



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

GUTHYERY PRADO DE OLIVEIRA COSTA

**Estudos teóricos das propriedades vibracionais e eletrônicas dos complexos
[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(L)]ⁿ⁺, onde L = Cl⁻, NO₂⁻ e NO⁺**

Orientador: Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo

FORTALEZA

2022

GUTHYERY PRADO DE OLIVEIRA COSTA

**Estudos teóricos das propriedades vibracionais e eletrônicas dos complexos
[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(L)]ⁿ⁺, onde L = Cl⁻, NO₂⁻ e NO⁺**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C872e Costa, Guthyery Prado de Oliveira.
Estudos teóricos das propriedades vibracionais e eletrônicas dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})(\text{L})]^{n+}$, onde L = Cl⁻, NO₂⁻ e NO⁺ / Guthyery Prado de Oliveira Costa. – 2022.
55 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo.

1. DFT. 2. Nitrosilo complexos. 3. Óxido nítrico. I. Título.

CDD 540

GUTHYERY PRADO DE OLIVEIRA COSTA

Estudos teóricos das propriedades vibracionais e eletrônicas dos complexos
 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})(\text{L})]^{n+}$, onde $\text{L} = \text{Cl}^-$, NO_2^- e NO^+

Monografia apresentada ao
Curso de Bacharelado em
Química do Departamento de
Química Orgânica e Inorgânica
da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel
em Química.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Norberto de Kássio Vieira Monteiro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho primeiramente ao meu pai por ser essencial em minha vida e a todos da minha família que me apoiaram e creditaram em mim, especialmente a minha tia, Luziana, que não mediu esforços para que eu chegasse até essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Universidade federal do Ceará e a todos os professores, por toda a estrutura, oportunidades, conhecimentos e ensinamentos fornecidos.

Ao meu pai Antônio Jesamar, por ser o meu porto seguro e meu apoio, por todo esforço e dedicação, por ser minha maior inspiração e por ser o grande responsável por quem sou.

Ao Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo, pela oportunidade de estagiar no Laboratório de Bioinorgânica, por ser um orientador dedicado e muito didático. À Prof^a. Dr^a Izaura Cirino Nogueira Diógenes por todos os ensinamentos dados.

À Prof.^a Dr^a. Maria das Graças Gomes, por ter sido minha tutora do PET Química, pelas *Budweisers* compartilhadas, por ter me ajudado na vida acadêmica, por ser um exemplo de profissional.

A todos os colegas do grupo de Bioinorgânica, por serem excelentes profissionais.

A todos os meus amigos do curso, Dalton, Tairone, Lauren, Iago, Leonardo, Elisson, Railson, Gean, Larissa, Mathews, Débora, Nicaely, Lucas, Pedro, Anna, Emylly, Nogueira, por terem sido fundamentais na minha evolução pessoal e profissional e por serem exemplo a ser seguido.

Às minhas tias Luziana, Lucimar, Luzirene por continuarem comigo nessa jornada sempre apoiando e dando força. Ao meu primo, Anielton, por todo ensinamento que levo para vida.

Ao CNPQ, pelo financiamento.

A todos que contribuíram de alguma forma para este trabalho, meu muitíssimo obrigado.

“No fundo do inconsciente humano existe a necessidade generalizada de um universo lógico que faça sentido. Mas o universo real está sempre um passo além da lógica.”

Frank Herbert

RESUMO

O avanço contínuo na capacidade de processamento de dados, o desenvolvimento de programas, funcionais e conjuntos de bases mais eficientes tornou a teoria do funcional da densidade (do inglês, *density functional theory* – DFT) um método avançado e eficiente para calcular, com boa aproximação, propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas de sistemas químicos, incluindo compostos de coordenação. Dentre vários tipos de compostos de coordenação, aqueles capazes de doar óxido nítrico (NO) têm despertado grande interesse científico. Esses são usados como ferramentas de estudos dos mecanismos de liberação induzida e de captação de NO. Entretanto, as propriedades eletrônicas desses sistemas, como a interação metal/NO ainda não são bem compreendidas. Sendo assim, cálculos computacionais são cruciais para o estudo desses complexos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é a realização de cálculos quânticos computacionais usando DFT para estudar as propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas de complexos do tipo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(L)]ⁿ⁺, onde L = Cl(1)⁻, NO₂⁻(2) e NO⁺(3). As geometrias dos complexos foram otimizadas ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ. A partir das estruturas otimizadas, calculou-se a energia e realizou-se a atribuição das transições vibracionais e eletrônicas dos complexos. A partir dos orbitais naturais de transição (ONTs), avaliou-se a natureza das transições eletrônicas. Para o íon complexo **1**, observou-se no espectro de IR calculado, as bandas dos ligantes bpy e 1,4-dt, ao passo que para o complexo **2**, além das bandas desses ligantes, observou-se bandas atribuídas ao NO₂⁻. Para o complexo **3**, observou-se uma banda intensa, atribuída ao modo vibracional de estiramento $\nu(\text{NO})$, em 1960 cm⁻¹ indicando, assim, um caráter de NO⁺ coordenado ao Ru²⁺. Nos espectros teóricos de UV-Vis as bandas de menor energia com máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) observados em 460 e 411 nm para os complexos **1** e **2**, respectivamente, resultam de transições de transferência de carga de caráter misto metal-ligante (TCML) e interligante (TCLL). Para os complexos **3**, observou-se nas bandas de menores energias com $\lambda_{\text{máx}}$ em 408 e 328 nm transição de natureza TCLL. No geral, os espectros vibracionais e eletrônicos teóricos apresentaram uma excelente concordância com os dados experimentais previamente publicados, permitindo a atribuição das bandas e avaliação do efeito do ligante L sobre as propriedades eletrônicas dos complexos.

Palavras-chaves: DFT, Nitrosilo complexos, Óxido Nítrico.

ABSTRACT

The rapid and continuous advancement of computer data processing along with the development of softwares, functionals and basis sets more efficient has made the density functional theory (DFT) an advanced and efficient method for describe chemical systems. DFT allows to calculate, with good approximation, the structural, vibrational, and electronic properties of atoms, molecules and solids, including coordination compounds. Among the different classes of coordination compounds, those that acts as nitric oxide (NO) donor, nitrosyl complexes, have attracted the scientists' interest. These can be used as tools for studying the NO-release mechanisms. However, the electronic properties of these systems, such as the metal/NO interaction and release mechanisms, are yet not fully understood. Therefore, computational quantum calculations are required for describe the electronic structure of these complexes. In this context, the main aim of this work was to perform computational density functional theory calculations to study the structural, vibrational, and electronic properties of $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})(\text{L})]^{n+}$ complexes, where $\text{L} = \text{Cl}^-$ (**1**), NO_2^- (**2**) and NO^+ (**3**). The geometries of the complexes were optimized at the DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ theory level. From such structures, the energy and nature of the vibrational and electronic transitions were calculated. From the natural transitional orbitals (NTO's), the nature of electronic transitions was evaluated. For complex **1**, the bands of bpy and 1,4-dt ligands are the DFT IR spectrum, while for the complex **2**, in addition to these, the bands of NO_2^- were observed. For **3**, an intense band was observed, assigned to the vibrational stretching mode $\nu(\text{NO})$, at 1960 cm^{-1} , indicating a character of NO^{2+} coordinated to Ru^{2+} . In the theoretical UV-Vis spectra, the lowest energy bands at 460 and 411 nm for complexes **1** and **2**, respectively, result from metal-ligand charge transfer (MLCT) and interligand (LLTC) transitions. However, complex **3** has two lower energy bands at 408 and 328 nm with interligand charge transfer (LLCT) transitions. In general, the theoretical vibrational and electronic spectra showed great agreement with experimental data previously published. Such results have allowed the assignment of the bands and evaluation of the ligand L effect on the electronic properties of the complexes.

Keywords: DFT, Nitrosyl complexes, Nitric Oxide.

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 | Óxido nítrico..... | 13 |
| 1.2 | Nitrosilos complexos..... | 15 |
| 1.3 | Monocamadas automontadas de nitrosilos complexos..... | 17 |
| 1.4 | A Teoria do funcional da densidade..... | 19 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 21 |
| 3 | METODOLOGIA..... | 22 |
| 3.1 | Detalhes computacionais..... | 22 |
| 3.1.1 | Otimização das estruturas..... | 22 |
| 3.1.2 | Propriedades vibracionais..... | 23 |
| 3.1.3 | Propriedades eletrônicas..... | 23 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 26 |
| 4.1 | Otimização das estruturas..... | 26 |
| 4.2 | Propriedades vibracionais..... | 28 |
| 4.3 | Orbitais moleculares (OM)..... | 34 |
| 4.4 | Propriedades eletrônicas..... | 38 |
| 5 | CONCLUSÃO..... | 48 |
| 6 | REFERÊNCIAS..... | 49 |
| 7 | APÊNDICE..... | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Diagrama de orbital molecular qualitativo do NO ⁰ | 13 |
| Figura 2. Principais funções biológicas do óxido nítrico. | 14 |
| Figura 3. Possíveis formas de coordenação do NO ao centro metálico. | 17 |
| Figura 4. Representação ilustrativa do modo SG/TC aplicado à detecção de NO liberado pela redução da SAM do complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (1,4-dt)NO ⁺] ³⁺ sobre ouro..... | 19 |
| Figura 5. Representação das estruturas dos complexos estudados..... | 20 |
| Figura 6. As estruturas otimizadas dos íons complexos usando DFT ao nível de teoria B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ. | 27 |
| Figura 7. Espectros vibracionais na região do infravermelho experimental (a) para o complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (1,4-dt)(Cl ⁻)](PF ₆) disperso em KBr e calculado (b) para íon complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (1,4-dt)(Cl ⁻)] ⁺ (1) isolado no vácuo ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ. | 28 |
| Figura 8. Espectros vibracionais na região do infravermelho experimental (a) para o complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (1,4-dt)(NO ₂ ⁻)](PF ₆) disperso em KBr e calculado (b) para íon complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (1,4-dt)(NO ₂ ⁻)] ⁺ (2) isolado no vácuo ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ. | 30 |
| Figura 9. Espectros vibracionais na região do infravermelho experimental (a) para o complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (1,4-dt)(NO ⁺)](PF ₆) ₃ disperso em KBr e calculado (b) para íon complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (1,4-dt)(NO ⁺)] ³⁺ (3) isolado no vácuo ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ. | 32 |
| Figura 10. Comparação da energia dos orbitais moleculares de fronteira calculados para os íons complexos <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (1,4-dt)(Cl ⁻)] ⁺ (1), <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (1,4-dt)(NO ₂ ⁻)] ⁺ (2) e <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (1,4-dt)(NO ⁺)] ³⁺ (3) ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ isolados em fase gasosa. | 35 |
| Figura 11. Representação dos orbitais moleculares de fronteira dos íons complexos em fase gasosa ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ. | 37 |

Figura 12. Espectros de UV-Vis experimental e calculado (linha tracejada em vermelho) ao nível de teoria TD-DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(Cl)]⁺ (**1**) em acetonitrila.....38

Figura 13. Orbitais naturais de transição das principais transições calculadas para o íon complexo (**1**). Os átomos de hidrogênios foram omitidos para facilitar a visualização.

.....40

Figura 14. Espectros de UV-Vis experimental e calculado (linha tracejada em vermelho) aplicando TD-DFT ao nível de teoria B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO₂⁻)]⁺ (**2**) em meio aquoso.....41

Figura 15. Orbitais naturais de transição das principais transições calculadas para o íon complexo (**2**). Os átomos de hidrogênios foram omitidos para facilitar a visualização.

..... 43

Figura 16. Espectros de UV-vis experimental e calculados (linha tracejada em vermelho) aplicando TD-DFT ao nível de teoria B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO)]³⁺ (**3**) em água e seu experimental em meio aquoso.

..... 44

Figura 17. Orbitais naturais de transição das bandas do espectro teórico para o complexo (**3**). Os átomos de hidrogênios foram omitidos para facilitar a visualização.

..... 46

TABELAS

Tabela 1. Valores das principais absorções no infravermelho experimentais e calculadas para o complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})(\text{Cl}^-)]^+$ (**1**) e suas respectivas atribuições.

..... 29

Tabela 2. Valores das principais absorções no infravermelho experimentais e calculadas para o complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})(\text{NO}_2^-)]^+$ (**2**) e suas respectivas atribuições.

..... 31

Tabela 3. Valores das principais absorções no infravermelho experimentais e calculadas para o complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})(\text{NO}^+)]^{3+}$ (**3**) e suas respectivas atribuições.

..... 33

Tabela 4. Comprimentos de onda, força do oscilador e atribuições das principais transições calculadas ao nível de teoria TD-DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})(\text{Cl}^-)]^+$ (**1**) em acetonitrila. 39

Tabela 5. Comprimentos de onda, força do oscilador e atribuições das principais transições calculadas ao nível de teoria TD-DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})(\text{NO}_2^-)]^+$ (**2**) em água. 42

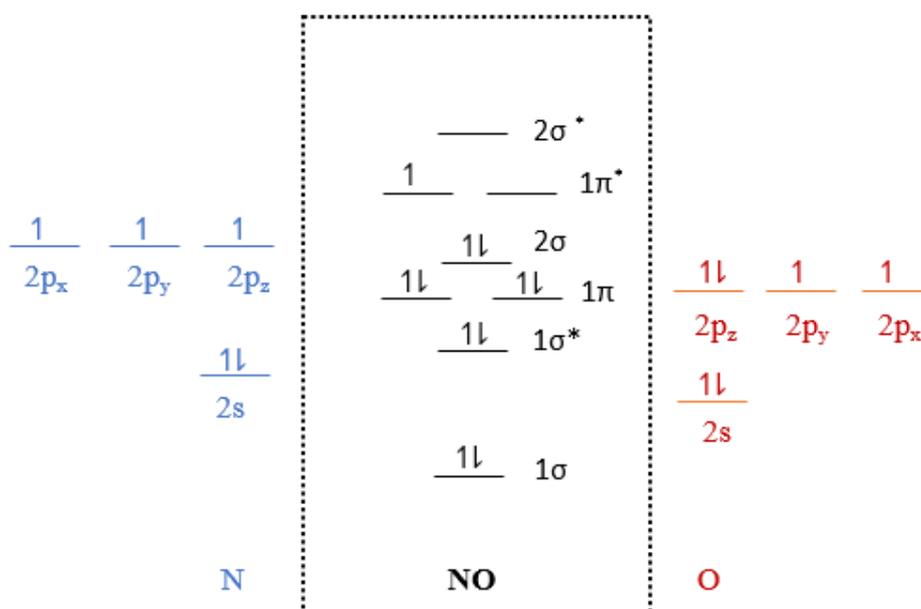
Tabela 6. Comprimentos de onda, força do oscilador e atribuições das principais transições calculadas ao nível de teoria TD-DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo (**3**) em água. 45

1 INTRODUÇÃO

1.1 Óxido nítrico

O óxido nítrico (NO) é um gás incolor e altamente reativo em consequência da presença de um elétron π^* antiligante desemparelhado, ou seja, é radical livre (Figura 1). De substância tóxica à essencial para a manutenção da vida, esta molécula é uma das menores e mais simples espécie biossintetizada. Apresenta baixa hidrossolubilidade que facilita a difusão através da membrana celular e alta reatividade frente a diversos componentes e/ou processos celulares como inflamação e câncer (HOMERO; BRUCE, 1996). O NO, quando diluído, apresenta tempo de vida muito curto (200 ps) devido à sua rápida oxidação a nitrito (NO_2^-) ou nitrato (NO_3^-) (OLIVEIRA, J. A. *et al.*, 2004).

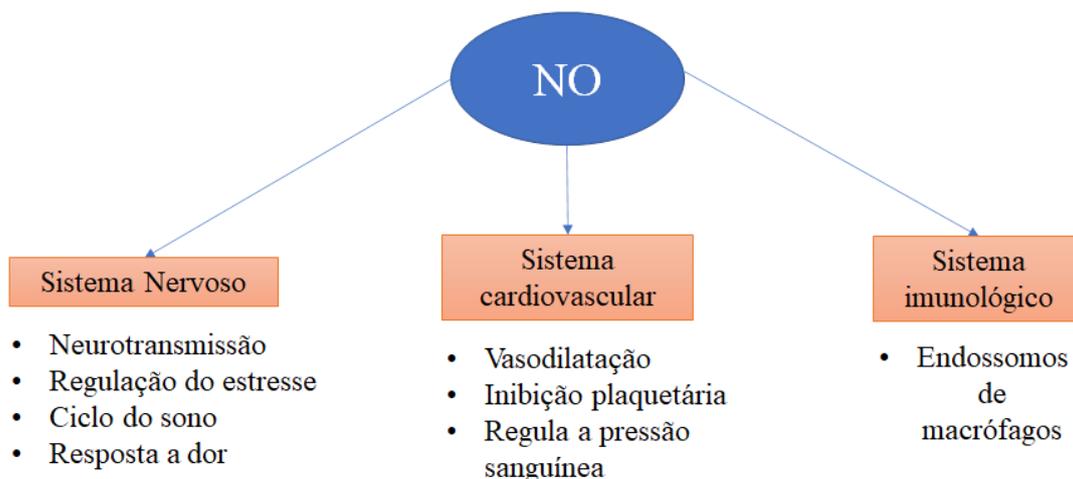
Figura 1. Diagrama de orbital molecular qualitativo do NO^0 .



