

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS CERES

LICENCIATURA EM QUÍMICA

JHONATAN ALVES PEREIRA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICOS
DOS ISÔMEROS *mer*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ E *fac*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ UTILIZANDO DFT**

**Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema Integrado de Bibliotecas do IF Goiano - SIBi**

Alves Pereira Silva, Jhonatan

S586 ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E ELETRÔNICOS DOS ISÔMEROS
mer-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ E
fac-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ UTILIZANDO DFT /
Jhonatan Alves Pereira Silva. Goianésia 2025.

23f. il.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Gomes da Silveira.

Tcc (Licenciado) - Instituto Federal Goiano, curso de
0322155 - Licenciatura em Química - Ceres (Campus Ceres).
I. Título.

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610, de 19 de fevereiro de 1998, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano a disponibilizar gratuitamente o documento em formato digital no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

IDENTIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA

<input type="checkbox"/> Tese (doutorado)	<input type="checkbox"/> Artigo científico
<input type="checkbox"/> Dissertação (mestrado)	<input type="checkbox"/> Capítulo de livro
<input type="checkbox"/> Monografia (especialização)	<input type="checkbox"/> Livro
<input checked="" type="checkbox"/> TCC (graduação)	<input type="checkbox"/> Trabalho apresentado em evento
<input type="checkbox"/> Produto técnico e educacional - Tipo: <input type="text"/>	
Nome completo do autor: <input type="text" value="Jhonatan Alves Pereira Silva"/>	Matrícula: <input type="text" value="2021103221530070"/>
Título do trabalho: <input type="text" value="ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICOS DOS ISÔMEROS mer-[Ru(C8H7N3)3]<sup>2+</sup> E fac-[Ru(C8H7N3)3]<sup>2+</sup>"/>	

RESTRIÇÕES DE ACESSO AO DOCUMENTO

Documento confidencial: ☒ Não ☐ Sim, justifique:

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano:

O documento está sujeito a registro de patente? ☐ Sim ☒ Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? ☒ Sim ☐ Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O(a) referido(a) autor(a) declara:

- Que o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- Que obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autoria, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- Que cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Ceres 12 / 12 / 2025

Local

Data

Documento assinado digitalmente

gov.br

JHONATAN ALVES PEREIRA SILVA

Data: 13/12/2025 15:07:37-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do autor e/ou detentor dos direitos autorais

Ciente e de ac

Assinatura do(a) orientador(a)

gov.br

Documento assinado digitalmente

RAFAEL GOMES DA SILVEIRA

Data: 13/12/2025 13:12:01-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Ata nº 90/2025 - GE-CE/DE-CE/CMPCE/IFGOIANO

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Aos vinte e cinco dias do mês de novembro do ano de dois mil e vinte e cinco, realizou-se a defesa do Trabalho de Curso do acadêmico **JHONATAN ALVES PEREIRA SILVA**, do Curso de Licenciatura em Química, matrícula 2021103221530070, na sala 06 do bloco D do campus Ceres, cujo título é "ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICOS DOS ISÔMEROS mer-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ E fac-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ UTILIZANDO DFT". A defesa iniciou-se às 19:35 horas, finalizando-se às 21:15 horas. A banca examinadora considerou o trabalho APROVADO com média 10 no trabalho escrito, média 9,83 no trabalho oral, apresentando assim média aritmética final 9,91 pontos, estando o estudante APTO para fins de conclusão do Trabalho de Curso II.

Os integrantes da banca examinadora assinam a presente.

(Assinado Eletronicamente)
Dr. Rafael Gomes da Silveira

(Assinado Eletronicamente)
Ilmo Correia Silva

(Assinado Eletronicamente)
Weden Luis Neiva Junior

Observação:

() O(a) estudante não compareceu à defesa do TC.

Documento assinado eletronicamente por:

- **Rafael Gomes da Silveira**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLÓGICO, em 28/11/2025 20:19:33.
- **Weden Luis Neiva Junior**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLÓGICO, em 29/11/2025 16:31:53.
- **Ilmo Correia Silva**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLÓGICO, em 01/12/2025 20:13:21.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 28/11/2025. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 768180
Código de Autenticação: 934fea8d7f



AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me proporcionar a oportunidade, a capacidade e a sabedoria para realizar este curso.

