

# Análise do Cálculo Computacional dos Complexos de Fórmula $[RuCl_2(dppb)(N-N)]$ Usando DFT

Marcos Claudio R. Monteiro<sup>1</sup>(PG)\*; Sérgio P. Machado<sup>1</sup>(PQ)\*; Bianca C. Machado<sup>2</sup>(PQ); Hugo Orofino Lima<sup>1</sup>(IC); Fábio B. Nascimento<sup>3</sup>(PG); Alzir A. Batista<sup>3</sup>(PQ);

<sup>1</sup>Instituto de Química da UFRJ; <sup>2</sup>Instituto de Química da UFF; <sup>3</sup>Departamento de Química da UFSCar.  
marcosclaudio@iq.ufrj.br<sup>1</sup>; sergiopm@iq.ufrj.br<sup>2</sup>;

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

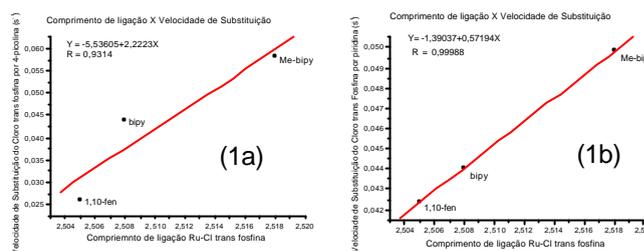
## Introdução

Um grande número de complexos de rutênio (II) com ligantes  $\pi$ -insaturados (piridinas, bipyridinas, fenantrolinas, por exemplo) tem sido extensivamente estudado<sup>1</sup>. Os ligantes N-heterocíclicos são muito versáteis, podendo variar suas propriedades físicas e químicas com suas estruturas: sistemas aromáticos ou não, anéis de diferentes composições, compostos com anéis conjugados ou não, adição de grupos substituintes em diferentes posições, etc. Uma das características destes compostos é a possibilidade de mimetizar estruturas biológicas que possuem propriedades particulares no metabolismo geral: ácidos nucleicos, proteínas, enzimas, alcalóides, etc. São também muito estudados devido ao seu envolvimento em catálise 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. Com isto, a possibilidade de variar grupos doadores e receptores de densidade eletrônica torna as fosfinas interessantes substituintes 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<sup>2</sup>. No presente trabalho apresentamos o estudo teórico comparativo dos complexos *cis* de Ru(II) de fórmula  $[RuCl_2(dppb)(N-N)]$ , coordenados com os ligantes 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipyridina, 4,4'-dimetil-2,2'bipyridina 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, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), visando obter parâmetros eletrônicos que auxiliem a compreensão da reatividade desta classe de complexos.

## Resultados e Discussão

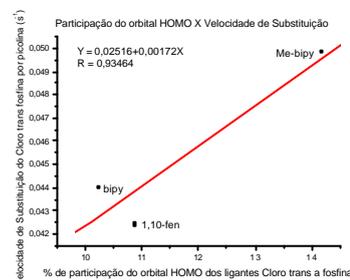
Cálculos de DFT, através do uso do programa Spartan'06, com base híbrida B3LYP/6-31G\*, foram realizados em um PC Intel Pentium Dual Core 3.0 GHz, com 2 Gb de memória RAM e 160 Gb de HD. A correlação com dados cinéticos de substituição do átomo de cloro *trans* a fosfina por piridina ou 4-metil-piridina (4-picolina), com o comprimento de ligação do cloro, demonstra uma correlação linear para a série

estudada, evidenciando que é possível prever como se comportam com as substituições no anel N-heterocíclico conforme é mostrado na figura 1.



**Figura 1.** Gráfico Comprimento de Ligação x Velocidade de Substituição: (1a) substituído por 4-picolina; (1b) substituído por piridina.

Também foi possível observar uma correlação entre a % de participação do átomo de Cl no orbital HOMO com a cinética de substituição, conforme figura 2.



**Figura 2.** Correlação entre a participação do orbital HOMO do átomo de Cloro e a velocidade de substituição.

## Conclusões

Os resultados obtidos apontam para potencialidade das correlações que podem ser obtidas através do método de DFT na avaliação da reatividade desta classe de compostos de coordenação, fazendo com que se possa prever a reatividade de tais compostos com diferentes substituintes.

## Agradecimentos

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

<sup>1</sup> 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;

<sup>2</sup> GERASIMCHUK, N. N.; BOWMAN-JAMES, K. "Mixed-donor ligands" IN: Encyclopedia of Inorganic Chemistry. King, R. B. (Ed.). New York, Wiley Interscience, p. 2254, 1994.