Fonte: Próprio Autor.

O NO atua como um mediador em processos intra e extracelulares importantes. Além disso, tem papel importante nos sistemas cardiovascular, nervoso e imunológico (Figura 2). Assim, o NO é considerado um representante biologicamente importante como sendo um fator de relaxamento derivado do endotélio (EDWARDS, A. D., 1998). Em 1992, o NO foi escolhido como a molécula do ano pela revista Science. Tal consideração evidencia a importância científica do NO (KOSHLAND, D., 1992).

Figura 2. Principais funções biológicas do óxido nítrico.



Fonte: Próprio Autor.

Endogenamente, o NO é produzido por diferentes tipos de enzimas, principalmente, por três principais formas de NO sintetase (NOS), ou ainda, pode ser sintetizado a partir de redução dos ânions nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) oriundos da dieta alimentar. Todas as três isoformas de NOS produzem NO de maneira análoga: a oxidação do aminoácido L-arginina, na presença de diferentes cofatores, gerando quantidades equimolares de NO e L-citrulina (LUNDBERG, J. O. *et al.*, 2015).

As funções biológicas e patológicas do NO são dependentes da sua concentração e dosagem, criando um papel complexo para a molécula no equilíbrio de processos. Em células tumorais, por exemplo, baixas concentrações de NO promovem angiogênese, enquanto altas concentrações promovem apoptose celular. Porém, controlar e restringir a reatividade de NO não é simples. Assim, sua liberação controlada a partir de nitrosilos complexos dentro de uma célula alvo pode ser uma estratégia de destruir células tumorais efetivamente (XIANG, H. J. *et al.*, 2017). Por outro lado, a liberação descontrolada pode acarretar eventos danosos às células, tais como: disfunção do endotélio, aterosclerose, hipertensão e outros fatores de risco para doenças cardíacas (LUNDBERG, J. O. *et al.*, 2015).

2 Nitrosilos complexos

Há uma vasta gama de doadores de NO, incluindo nitratos, nitritos, N-nitroso, C-nitroso, S-nitroso, espécies heterocíclicas, complexos metal/NO, diazeniodiolatos dentre vários outros (BEIOUI, F. *et al.*, 2010).

Compostos de coordenação que podem atuar como doadores e/ ou receptor de NO, denominados de nitrosilos complexos, são atraentes cientificamente visto a possibilidade de liberação de NO em sistemas biológicos a partir de estímulos externos como irradiação de luz. Um exemplo de nitrosilo complexo encontrado no mercado é o nitroprussiato de sódio, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$. Este é um vasodilatador potente aplicado para o controle da pressão arterial em casos de emergências hospitalares. No entanto, o uso desse complexo é restrito devido à toxicidade causada pela liberação de CN^- no organismo (FRY, N. L. MASCHARAK, P. K., 2011).

Uma propriedade importante do NO coordenado a um centro metálico é a possibilidade de diferentes estados de oxidação. O estado de oxidação do NO tem grande influência na química dos nitrosilos complexos e depende do meio, do estado de oxidação do metal e da natureza química dos ligantes ancilares (BEIOUI, F. *et al.*, 2010).

A ligação de Ru-NO em nitrosilo complexos apresenta uma característica emblemática em consequência da elevada deslocalização eletrônica neste grupo. A representação $\{\text{RuNO}\}^n$, onde n é o número de elétrons nos orbitais 4d do Ru e π^* do NO. Esta nomenclatura visa descrever a ligação química sendo, ao mesmo tempo, composta por formas canônicas diferentes. Por exemplo, $\{\text{RuNO}\}^6$ representa as estruturas $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+]$, $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{NO}^*]$ (radicalar) e $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{NO}^-]$. O ligante NO é classificado como “não-inocente”, e o estado de oxidação nesses complexos metálicos não pode ser definido com facilidade, porque há possibilidade de receber elétrons nos orbitais π . Dessa forma, é necessário recorrer a cálculos quânticos para obter informações a respeito da estrutura eletrônica de nitrosilo complexos e a influência dos outros ligantes (ENEMARK; FELTHAM, 1974).

Nitrosilos complexos de rutênio com ligantes bipyridínicos, entretanto, são bastante estudados devido a sua estabilidade (FRY, N. L. MASCHARAK, P. K., 2011). Assim, eles podem apresentar viabilidade clínica, liberando NO de uma maneira controlada tanto por indução luminosa como pela redução do NO^+ coordenado a NO^0

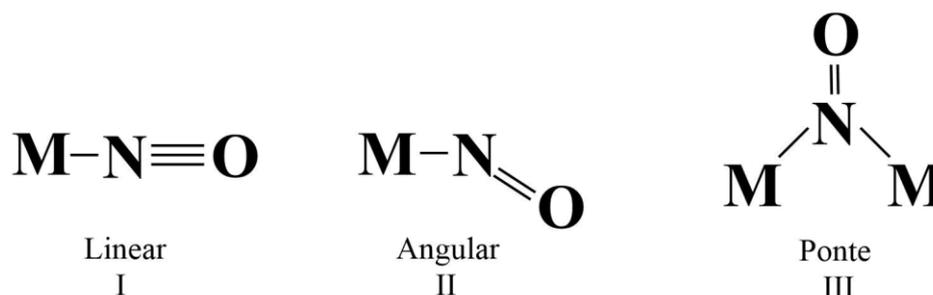
(FRY, N. L.; MASCHARAK, P. K., 2011). Além disso, esses compostos apresentam capacidades tanto de doar como capturar NO. Dessa maneira, esses sistemas podem servir de base para estudos dos mecanismos envolvidos na liberação e captação de NO (SILVA, F. O. N. et al., 2010).

O interesse em nitrosilos complexos tem levado ao desenvolvimento de sistemas para detecção e quantificação de NO, principalmente em meio biológico. Os complexos $cis-[Ru(bpy)_2L(NO)]^{n+}$, onde L é os ligantes imidazol (Im), sulfito (SO_3) e isonicotinamida (Isn) e aplicaram estes compostos para a liberação de NO após redução induzida eletroquimicamente, sendo o valor de potencial para o processo de redução ($NO^{+/0}$) dependente da natureza química de L. O complexo $cis-[Ru(bpy)_2(SO_3)NO]^+$ mostrou-se bastante promissor quanto às aplicações biológicas e perspectiva de testes clínicos, devido à sua elevada estabilidade em pH fisiológico e baixa citotoxicidade (SILVA, F. O. N. et al., 2006).

A classe do complexo citado pode ser aplicada como substrato para a construção de sensores para serem utilizados *in vivo*. Esses sensores devem possuir alta seletividade e sensibilidade, tempo de resposta rápido, não sofrer interferência da matriz da amostra, estabilidade ao decorrer do tempo e ser compacto (BEDIOUI, F. et al., 2010). Dessa forma, eletrodos de ouro modificados com complexos bipyridínicos de rutênio podem ser úteis para a detecção de NO, porque quando coordenado a um centro metálico como rutênio, apresenta potencial redox muito menor do que na forma livre, permitindo ser diferenciado das demais substâncias presentes na matriz de origem biológica (KUMAR, S. et al., 2017).

A coordenação do NO ao centro metálico pode ocorrer de maneiras distintas, a saber: linear, angular e ponte, conforme ilustrado na Figura 3. Isso se deve à possibilidade de estados de oxidação distintos para esse ligante: NO^+ , NO^- e NO° . Considerando o diagrama de orbital molecular do NO (Figura 1), a remoção de um elétron no orbital molecular π^* para formar o íon NO^+ aumenta a ordem de ligação para 3, enquanto a adição de um elétron formando o íon NO^- diminui a ordem de ligação para 2. Logo, a distinção entre as geometrias linear e angular pode ser feita usando o valor da banda relacionada ao modo vibracional $\nu(NO)$, ou seja, se esse valor for maior que 1620 cm^{-1} a geometria da ligação é linear (I), e abaixo de 1610 cm^{-1} angular (II). Os estados oxidativos do NO estão ilustrados na Figura 3 (LAANE, J.; OHLSEN, J. R., 1980).

Figura 3. Possíveis formas de coordenação do NO ao centro metálico.



Fonte: Próprio Autor

3 Monocamadas Automontadas de nitrosilos complexos

Monocamadas automontadas (SAMs, do inglês *self-assembled monolayers*) consistem em agregados moleculares que se formam espontaneamente sobre superfícies sólidas e exibem alto grau de organização, orientação molecular e empacotamento (ULMAN, B., 1996).

Estudos envolvendo monocamadas automontadas abrangem vários sistemas, incluindo ácidos graxos adsorvidos em óxidos metálicos, derivados de organosilanos adsorvidos em superfície hidroxilada e compostos organosulfurados adsorvidos sobre ouro. Este último sistema é o mais amplamente estudado devido à alta afinidade de compostos contendo enxofre nas superfícies metálicas de ouro. A ligação covalente Au-S é relativamente forte permitindo uma obtenção de monocamadas mais estáveis (HAKAMADA, M. *et al.*, 2016).

Os complexos polipiridínicos de rutênio que têm em sua estrutura ligantes com átomos de enxofre disponíveis para interagir com ouro podem ser aplicados, por meio da ligação Au-S, para formar monocamadas automontadas. As propriedades eletrônicas de um complexo polipiridínico de rutênio adsorvido sobre superfície de ouro cujas propriedades químicas eram bem conhecidas. Dessa forma, monocamadas de complexos bipyridínicos de rutênio sobre superfície de ouro podem ser uma estratégia interessante para atuar como sistemas que possam coordenar e liberar moléculas de interesse biológico, como o NO, de maneira controlada. Nesse caso, os compostos de coordenação devem necessariamente apresentar ligantes com afinidade à superfície metálica um

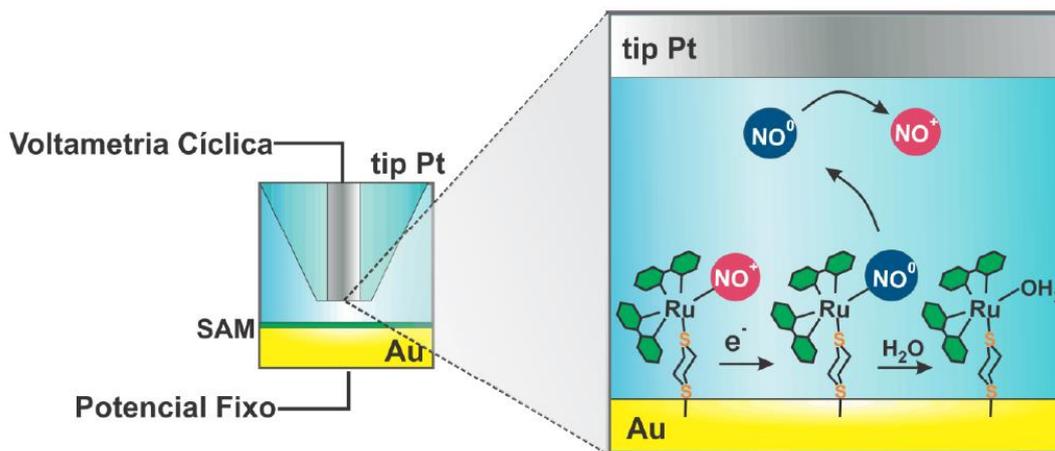
ligante lábil ou outro que possa ser convertido, por meio de estímulos externos, a NO como o nitrito (SOUSA, J. R. *et al.*, 2007).

Em trabalhos prévios do nosso grupo, sintetizaram-se e caracterizaram-se os complexos *cis*-[Ru(bpy)₂(L)(1,4-dt)]PF₆, onde L = 1,4-ditiano (1,4-dt), nitrito (NO₂⁻) ou NO⁺ e bpy = 2,2-bipiridina. Estes complexos contêm o ligante sulfurado 1,4-dt que tem alta afinidade por ouro (SOUSA, J. R. *et al.*, 2007). Esse sistema pode atuar como um detector de NO, pela substituição do ligante lábil Cl⁻ por meio de uma reação de substituição em meio heterogêneo. Os complexos com NO e nitrito atuam como doador de NO a partir de redução eletroquímica ou por fótons. O complexo com NO₂⁻ é mais estável e o nitrito pode ser facilmente convertido a NO a partir do controle do pH do meio ou pela aplicação de potencial (FERREIRA, M. P, 2018).

Millena e colaboradores (FERREIRA, M. P, 2018) usaram microscopia de varredura eletroquímica (SECM, do inglês, Scanning Electrochemical Microscopy) no modo SG/TC (do inglês, *Substrate Generation Tip Collection*) para liberar e detectar NO a partir de estímulos eletroquímicos. Os resultados obtidos indicaram a detecção do NO gerado durante o processo de redução do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)NO⁺]³⁺ adsorvido sobre ouro. Nesse trabalho, o NO gerado no substrato pode ser detectado diretamente na sonda de Pt visto que esta espécie apresentar um processo de oxidação em torno de 0,8 V *vs* Ag/AgCl/Cl⁻, ilustrado na Figura 4 (FERREIRA, M. P, 2018).

O eletrodo de ouro modificado foi polarizado com potencial suficientemente negativo (-0,20 V *vs* Ag/AgCl) para promover a redução do NO⁺ coordenado ao rutênio no complexo adsorvido sobre o ouro. O NO⁰ é labilizado e, conseqüentemente, é substituído por uma molécula do solvente, no caso água. O NO⁰ liberado é, então, prontamente oxidado durante a varredura cíclica de potencial na TIP próxima ao substrato (FERREIRA, M. P, 2018). Assim, conseguiu-se demonstrar a capacidade de liberação controlada de NO a partir da monocamada do complexo bipiridínico de rutênio.

Figura 4. Representação ilustrativa do modo SG/TC aplicado à detecção de NO liberado pela redução da SAM do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})\text{NO}^+]^{3+}$ sobre ouro.



Fonte: FERREIRA, M. P, 2018.

4 A teoria do funcional da densidade

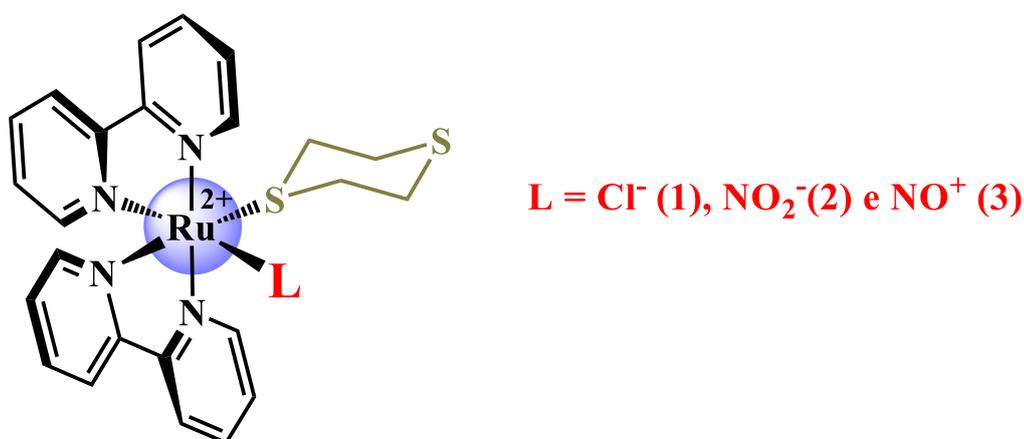
A teoria do funcional da densidade (do inglês, *density functional theory* – DFT) surgiu da necessidade de simplificar a resolução da equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos. Assim, Thomas e Fermi propuseram a substituição da complicada função de onda (ψ) de N elétrons pela densidade eletrônica. Embora cálculos aplicando o conceito de funcional da densidade sejam realizados desde o desenvolvimento da mecânica quântica, somente após Pierre Hohenberg, Walter Kohn e Lu Jeu Sham mostrarem que as propriedades fundamentais de um sistema multieletrônico podem ser determinadas completamente pela densidade eletrônica $\rho(r)$. Conseqüentemente, esses trabalhos constituíram a base da DFT moderna (GONIS, A.; DANE, M, 2017).

O avanço contínuo na capacidade de processamento de dados por computadores, e o desenvolvimento de programas, funcionais e conjuntos de bases cada vez mais eficientes permitiram que a DFT se tornasse o modelo mais utilizado para calcular a estrutura eletrônica da matéria atualmente. A DFT é uma ferramenta poderosa sendo considerada essencial para uma compreensão melhor dos resultados experimentais, principalmente das propriedades eletrônicas de complexos cuja interpretação embasada apenas nos resultados experimentais não é trivial. A caracterização da natureza das

transições é outro ponto que foi amplamente facilitado com o uso da DFT e sua extensão dependente do tempo, TD-DFT (GONIS; DANE, 2017).