Agradeço a minha família por todo apoio, toda moral e todo incentivo para participar e concluir essa jornada tão importante em minha vida, agradeço à minha mãe, meu pai meus avós irmão e todos os familiares que torceram e apoiaram neste longo período.

Agradeço ao meu professor orientador professor Dr. Rafael Gomes da Silveira por toda ajuda, disposição, paciência e incentivo durante o início e em todos os passos para a realização deste trabalho, e motivação empregada durante todo andamento do curso.

Agradeço também aos docentes que repassaram o seu conhecimento para que eu formasse o meu durante todo esse percurso na instituição.

Por fim agradeço aos meus companheiros e companheiras e amigos de classe que fiz no instituto que fizeram durante todo o curso as noites serem mais leves e irreverentes e engraçadas.

RESUMO

Neste trabalho, foram investigados por métodos de estrutura eletrônica dois isômeros do tipo *fac* e *mer* do complexo catiônico $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_3]^{2+}$, constituído por ligantes bidentados do tipo piridil-pirazol coordenados ao íon Rutênio (II) em geometria octaédrica. A distinção entre os isômeros *fac* e *mer* reside na orientação espacial dos ligantes no ambiente de coordenação, o que influencia propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos. Inicialmente, as estruturas cristalográficas foram obtidas da base de dados CCDC e submetidas a cálculos de otimização utilizando o pacote Gaussian16. A comparação entre as estruturas experimentais e otimizadas demonstrou boa concordância entre dados teóricos e experimentais, com baixos erros relativos nos comprimentos e ângulos de ligação. A comparação dos espectros vibracionais calculados revelou poucas diferenças, exceto por uma melhor separação de bandas envolvendo estiramentos Ru–N no isômero *fac*. As propriedades eletrônicas, avaliadas por meio de orbitais de fronteira e descritores derivados do teorema de Koopmans, indicaram que ambos os isômeros apresentam propriedade eletrônicas relativamente próximas, sugerindo estabilidade eletrônica semelhante, embora o isômero *mer* demonstre maior polarizabilidade. Por fim, os espectros teóricos de UV-Vis evidenciaram diferenças mais expressivas, com o isômero *mer* apresentando deslocamento batocrômico devido à maior conjugação eletrônica e as principais transições são do tipo d-d*.

ABSTRACT

In this work, two isomers of the cationic complex $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_3]^{2+}$, of the fac and mer types, were investigated using electronic structure methods. The complex is composed of bidentate pyridyl-pyrazole ligands coordinated to a ruthenium(II) ion in an octahedral geometry. The distinction between the fac and mer isomers lies in the spatial arrangement of the ligands in the coordination environment, which influences the structural and electronic properties of the compounds. Initially, crystallographic structures were obtained from the CCDC database and submitted to geometry optimization using the Gaussian16 package. The comparison between experimental and optimized structures demonstrated good agreement between theoretical and experimental data, with low relative errors in bond lengths and angles. The calculated vibrational spectra revealed few differences, except for a better separation of bands associated with Ru–N stretching in the fac isomer. The electronic properties, evaluated through frontier molecular orbitals and descriptors derived from Koopmans' theorem, indicated that both isomers exhibit relatively similar electronic behavior, suggesting comparable electronic stability, although the mer isomer shows greater polarizability. Finally, the theoretical UV-Vis spectra evidenced more pronounced differences, with the mer isomer displaying a bathochromic shift due to greater electronic conjugation, and the main transitions being of the d–d* type.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estruturas do composto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ com seus dois isômeros espaciais	13
Figura 2 - Estruturas dos ligantes pirazol, isoxazol e isotiazol.....	14
Figura 3 - modos de coordenação do grupo azol	15
Figura 4 - representação do Rutênio na tabela periódica e uma amostra de rutênio metálico.....	15
Figura 5 - estruturas em 3d dos compostos fac e mer- $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_3]^{2+}$	17
Figura 6 - Livro sobre simulação computacional aplicada a química disponibilizado como e- book.....	18
Figura 7 - Estrutura do ligante 2-(1H-pirazol-3-il)piridina	22
Figura 8 - Sobreposição das estruturas experimentais e teóricas dos isômeros FAC (A) e MER (B).....	23
Figura 9 - Espectros vibracionais na região do infravermelho dos isômeros mer e fac sobrepostos.....	25
Figura 10 - Orbitais de fronteira HOMO e LUMO e o gap, dos isômeros mer e fac.	27
Figura 11 - Espectro UV-Visível do isômero mer- $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_3]^{2+}$	29
Figura 12 - Espectro UV-Visível do isômero fac- $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_3]^{2+}$	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comprimentos de ligação em angstroms (Å) e ângulos em graus (°) selecionados dos isômeros <i>mer</i> e <i>fac</i> teóricos e calculados.	23
Tabela 2 - Cálculo das propriedades eletrônicas dos isômeros <i>mer</i> -[Ru(C ₈ H ₇ N ₃) ₃] ²⁺ e <i>fac</i> -[Ru(C ₈ H ₇ N ₃) ₃] ²⁺	26
Tabela 3 – Dados das principais bandas do espectro UV-Vis teórico isômero <i>mer</i> .	29
Tabela 4 – Dados das principais bandas do espectro UV-Vis teórico do isômero <i>fac</i>	30

