALIDADES

Todos os experimentos foram realizados ao ar. As sínteses foram conduzidas em água deionizada (Milli–Q, Millipore tipo 1 com resistividade de 18,2 MΩcm a 25°C). Os materiais de partida sulfato de ferro(II) heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99% de pureza), cloreto de manganês(II) tetra–hidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 98% de pureza), nicotinamida ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99,5% de pureza) e tiocianato de potássio (KSCN, NEON, 99% de pureza) foram utilizados como recebidos do fabricante. O complexo $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{NCS})_2(\text{nico})_2]$ (**A**) foi preparado através de uma adaptação do método descrito na literatura, enquanto o complexo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_2(\text{NCS})_2(\text{nico})_2]$ (**B**) foi preparado seguindo a metodologia indicada no trabalho de Počkaj *et al.* (2007c).

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier foram registrados em um instrumento BOMEM MB100 na região de 400 a 4000 cm^{-1} a partir de pastilhas de KBr, com 32 varreduras a uma resolução de 4 cm^{-1} .

Os espectros UV/Vis foram adquiridos em um espectrofotômetro PerkinElmer LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR equipado com três detectores de PMT/InGaAs/PbS. As medidas foram realizadas em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm empregando soluções aquosas de concentração 1,00 mmol L^{-1} em uma faixa de comprimento de onda de 190–900 nm.

A análise de difratometria de raios X de monocristal foi realizada utilizando um difratômetro Bruker D8 Venture equipado com detector de área Photon100 com tecnologia CMOS (Complementary metal oxide semiconductor), fontes de radiação monocromática de $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ (Mo–K α) e $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ (Cu–K α) e sistema de controle de temperatura na amostra (Kryoflex II). As coletas foram realizadas empregando o software APEX 3 da Bruker e as células unitárias foram comparadas com aquelas relatadas em literatura (POČKAJ *et al.*, 2017c).

2.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.2.1 Síntese do Composto A

A reação foi realizada adaptando o método descrito por Počkaj *et al.* (2017). Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 0,793 g de $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ (4,0 mmol), 0,977 g de nicotinamida (8,0 mmol) e 0,779 g de tiocianato de potássio (8,0 mmol) em 10 mL de água. A mistura foi aquecida a 60°C por 30 minutos, obtendo-se uma solução incolor que, em seguida, foi vertida em um béquer e resfriada a 4°C. Após 12 dias, cristais incolores foram formados que, após remoção do sobrenadante, foram secos ao ar. A massa de **A** foi de 0,617 g e corresponde a 34% de rendimento.

2.2.2 Síntese do Composto B

A reação foi realizada seguindo o método descrito por Počkaj *et al.* (2017). Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 0,0834 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,30 mmol), 0,0733 g de nicotinamida (0,60 mmol) e 0,1166 g de tiocianato de potássio (1,20 mmol) em 4 mL de água. A mistura foi aquecida a 40°C por 10 minutos, obtendo-se uma solução incolor que, em seguida, foi vertida em um béquer e resfriada a 4°C. Após 2 horas, cristais amarelos foram formados que, após remoção do sobrenadante, foram secos ao ar. A massa de **B** foi de 0,031 g e corresponde a 23% de rendimento.

2.3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

As geometrias de partida dos compostos **A** e **B** foram inicialmente geradas com o auxílio do software Molden (2000), pré-otimizadas empregando-se o hamiltoniano semiempírico **PM7** disponível no software MOPAC (2016) e finalmente otimizadas a partir de cálculos de energia de campo autoconsistente (SCF, do inglês *“Self Consistent Field”*) (Figura 1). A seguir foram realizados cálculos de DFT, partindo das geometrias otimizadas e empregando os funcionais B3LYP e M062X, no software Gaussian (2004), ambos

utilizando a função de base LANL2DZ. O espectro vibracional de cada complexo foi calculado e os modos de vibrações encontrados foram comparados com aqueles obtidos no espectro de absorção na região do infravermelho registrado experimentalmente.

Os cálculos DFT dos espectros eletrônicos de **A** foram realizados para as multiplicidades de spin com $S = 1/2, 3/2, 5/2$ e $7/2$ e para **B** nas multiplicidades de spin com $S = 0, 1, 2$ e 3 , empregando-se o método de configuração de interação (CI) baseada na parametrização disponibilizada no programa ZINDO (RIDLEY; ZERNER, 1973). O objetivo desses cálculos é comparar os espectros eletrônicos calculados com os experimentais de modo, por similaridade, determinar-se o seu estado de spin fundamental.