Este trabalho tem como premissa, a complementação dos estudos experimentais de caracterização dos complexos realizados previamente por Millena em sua dissertação de mestrado. Onde aplicar-se-á cálculos de teoria da densidade do funcional (DFT) para estudar as propriedades vibracionais e eletrônicas dos complexos representados na Figura 5.

Figura 5. Representação das estruturas dos complexos estudados.



Fonte: Próprio Autor.

2 OBJETIVOS

Tenciona-se neste trabalho, realizar cálculos computacionais usando teoria do funcional da densidade para estudar os íons complexos do tipo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(L)]ⁿ⁺, onde L = Cl⁻ (**1**), NO₂⁻ (**2**) e NO (**3**). Pretende-se, então, avaliar as propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas destes complexos e compará-las com aquelas sugeridas a partir dos resultados experimentais previamente publicados.

Especificamente, pretende-se:

- Otimizar as estruturas dos complexos usando DFT à nível de teoria B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ;
- Calcular, a partir das estruturas otimizadas, as frequências dos modos vibracionais;
- Simular espectro vibracionais na região do infravermelho e atribuir as principais bandas observadas nos espectros experimentais;
- Calcular as transições eletrônicas usando cálculos de TD-DFT ao nível de teoria B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ e simular os espectros de absorção das regiões do UV-Vis;
- Fazer atribuições das bandas observadas nos espectros eletrônicos nas regiões do UV-Vis dos complexos a partir da avaliação dos orbitais naturais de transição (do inglês, *Natural Transition Orbital* – NTOs);
- Avaliar como a natureza química do ligante L afeta as propriedades eletrônicas dos complexos em estudo.

3 Metodologia

3.1 Detalhes computacionais

Utilizou-se o programa Gaussian 9 revisão A.02 (Wallingford CT) disponível no Centro Nacional de Processamento de Alto desempenho da Universidade Federal do Ceará (CENAPAD-UFC) via acesso remoto para realizar todos os cálculos teóricos. Realizou-se os cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT) aplicando o funcional híbrido de correlação e troca B3LYP (restrito). O funcional B3LYP é uma das aproximações mais populares, largamente aplicado em estudos envolvendo compostos de coordenação. Utilizou-se do funcional para descrever matematicamente o átomo do metal em conjunto com as bases de pseudo-potencial de núcleo efetivo do tipo duplo-ZETA (LANL2DZ) desenvolvidos pelo grupo dos Los Alamos National Laboratory. Aplicou-se o conjunto de bases 6-311++g(d,p) para descrever os demais átomos (BINNING, R. C.; CURTISS, L. A., 1990). O sinal ++ refere-se a inclusão de função difusas adicionadas para os orbitais dos átomos pesados e de hidrogênio, a referida função fornece uma descrição mais exata de sistemas e, seus estados excitados, que possuem ânions (RASSOLOV, V. A. *et al.*, 2000). Os símbolos d e p refere-se a inclusão das funções de polarização aos átomos pesados e de hidrogênio, respectivamente. A inclusão da função de polarização a um conjunto de bases permite uma melhor descrição dos elétrons nos orbitais a partir da descrição das deformações sofridas pelos orbitais que participam das ligações químicas. As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Assim, estas funções melhoram as representações de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a distâncias relativamente longas.

3.1.1 Otimização das estruturas

Inicialmente preparou-se os arquivos de entrada contendo as estruturas iniciais dos íons complexos $cis-[Ru(bpy)_2(1,4-dt)(L)]^{n+}$, onde L = Cl⁻ (1), NO₂⁻ (2) e NO⁺ (3) e a linha de comando para execução dos cálculos de otimização no vácuo:

```
#p opt(tight) freq B3lyp/gen geom(connectivity) pseudo(read) nosymm test
```

Em que: #p – Produz informações extras no arquivo de saída incluindo dados de tempo de execução bem como informações de convergência no campo autoconsistente (SCF, self consistente field); opt(tight) – levará várias etapas a mais do que com a otimização padrão freq – calcula frequências vibracionais; b3lyp/gen – funcional e gen permite ao

usuário especificar o conjunto de base para cada átomo; *geom(connectivity)* – geometria para conexão atômica; *pseudo(read)* – ler dados de pseudopotenciais e *nosymm* – desabilita o uso de simetria; *test* – suprime a criação automática de uma entrada de arquivo (anteriormente destinada ao *Browse Quantum Chemistry Database System*). Para a otimização no solvente aplicou-se o modelo de solvatação contínuo (PCM, do inglês: *polarizable continuum model*) e método SCRF (*self-consistent reaction field*) padrão que permite modelar efeitos de solvatação e possibilita o estudo das interações eletrostática soluto-solvente. E o modelo contínuo define uma cavidade para acomodar o soluto. Assim, é possível calcular todos os parâmetros considerando o efeito do solvente. Para a otimização considerando o solvente foi adicionado o comando *scrf(PCM solvent=solvent name)* a linha de comando supracitada.

Considerou-se as geometrias dos íons complexos razoavelmente otimizadas no vácuo e no solvente para os cálculos posteriores das propriedades vibracionais e eletrônicas, respectivamente. Em ambas as situações se desconsiderou a presença do contra-íon.

3.1.2 *Propriedades vibracionais*

As informações sobre transições vibracionais foram obtidas do arquivo de saída do cálculo de otimização. Após a otimização, o programa calcula as frequências dos modos vibracionais cuja ausência de valores negativos indica que a geometria da molécula alcançou um mínimo de energia potencial. Usando o programa *GaussSum 3.0* (Noel O'Boyle) extraiu-se os espectros calculados de infravermelho dos arquivos saída. Na tentativa de se obter uma melhor concordância entre os resultados teóricos e experimental, as frequências foram multiplicadas por um fator de escala de 0,9679 para correção do número de onda da vibração harmônica correspondente ao nível de teoria aplicado (ANDERSSON, M. P.; UVDAL, P., 2005).

3.1.3 *Propriedades eletrônicas*

As energias das excitações verticais foram determinadas usando o protocolo TD-DFT (do inglês, *Time-Dependent DFT*) usando o nível de teoria supracitado. O TD-DFT foi aplicado para investigar as propriedades eletrônicas dos estados fundamental e excitados dos compostos supracitados. Deste modo, escrevendo o comando no arquivo de saída da otimização do solvente:

```
#p b3lyp/gen geom=checkpoint guess=read scrf(PCM,solvent=water) pseudo=read  
TD(nstates=120) test
```

Os arquivos de saída dos cálculos de TD-DFT contêm informações sobre transições eletrônicas, força dos osciladores (f) e os orbitais envolvidos nas transições. Buscou-se o máximo de transições eletrônicas ($nstates = 120$). Extraíu-se dos arquivos de saída, usando-se o programa *GaussSum 3.0* (Noel O'Boyle), os dados para construção dos espectros ultravioleta-visível (UV-vis). Além disso, é possível obter informações dos orbitais envolvidos nas transições e suas respectivas contribuições em cada ligante dos íons complexos supracitados. Assim, é possível atribuir a natureza das transições eletrônicas em um dado comprimento de onda, bem como a probabilidade de ocorrer a transição a partir da força do oscilador.

Utilizou-se também o programa *GaussSum 3.0* (Noel O'Boyle) para extrair dos arquivos de saída a energia, a força do oscilador e as contribuições do orbitais moleculares das transições eletrônicas. Dessa forma, comparou-se esses dados com àqueles obtidos experimentalmente com objetivo de fazer a atribuição das bandas observadas nos espectros eletrônicos experimentais.

Para obter os orbitais naturais de transição (do inglês, *Natural Transitions Orbitals* – NTO's) utilizou-se o programa *multiwfn 3.7* (Tian Lu) e os arquivos de saída *.fchk e *.out. Usou-se, o módulo 18 *Electron excitation analysis*, em seguida, o 6 *Generate natural transition orbitals (NTOs)* e, por último, a escolha do número do estado excitado fornecido pelo *GaussSum 3.0* usando o arquivo *.out. Assim, um arquivo *.fchk é gerado para cada transição contendo os respectivos NTO's sendo visualizados e salvos como figura usando o programa *GaussView 6.0*. Os NTO's fornecem uma imagem mais intuitiva dos orbitais, misturados ou não, envolvidos em qualquer excitação. Esta transformação é particularmente útil quando se trabalha com estados excitados de moléculas com cromóforos extensamente deslocalizados ou múltiplos cromóforos. No método NTO, transformações unitárias separadas são realizadas no conjunto de orbitais ocupado e virtual para obter uma imagem localizada da matriz de densidade de transição buraco/elétron, onde denomina-se de buraco o orbital natural doador e de elétron, o receptor. A visualização do NTO fornece uma visão muito mais clara das excitações que ocorrem durante um cálculo de TD do que os orbitais moleculares de Kohn-Sham.

Para realização dos cálculos utilizou-se a infraestrutura do CENAPAD-UFC abaixo:

Cluster Computacional

Quarenta e oito (48) servidores Bullx B500 (tipo blade), cada um possuindo:

- Dois (2) processadores Intel X5650 Hexa-Core 2,67 Ghz;
- Um (1) chipset Intel S5500 (Tylersburg IOH-24D) com QPI até 6.4GT/s;
- Uma (1) conexão InfiniBand QDR link ConnectX ou ConnectX-2;
- Um (1) controlador Integrado de Gerenciamento de Baseboard (BMC);
- 24GB de memória DDR3@1333MHz;
- Um (01) disco de 250GB SATA3.

Total: 576 núcleos de processamento e 1.152 GB de RAM podendo alcançar aproximadamente 6,2 TFlops de processamento.

Três (3) GPUs Bullx B515 (tipo blade) cada um possuindo:

- Dois (2) coprocessadores NVIDIA® K20;
- Dois (2) processadores Intel E5-2470 Oito-Core 2,3GHz;
- Um (1) controlador Integrado de Gerenciamento de Baseboard (BMC);
- Controlador Ethernet de porta dupla de 1 Gb para os links para o CMM e o ESM;
- Uma conexão InfiniBand (ligação QDR – ligação ConnectX-2 ou FDR – ConnectX-3);
- 96GB de memória DDR3@1600MHz;
- Duas (2) placas NVIDIA Tesla K20m 5GB DRR5 de memória;
- Um (01) disco de 250GB SATA3.

Total: 48 núcleos de processamento, 288GB de RAM e 15GB de GPU podendo alcançar aproximadamente 8Tflops de processamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, realizou-se um estudo teórico a partir de cálculos de DFT e TD-DFT ao nível de teoria B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para estudar as propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas dos íons complexos *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(Cl⁻)]⁺ (**1**), *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO₂⁻)]⁺ (**2**) e *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO⁺)]³⁺ (**3**). Posteriormente, comparou-se os dados obtidos com os resultados experimentais previamente publicados (FERREIRA, M. P, 2018).

4.1 Otimização das estruturas

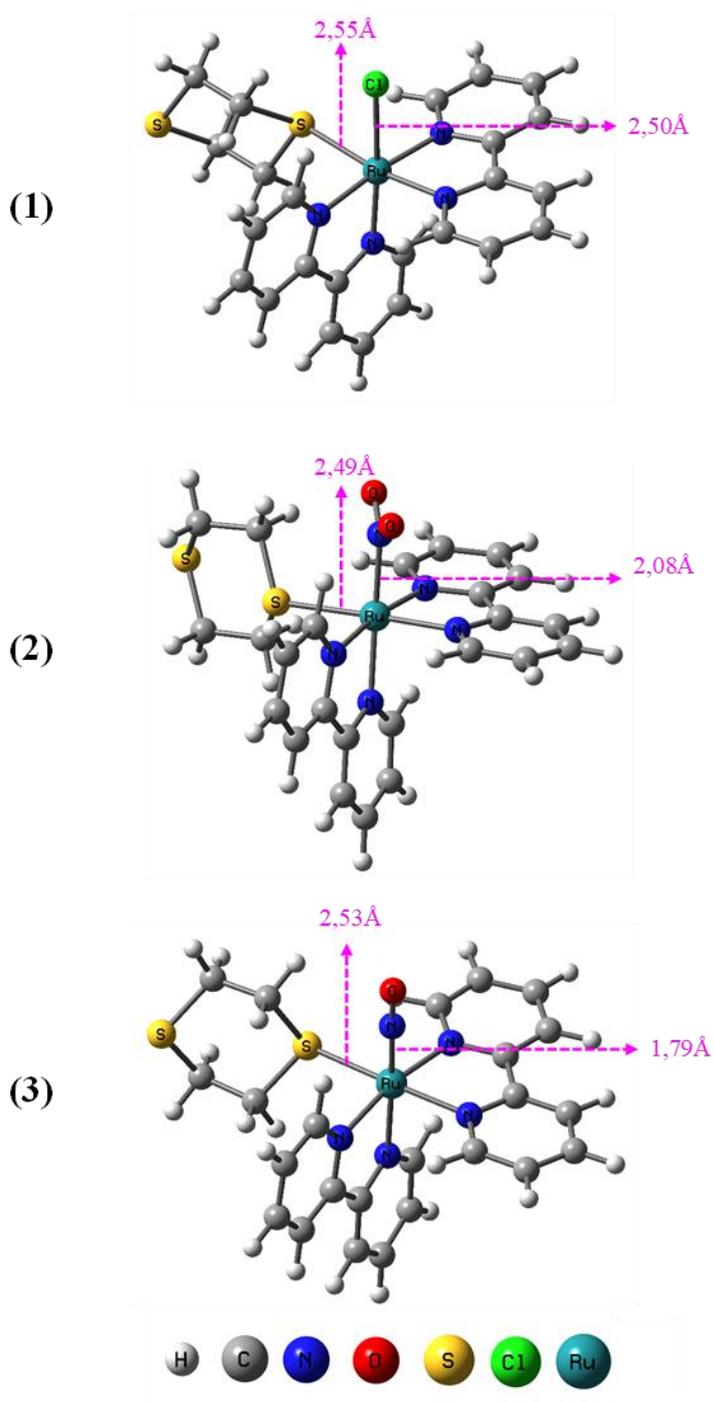
As estruturas otimizadas dos íons complexos isolados em fase gasosa usando o método de DFT ao nível de teoria supracitado encontram-se ilustradas na Figura 6. Para fins de comparação, os comprimentos calculados para as ligações Ru–L e Ru–1,4-dt são apresentados.

Os comprimentos da ligação Ru–L calculados para os complexos **1**, **2** e **3** foram 2,50, 2,08 e 1,79 Å, respectivamente. O comprimento mais curto para o complexo **3** indica, então, que o NO tem interação mais forte com o centro metálico. Enquanto, a ligação mais longa para o íon complexo **1** indica que a interação Ru–Cl é a mais fraca dentre os ligantes L. Essa diferença de comprimento de ligação de até 0,71 Å resulta das naturezas químicas distintas destes ligantes. O NO que é um ligante forte devido ao seu caráter π -acceptor retira, via retroação π , densidade eletrônica do centro metálico aumentando, assim, a força da ligação Ru–L. O ligante NO₂⁻ que também tem caráter π -acceptor, entretanto mais fraco do que o NO, apresenta um comprimento ligação Ru–L mais curto em comparação ao NO. Por outro lado, o Cl⁻ tem caráter π -doador, visto que este ligante apresenta orbitais de simetria π^* populados. Dessa forma, considera-se o cloreto como um ligante fraco. O comprimento teórico da ligação Ru–L segue a ordem esperada de acordo com a força dos ligantes: NO > NO₂⁻ > Cl⁻.

De acordo com resultados dos cálculos realizados, os comprimentos das ligações metal/ligantes ancilares Ru–N_(bpy) e Ru–S_(1,4-dt) não sofrem influência significativa da natureza do ligante L e variam, respectivamente, entre 2,10 – 2,13 Å e 2,49 – 2,55 Å.

Adicionalmente, observa-se um ângulo $\angle\text{Ru-NO}$ praticamente linear de 178° (Complexo 3). Esse ângulo indica que o ligante nitrosil tem um caráter de $(\text{N}\equiv\text{O})^+$ coordenado ao centro metalino no estado reduzido, ou seja, Ru(II).

Figura 6. As estruturas otimizadas dos íons complexos usando DFT ao nível de teoria B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ.