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Isômeros	12
1.2	Ligantes aromáticos	13
1.3	Ligantes piridil-pirazol	14
1.4	Rutênio.....	15
1.5	Compostos de Rutênio.....	16
1.6	Química computacional	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral.....	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	Metodologia.....	21
4	Resultados E Discussão	22
4.1	Cálculos de Otimização, análise de comprimentos de ligação e ângulos dos isômeros	22
4.2	Análise do espectro teórico vibracional.....	24
4.3	Propriedades eletrônicas dos isômeros <i>mer</i> e <i>fac</i>	25
4.4	Análise do espectro teórico do UV-Vis.....	28
5	CONCLUSÕES	32
6	REFERÊNCIAS.....	33

1 INTRODUÇÃO

De uma forma simplificada, a química orgânica pode ser definida como a parte da química que estuda as propriedades e os compostos onde o átomo de carbono é o elemento principal (Carey, 2011), por outro lado, a química inorgânica caracteriza-se pela abrangência dos demais elementos da tabela periódica, ou seja, a química que abrange as demais substâncias inclusive o carbono que desempenha papel na área da química inorgânica (Miessler et al., 2014). Dentre as diferenças marcantes entre o estudo da química orgânica e da química inorgânica, está presente na geometria e no número de coordenação, o carbono é limitado comumente a um número máximo de quatro ligações, sendo esse o número máximo de átomos que podem ser ligados ao Carbono. Enquanto inúmeros compostos inorgânicos, possuem átomos centrais com número de coordenação quatro, cinco, seis ou mais (Miessler et al., 2014).

Dentro dos estudos na área inorgânica podemos destacar a química de coordenação que foi descrita por Werner. Esses compostos representam uma classe muito interessantes em termos de estruturas e propriedades. Esses complexos, são caracterizados por uma estrutura central metálica, comumente um íon positivo de metal de transição (Miessler et al., 2014), que se comporta como ácido de Lewis e formando uma ligação coordenada com um ou mais ligantes que se comportam como bases de Lewis. A química dos compostos de coordenação de Werner é muito rica e com possibilidade de aplicação em diversas áreas da química, desde catálises até a complexidade da química medicinal (Miessler et al., 2014).

1.1 Isômeros

Tanto compostos orgânicos quanto inorgânicos podem apresentar a propriedade de isomerismo, que ocorre quando a estrutura de um composto químico possui a mesma fórmula molecular, porém com arranjo estrutural espacial diferente (Carey, 2011). Existem variados tipos de isomeria, como estereoisomerismo (Isomeria

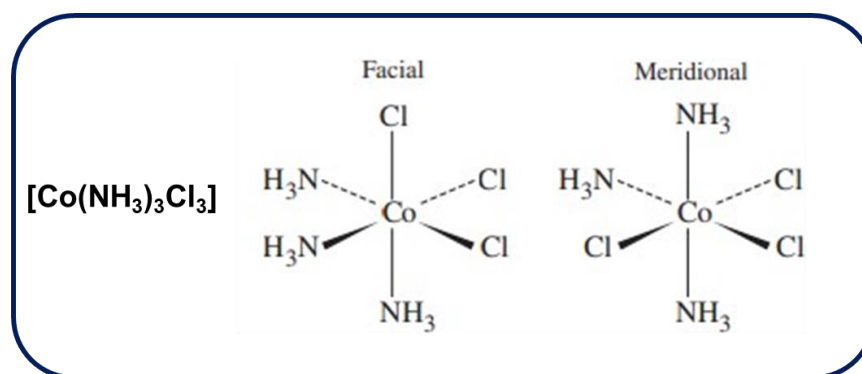
geométrica e Isomeria óptica) e isomeria estrutural. A principal diferença entre as duas é que no estereoisomerismo a conectividade dos átomos é a mesma e a isomeria estrutural não apresenta a mesma conectividade dos átomos nos isômeros. (Souza, 2016).

