

Estabilidade e IR de isômeros do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})$

Florêncio S. G. Júnior¹(IC)*, Aldenor S. de Oliveira¹(PG), Fernando B. de Albuquerque Filho (PG)¹, Francisco A. M. Sales (PG)², André H. Cortez (PG)², Valder N. Freire (PQ)², Jackson R. de Sousa (PQ)¹

¹Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFC, Fortaleza, CE

²Departamento de Física, UFC, Fortaleza, CE

*florencioj07@yahoo.com

Palavras Chave: *rutênio, catecóis, teoria do funcional da densidade.*

Introdução

Complexos fosfínicos de rutênio têm se mostrado eficientes em aplicações biológicas e catalíticas. Estudos de reatividade de complexos do tipo $\text{RuL}_2(\text{dppb})(\text{N-N})$, sendo $\text{dppb}=1,4\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{butano}$ e $\text{N-N}=\text{ligantes bipyridínicos}$, por exemplo, têm sido bastante explorados, principalmente, pela diferença em estabilidade e reatividade dos isômeros *cis-trans*¹. No intuito de se conhecer melhor a reatividade e propriedades desses sistemas, o complexo $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})$ foi selecionado como um novo sistema de investigação teórica. Cálculos quânticos utilizando o método da teoria do funcional da densidade (DFT) têm se mostrado capazes de prever com sucesso propriedades de complexos metálicos, tais como comprimento de ligação, absorções na região do infravermelho e energia relativa². Complexos contendo o ligante na forma *bqdi* apresentam relevantes propriedades fotoquímicas com potenciais aplicações em terapia fotodinâmica o que motivou a realização do presente trabalho.

Resultados e Discussão

Partindo de dados cristalográficos dos isômeros *cis* e *trans* (Figura 1 (a) e (b), respectivamente) do complexo $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})$, foram obtidos os conformeros de menor energia com o programa *Conformers* do *Materials Studio* utilizando o método *Systematic grid scan* com campo de força *Universal*. Posteriormente, o conformero mais estável foi otimizado quanticamente usando o software *DMol3*, base *DNP* e potencial de troca-correlação *LDA-DFT*.

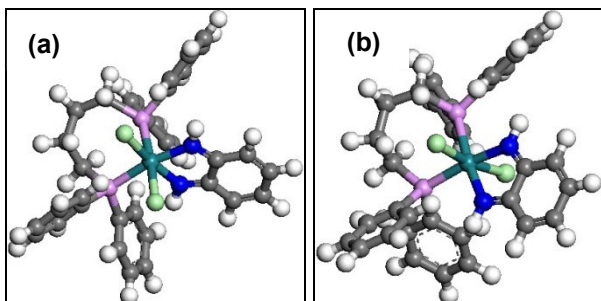


Figura 1: Isômeros (a) *cis* e (b) *trans* do complexo $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})$.

A partir da molécula otimizada foi calculado o infravermelho (IV) utilizando o programa *GAUSSIAN03* com o formalismo DFT, funcional de troca-correlação *B3LYP* e conjunto de base *Lan, L2DZ*.

O espectro de IV dos complexos possui como bandas mais características aquelas referentes a: $\nu(\text{C-H})$ aromático do ligante *dppb* e $\nu(\text{C=N-H})$, $\nu_{\text{ass}}(\text{C=N})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$ do ligante *bqdi*. Na Tabela 1 compara-se os valores de absorção experimentais e teóricos para o complexo em geometria *cis*.

Tabela 1 - Valores teóricos e experimentais de absorção na região do infravermelho dos isômeros do complexo $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})$.

	Exp. (cm^{-1})	Teo. Cis (cm^{-1})
$\nu(\text{C-H})$	1433	1462
$\nu(\text{C=N-H})$	3070	3484
$\nu_{\text{ass}}(\text{C=N})$	1675	1651
$\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$	1454	1477

Percebe-se grande concordância entre o cálculo teórico e os resultados experimentais para o complexo *cis*. Comparação semelhante não foi possível para o complexo *trans*, por não ter sido obtido seu espectro experimental com qualidade satisfatória. No entanto, a não ocorrência de valores negativos para os modos vibracionais indica que os isômeros foram obtidos satisfatoriamente. Os valores de energia dos complexos apontam para o isômero *cis* como de menor energia em relação ao *trans*, apresentando uma diferença de 27 kJ/mol. Este resultado é coerente com a observação experimental. De fato, apesar da síntese apresentar como único produto o isômero *trans*, este sofre um processo de isomerização quando submetido a refluxo em metanol. Portanto, o complexo *trans* é formado, provavelmente por alguma peculiaridade do mecanismo da reação, o qual permanece desconhecido até o presente momento, sendo este o produto cinético. Entretanto, o isômero *cis* é obtido a partir do refluxo do *trans* em virtude de possuir menor energia.

Conclusões

Os cálculos DFT da estabilidade e IR dos isômeros do complexo $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})$ apresentaram boa concordância com os resultados. Uma análise dos resultados torna possível compreender a rota sintética com a qual se obtêm o complexo em geometria *trans* como produto cinético, e o *cis* como produto termodinâmico.

Agradecimentos

UFC, CNPq, CAPES, FUNCAP.

¹ *Inorganic Chemistry Communications* 8 (2005) 1154–1158.

² *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 857 (2008) 115–12.