

O Método Computacional DFT e TD/DFT (singlete e tripleto) na Identificação dos Estados Excitados Reativos de *cis*-[Ru(L-L)₂(4Apy)]²⁺

Mariana Romano Camilo^{a,*} (PG), Rose Maria Carlos^a (PQ)

^a Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, CEP 13565-905, São Carlos-SP, Brazil.

* marianarcamilo@dq.ufscar.br

Palavras Chave: Complexos de Ru(II), aminopiridinas, cálculos de TD-DFT, fotoquímica, fotofísica.

Introdução

Neste trabalho correlacionamos os estudos fotoquímicos e fotofísicos com cálculos computacionais usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para os estados singlete e tripleto para a série de complexos *cis*-[Ru(L-L)₂(4Apy)]²⁺ (L-L=1,10'-fenantrolina (phen) (I), 4,7'-difetil-phen (Ph₂phen) (II), 2,2'-bipiridina (bpy) (III) e 4,4'-dimetil-bpy (Me₂bpy) (IV), 4Apy = 4-aminopiridina).

Os complexos foram caracterizados experimentalmente por HPLC, RMN ¹H, UV-vis e luminescência. A geometria otimizada dos mesmos foi obtida por DFT e o espectro de absorção foi avaliado por TD/DFT. Os vinte primeiros estados excitados tripleto foram obtidos pela geometria otimizada dos complexos no estado singlete. Os estados excitados de menor energia populados foram conseguidos a partir do mínimo da curva de energia potencial, partindo-se otimização dos complexos no estado excitado tripleto.

Resultados e Discussão

Os complexos apresentaram absorção (para I, $\lambda_{\text{máx}} = 480 \text{ nm}$, $\epsilon = 12500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e emissão (para I, $\lambda_{\text{máx}} = 660 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$) intensas no visível e dois a três estados emissivos (para II, $\tau_1 = 108$, $\tau_2 = 11$ e $\tau_3 = 665 \text{ ns}$) à temperatura ambiente em acetonitrila. Os cálculos computacionais TD/DFT (singlete) confirmaram a atribuição da absorção intensa como sendo de ¹MLCT (transferência de carga metal para ligante, Ru d $\pi \rightarrow$ phen π^*). A irradiação com luz contínua levou a dissociação do ligante 4Apy formando os complexos mono-acetonitrila (para II, III e IV) e bis-acetonitrila (para I). O rendimento quântico de substituição ($\lambda_{\text{irr}} = 420 \text{ nm}$) foi alto para I (0,233 e 0,012), mas diminuiu para os complexos IV (0,152), III (0,145) e II (0,044). Os rendimentos quânticos de emissão foram 0,032 (I), 0,046 (II), 0,051 (III) e 0,072 (IV).

Pra todos os complexos estudados, os cálculos computacionais mostraram que estados do tipo ³MC (centrado no metal, Ru d $\pi \rightarrow$ Ru d σ^*) e ³MLCT (Ru d $\pi \rightarrow$ (L-L) π^*) estão próximos em energia. Assim, podem ser facilmente alcançados por meio da irradiação de luz permitindo, assim, a população

competitiva de dois estados emissivos e dois estados dissociativos (para o complexo I), dois emissivos e um dissociativo (para os complexos III e IV), e três emissivos e um dissociativo (para o complexo II). A presença de um estado excitado do tipo ³MLCT/³LLCT no complexo II explica os três tempos de vida de emissão (sendo um com tempo de vida significativamente longo) e o baixo rendimento quântico de fotossubstituição observados para este complexo.

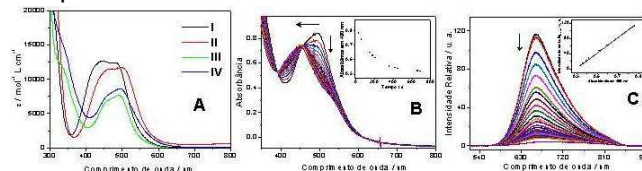


Figura 1. (A) Espectros de UV-vis em CH₃CN; Fotoquímica do complexo IV em CH₃CN (UV-vis) (B) e (C) Emissão.

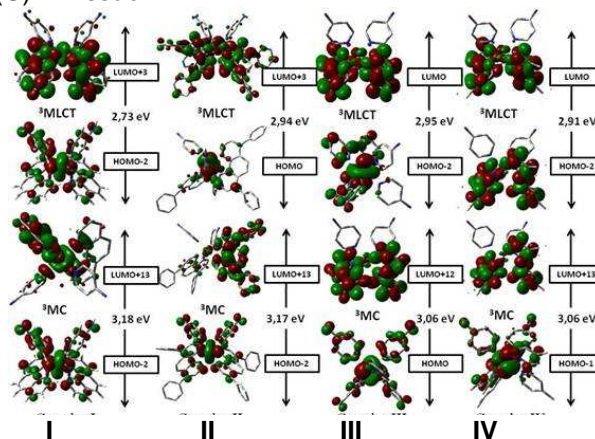


Figura 2. Superfícies de contorno dos complexos do primeiro estado excitado tripleto obtido a partir do estado singlete em CH₃CN (DFT/B3LYP/LanL2DZ).

Conclusões

Os resultados obtidos mostram a confiabilidade dos cálculos computacionais na identificação dos estados excitados reativos de metais de transição.

Agradecimentos

Ao professor A. B. P. Lever (York University/Toronto-ON, Canadá) pela colaboração e ao Academic Research Computing Network (SHARCNET: www.sharcnet.ca)