Um mesmo composto pode apresentar os mesmos átomos (mesma fórmula química) e diferentes propriedades físicas (solubilidade, coloração, entre outros) e propriedades química (reatividade, estabilidade, entre outros). (Souza, 2016).

Vários compostos inorgânicos possuem isômeros que dependem do seu número de coordenação, e complexos que são hexacoordenados pode-se destacar a isomeria fac e mer (**Figura 1**) que segundo Miessler pode se afirmar que:

Complexos $ML_3L'_3$ onde L e L' são ligantes monodentados, têm dois isômeros chamados *fac*- (facial) e *mer*- (meridional). Os isômeros *fac* têm três ligantes idênticos em uma face triangular. Os isômeros *mer* têm três ligantes idênticos em um plano dividindo a molécula. Isômeros similares são possíveis com agentes quelantes. (Miessler et al., 2014)

Figura 1 - Estruturas do composto $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ com seus dois isômeros espaciais



Fonte: (Miessler et al., 2014)

1.2 Ligantes aromáticos

Uma ampla gama de compostos orgânicos, são estudados para obtenção de compostos coordenados. Para atingir com êxito esse objetivo, utiliza-se ligantes considerados quimicamente versáteis que possuam maior variedade de pontos de

coordenação. Os ligantes aromáticos heterocíclicos são amplamente estudados por possuírem características citadas anteriormente, nesse contexto destacam-se os derivados da piridina e os ligantes azóis. (Soares, 2019)

1.3 Ligantes piridil-pirazol

Os azóis, constituem uma classe heterocíclica aromática que possuem 5 membros, e são caracterizados pela presença de um átomo de nitrogênio e um heteroátomo nas posições 1 e 2, O heteroátomo sendo nitrogênio é pirazol, se for enxofre chama-se isotiazol, e oxigênio isoxazol (**Figura 2**) (Soares, 2019).

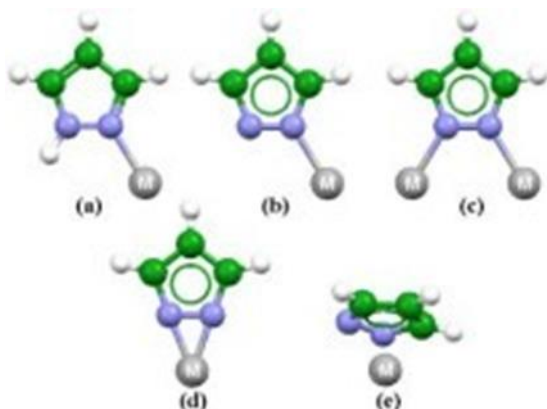
Pirazóis, são uma classe de compostos heterocíclicos aromáticos. Derivados dos azóis são estruturas heterocíclicas aromáticas que possuem nas posições 1 e 2 um átomo de nitrogênio e outro heteroátomo em uma estrutura de 5 membros. (Godoy Netto et al., 2008). Dentre os anéis heterocíclicos nitrogenados, observa-se a o pirazol como uma molécula bastante explorada devida suas variadas possibilidades de coordenação. (Soares, 2019). Os pirazóis possuem dois átomos de Nitrogênio nas posições 1,2. Possuem uma rica coordenação (**Figura 3**), devido aos pares de elétrons dos átomos de nitrogênio podendo ser ligantes monodentados, aniônicos monodentados, aniônicos exobidentados e aniônicos endobidentados ou ligantepenta-hapto. (Godoy Netto et al., 2008)

Figura 2 - Estruturas dos ligantes pirazol, isoxazol e isotiazol.



Fonte: Godoy Netto et al., 2008)

Figura 3 - modos de coordenação do grupo azol



Fonte: Godoy Netto et al., 2008)

Baseado nesse comportamento químico podemos obter compostos de coordenação com variados grupos metálicos e calcular as propriedades químicas.