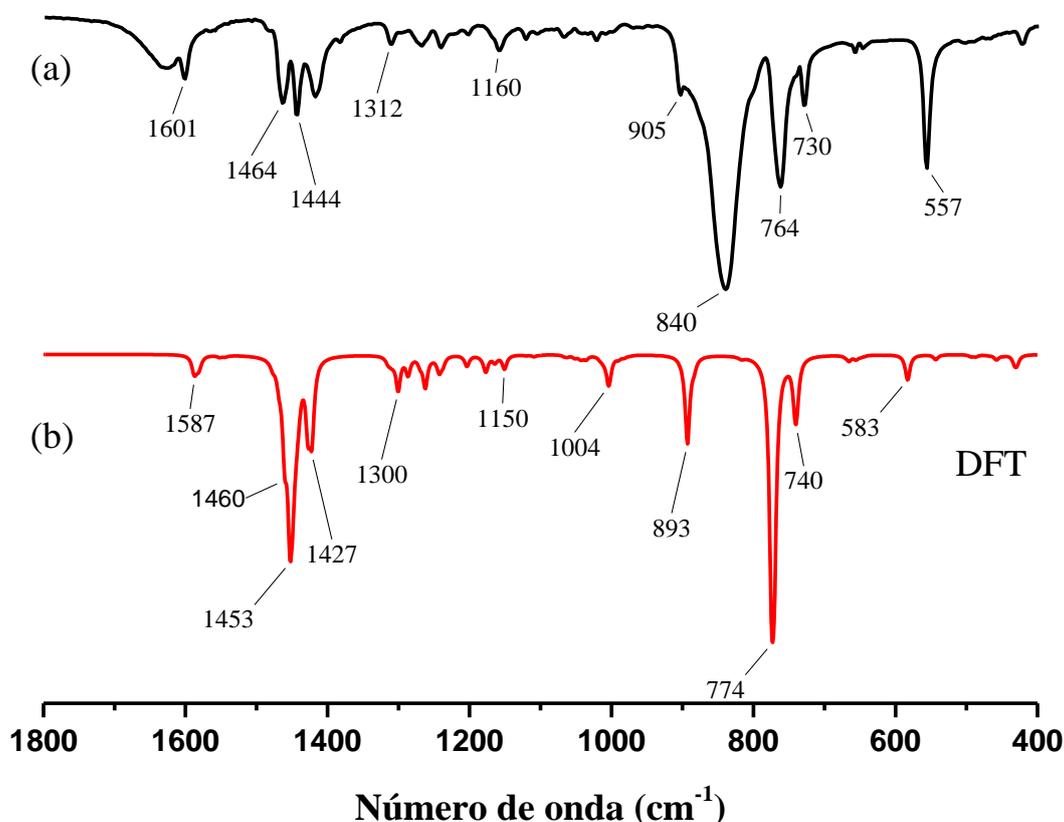


Fonte: Próprio Autor.

4.2 Propriedades vibracionais

A Figura 7 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho (IR) calculado para o íon complexo **1** em fase gasosa ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ e o espectro experimental para o complexo disperso em KBr (FERREIRA, M. P, 2018).

Figura 7. Espectros vibracionais na região do infravermelho experimental (a) para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(Cl⁻)](PF₆) disperso em KBr e calculado (b) para íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(Cl⁻)]⁺ (**1**) isolado no vácuo ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ.



Fonte: Próprio Autor.

Com base nos resultados teóricos, realizou-se a atribuição (Tabela 1) das principais bandas observadas no espectro experimental. Atribuiu-se as bandas observadas entre 1650 e 1400 cm⁻¹, aos modos vibracionais de estiramento $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ e de deformação angular simétrica no plano, $\rho(\text{CH})$, dos hidrogênios dos anéis piridínicos (Tabela 1). Os cálculos indicam um valor de número de onda de 1004 cm⁻¹ para o modo de respiração do anel característico de sistemas que contêm anel aromático. Entretanto,

não se observou claramente essa banda no espectro experimental provavelmente devido a sua baixa intensidade.

Tabela 1. Valores das principais absorções no infravermelho experimentais e calculadas para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(Cl⁻)]⁺ (**1**) e suas respectivas atribuições.

| Número de onda (cm ⁻¹) | | Atribuição |
|------------------------------------|------|----------------------------|
| Experimental | DFT | |
| 1602 | 1601 | $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ |
| 1464 | 1460 | $\rho(\text{CH})$ bpy |
| 1444 | 1453 | $\rho(\text{CH})$ bpy |
| 1413 | 1427 | $\rho(\text{CH})$ bpy |
| 1312 | 1300 | $\omega(\text{CH}_2)$ |
| 1160 | 1150 | $\tau(\text{CH}_2)$ |
| — | 1004 | Respiração do anel |
| 905 | 893 | $\delta(\text{CH}_2)$ |
| 840 | — | $\nu(\text{PF})$ |
| 764 | 774 | $\omega(\text{CH})$ bpy |
| 730 | 740 | $\omega(\text{CH})$ bpy |
| — | 583 | $\nu(\text{CS})$ |
| 557 | | $\delta(\text{PF})$ |

ν = estiramento; δ = deformação angular assimétrica no plano; ρ = deformação angular simétrica no plano; τ = deformação angular assimétrica fora do plano e ω = deformação angular simétrica fora do plano.

Fonte: Próprio Autor.

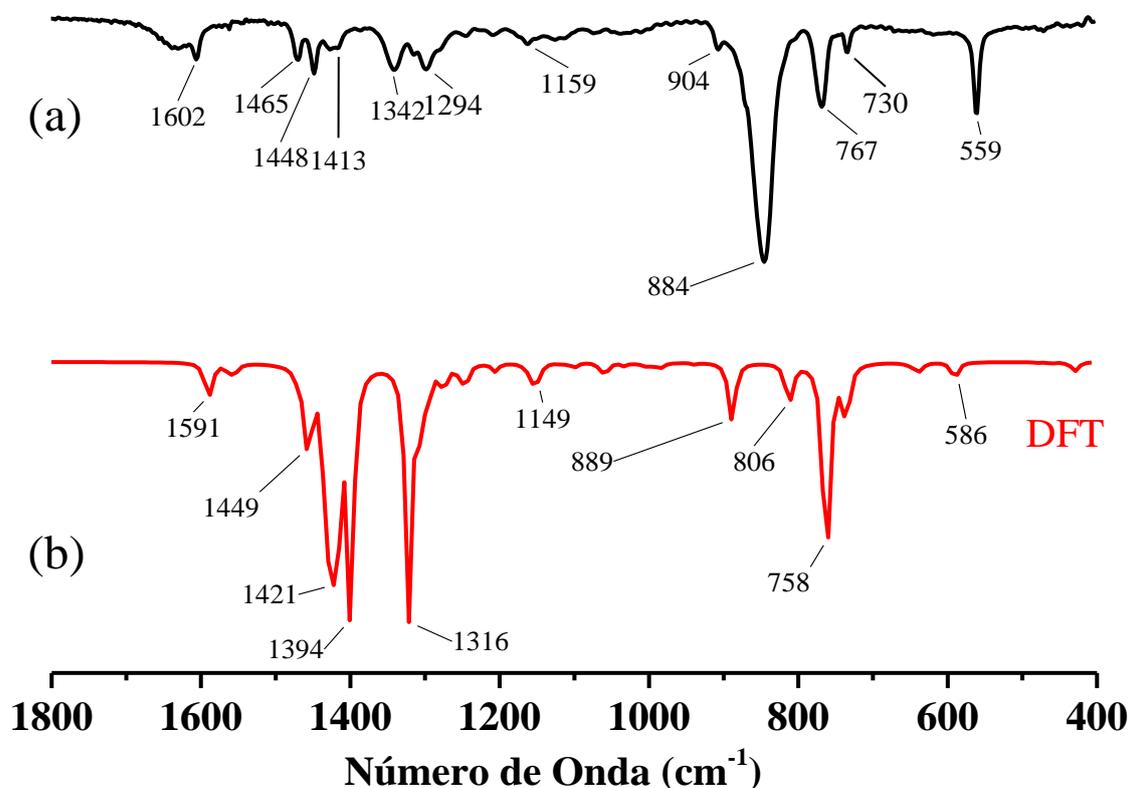
Quanto aos modos vibracionais do ligante 1,4-dt, observou-se no espectro experimental as bandas em 1312, 1160 e 905 atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais de deformação angular simétrica (ω) e assimétrica (τ) fora do plano e simétrica (ρ) no plano do grupo CH₂ (Tabela 1). Não se observou a banda referente ao modo de estiramento $\nu(\text{CS})$ esperada em 583 cm⁻¹ que provavelmente deve ser sobreposta pela a banda intensa referente ao modo $\delta(\text{PF})$ do contra-íon, PF₆⁻, em 557 cm⁻¹.

As bandas em 840 e 730 cm⁻¹ no espectro experimental não são previstas no espectro calculado. Isso é esperado, uma vez que estas bandas são atribuídas aos modos

vibracionais do contra-íon que não é considerado no cálculo de DFT (SURISSEAU, C. *et al.*, 1980).

A Figura 8 ilustra o espectro vibracional na região do infravermelho (IR) calculado para o íon complexo (**2**) isolado no vácuo e o experimental para o complexo disperso em KBr (FERREIRA, M. P, 2018).

Figura 8. Espectros vibracionais na região do infravermelho experimental (a) para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO₂⁻)](PF₆) disperso em KBr e calculado (b) para íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO₂⁻)]⁺ (**2**) isolado no vácuo ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ.



Fonte: Próprio Autor.

Com base nos resultados teóricos, atribuiu-se as principais bandas observadas no espectro de infravermelho experimental do complexo **2** conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Valores das principais absorções no infravermelho experimentais e calculadas para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO₂⁻)]⁺ (**2**) e suas respectivas atribuições.

| Número de onda (cm ⁻¹) | | Atribuição |
|------------------------------------|------|--|
| Experimental | DFT | |
| 1602 | 1591 | $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ |
| 1465 | 1449 | $\rho(\text{CH})$ bpy |
| 1448 | 1421 | $\delta(\text{CH}_2)+ \rho(\text{CH})$ bpy |
| 1413 | 1394 | $\delta(\text{CH}_2)$ |
| 1342 | 1316 | $\nu(\text{NO}_2^-)$ |
| 1159 | 1147 | $\tau(\text{CH}_2)$ |
| 884 | — | $\nu(\text{PF}_6^-)$ |
| 904 | 883 | $\rho(\text{CH}_2)$ |
| | 806 | $\delta(\text{NO}_2^-)$ |
| 767 | 758 | $\omega(\text{CH})$ bpy |
| 730 | 731 | $\omega(\text{CH})$ bpy |
| — | 586 | $\nu(\text{CS})$ |
| 559 | | $\delta(\text{PF})$ |

v = estiramento; δ = deformação angular assimétrica no plano; ρ = deformação angular simétrica no plano; τ = deformação angular assimétrica fora do plano e ω = deformação angular simétrica fora do plano.

Fonte: Próprio Autor.

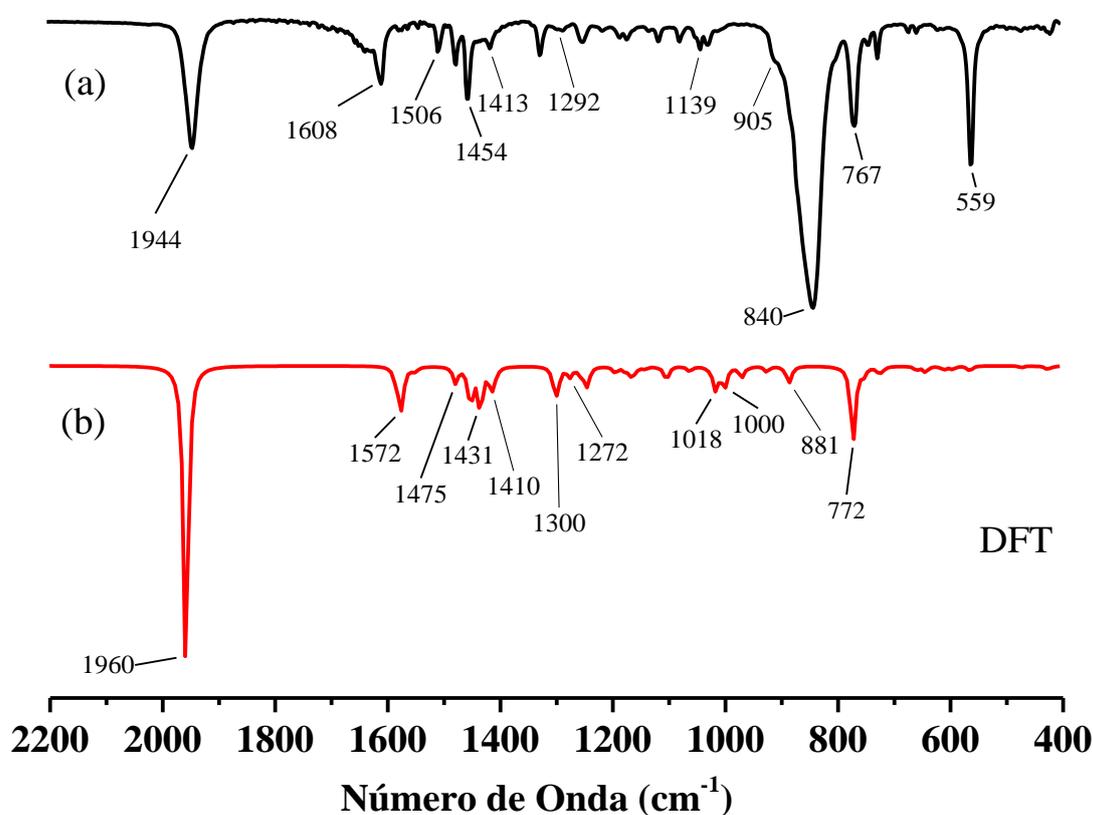
Atribuiu-se as bandas observadas em 1588 aos modos vibracionais de estiramento $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ e as bandas entre 1500-1320 e 1159 cm⁻¹ aos modos $\rho(\text{CH})$ dos hidrogênios dos anéis piridínicos (Tabela 2). As bandas entre 800 e 700 cm⁻¹ referem-se aos modos de deformação angular simétrica fora do plano, $\omega(\text{CH})$.

Quanto aos modos do ligante 1,4-dt, observou-se no espectro experimental as bandas em 1413, 1159 e 904 cm⁻¹ atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais de deformação angular $\delta(\text{CH}_2)$, $\tau(\text{CH}_2)$ e $\rho(\text{CH}_2)$ (Tabela 2). Como no complexo **1**, não se observa a banda referente ao $\nu(\text{CS})$ que pode ser sobreposta pela banda referente ao modo $\delta(\text{PF})$ do contra-íon em 559 cm⁻¹ (SURISSEAU, C. *et al.*, 1980).

A banda em 1342 cm^{-1} foi atribuída ao modo vibracional de estiramento $\nu(\text{NO}_2^-)$ do nitrito calculado como 1316 cm^{-1} . Já o modo de deformação angular $\delta(\text{NO}_2^-)$ calculado em 806 cm^{-1} aparentemente, também, é sobreposto pela banda intensa do modo vibracional $\nu(\text{PF}_6^-)$ do contra-íon (SURISSEAU, C. *et al.*, 1980).

A Figura 9 traz os espectros de IR calculado para o íon complexo (**3**) isolado no vácuo e experimental para o complexo disperso em KBr (FERREIRA, M. P, 2018).

Figura 9. Espectros vibracionais na região do infravermelho experimental (a) para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO⁺)(PF₆)₃] disperso em KBr e calculado (b) para íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO⁺)³⁺] (**3**) isolado no vácuo ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ.



Fonte: Próprio Autor.

As bandas observadas no intervalo de 1608 a 1454 e em 1324 cm^{-1} (Figura 8, espectro a) correspondem aos modos vibracionais de estiramento $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ e de deformação angular $\rho(\text{CH})$ dos hidrogênios dos anéis piridínicos (Tabela 3), respectivamente. Atribuiu-se as bandas em 1139 e 1023 cm^{-1} aos modos de respiração dos anéis das bpy.

Tabela 3. Valores das principais absorções no infravermelho experimentais e calculadas para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO⁺)]³⁺ (**3**) e suas respectivas atribuições.

| Número de onda (cm ⁻¹) | | Atribuição |
|------------------------------------|------|----------------------------|
| Experimental | DFT | |
| 1944 | 1960 | $\nu(\text{NO}^+)$ |
| 1608 | 1572 | $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ |
| 1506 | 1475 | $\rho(\text{CH})$ bpy |
| 1454 | 1431 | $\rho(\text{CH})$ bpy |
| 1413 | 1410 | $\delta(\text{CH}_2)$ |
| 1324 | 1300 | $\rho(\text{CH})$ bpy |
| 1292 | 1272 | $\tau(\text{CH}_2)$ |
| 1139 | 1018 | Respiração do anel |
| 1023 | 1000 | Respiração do anel |
| 905 | 881 | $\rho(\text{CH}_2)$ |
| 840 | — | $\nu(\text{PF}_6^-)$ |
| 767 | 772 | $\omega(\text{CH})$ bpy |
| 725 | 724 | $\omega(\text{CH})$ bpy |
| 559 | | $\delta(\text{PF}_6^-)$ |

ν = estiramento; δ = deformação angular assimétrica no plano; ρ = deformação angular simétrica no plano e ω = deformação angular simétrica fora do plano.

Fonte: Próprio Autor.

Já para ligante 1,4-dt, observou-se as bandas em 141, 1292 e 905 cm⁻¹ atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais de deformação $\delta(\text{CH}_2)$, $\tau(\text{CH}_2)$ e $\rho(\text{CH}_2)$ do grupo CH₂ (Tabela 3).

A principal banda do complexo **3** em 1944 cm⁻¹ é atribuída ao modo de estiramentos da ligação NO, $\nu(\text{NO})$. A magnitude desse valor de número de onda é coerente com o ligante NO⁺ coordenado ao Ru(II) em uma geometria linear conforme observada na estrutura do complexo **3** otimizada (Figura 6) (LAANE, J.; OHLSEN, J. R., 1980).