3 RESULTADOS

A reação entre a nicotinamida, o KSCN e o M^{2+} ($M^{2+} = MnCl_2$ e $FeSO_4$) na proporção de 2:2:1 gerou cristais incolores de $[Mn(OH)_2(NCS)_2(nico)_2]$ (**A**) e $[Fe(OH)_2(NCS)_2(nico)_2]$ (**B**). Os parâmetros de célula obtidos por difração de raios X de monocristal (DRX) foram comparados com os relatados na literatura na Tabela 1.

Tabela 1. Dados cristalográficos obtidos para os compostos **A** e **B** por DRX de monocristal

Parâmetros	A		B	
	Experimental	Literatura*	Experimental	Literatura*
Sistema Cristalino Grupo Espacial	Triclínico, $P-1$	Triclínico, $P-1$	Triclínico, $P-1$	Triclínico, $P-1$
$a / \text{Å}$	7,58	7,5470(5)	7,54	7,5299(6)
$b / \text{Å}$	8,39	8,2535(5)	8,28	8,1847(7)
$c / \text{Å}$	9,16	9,1503(7)	9,14	9,0367(5)
$\alpha / ^\circ$	72,87	73,196(6)	73,11	73,000(6)
$\beta / ^\circ$	69,20	69,039(6)	70,34	69,536(6)
$\gamma / ^\circ$	66,22	65,917(6)	66,63	66,518(8)
$V / \text{Å}^3$	490	479,02(6)	474,10	470,92(7)
T / K	300	150(2)	300	150(2)

*Dados relatados por Počkaj *et al.* (2017c).

A estrutura dos produtos **A** e **B** são análogas e são compreendidas por um complexo mononuclear em que o centro metálico se encontra em geometria octaédrica distorcida e possui dois ligantes nicotinamida coordenados de forma monodentada pelos nitrogênios do anel piridínico, dois isotiocianatos e duas águas, todos ocupando posições trans. As geometrias otimizadas são apresentadas na Figura 1.

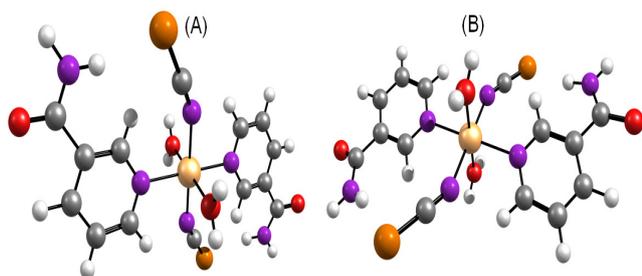


Figura 1. Estruturas otimizadas a partir de cálculos DFT para $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{NCS})_2(\text{nico})_2]$ (**A**) e $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_2(\text{NCS})_2(\text{nico})_2]$ (**B**), em que cinza = carbono, branco = hidrogênio, roxo = nitrogênio, vermelho = oxigênio, laranja = enxofre e bege = M^{2+}

As energias de SCF para os cálculos realizados com o funcional B3LYP e com o funcional M062X são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Energias de SCF calculadas com os funcionais B3LYP e M062X para os compostos **A** e **B**

Composto A		
Multiplicidade de spin	M062X	B3LYP
	Energia relativa / kJ.mol^{-1}	Energia relativa / kJ.mol^{-1}
S = 1/2 (Dubleto)	315,8	1373,1
S = 3/2 (Quarteto)	682,5	177,0
S = 5/2 (Sexteto)	0,0	0,0
S = 7/2 (Octeto)	323,3	372,5
Composto B		
Multiplicidade de spin	M062X	B3LYP
	Energia relativa / kJ.mol^{-1}	Energia relativa / kJ.mol^{-1}
S = 0 (Singleto)	158,4	42,0
S = 1 (Tripleto)	154,0	74,8
S = 2 (Quinteto)	0,0	0,0
S = 3 (Hepteto)	373,1	265,5

Os espectros eletrônicos calculados para **A** e **B** para cada uma das multiplicidades de spin estudadas são comparados com os espectros registrados experimentalmente nas Figuras 2 e 3.