1.4 Rutênio

O Rutênio (Ru) (**Figura 4**) é um metal de transição que foi descoberto na Rússia por volta de 1844 pelo químico Karl Karlovitch, enquanto analisava resíduos de platina. Possui aspecto duro, brilhante, quebradiço e resistência à corrosão. Localizando-se no grupo 8 da tabela periódica no bloco d. (Silva et al., 2012)

Figura 4 - representação do Rutênio na tabela periódica e uma amostra de Rutênio metálico.



Fonte: (brasilescola, acesso:2023)

O metal possui características que se destacam nos estados de oxidação II e

III, sendo o estado Ru (II) na configuração $[Kr]4d^6$ enquanto o Ru (III) apresenta configuração $[Kr]4d^5$. O Ru (II) geralmente coordena-se produzindo monômeros hexacoordenados diamagnéticos seus orbitais $d\pi$ (t_{2g}) completamente preenchidos. Comporta-se como íon metálico “mole” segundo a teoria de Pearson, apresentando afinidade por ligantes “moles” insaturados, o Ru (II) ainda vem sendo estudado para uso em complexos quimioterápicos além de outras aplicações. O Ru (III) apresenta monômeros hexacoordenados de spin baixo, um de seus elétrons encontra-se desemparelhado. (Neves, 2008)

Os complexos de Ru (II) são frequentemente empregados como fotocatalisadores, dada a sua capacidade intrínseca de promover reações de oxidação e redução sob irradiação luminosa. (Mark-Lee et al., 2017)

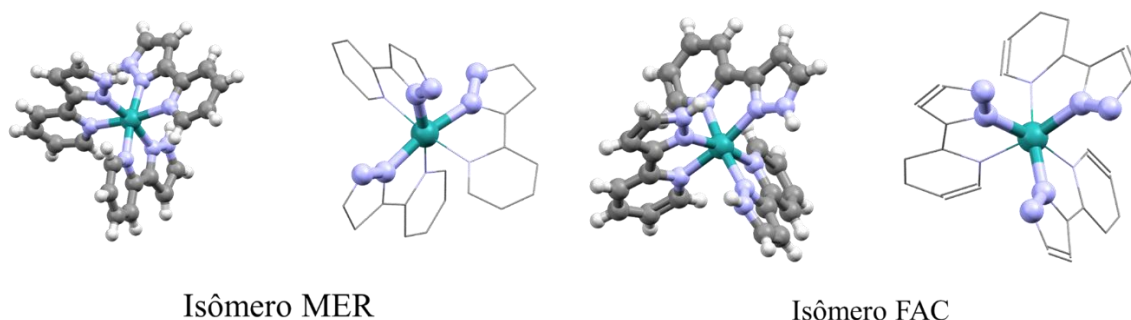
1.5 Compostos de Rutênio

O Rutênio pode coordenar-se com compostos aromáticos heterocíclicos que possuem átomos Nitrogênios, como o piridil-pirazol, que atuam como ligantes bidentados formando complexos octaédricos com íons metálicos (Ru), possibilitando estudos estruturais, ópticos e de outras propriedades.

O piridil-pirazol possui um anel piridínico e um pirazólico, sendo considerado um ligante heterocíclico e possui três átomos de nitrogênio, estado distribuídos na posição 1 no anel piridínico e nas posições 1 e 2 no anel pirazólico.

No anel pirazólico e 1 no anel piridínico, apresentando nesses átomos elétrons livres para coordenação (Neves, 2008) podendo formar os seguintes compostos em sua isomeria *fac* e *mer* (**Figura 5**).

Figura 5 - estruturas em 3d dos compostos fac e mer-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺



Fonte: Arquivo pessoal

1.6 Química computacional

O termo Química Computacional, é utilizado de maneira ampla abrangendo o uso de computação diretamente em estudos ou na resolução de problemas químicos (Young, 2001). Geralmente utiliza-se essa expressão quando se consiga desenvolver cálculos na química de forma efetiva e eficiente de maneira automatizada através de um computador (Young, 2001). Inclui-se assim todo estudo que envolva os métodos computacionais de forma aplicada na química, mesmo utilizando cálculos na área da mecânica quântica, onde esses métodos utilizam suas bases na área da física (Foresman; Frisch, 2015).