No geral, como pode ser observado nas Figuras 7-9, os espectros calculados descreveram de forma satisfatória as bandas observadas nos espectros experimentais.

Vale ressaltar que as intensidades calculadas para as bandas não descrevem as intensidades experimentais. Uma vez que nos cálculos, considera-se apenas uma molécula isolada, então a contribuição das interações intermoleculares na intensidade não pode ser descrita apropriadamente. Dessa forma, a comparação teórico/experimental é baseada, principalmente, na quantidade e nas posições das bandas.

4.3 Orbitais moleculares (OM)

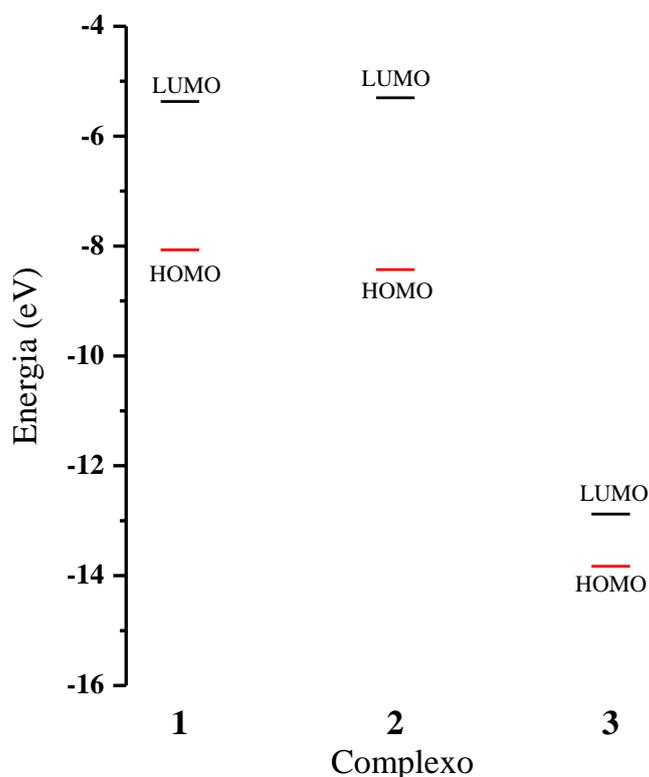
Visando correlacionar a influência dos ligantes L na energia e composição dos orbitais moleculares de fronteira, comparou-se os diagramas de energia OM dos complexos em estudo e avaliou-se a composição dos seus OM de fronteira. A composição e energia dos OM de fronteira foram contrastadas com os potenciais dos processos eletroquímicos observados experimentalmente. Como pode-se observar no diagrama de energia dos orbitais moleculares para os complexos otimizados no vácuo apresentado na Figura 10, a estabilidade dos orbitais moleculares preenchidos de maior energia (HOMO) é de ordem crescente nos complexos **1-3**.

Millena em sua dissertação de mestrado (FERREIRA, M. P, 2018) realizou estudos eletroquímicos, por meio de voltametria cíclica, dos complexos em estudo. Nesses estudos, determinaram-se o potencial formal de meia-onda, $E_{1/2}$, referente ao par redox $Ru^{3+/2+}$ dos complexos **1** e **2**, respectivamente, como 0,92 e 1,257 V vs Ag/AgCl|Cl⁻(Sat). Já para o complexo **3**, espera-se um valor de $E_{1/2}$ para par redox $Ru^{3+/2+}$ maior que 2,0 V, dessa forma não foi observado nos estudos prévios devido às limitações experimentais.

Comparando o complexo **1** com seu precursor *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂] cujo potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) determinou-se o valor de 0,382 V, observa-se que a substituição do ligante Cl⁻ pelo 1,4-dt confere uma maior estabilidade ao centro metálico na forma reduzida (Ru²⁺) conforme evidenciado pelo valor de meia-onda $E_{1/2}$, 540 mV mais positivo que seu precursor nas mesmas condições experimentais. Atribuiu-se essa estabilização à participação de orbitais dπ vazios do átomo de enxofre na interação de retrodoação-π (SOUSA, J. R. *et al.*, 2007). Além do processo com $E_{1/2}$ de 0,97 V vs Ag/AgCl|Cl⁻(Sat), observa-se no voltamograma do complexo **1** (Figura A4), dois processos com $E_{1/2}$ = -0,376 e -1,585 mV. Analisando os orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) do complexo **1**, constata-se que estes estão localizados, respectivamente, no íon metálico e na bpy (Figura 11). Consequentemente, o processo eletroquímico na região

de potencial positivo envolve o centro metálico enquanto os processos com valores negativos de potencial devem envolver a redução dos ligantes bpy. Dessa forma, os resultados obtidos por DFT corroboram com os processos observado no voltamograma cíclico do complexo **1**.

Figura 10. Comparação da energia dos orbitais moleculares de fronteira calculados para os íons complexos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})(\text{Cl}^-)]^+$ (**1**), $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})(\text{NO}_2^-)]^+$ (**2**) e $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})(\text{NO}^+)]^{3+}$ (**3**) ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ isolados em fase gasosa.



Fonte: Próprio Autor.

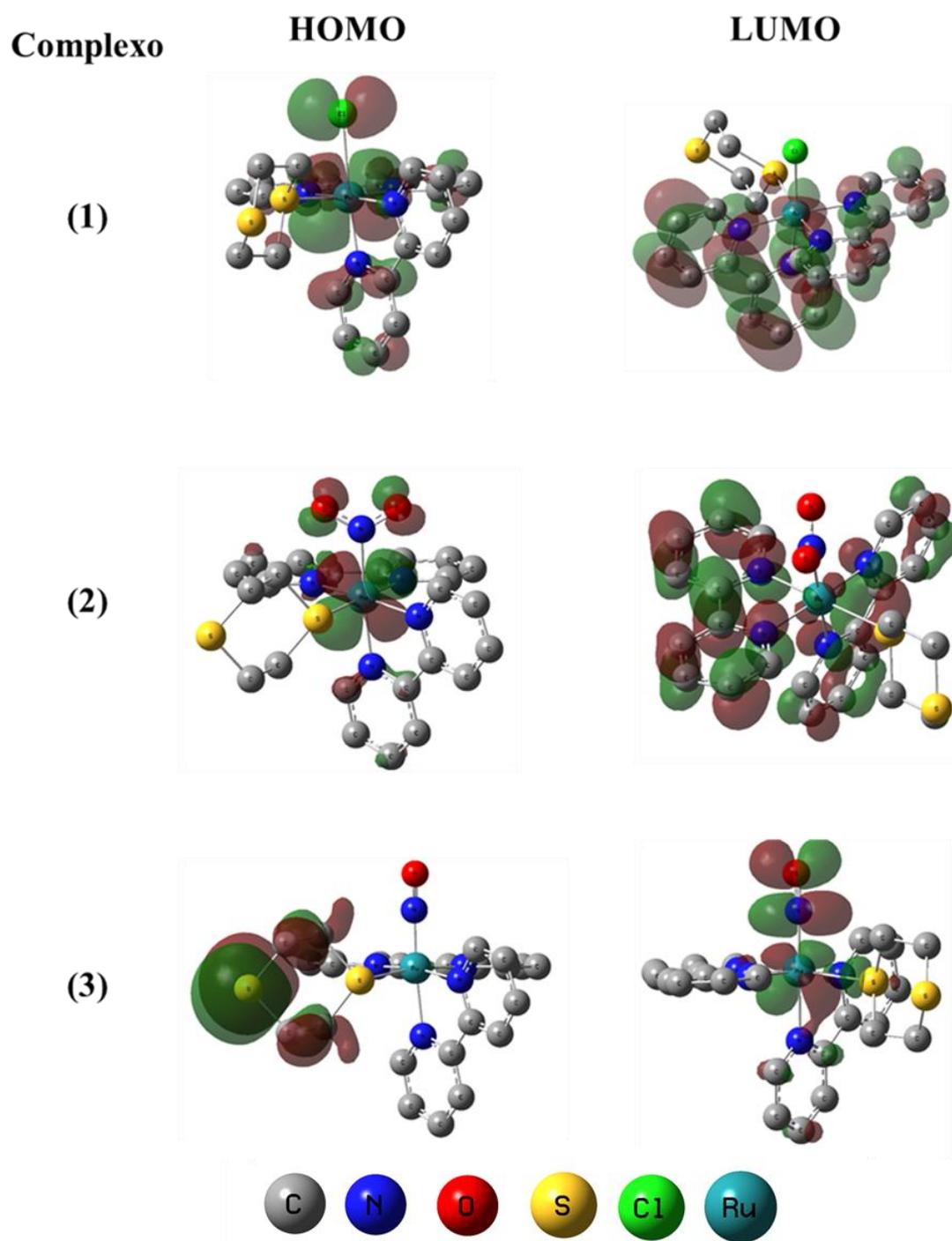
Para o complexo **2**, onde tem-se o ligante NO_2^- em vez do Cl^- , observou-se um processo com $E_{1/2}$ em 1,257 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}|\text{Cl}^-_{(\text{Sat})}$ (Figura A5). Este valor, 0,387 V mais positivo do que o observado para o complexo **1**, é condizente com a menor energia do HOMO na Figura 9. Assim, a troca do ligante cloreto (π -doador) pelo NO_2^- com caráter π -aceptor confere uma maior estabilização termodinâmica ao centro metálico. Analisando os dados calculados, observa-se que semelhantemente ao complexo **1**, HOMO e LUMO do complexo **2** (Figura 11) estão centrados no Ru e na bpy, respectivamente. Desse modo,

espera-se que o primeiro processo de oxidação seja no Ru, enquanto os processos de redução do complexo ocorram nos ligantes bpy.

Para o complexo **3**, a coordenação do NO^+ , que apresenta caráter π -acceptor forte provoca uma grande estabilização dos orbitais d do centro metálico. Diferente dos complexos **1** e **2** (Figura 10), o HOMO não está situado no metal e sim no ligante 1,4-dt conforme indicado nos cálculos de DFT (Figura 11), enquanto o LUMO está situado na interação Ru- NO^+ . Consequentemente, a primeira oxidação do complexo deve ocorrer no 1,4-dt enquanto a redução deve envolver o NO^+ (Figura A6).

Os orbitais com maior contribuição dos orbitais d do Ru tem mais baixa energia que o HOMO. Assim, o processo envolvendo o par redox $\text{Ru}^{3+/2+}$ deve ter valor de $E_{1/2}$ bem positivo, maior que 2,0 V. Dessa forma, devido às limitações experimentais, como a pureza do solvente, para realizar medidas de voltametria em valores de potencial muito positivo, a caracterização por voltametria desses compostos, baseia-se no processo do par redox $\text{NO}^{+/0}$. Para o complexo **3**, determinou-se o valor do $E_{1/2}$ do processo de redução do NO^+ a NO^0 como 0,213 V *vs* Ag/AgCl|Cl⁻_(Sat). (FERREIRA, M. P, 2018).

Figura 11. Representação dos orbitais moleculares de fronteira dos íons complexos em fase gasosa ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ.



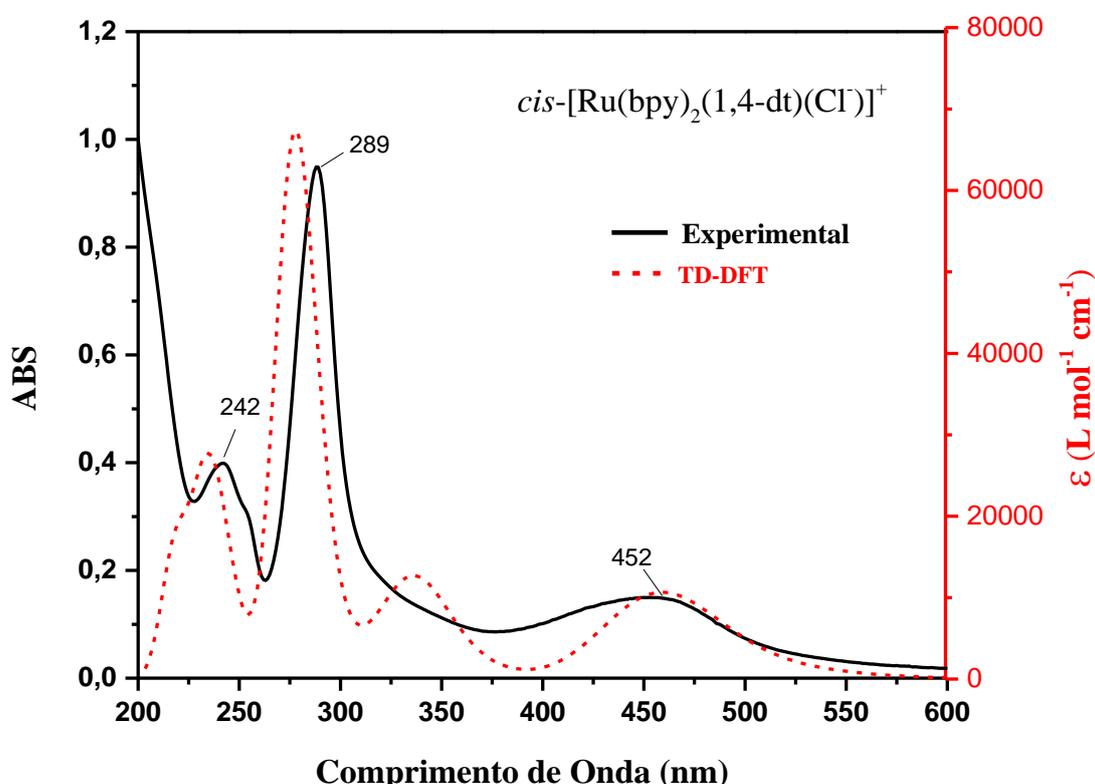
Fonte: Próprio Autor.

4.4 Propriedades Eletrônicas

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e do visível (UV-Vis) foram obtidos para os complexos a partir dos cálculos das transições eletrônicas usando TD-DFT aplicando o mesmo nível de teoria mencionado anteriormente.

A Figura 12 ilustra o espectro teórico e experimentais do íon complexo **1**. Como pode ser visto, o espectro calculado corrobora com aquele obtido experimentalmente.

Figura 12. Espectros de UV-Vis experimental e calculado (linha vermelha tracejada) ao nível de teoria TD-DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(Cl)]⁺ (**1**) em acetonitrila.



Fonte: Próprio Autor.

Experimentalmente, observa-se claramente as bandas (Figura 12) com máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) em 242, 289 e 452 nm. Para realizar a atribuição dessas bandas, analisou-se os orbitais naturais de transição ONT (do inglês, *natural transition orbitals* – *NTOs*) obtidos a partir dos resultados de TD-DFT. Os ONT fornecem uma imagem mais clara dos orbitais, misturados ou não, envolvidos em qualquer excitação buraco (doador)/partícula (receptor). Esses orbitais são particularmente úteis quando se trabalha com estados excitados de moléculas com cromóforos extensamente deslocalizados ou

com múltiplos sítios cromóforos. Os dados dos cálculos de TD-DFT e as atribuições baseadas na análise dos ONT (Figura 13) para o complexo **1** são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Comprimentos de onda, força do oscilador e atribuições das principais transições calculadas ao nível de teoria TD-DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(Cl⁻)]⁺ (**1**) em acetonitrila.

