

Isômeros foto-induzidos em estrutura de complexos metal-nitrosil: Estudo por cálculo *ab initio* DFT

Augusto C. H. da Silva⁽¹⁾ (IC)*, Lais C. J. Araújo⁽¹⁾ (IC), Jorge Luiz Brito de Faria⁽²⁾ PQ e Sebastião C. da Silva⁽¹⁾ (PQ). e-mail: scsilva@ufmt.br

⁽¹⁾ Universidade Federal do Mato Grosso, Departamento de Química, Av. Fernando Corrêa, s/nº, 78060-900, Cuiabá-MT; ⁽²⁾ Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Física, Av. Fernando Corrêa, s/nº, 78060-900, Cuiabá-MT

Palavras chave: DFT, nitrosil, isômero de ligação

Introdução

O complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$ em estado sólido, quando irradiado com luz visível-UV a baixas temperaturas apresenta a formação de *estados foto-induzidos meta-estáveis*. De acordo com Coppens [1] estes estados são isômeros de ligação do NO ao metal. A partir desses dados foram desenvolvidos cálculos *ab initio* DFT, simulando a superfície de energia potencial para o giro da ligação M-N-O, fazendo o eixo de ligação M-N-O (Θ), variar de 0° à 360° e otimizando a geometria do sistema para cada nova conformação. Foram determinados dois mínimos locais de energia, com o NO ligando-se ao metal em forma de T ou pelo oxigênio.

Resultados e Discussão

Todos os cálculos quânticos foram efetuados usando-se o método *ab initio* DFT realizados no programa GAUSSIAN 03W, usando o método híbrido HF-DFT B3LYP usando o conjunto de funções de base DGDZVP.

Nosso ponto de partida é a obtenção de uma curva de superfície de energia potencial para a rotação da ligação Ru-N-O. O gráfico dessa superfície é obtido pela rotação do ligante NO^+ com relação ao eixo de ligação inicial, forçando o ligante a permanecer ligado no metal.

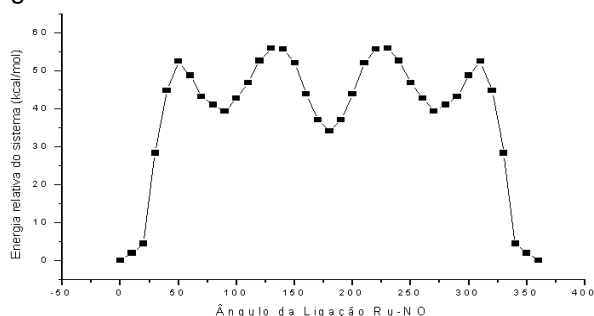


Figura 01 . Superfície de energia potencial do sistema para variação de Θ de 0° a 360° para o cálculo *ab-initio* DFT.

A superfície de energia potencial apresenta, além do mínimo para o estado fundamental, dois mínimos locais com profundidades de 21,75 kcal/mol para $\Theta=180^\circ$ e 13,17 kcal/mol para $\Theta=90^\circ$, o que representa dois estados meta-estáveis foto-induzidos, denominados MSI ($\Theta=180^\circ$) e MSII ($\Theta=90^\circ$).
32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

MSII ($\Theta=90^\circ$). De acordo com cálculos da estrutura eletrônica do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$ [2], o HOMO é um orbital não ligante e os orbitais HOMO-1 e HOMO-2 são os responsáveis pela ligação- π entre o metal e o nitrosil. Na tabela abaixo são mostradas as densidades populacionais destes orbitais no Ru e NO para os três estados. Pode-se observar que no MSII o orbital HOMO-1 é totalmente localizado no Ru, o que caracteriza a quebra de uma ligação- π . Densidade populacional dos orbitais envolvidos na ligação Ru-NO:

Ângulo Θ Ru-N-O ($^\circ$)	Densidade no HOMO (%)	Densidade no HOMO-1 (%)	Densidade no HOMO-2(%)
0	100	73 Ru, 26 NO	73 Ru, 20 NO
90	100	97 Ru, 3 NO	66 Ru, 24 NO
180	100	70Ru, 14 NO	86 Ru, 12 NO

O cálculo do espectro vibracional do complexo nas duas configurações metaestáveis mostrou um deslocamento da banda $\nu(\text{N-O})$ para baixas frequências de 71 cm^{-1} para o estado MSI e de 224 cm^{-1} para o estado MSII. Resultados experimentais no entanto mostram apenas uma banda deslocada de 118 cm^{-1} [3]. Esta aparente discrepância entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos pode ser explicada se observarmos que o estado MSII corresponde a um poço de potencial bem menos profundo que o estado MSI, o que poderia causar a instabilidade do estado MSII na temperatura em que o experimento foi realizado.

Conclusões

Os cálculos *ab initio* DFT mostram que o estado metaestável do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$ pode ser explicado pela formação de um isômero de ligação. A pouca profundidade do poço de potencial pode explicar a baixa temperatura de decaimento deste estado

Agradecimentos

FINEP, FAPEMAT

¹ Pressprich, M. R.; White, M. A.; Vekhter, Y.; Coppens, P. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 5233.

² Gorelsky, S. I.; Da Silva, S. C.; Lever, A. B. P.; Franco, D. W. Inorg. Chim. Acta 2000, 300–302, 698.

³ Da Silva, S. C.; Franco, D. W. Spectrochim. Acta A 1999, 55, 1515