O avanço de estudos na Química Computacional, está ligado ao aumento de pesquisas que contribuem para o avanço de diferentes áreas da Química. Através de métodos computacionais e estudo da Química Quântica, percebe-se cada vez mais o destaque da Química Computacional em meio a comunidade científica. Conforme o desenvolvimento da tecnologia e permite acesso mais facilitado a máquinas mais eficientes e com redução de custos em relação a materiais e equipamentos eletrônicos (Sá et al., 2020).

Métodos computacionais diferentes dependem do custo computacional utilizado no processo resultando na precisão. Métodos semi-empíricos são considerados mais “baratos” computacionalmente. Cálculos que envolvem DFT

(Teoria do Funcional da Densidade) promovem resultados com bastante qualidade e precisão para diversos sistemas.(Foresman; Frisch, 2015)

Figura 6 - Livro sobre simulação computacional aplicada a química disponibilizado como e- book.



Fonte: reprodução da internet

O grande avanço no poder computacional vem permitindo um maior uso e destaque na comunidade científica que utiliza o poderio das máquinas cada vez mais avançadas para estudos de diversas áreas na química como a química quântica e derivados. Utilizando métodos como o DFT (em inglês *Density Functional Theory*) Teoria do funcional da Densidade, que baseado na estrutura eletrônica do sistema da molécula realiza cálculos sem a necessidade de uma máquina superpotente com boa precisão. (Sá et al., 2020).

A escolha do software faz toda diferença na hora de realizar o trabalho e se ter um custo computacional relacionado com a metodologia apropriada, tendo em vista que há também uma dependência da máquina, pois há a necessidade de aliar tempo e precisão do resultado.

O método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utiliza de técnicas computacionais que alia custo-benefício de um baixo custo computacional com uma boa eficiência. Servindo de base para investigações e estudos de propriedades físicas e químicas através de cálculos quânticos obtendo-se informações valiosas de diversos materiais e compostos e sínteses de novos compostos. (MOREIRA, 2016)

O objetivo do presente trabalho é analisar as propriedades estruturais e eletrônicas de dois isômeros de complexos de coordenação de Ru (II) com ligantes

bidentados 1-H-pirazol-3-il-piridina, usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) comparando com os dados experimentais, sempre que possível.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar, avaliar e comparar as propriedades estruturais e eletrônicas dos isômeros *mer* e *fac* com fórmula $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_3]^{2+}$ utilizando métodos de estrutura eletrônica disponíveis no software Gaussian16.

2.2 Objetivos específicos

- Otimizar a estrutura dos dois isômeros complexos *mer*- $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_3]^{2+}$ e *fac*- $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_3]^{2+}$
- Calcular o espectro vibracional na região do infravermelho.
- Calcular o espectro de transição eletrônica na região do UV-vis.
- Calcular a energia dos orbitais de fronteira.
- Avaliar a diferença das propriedades química dos dois compostos.