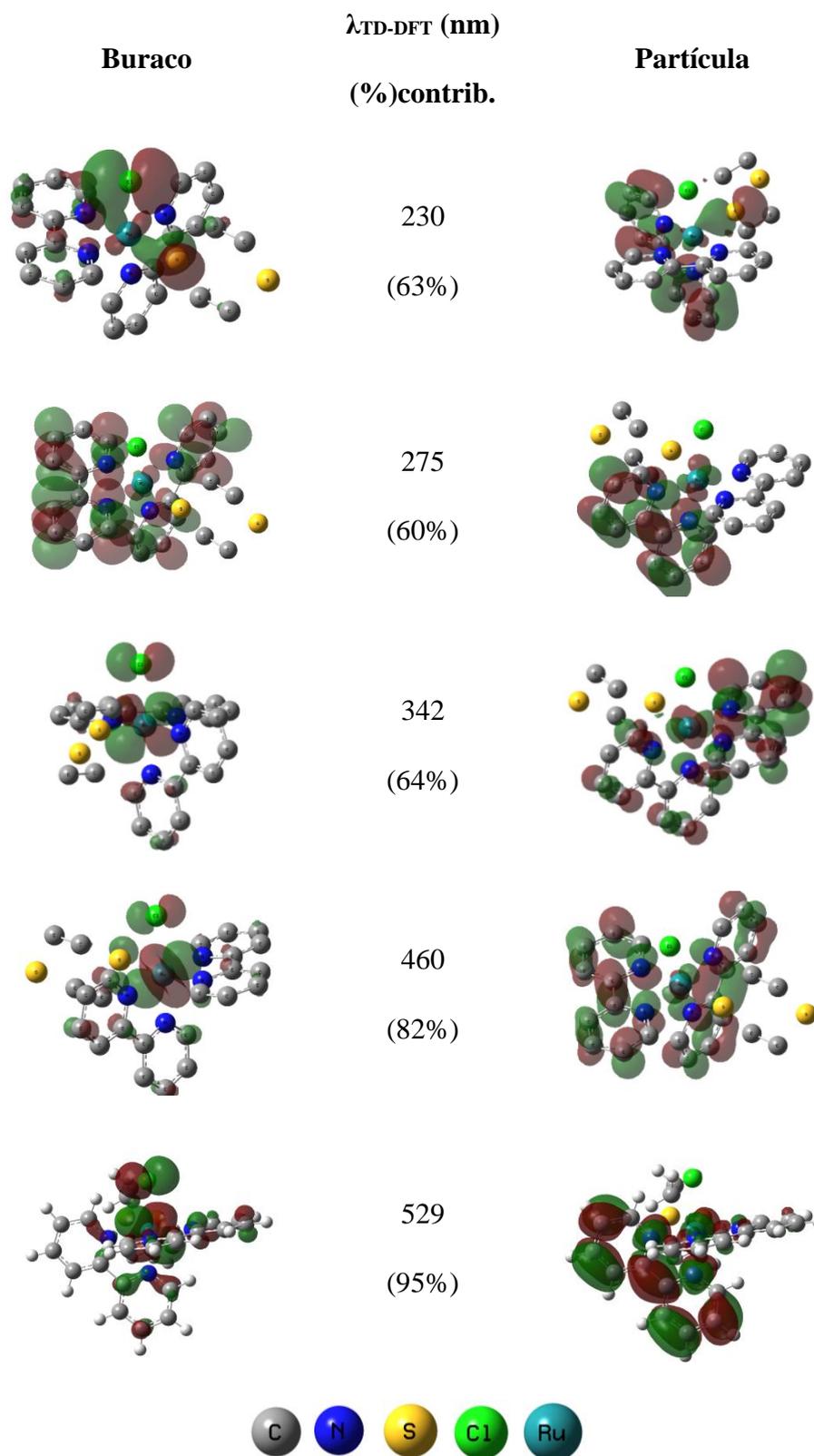
| S _n | λ (nm) | | Contribuições dos OM (%) | Atribuição | λ _{máx} (nm) Exp |
|-----------------|--------|-------|----------------------------|--|------------------------------|
| | TD-DFT | f | | | |
| S ₆₃ | 230 | 0,087 | H-5→L+5 (53%) | TCML+TCLL π(Ru-Cl ⁻)→π*(bpy) | 242 |
| S ₃₅ | 275 | 0,556 | H-8→L (25%) H-6→L (20%) | IL π→π*(bpy) | 289 |
| S ₁₆ | 342 | 0,066 | H→L+5 (53%) | TCML+TCLL π*(Ru-Cl ⁻)→π*(bpy) | 325* |
| S ₅ | 460 | 0,109 | H-2→L (63%) | TCML+TCLL π*(Ru-Cl ⁻)→π*(bpy) | 452 |
| S ₁ | 529 | 0,008 | H→L (84%) | TCML+TCLL π*(Ru-Cl ⁻)→π*(bpy) | - |

* ombro.

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com os dados teóricos (Tabela 4), a banda observada no espectro da Figura 12 na região UV-vis com λ_{máx} em 242 nm resulta da transição do orbital π-ligante Ru(d)-Cl⁻(p) para o orbital π* da bpy calculada em 230 nm e atribuída a uma transferência de carga mista com caráter metal ligante (TCML) e interligante (TCLL) (Figura 13). A banda intensa em 289 nm resulta da transição π-π* nas bpy calculada como 275 nm atribuída a uma transição intraligante (IL).

Figura 13. Orbitais naturais de transição das principais transições calculadas para o íon complexo (1). Os átomos de hidrogênios foram omitidos para facilitar a visualização.



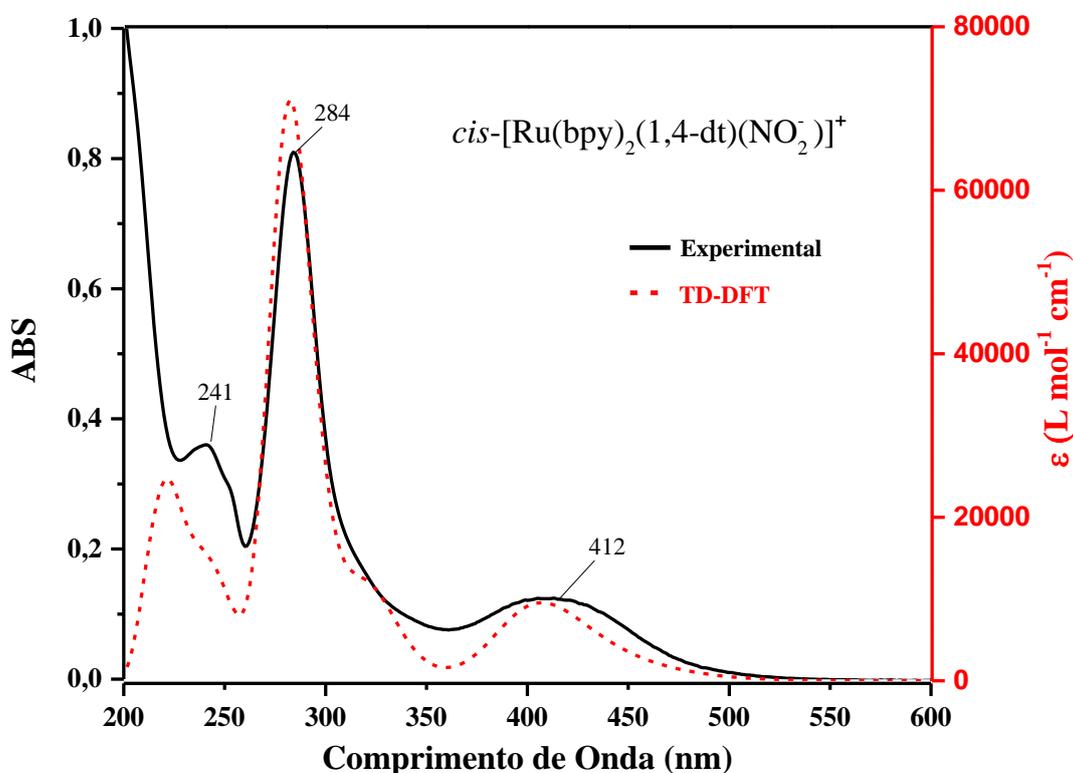
Fonte: Próprio Autor.

A transição calculada em 342 nm é atribuída a uma transferência de carga de caráter misto metal-ligante (TCML) e interligante (TCLL) resultante da transferência de carga do orbital π -antiligante Ru(d)-Cl(p) para o orbital π -antiligante da bpy (Figura 13). Experimentalmente, essa banda é observada como um ombro da banda intensa em 289 nm. Observou-se esse mesmo caráter misto para a banda de menor energia na região do visível com $\lambda_{\text{máx}}$ em 452 nm que resulta da transição $\pi^*(\text{Ru-Cl}^-) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ calculado como sendo 460 nm.

A transição HOMO/LUMO para o complexo **1** apresenta uma força de oscilador quase zero, sendo classificada, então, como uma transição proibida. O valor da diferença de energia HOMO/LUMO é de 2,3 eV consistente com a diferença de 2,2V entre os potenciais *onset* de oxidação do metal e da primeira redução das bpy.

Como pode ser observado na Figura 14, observa-se o espectro eletrônico calculado para o íon complexo **2** apresenta perfil espectral semelhante ao espectro experimental.

Figura 14. Espectros de UV-Vis experimental e calculado (linha vermelha tracejada) aplicando TD-DFT ao nível de teoria B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO₂⁻)]⁺ (**2**) em meio aquoso.



Fonte: Próprio Autor.

Comparativamente ao complexo **1** (Figura 12), os $\lambda_{\text{máx}}$ das bandas observados em 241, 284 e 412 nm para o complexo **2** são deslocados para valores de maior energia (Figura 14). Entretanto, os perfis espectrais são similares.

Atribuiu-se essas bandas conforme apresentado na Tabela 5, com base nas representações dos ONT ilustrados na Figura 15.

Tabela 5. Comprimentos de onda, força do oscilador e atribuições das principais transições calculadas ao nível de teoria TD-DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO₂⁻)]⁺ (**2**) em água.

| S_n | λ (nm) TD-DFT | f | Contribuições dos OM (%) | Atribuição | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) Exp [#] |
|-----------------|--------------------------|-------|---|--|--|
| S ₉₀ | 221 | 0,052 | H-12→L (39%) H-8→L+5 (13%) | IL $\pi \rightarrow \pi^*$ (bpy) | 241 |
| S ₃₇ | 281 | 0,356 | H-8→L (16%) H-6 → L (16%) H-2→L+5 (16%) | IL+TCLL p(1,4-dt), π (bpy)→ π^* (bpy) | 284 |
| S ₂₃ | 320 | 0,060 | H-2→L+2(31%) H→L+5 (20%) | TCML+TCLL π (Ru-NO ₂ ⁻)→ π^* (bpy) | 321* |
| S ₅ | 411 | 0,088 | H-2→L (88%) | TCML+TCLL π (Ru-NO ₂ ⁻)→ π^* (bpy) | 412 |
| S ₂ | 478 | 0,001 | H→L (95%) | TCML d(Ru)→ π^* (bpy) | - |

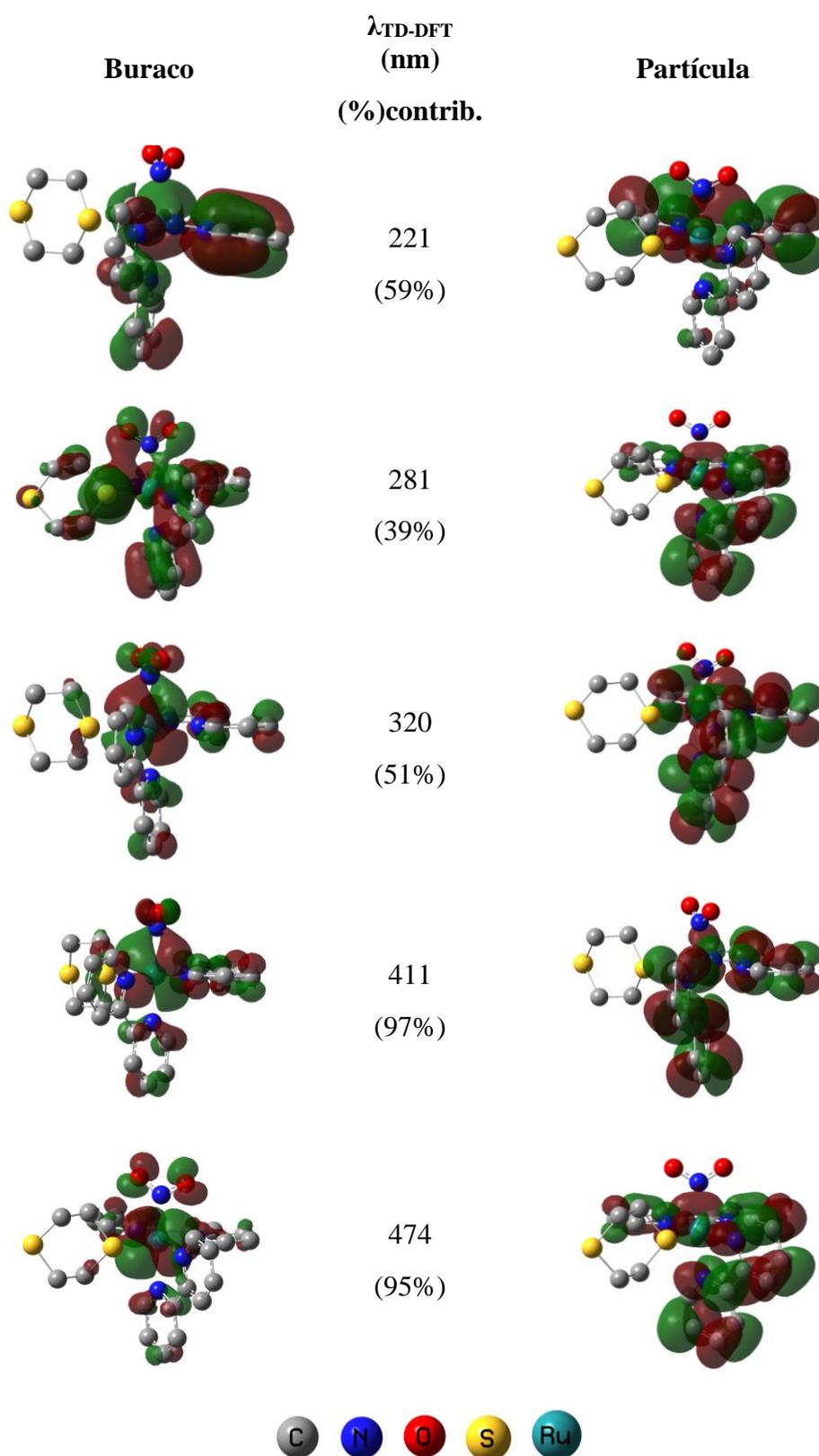
*ombro, # obtido em solução aquosa de trifluoroacetato de sódio (NaTFA) com pH 10.

Fonte: Próprio Autor.

A banda (Figura 14) com $\lambda_{\text{máx}}$ em 241 e 284 nm resulta das transições calculadas como sendo 221 e 281 nm e atribuídas à transferência de carga do tipo π - π^* nas bpy.

A banda de baixa intensidade que se apresenta como um ombro com $\lambda_{\text{máx}}$ em aproximadamente 320 nm (Figura 14) e a banda de menor energia em 411 nm foram atribuídas a transições de caráter misto metal-ligante (TCML) e interligante (TCLL) do orbital π -ligante da interação Ru-NO₂⁻ para o orbital π -antiligante situado na bpy (Figura 15).

Figura 15. Orbitais naturais de transição das principais transições calculadas para o íon complexo (2). Os átomos de hidrogênios foram omitidos para facilitar a visualização.

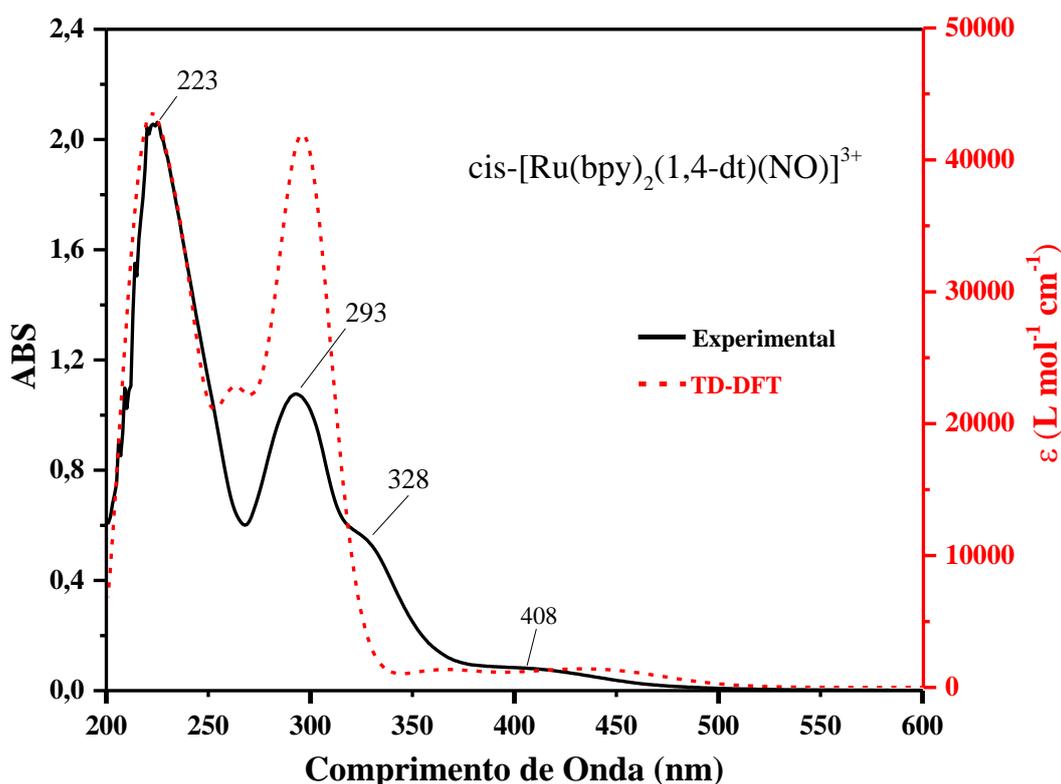


Fonte: Próprio Autor.

A transição HOMO/LUMO cujo comprimento de onda foi calculado em 478 nm tem caráter TCML e apresenta força de oscilador aproximadamente zero. Assim, como observado para o complexo **1**, essa transição é proibida também para o complexo **2**. O valor da diferença de energia HOMO/LUMO de 2,6 eV diverge do valor de 0,61 V entre os potenciais *onset* da oxidação do metal e da primeira redução bpy.