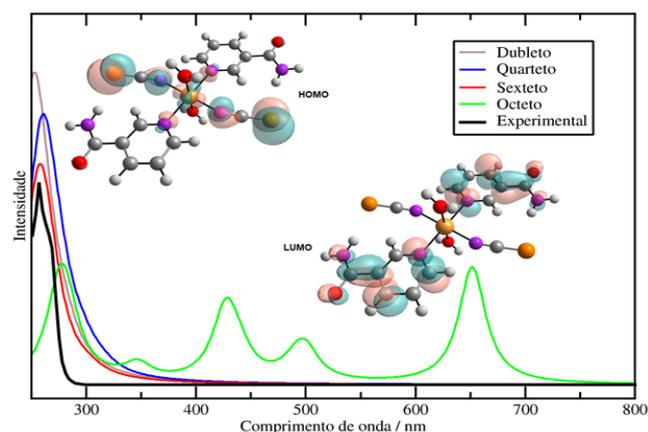


Figura 2. Espectros eletrônicos para o composto **A**

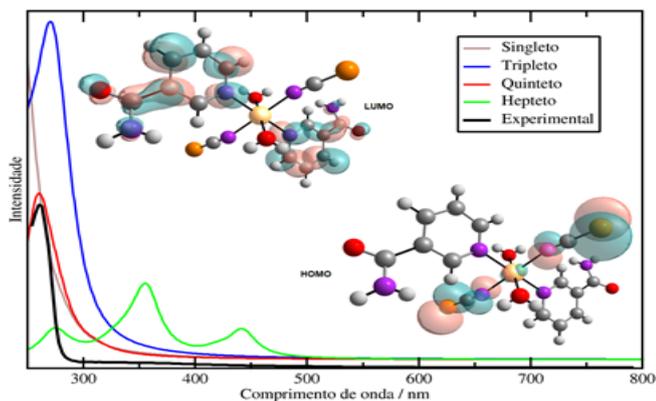


Figura 3. Espectros eletrônicos para o composto **B**

Os espectros vibracionais teóricos calculados por DFT e os espectros vibracionais experimentais para os compostos **A** e **B** são apresentados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