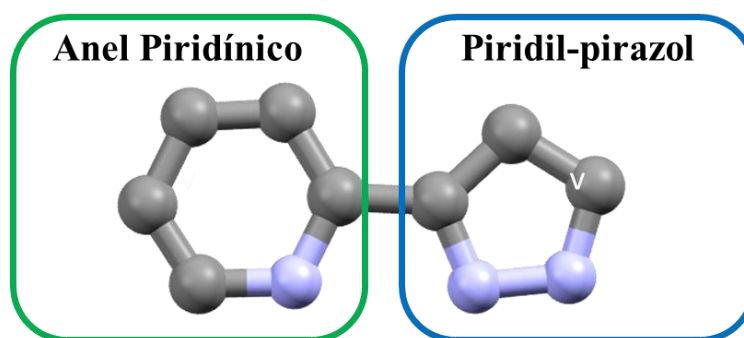
3 METODOLOGIA

Os cálculos realizados para o estudo teórico computacional das moléculas com isomeria *fac-mer* foram realizados no software Gaussian16.6. Na primeira etapa, as coordenadas cristalográficas tridimensionais para gerar o arquivo input foram obtidas da base de dados cristalográficos CCDC com números **959997** e **959998** para os isômeros *mer* e *fac*, respectivamente. Os cálculos de otimização no estado fundamental foram realizados com método DFT (Teoria Funcional da Densidade), usando o funcional m06-2x e “*basis set*” Lanl2dz para o átomo de rutênio e 6-311G (d, p) para todos os outros átomos. A otimização será confirmada pela ausência de frequências imaginárias no espectro vibracional teórico. Foram realizadas também a análise dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), calculado o espectro teórico de absorção na região do UV-vis usando método TD-DFT com o funcional B3LYP e “*basis set*” 6-311G (d, p) para os 40 primeiros estados excitados no vácuo e acetona. A visualização dos dados será realizada no software Gabedit.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos isômeros na sua forma catiónica com fórmula $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_3]^{2+}$, apresentam um centro metálico de Rutênio II, coordenado a três ligantes aromáticos formados por uma estrutura com dois anéis diimínicos sendo um anel piridínico, e um anel pirazólico (**Figura 7**) onde coordena-se ao centro metálico como uma base de Lewis através dos elétrons disponíveis pelos átomos de Nitrogênio de forma bidentada.

Figura 7 - Estrutura do ligante 2-(1H-pirazol-3-il) piridina



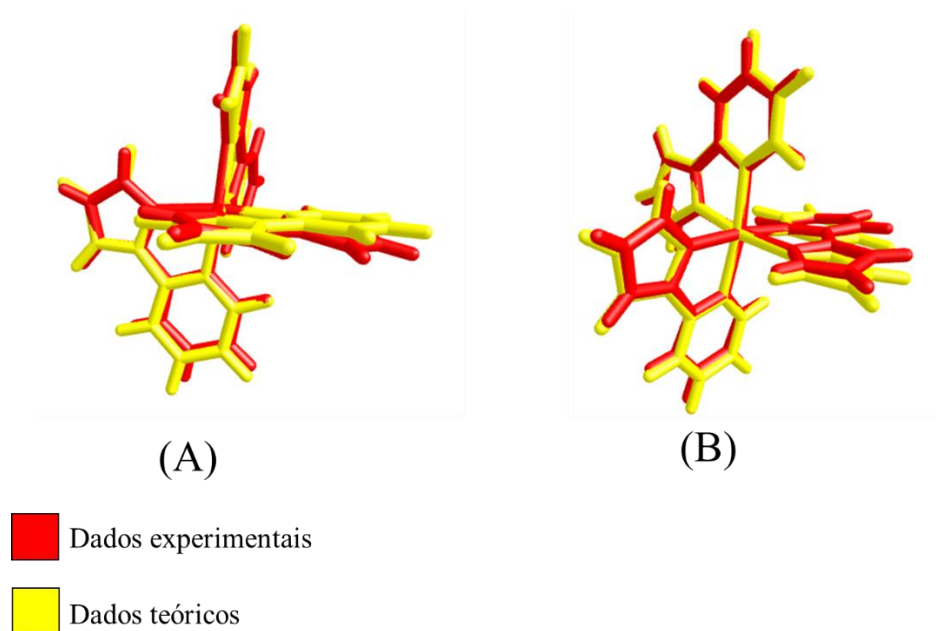
Fonte: Arquivo Pessoal.

Os dois compostos aqui estudados são isômeros do tipo *mer* e *fac* que se diferenciam pela orientação dos ligantes no espaço. Em compostos de coordenação octaédricos do tipo $[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$ onde L representa os ligantes bidentados como o piridil-pirazol, a isomeria *fac* e *mer* influencia diretamente em suas propriedades físico-químicas. Estruturalmente os isômeros *fac*, apresentam os três ligantes idênticos que estão dispostos em posição adjacente, ocupando uma face comum na estrutura do octaédrico. Em contrapartida nos isômeros *mer*, os ligantes encontram-se em um plano meridional sendo dois posicionados em posição *trans* e um em posição *cis*. Essa diferença na geometria além de influenciar a simetria do complexo, implica na formação de forças intermoleculares (Metherell et al., 2014).

4.1 Cálculos de Otimização, análise de comprimentos de ligação e ângulos dos isômeros

A otimização das duas estruturas *mer*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ e *fac*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ foram realizadas utilizando as coordenadas cristalográficas disponíveis na base de dados da CCDC o que diminui o custo computacional devido os comprimentos e ângulos de ligação já estarem próximos da estrutura de menor energia do sistema. Finalizada a otimização, as estruturas obtidas da base de dados da CCDC (experimental) e as estruturas otimizadas foram sobrepostas, (**Figura 8**), para visualização da concordância entre os dados. A sobreposição permitiu observar que os dados calculados apresentam comprimentos e ângulos de ligação concordantes com as estruturas obtidos experimentalmente. Os dados de comprimento e ângulos de ligação selecionados, são apresentados na **Tabela 1**.