O espectro eletrônico experimental do complexo **3** (Figura 16) apresenta quatro bandas relativamente bem definidas com $\lambda_{\text{máx}}$ em 223, 293, 328 e 408 nm. Encontra-se na Tabela 6, as atribuições dessas bandas de acordo com os resultados obtidos e as representações dos ONT (Figura 17).

Figura 16. Espectros de UV-Vis calculados aplicando TD-DFT ao nível de teoria B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO)]³⁺ (**3**) em água e seu experimental em meio aquoso.



Fonte: Próprio Autor.

De acordo com os dados calculados, a banda intensa em 223 nm (Figura 16) cuja transição foi calculada como 228 nm, apresenta um maior caráter de transferência de carga intraligante da bpy. Já a banda com $\lambda_{\text{máx}}$ em 293 nm resulta de algumas transições,

sendo as mais importantes aquelas calculadas em 290 e 296 nm. Estas bandas têm, respectivamente, caráter transferência de carga interligante (TCLL) $\pi(\text{Ru-bpy}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru-NO}^+)$ e transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ (bpy).

Tabela 6. Comprimentos de onda, força do oscilador e atribuições das principais transições calculadas ao nível de teoria TD-DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)/LANL2DZ para o complexo (3) em água.

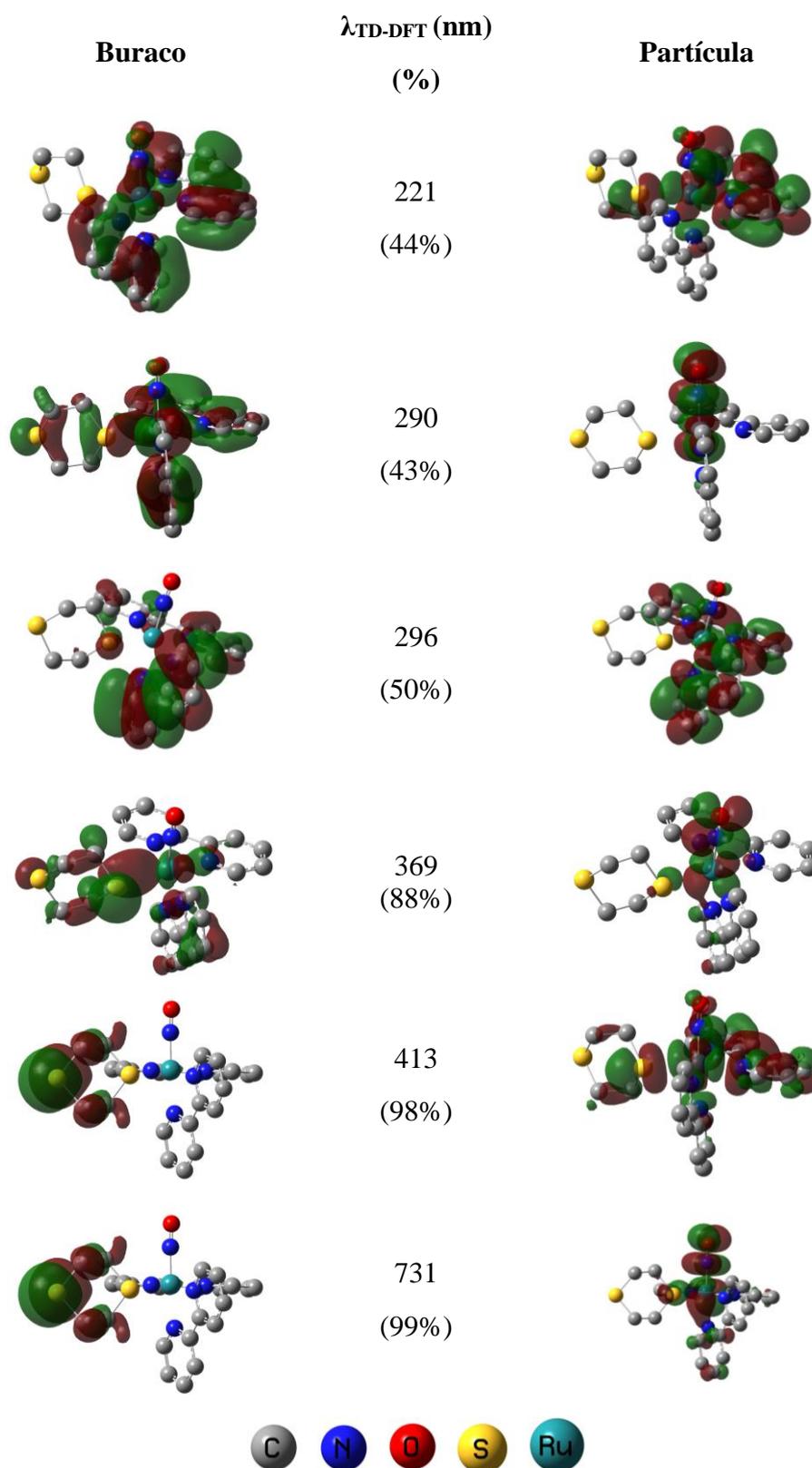
| S_n | λ (nm) | f | Contribuições dos OM (%) | Atribuição | $\lambda_{\text{máx}}$ |
|-----------------|----------------|-------|-------------------------------|---|------------------------|
| | TD-DFT | | | | Exp [#] |
| S ₈₁ | 228 | 0,085 | H-17→L+1(13%) H-9→L+2(17%) | IL $\pi \rightarrow \pi^*$ (bpy) | 223 |
| S ₃₆ | 290 | 0,130 | H10→L+1(17%) H-2→L+3(17%) | TCLL $\pi(\text{Ru-bpy}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru-NO})$ | 293 |
| S ₃₁ | 296 | 0,126 | H-2→L+3(39%) | IL $\pi \rightarrow \pi^*$ (bpy) | |
| S ₁₄ | 369 | 0,009 | H-4→L+1(43%) H-4→L(25%) | TCLL $\sigma(\text{Ru-1,4-dt}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru-NO})$ | 328* |
| S ₉ | 413 | 0,008 | H→L+2(40%) H→L+4(58%) | TCLL $\pi(1,4\text{-dt}) \rightarrow \sigma^*(1,4\text{-dt-Ru-bpy})$ | 408 |
| S ₁ | 731 | 0,001 | H→L(99%) | TCLL $\pi(1,4\text{-dt}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru-NO})$ | - |

*ombro, # obtido em solução aquosa de ácido trifluoroacético (HTFA) com pH 2.

Fonte: Próprio Autor.

A banda com $\lambda_{\text{máx.}}$ em 328 nm (Figura 16) foi atribuída a uma transição do orbital σ -ligante Ru-1,4-dt para $\pi^*(\text{Ru-NO})$, cujo λ foi calculado como 369 nm. Esta banda tem um caráter de transferência de carga interligante (TCLL) e com contribuição de transferência d-d (Figura 17). A banda de menor energia com $\lambda_{\text{máx.}}$ em 408 nm resulta de uma transferência do principalmente do orbital p do átomo de S não coordenado para um orbital σ^* deslocalizado na interação *trans* 1,4-dt–Ru–bpy. Essa transição foi atribuída como uma transferência de carga interligante, entretanto os tipos de orbitais envolvidos na transição dificultam a definição do caráter específico da banda.

Figura 17. Orbitais naturais de transição das bandas do espectro teórico para o complexo (3). Os átomos de hidrogênios foram omitidos para facilitar a visualização.



Fonte: Próprio Autor.

A Transição HOMO/LUMO corresponde a uma transferência de carga do orbital p do S para π^* (Ru-NO). Como a força de oscilador é próximo a zero, esta transição pode ser considerada proibida.

Entretanto, com o modelo teórico usado, os cálculos de DFT não descreveram de forma adequada (Figura 10) as energias das transições HOMO/LUMO, principalmente para o complexo 2 cuja redução ocorre em potenciais positivos. Já para o complexo 1 a redução ocorre em potencial negativos.

Por outra lado, comparando os espectros de UV-Vis teóricos e experimentais, observou-se que os cálculos de TD-DFT descreveram de forma satisfatória as propriedades eletrônicas dos complexos. Observou-se um deslocamento das bandas TCML e TCLL para valores de maior energia à medida que há um aumento do caráter π -receptor do ligante.

5. CONCLUSÃO

Nas estruturas otimizadas, o comprimento da ligação Ru–L calculado como 2,50, 2,08 e 1,79 Å para os complexos **1**, **2** e **3**, respectivamente, diminui à medida que a retrodoação- π é fortalecida. O ligante nitrosil coordenado ao metal apresentou um ângulo \angle RuNO de ligação próximo a 180° que indica conformação linear ($\text{N}\equiv\text{O}$)⁺. Os dados de infravermelho indicam a frequência do modo vibracional do estiramento $\nu(\text{NO})$ no espectro calculado e experimental em 1960 e 1944 cm^{-1} , respectivamente, apresentando um reflexo no estado oxidativo (NO^+) que realça seu caráter linear apresentada no cálculo da otimização de estrutura indicando boa aproximação.

Os dados eletroquímicos dos potenciais de meia-onda e os cálculos da diferença de energia HOMO/LUMO dos complexos estudados sugerem uma crescente estabilização dos complexos **1-3**. Os valores de $E_{1/2}$ do par $\text{Ru}^{3+/2+}$ e dos orbitais moleculares calculados para os complexos **1** e **2** indicaram que a primeira oxidação ocorre no centro metálico enquanto a redução ocorre no ligante bpy. O complexo **3** apresenta a maior estabilização entre os complexos citados, sendo condizente com o elevado potencial de meia-onda do $\text{Ru}^{3+/2+}$, apresentando um valor estimado para ser maior que 2,0 V *vs* Ag/AgCl|Cl⁻_(Sat). Entretanto, tem-se a possibilidade de determinar o potencial do processo redox $\text{NO}^{+/0}$, visto que seu valor de 0,213 V *vs* Ag/AgCl|Cl⁻_(Sat).

Baseando-se nos resultados dos cálculos de TD-DFT e na análise dos orbitais naturais de transição, realizou-se a identificação da natureza das bandas de absorção observadas nos espectros de UV-Vis experimental dos complexos. A banda de menor energia dos complexos **1** e **2** resultam de transição com caráter misto $\pi(\text{Ru-L})\rightarrow\pi^*$ (bpy) envolvendo transferência de carga metal ligante e interligante (TCML+ TCLL). Enquanto que para o complexo **3**, essa banda resulta de uma transição com caráter somente TCLL dos orbitais $\pi(1,4\text{-dt})$ para $\pi^*(\text{Ru-NO}^+)$ e nenhuma banda apresentou caráter TCML. Constatou-se também que as bandas de menor energia dos complexos **2** e **3** com $\lambda_{\text{máx}}$ em 412 e 408 nm, respectivamente, apresentaram-se deslocadas para valores de maior energia em relação ao complexo **1** ($\lambda_{\text{máx}} = 462$ nm) provavelmente em consequência da retrodoação π .

6. REFERÊNCIAS

ANDERSSIN, M. P.; UVDAL, P. New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,P). **Jornal Physical Chemistry**, v. 109, p. 2937-2941, 2005.

BEDIOUI, F.; QUINTON, D.; GRIVEAU S.; NYOKONG, T. Designing Molecular Materials and Strategies for the Electrochemical Detection of Nitric Oxide, Superoxide and Peroxynitrite in Biological Systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 34, p. 9976-9988, 2010.

CLARK, T. C.; CHANDRASEKHAR, J.; SPITZNAGE, W. G.; SCHLEYER, P. V. R. Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 294-301, 1983.

EDWARDS, A. D. Nitric oxide. **Therapeutic Drugs**, p. 3051-3064, 1998.

ENEMARK, J. H.; FELTHAM, R. D., Principles of Structure, Bonding, and Reactivity for Metal Nitrosyl Complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 13, p. 339-406, 1974.

FERREIRA, M. P. Complexo cis-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)L](PF₆)_x, L = NO ou Cl⁻: Síntese, Caracterização, Formação de Monocamada sobre Ouro e Potencial Aplicação em Liberação Controlada de Óxido Nítrico. Pós-graduação em Química, Fortaleza, p. 73, 2018.

FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL H. B. Gaussian 09, Revision A.02, **Wallingford CT**, S1-S5, 2009.

FRY, N. L.; MASCHARAK, P. K. Photoactive Ruthenium Nitrosyls as NO donors: How to Sensitize them Toward Visible Light. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 4, p.289-298, 2011.

GONIS, A.; DANE, M. Extension of the Kohn-sham Formulation of Density Functional Theory to Finite Temperature. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2017.

HAKAMADA, M.; KATO, N.; MABUCHI, M. Applied Surface Science Electrical Resistivity of Nanoporous Gold Modified with Thiol Self-Assembled Monolayers. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 1088-1092, 2016.

KOSHLAND, D. The Molecule of the Year. **Science**, v. 258, n. 5090, p. 1861, 1992.

LAANE, J.; OHLSEN, J. R. Characterization of nitrogen oxides by vibration spectroscopy. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 465, 1980.

LUNDBERG, J. O.; GLADWIN, M. T.; WEITZBERG, E. Strategies to Increase Nitric Oxide Signalling in Cardiovascular Disease. **Nat Rev Drug Discov**, v. 14, n.9, p. 623-641, 2015.

MCCLEVERTY, J. A. Chemistry of NO Relevant to Biology. **Chem. Rev.**, v. 104, n. 2, p. 403-418, 2004.

RASSOLOV, V. A.; RATNER, M. A.; POPLE, J. A.; REDFERN, P. C.; CURTISS, L. A. 6-31G* Basis Set for Third-Row Atoms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 976-984, 2001

SURISSEAU, C.; HERVIEU, J.; VITORGE, M. C. Spectres de Vibration des Complexes $Pt^{II}(CNCH_3)_4(PF_6)_2$, $Pt^I(CNCH_3)_6(PF_6)_2$ et $Pd^I Pt^I(CNCH_3)_6(PF_6)_2$; étude des liaisons metal-metal, Pt-Pt et Pd-Pt. **Spectrochimica Acta**, v. 36, p. 153-159, 1980.

SILVA, F. O. N.; ARAÚJO, S. X. B.; HOLANDA, A. K. M.; MEYER, E; SALES, F. A. M.; DIÓGENES, I. C. N.; CARVALHO, I. M. M.; MOREIRA, I. S.; LOPES, L. G. F. Synthesis, Characterization, and NO Release Study of the Cis and trans- $[Ru(Bpy)_2(SO_3)(NO)]^+$ Complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2006, n. 10, p. 2020-2026, 2006.

SILVA, F. O. N.; GOMES, E. C. C.; FRANCISCO, T. S.; HOLANDA, A. K. M.; DIÓGENES, I. C. N.; SOUSA, E. H. S.; LOPES, L. G. F.; LONGHINOTTI, E. NO Donors $\text{cis-[Ru(bpy)}_2\text{(L)NO]}^{3+}$ and $[\text{Fe(CN)}_4\text{(L)NO}]^-$ Complexes Immobilized on Modified Mesoporous Silica Spheres. **Polyhedron**, v. 29, n. 18, p. 3349-3354, 2010.

