

ANÁLISE DFT DOS IONS $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{PIRAZINA})\text{-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ E $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{4-4-BIPYRIDINA})\text{-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$

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⁾Departamento de Química – Universidade Federal de Mato Grosso; ⁽²⁾Instituto de Física – Universidade Federal de Mato Grosso

Palavras Chave: TD-DFT, Espectroscopia Eletrônica, LLCT

Introdução

O estudo dos chamados complexos de valência mista teve grande desenvolvimento a partir da década de 1970, quando se começou os estudos de tais compostos sintetizados em laboratório e com o uso de técnicas de eletroquímica e espectroscopia no estudo de tais sistemas. Entre estes compostos, o mais conhecido é o chamado “íon de Creutz-Taube”[1], $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$. Neste trabalho são analisados, por meio de cálculos ab initio/DFT, os sistemas $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ e seu análogo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{bip})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$.

Resultados e Discussão

Os cálculos ab initio foram efetuados com base no método híbrido B3LYP que é reconhecido por fornecer bons resultados quando aplicados ao estudo de propriedades de complexos envolvendo metais de transição[2]. Foram utilizadas as bases 3-21G, incorporada ao programa Gaussian03 e as bases DZVP-DFT e DZVP-DFT2[3]. As simulações dos espectros eletrônicos foram feitas com base no método TD-DFT.

Os resultados de otimização de geometria para ambos os íons, usando ambas as bases 3-21g e DZVP-DFT foram aproximadamente equivalentes. Como não existem dados experimentais de geometria confiáveis para estes sistemas, utilizou-se como geometria inicial os dados otimizados para os íons com valência (+4). Independentemente da geometria de partida, os cálculos levam a uma otimização com geometria simétrica em relação aos centros metálicos. Para ambos os sistemas estudados, na geometria otimizada os orbitais moleculares mostram uma grande deslocalização eletrônica envolvendo o centros metálicos e os ligantes (figura 1).

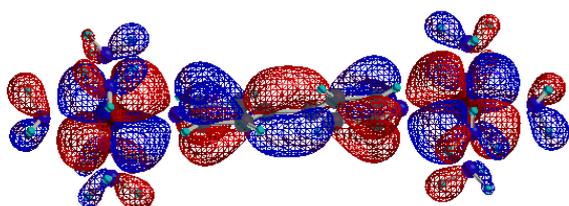


Figura 1: HOMO do $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{bip})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$

Os diagramas de orbitais moleculares mostram que os orbitais HOMO e LUMO além de deslocalizados são muito próximos em energia, 0,87 eV para o íon $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ e 0,428 eV para o íon $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{bip})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$.

Os espectros eletrônicos calculados pelo método TD-DFT para ambos os íons reproduzem com razoável fidelidade os espectros experimentais, no que se refere à banda intensa que aparece na região do infravermelho. Para o íon $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ obteve-se os valores de 1197 nm com a base 3-21G e 1620 nm com a base DZVT-DFT. Estes valores estão bem próximos da banda de absorção experimental, observada em aproximadamente 16500 nm. Para o íon $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{bip})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, obteve-se os valores de 2096 nm e 16500 nm, respectivamente, para as bases 3-21G e DZVT-DFT, que também estão bastante próximos da banda observada para este composto, em aproximadamente 1550 nm. Para ambos os íons, a banda no infravermelho é atribuída essencialmente a uma transição HOMO – LUMO, com forte caráter de transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Também pode-se observar que os valores de energia calculados para as transições são bastante próximos das diferenças de energia HOMO-LUMO. Isto sugere que as transições responsáveis por esta banda são essencialmente “verticais”, isto é, a geometria dos sistemas nos estados excitado e fundamental é basicamente a mesma.

Conclusões

Os cálculos ab initio DFT sugerem que para ambos os sistemas $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ e $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{bip})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ o elétron desemparelhado é totalmente deslocalizado e que a banda de absorção eletrônica no infravermelho próximo corresponde a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

Agradecimentos

FAPAMAT, FINEP

¹ C. Creutz & H. Taube – J. Am. Chem. Soc. 95, 1086 (1973)

² C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Phys. Rev. B37, 785 (1988).

³ N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, Can. J. Chem. 70, 560 (1992)