

# Caracterização de complexos polipiridínicos de Ru(II) contendo monômero-ligante por cálculos DFT.

Evania D. A. Santos (PG)<sup>1\*</sup>, Guilherme L. Chinini (PG)<sup>2</sup>, Rose M. Carlos (PQ)<sup>2</sup>,  
Benedito S. Lima-Neto(PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos USP, CP 780, CEP 13560-970, Brasil.

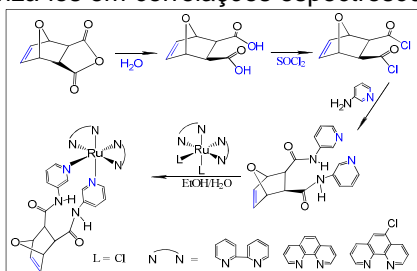
<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos, CP 676, CEP 13565-905, Brasil.

\*edas@iqsc.usp.br

Palavras Chave: Ru(II), 3amppy, oxanorborneno, DFT, 1,10-fenantrolina, fotoquímica.

## Introdução

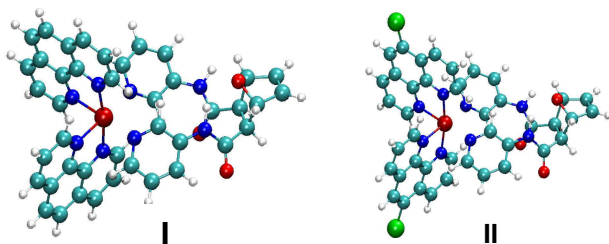
Propriedades química, redox e fotoquímica de complexos de Ru(II) com ligantes polipiridínicos têm sido estudado com o objetivo de criar complexos supramoleculares que quando irradiados em comprimento de onda apropriado, produzam estados excitados que possam ser usados no transporte de elétrons e/ou energia<sup>1</sup>. Nesse contexto, estudos com complexos contendo os ligantes 2,2'-bipiridina, 1,10'-fenantrolina ou 5-Cl-1,10-fenantrolina, em adição ao monômero derivado de oxanorborneno (Esquema 1), indicam que são luminescentes. Nesse trabalho foram realizados cálculos para esses complexos para melhor caracterizá-los em correlações espectroscópicas.



**Esquema 1:** Via de síntese para os complexos *cis*-Ru(phen)<sub>2</sub>(3amndpy<sub>2</sub>oxaNBE)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (I) e *cis*-Ru(Cl-phen)<sub>2</sub>(3amndpy<sub>2</sub>oxaNBE)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (II).

## Resultados e Discussão

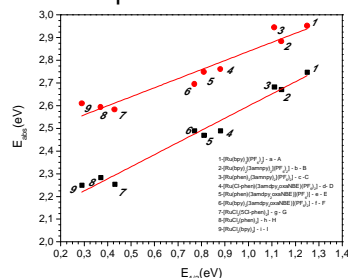
As estruturas otimizadas dos complexos tratados em nível de teoria DFT estão na Fig. 1.



**Figura 1:** Estruturas otimizadas (fase gasosa) dos complexos utilizando o funcional B3PW91 e o conjunto de bases atômicas LanL2DZ.

Os valores de carga por NBO (Gaussian NBO 3.1) e valores de ordem de ligação foram obtidos pelo índice de Wiberg, utilizando o funcional B3LYP com o conjunto de bases atômicas LanL2DZ. Os gráficos de análise populacional de Mülliken foram obtidos com auxílio do programa GaussSum 2.0.

As composições dos HOMOs são de 74% (I) e 72% (II) dos orbitais d de caráter não-ligantes dos átomos de Ru(II), com 10% dos ligantes phen e 5-Cl-phen e de 16 (I) e 18% (II) do 3amndpy<sub>2</sub>oxaNBE. O HOMO -1 tem 79% (I) e 77% (II) de Ru (dxz, dyz, dxy) e HOMO -2, 69% (I) e 62% (II) (dxz, dyz, dxy). A diferença de energia entre o HOMO e LUMO é de 3,26 (I) e 3,17 (II) eV. Do LUMO +12 ao +14 é observado a contribuição de 87, 30 e 6% dos orbitais σ\*, π\* e np no caso com 1,10-phen e de 75, 25 e 23% no caso com 5-Cl-phen. Correlações das energias redox e a energia de absorção MLCT entre complexos similares podem ser realizadas, Figura 3.



**Figura 3:** Correlação entre a energia redox e a energia de absorção MLCT.

## Conclusões

Os resultados obtidos para os complexos I e II apresentam similaridade com respeito a todas as propriedades exploradas sendo comparados com os complexos parentes de {Ru(bpy)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>.

## Agradecimentos



<sup>1</sup> - Inglez, S. D., et al. *J. Braz. Chem. Soc.* 2010, 21, 157-168.

<sup>2</sup> - Inglez, S. D., et al. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 5744-5753.