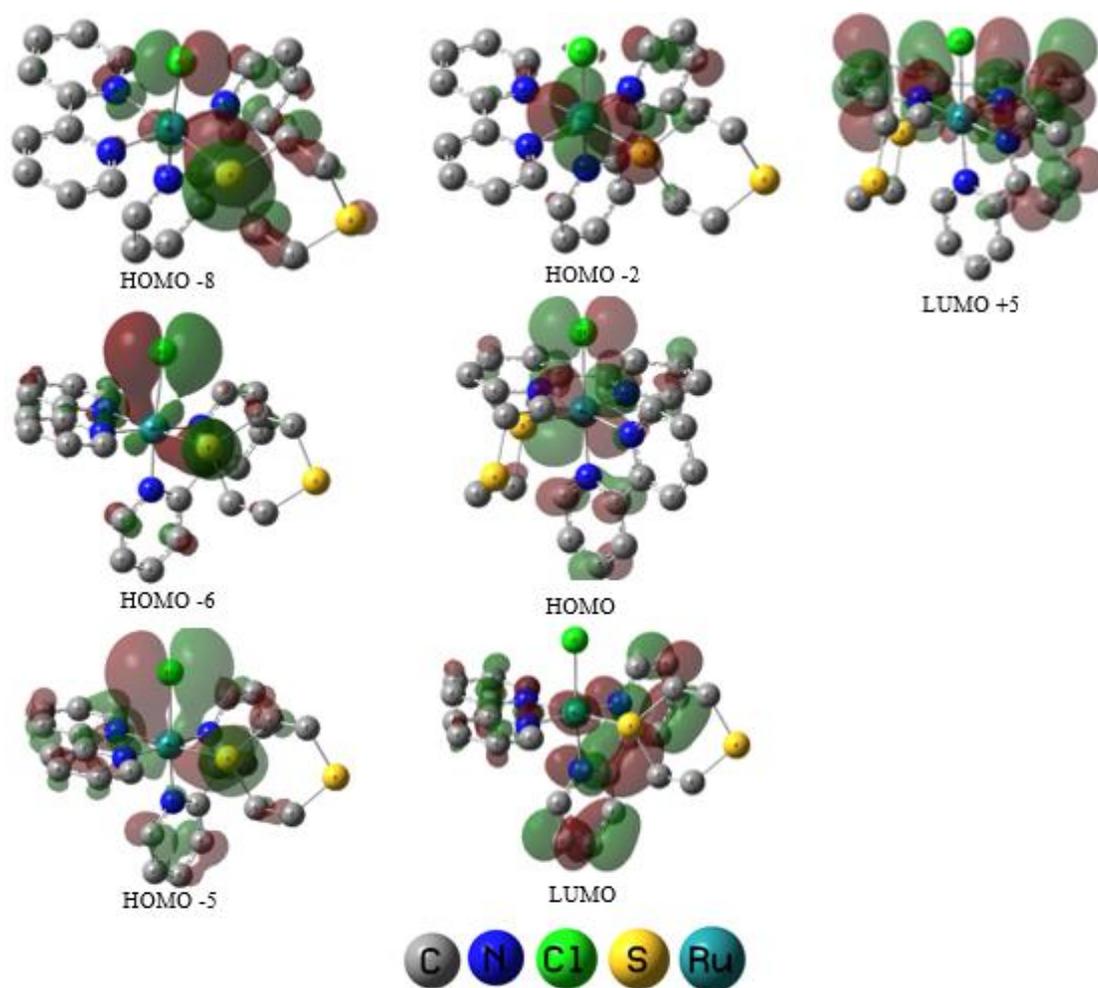
SOUSA, J. R.; DIÓGENES, I. C. N.; TEMPERINI, M. L. A.; SALES, F. A. M.; PINHEIRO, S. O.; FILHO, R. N. C.; JÚNIOR, J. S. A.; MOREIRA, I. S. Synthesis, Characterization, and SAMs Electroactivity of Ruthenium Complexes with Sulfur Containing Ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, p. 3691-3699, 2007.

ULMAN, A. Wetting Studies of Molecularly Engineered Surfaces. **Thin Solid Films**, v. 273, p. 48-53, 1996.

XIANG, H. J.; GUO, M.; LIU, J.-G. Transition-Metal Nitrosyls for Photocontrolled Nitric Oxide Delivery. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2017, n. 12, p.1586-1595, 2017.

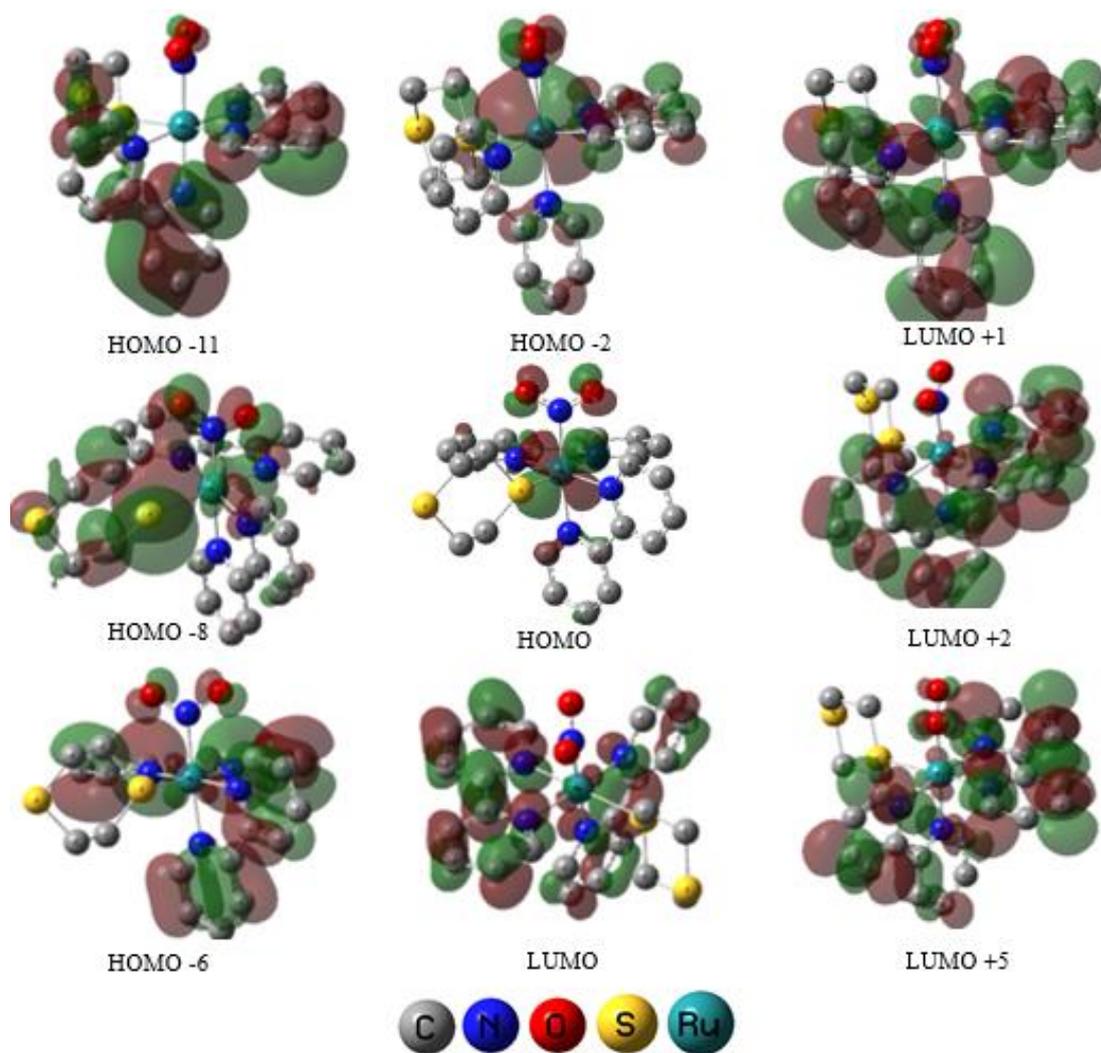
7. APÊNDICE

Figura A1. Isosuperfícies dos orbitais moleculares do complexo 1.



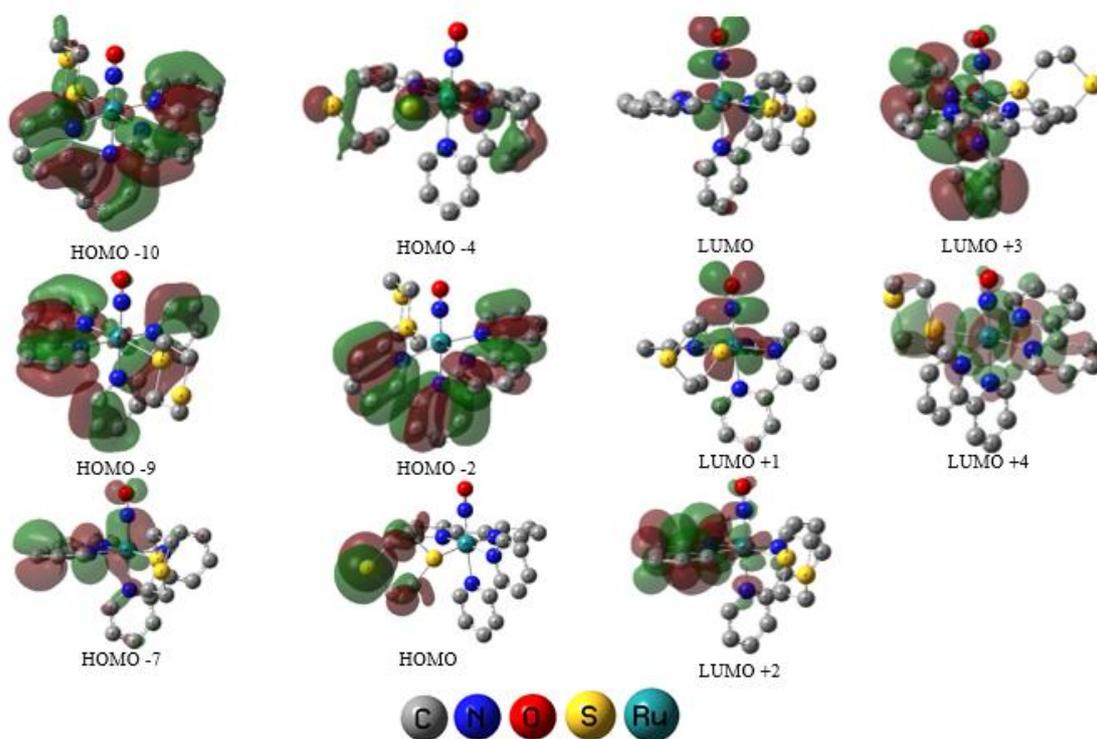
Fonte: Próprio Autor.

Figura A2. Isosuperfícies dos orbitais moleculares do complexo 2.



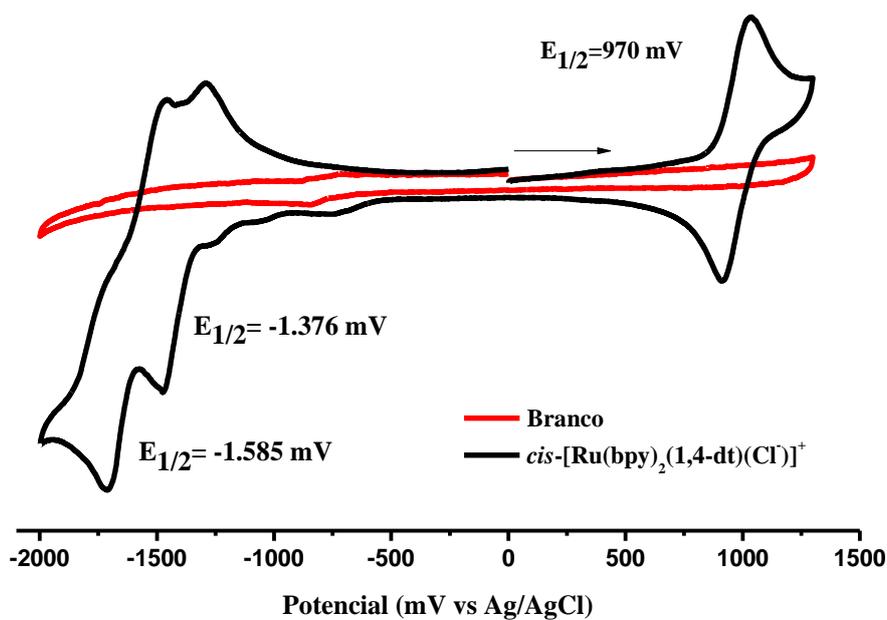
Fonte: Próprio Autor.

Figura A3. Isosuperfícies dos orbitais moleculares do complexo **3**.



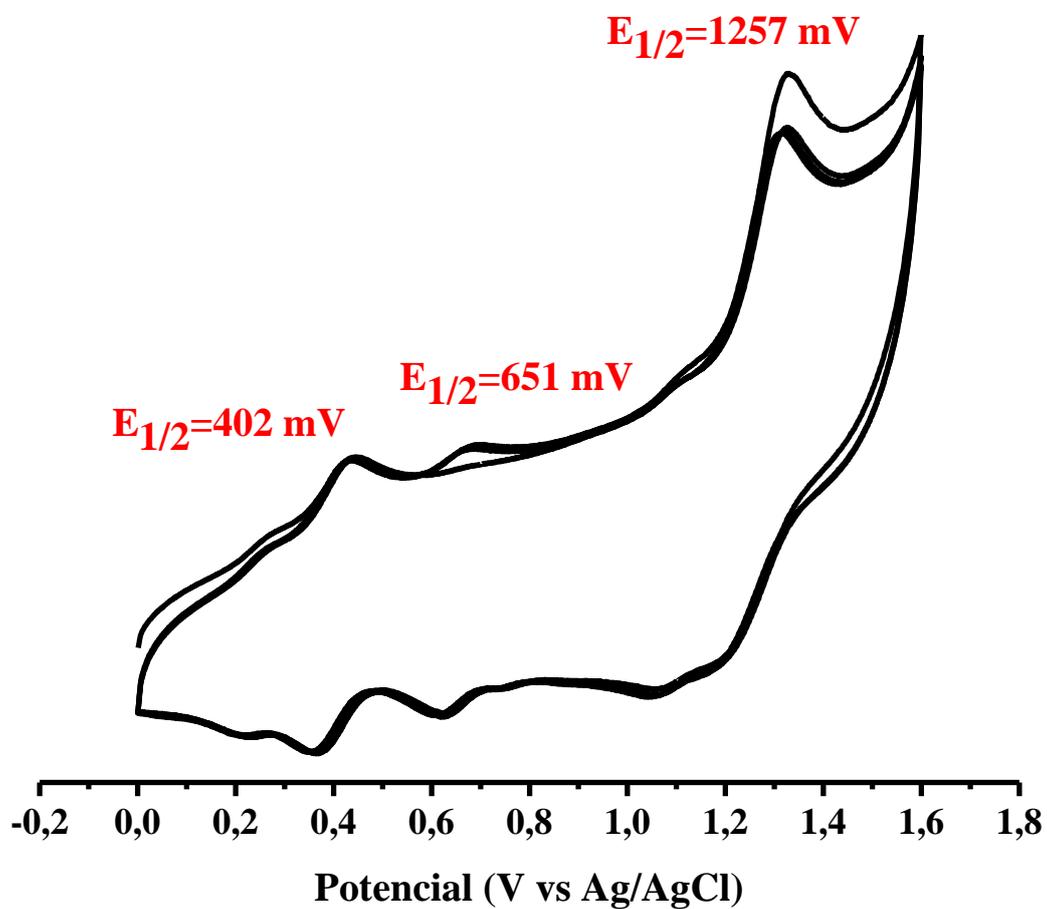
Fonte: Próprio Autor.

Figura A4. Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo na presença do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(Cl)]⁺ em acetonitrila.



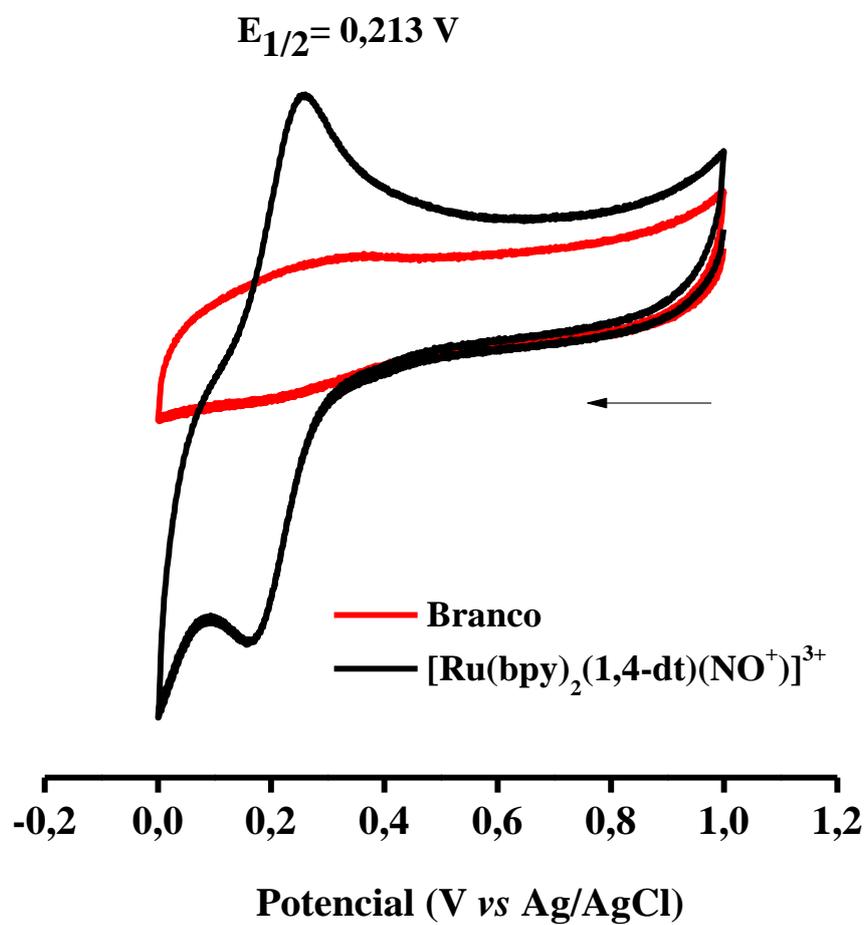
Fonte: Adaptado da fonte (FERREIRA, M. P, 2018).

Figura A5. Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo na presença do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO₂⁻)]⁺ em acetonitrila.



Fonte: Adaptado da fonte (FERREIRA, M. P, 2018).

Figura A6. Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo na presença do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(1,4-dt)(NO⁺)]³⁺ em meio aquoso pH 2.



Fonte: Adaptado da fonte (FERREIRA, M. P., 2018).