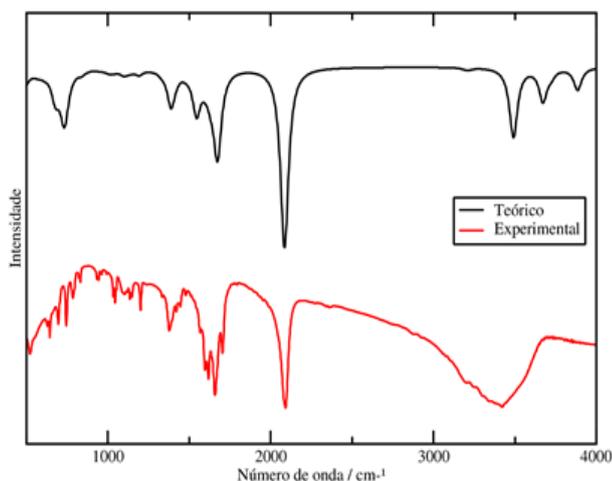


Figura 4. Espectros vibracionais para o composto **A**

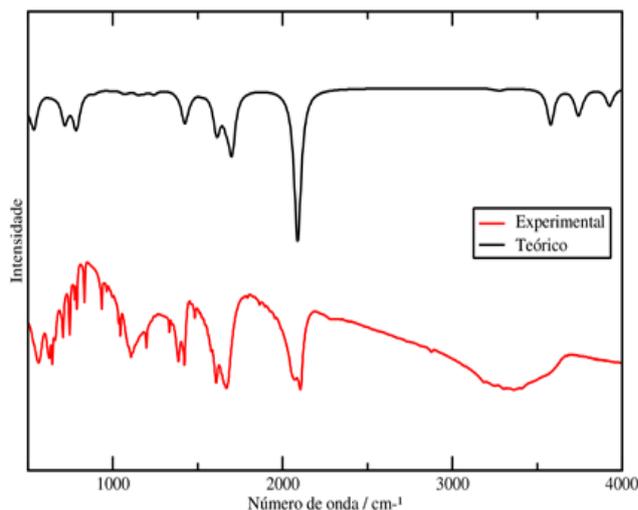


Figura 5. Espectros vibracionais para o composto **B**

4 DISCUSSÃO

4.1 OTIMIZAÇÃO E ANÁLISE DAS GEOMETRIAS DE **A** E **B**

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, é possível constatar que os parâmetros de célula unitária obtidos para os compostos $[Mn(OH_2)_2(NCS)_2(nico)_2]$ (**A**) e $[Fe(OH_2)_2(NCS)_2(nico)_2]$ (**B**) são ligeiramente maiores do que aqueles reportados na literatura (POČKAJ *et al.*, 2017c). Essa diferença pode decorrer da coleta dos dados de difração ter ocorrido em temperaturas superiores às disponibilizadas no banco de dados CCDC (“The Cambridge Crystallographic Data Center”). Os dados cristalográficos de $[Mn(OH_2)_2(NCS)_2(nico)_2]$ e $[Fe(OH_2)_2(NCS)_2(nico)_2]$, e os arquivos cif estão disponibilizados no CCDC através dos números identificadores 1498589 (POČKAJ *et al.*, 2017a) e 1498590 (POČKAJ *et al.*, 2017b), respectivamente. O aumento de temperatura causa agitação térmica dos átomos e prejudica a qualidade dos dados estruturais obtidos, alterando ligeiramente os comprimentos e ângulos de ligação, bem como o empacotamento cristalino.

Na estrutura otimizada computacionalmente, os pares dos ligantes semelhantes encontram-se em posição trans entre si e, pelas restrições de

simetria (com íon metálico localizado em um centro de inversão) os ângulos entre ligante trans–M–ligante trans são limitados a 180°. A geometria octaédrica levemente distorcida ocorre por conta dos ângulos localizados entre os diferentes ligantes. No composto **A**, os ângulos entre nico, Mn^{2+} e água apresentam valores de 90,36° e 89,60°; os ângulos entre nico, Mn^{2+} e isocianato apresentam valores de 90,21° e 89,82°; os ângulos entre isocianato, Mn^{2+} e água apresentam valores de 89,40° e 89,60°. No composto **B**, os ângulos entre nico, Fe^{2+} e água apresentam valores de 88,85° e 91,15°; os ângulos entre nico, Fe^{2+} e isocianato apresentam valores de 89,80° e 90,17°; os ângulos entre isocianato, Fe^{2+} e água apresentam valores de 87,03° e 92,97°.

Um dos reagentes utilizados na síntese dos compostos **A** e **B** é o tiocianato de potássio (KSCN), o que permitiria inferir que a coordenação deste ligante ao metal central ocorreria através do átomo de enxofre, porém dados cristalográficos obtidos na literatura (POČKAJ *et al.*, 2017c) apresentam a coordenação do ligante ocorrendo pelo átomo de nitrogênio. Essa coordenação pode ser explicada pela teoria ácido–base de Pearson (RULÍŠEK; VONDRÁŠEK, 1998), pela qual uma espécie considerada “macia” é aquela que apresenta grande raio atômico, baixa carga nuclear efetiva e alta polarizabilidade, enquanto que uma espécie “dura” possui característica opostas. Embora existam algumas exceções, a regra geral enuncia que ácidos e bases de características semelhantes tendem a se ligar com maior facilidade. No caso em questão, os íons de Fe^{2+} e Mn^{2+} são considerados ácidos intermediários, enquanto que o tiocianato ($-SCN$) é considerado uma base macia, se a coordenação acontecer através do átomo de enxofre e, intermediária, se a ligação ocorrer pelo átomo de nitrogênio. Portanto, a tendência esperada neste caso é que a coordenação ocorra através do nitrogênio, logo este ligante se comporta como se fosse o isotiocianato ($-NCS$).

4.2 ESPECTRO VIBRACIONAL

O espectro vibracional teórico para o composto **A** apresenta similaridades com o espectro obtido experimentalmente para os modos vibracionais na região de 1300 a 3000 cm^{-1} . As divergências observadas em números de onda superiores a 3000 cm^{-1} surgem porque na amostra sólida existem ligações de hidrogênio, enquanto que os cálculos teóricos foram realizados considerando que os complexos são uma única molécula em ambiente evacuado. Logo, qualquer tipo de interação intermolecular não foi considerado. Para o composto **B**, o mesmo padrão pode ser visualizado, em que as principais bandas de absorção teóricas estão próximas dos valores experimentais enquanto as bandas acima de 3000 cm^{-1} apresentam desvios.

