

Estudo da Reatividade dos Complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ Usando DFT

Sérgio P. Machado¹(PQ)*; Marcos Claudio R. Monteiro¹(PG)*; Bianca C. Machado²(PQ); Alzir A. Batista³(PQ); Thiago S. Puglieri³(IC); Fábio B. Nascimento³(PG).

¹Instituto de Química da UFRJ; ²Instituto de Química da UFF; ³Departamento de Química da UFSCar.
sergiopm@iq.ufrj.br¹; marcosclaudio@iq.ufrj.br¹

Palavras Chave: DFT, Compostos de Coordenação, Complexos de Rutênio.

Introdução

Ligantes Nheterocíclicos apresentam a propriedade de formar um grande número de complexos com rutênio(II), os quais são reportados na literatura por mimetizarem estruturas biológicas no metabolismo de ácidos nucleicos, proteínas, enzimas e etc, e também por participarem em processos de catálise redox e reações de transferência eletrônica. Por sua vez, fosfinas alteram a reatividade do centro metálico, labilizando a posição *trans* e estabilizando estados de oxidação mais baixos. A possibilidade de variar grupos doadores e receptores de densidade eletrônica torna as fosfinas interessantes no estudo do efeito dos ligantes (L) na labilidade da ligação de alguns complexos do tipo P-M-L, bem como na afinidade do centro metálico por tais ligantes^{1,2}. No presente trabalho apresentamos o estudo teórico dos complexos *cis* e *trans* de Ru(II) de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, coordenados com o ligante 2,2'-bipiridina (Figura 1) e difenil-fosfino-butano (dppb), que se coordenam ao centro metálico através de sítios macios (P-P e N-N). Para tal, foram realizados cálculos de orbital molecular, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) visando obter parâmetros eletrônicos que auxiliem a compreensão da reatividade desta classe de complexos.



Figura 1 – Estrutura modelo dos isômeros *trans* (a) e *cis* (b) dos complexos estudados.

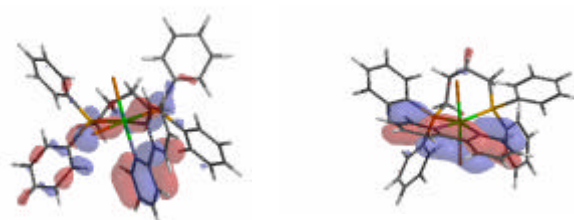
Resultados e Discussão

Cálculos, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade, através do uso do programa Spartan'06, com base híbrida B3LYP/6-31G⁺, foram realizados em um PC Intel Pentium Dual Core 3.0 GHz, com 2 Gb de memória RAM e 160 Gb de HD. As geometrias otimizadas apresentaram erros menores do que 5%, quando comparadas a resultados experimentais de difração de raios-X, e são mostradas na figura 2. A interpretação dos diagramas dos orbitais moleculares

HOMO dos isômeros mostra claramente uma forte participação σ na ligação Ru – Cl no isômero *cis*, enquanto que no isômero *trans* não há nenhuma participação envolvendo estes átomos (figura 3), concordando com os resultados experimentais obtidos por voltametria de pulso diferencial, que indicam que apenas no isômero *cis* ocorre um processo dissociativo².



cis-RuCl₂(dppb)(bipy) trans-RuCl₂(dppb)(bipy)
Figura 2 – Estruturas otimizadas dos isômeros *cis* e *trans* dos complexos estudados.



cis-HOMO trans-HOMO
Figura 3 – Diagramas de Orbitais Moleculares HOMO para isômeros *cis* e *trans* dos complexos estudados.

Conclusões

Os resultados obtidos apontam para potencialidade do uso da técnica de DFT na avaliação da reatividade destes complexos, fazendo com que se possa prever a reatividade de complexos com diferentes substituintes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ, FUJB e Fundação José Pelúcio Ferreira pelo suporte financeiro.

¹ Queiroz, S.L., Batista, A. A., Oliva, G., Gambardella, M. T. do P., Santos, R. H. A., MacFarlane, K. S., Retting, S. J., James, B. R. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 267, 209-221;

² Puglieri, T. S., Nascimento, F. B., Batista, A. A. *Complexos de Fórmula $[RuCl_2(dppb)di-(2-piridil)cetona]$: síntese, caracterização e propriedades* [dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano] Livro de Resumos da 29ª reunião anual da Sociedade Brasileira de Química.