Para o composto **A**, a partir dos cálculos teóricos, a banda centrada em 2170 cm^{-1} é relativa ao estiramento da ligação entre o carbono e o nitrogênio dos grupos isocianato, a banda centrada em 1728 cm^{-1} é resultante do estiramento da dupla ligação entre o carbono e o oxigênio do grupo nicotinamida e a banda em centrada em 1443 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação entre o carbono e a amina do ligante nicotinamida.

Para o composto **B**, a banda localizada em 2087 cm^{-1} se refere ao estiramento da ligação entre o carbono e o nitrogênio dos grupos isocianato, a banda centrada em 1696 cm^{-1} é resultante do estiramento da ligação dupla entre o carbono e o oxigênio do ligante nicotinamida e a banda centrada em 1423 cm^{-1} é proveniente do estiramento da ligação entre o carbono e o grupo amina do ligante nicotinamida.

4.3 ESTRUTURA ELETRÔNICA E ESPECTRO UV–VIS

A Tabela 2 mostra que ambos os funcionais utilizados para o cálculo da energia de SCF sugerem a multiplicidade de spin sexteto como sendo o estado fundamental do composto **A**, indicando que o centro de manganês(II) é de spin alto e possui cinco elétrons desemparelhados. O centro de ferro(II) em **B**

também é de spin alto, apresentando quatro elétrons desemparelhados e um estado fundamental quinteto.

Os espectros eletrônicos para os compostos **A** e **B** foram comparados com os espectros experimentais (Figuras 2 e 3), em que é possível verificar que o perfil experimental é semelhante ao perfil teórico para as multiplicidades de spin sexteto e quinteto, respectivamente. As variações nos comprimentos de onda das bandas de absorção entre os espectros calculado e experimental são inferiores a 1 nm.

Para o composto **A**, no estado de sexteto, os sinais do espectro UV–vis calculados em torno de 267 nm foram resultantes da transferência de carga dos grupos isotiocianato para os nitrogênios dos ligantes nicotinamida, enquanto que o sinal mais intenso, em 257 nm, foi atribuído às transferências de densidade eletrônica dos oxigênios dos grupos nicotinamida para os nitrogênios deste mesmo ligante. Para o composto **B**, no estado de quinteto, os sinais do espectro UV–vis calculados em torno de 310 nm são pelas transições eletrônicas dos orbitais d do ferro para as ligações π e π^* do ligante nicotinamida, enquanto que o sinal mais intenso (260 nm) se deve à transferência de densidade eletrônica dos orbitais d do ferro para os átomos de oxigênio do grupo nicotinamida.

Os orbitais de fronteira para o composto **A** são apresentados na Figura 2, em que se pode notar que o orbital LUMO está majoritariamente centrado sobre o ligante nicotinamida, enquanto que o orbital HOMO está localizado sobre os ligantes isocianato e sobre o metal central. Para o composto **B**, os orbitais de fronteira estão apresentados na Figura 3 e seguem o mesmo padrão: o orbital LUMO se encontra situado sobre o ligante nicotinamida, enquanto o orbital HOMO está centrado sobre os ligantes isocianatos e o metal central.

Os resultados gerados pelos espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível indicam que os métodos de DFT e CI empregados são eficientes para a predição destas propriedades experimentais, e corroboram com os resultados de energia de SCF, confirmando os resultados obtidos para as multiplicidades de spin dos compostos estudados.

5 CONCLUSÃO

Os compostos **A** e **B** foram produzidos e identificados com sucesso, conforme a descrição dos mesmos pela literatura. Foi possível a realização do estudo teórico de ambos os compostos através da Teoria do Funcional de Densidade e da abordagem INDO/S. Os espectros de absorção nas regiões de infravermelho, ultravioleta e visível para os compostos **A** e **B** foram calculados, e concordaram com os espectros registrados experimentalmente quando as multiplicidades de spin são sexteto e quinteto, respectivamente. Estes resultados também corroboram com os valores de energias relativas entre os diversos estados de spin.

De forma geral, pode-se concluir que os métodos de mecânica quântica como a Teoria do Funcional de Densidade são ferramentas poderosas para a predição de propriedades e características de compostos, podendo ser alternativas em potencial para a modelagem de novos materiais e compostos, o que pode facilitar a busca por novas tecnologias para atender às novas demandas sociais.

5 AGRADECIMENTOS

Fundação Araucária, CNPq, CAPES/CTINFRA e UFPR.

REFERÊNCIAS

- CONNER, G. E.; WIJKSTROM–FREI, C.; RANDELL, S. H.; FERNANDEZ, V. E.; SALATHE, M. The lactoperoxidase system links anion transport to host defense in cystic fibrosis. **FEBS Letters**, v. 581, n. 2, p. 271–278, 2007.
- DIAS, D. A.; KOUREMENOS, K. A.; BEALE, D. J.; CALLAHAN, D. L.; JONES, O. A. H. Metal and metalloid containing natural products and a brief overview of their applications in biology, biotechnology and

- biomedicine. **BioMetals**, v. 29, n. 1, p. 1–13, 2016.
- GAUSSIAN. **Gaussian 03**. Revision C.02. Wallingford: Gaussian, 2004.
- GREENFIELD, T. J.; JULVE, M.; DOYLE, R. P. Exploring the biological, catalytic, and magnetic properties of transition metal coordination complexes incorporating pyrophosphate. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 384, p. 37–64, 2019.
- HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 299–310, 1985.
- MACKAY, D.; HATHCOCK, J.; GUARNERI, E. Niacin: chemical forms, bioavailability, and health effects. **Nutrition Reviews**, v. 70, n. 6, p. 357–366, 2012.
- MARDIROSSIAN, N.; HEAD–GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, n. 19, p. 2315–2372, 2017.
- MISSINA, J. M. *et al.* Effects of decavanadate salts with organic and inorganic cations on *escherichia coli*, *giardia intestinalis*, and vero cells. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 19, p. 11930–11941, 2018.
- POČKAJ, M.; KITANOVSKI, N.; EH, B.; CERC–KOROŠEC, R. **CCDC 1498589**: experimental crystal structure determination. 2017a. Disponível em: http://www.ccdc.cam.ac.uk/services/structure_request?id=doi:10.5517/ccdc.csd.cc1m9dlx&sid=DataCite. Acesso em: 20 fev. 2019.
- POČKAJ, M.; KITANOVSKI, N.; EH, B.; CERC–KOROŠEC, R. **CCDC 1498590**: experimental crystal structure determination. 2017b. Disponível em: http://www.ccdc.cam.ac.uk/services/structure_request?id=doi:10.5517/ccdc.csd.cc1m9dmy&sid=DataCite. Acesso em: 20 fev. 2019.
- POČKAJ, M.; KITANOVSKI, N.; EH, B.; CERC–KOROŠEC, R. [MII(NCS)2(nia)2(OH)2]: preparation, crystal structure and thermal properties (MII = Mn, Fe; nia = nicotinamide). **Acta Chimica Slovenica**, v. 64, n. 2, p. 342–348, 2017c.
- RIDLEY, J.; ZERNER, M. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: pyrrole and the azines. **Theoretica Chimica Acta**, v. 32, n. 2, p. 111–134, 1973.
- RULÍŠEK, L.; VONDRÁŠEK, J. Coordination geometries of selected transition metal ions (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Hg²⁺) in metalloproteins. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 71, n. 3–4, p. 115–127, 1998.
- SANGHAMITRA, N. J. M.; ADWANKAR, M. K.; JUVEKAR, A. S.; KHURAJJAM, V.; WYCLIFF, C.; SAMUELSON, A. G. Copper(I) complexes of modified nucleobases and vitamin B3 as potential chemotherapeutic agents: *In vitro* and *in vivo* studies. **Indian Journal of Chemistry**, v. 50A, n. 03–04, p. 465–473, mar./apr. 2011.
- SIGNORELLA, S.; HUREAU, C. Bioinspired functional mimics of the manganese catalases. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 11–12, p. 1229–1245, 2012.
- STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.
- STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, n. 12, p. 1173–1213, dec. 2007. DOI 10.1007/s00894–007–0233–4.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06–class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008.

Recebido em: 30/04/2019

Aceito em: 31/05/2019