Figura 8 - Sobreposição das estruturas experimentais e teóricas dos isômeros *FAC* (A) e *MER* (B).



Fonte: Arquivo Pessoal.

Tabela 1 - Comprimentos de ligação em angstroms (Å) e ângulos em graus (°) selecionados dos isômeros *mer* e *fac* teóricos e calculados.

Fragmento	<i>mer</i> - isômero (exp)	<i>mer</i> - isômero (teo)	<i>Erro relativo (%)</i>	<i>fac</i> - isômero (exp)	<i>fac</i> - isômero (teo)	<i>Erro relativo (%)</i>
Ligação [Å]						
Ru-N1	2,0588	2,0963	1,79	2,07649	2,1411	3,02
Ru-N2-N3	2,0613	2,1395	3,65	2,06477	2,1042	1,87
Ru-N4	2,0429	2,1462	4,81	2,07725	2,1411	2,98

Ru-N5-N6	2,04782	2,0978	2,38	2,06457	2,1041	1,88
Ru-N7	2,0847	2,1483	2,96	2,07611	2,1410	3,03
Ru-N8-N9	2,0599	2,1059	2,18	2,06361	2,1041	1,92
Ângulos [°]						
N1-Ru-N2	77,29751	76,43507	1,13	77,9572	76,4537	1,93
N4-Ru-N5	76,97853	76,31314	0,87	77,9102	76,4530	1,87
N7-Ru-N8	76,62092	76,58987	0,04	77,9227	76,4558	1,88

*exp = dados experimentais

**teo = dados calculados

As estruturas dos isômeros foram otimizadas utilizando o pacote de programas computacional Gaussian16 utilizando a *Keyword* OPT para o estado fundamental, podemos confirmar que a estrutura calculada é a de menor energia pela análise do espectro vibracional na região do infravermelho pela ausência de frequências imaginárias.

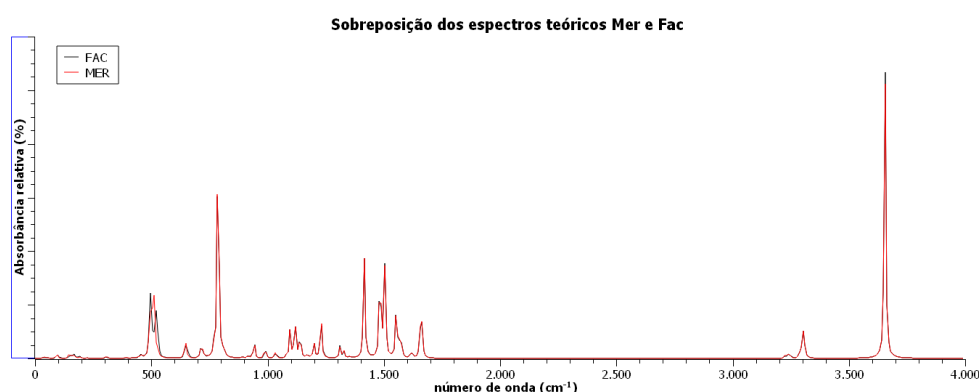
Os dados dos comprimentos de ligação na **Tabela 01**, permitem avaliar de forma quantitativa a concordância entre os dados experimentais e teóricos, sendo que para o isômero *mer* os erros relativos para os comprimentos de ligação ficam entre 1,79 e 4,81% e para os ângulos temos os erros entre 0,04 e 1,13% e para o isômero *fac* os erros relativos para comprimentos de ligação se encontram entre 1,87 e 3,03% e para os ângulos de ligação os erros ficam entre 1,87 e 1,93%. Essas pequenas diferenças obtidas podem ser justificadas pela diferença no ambiente química de um cristal real, onde temos vários tipos de forças intermoleculares e no cálculo teórico desconsideramos as interações intermoleculares no cálculo realizado para apenas uma molécula no vácuo. Apesar da simplificação nos cálculos, podemos observar que os erros obtidos são muito baixos e que o modelo utilizado consegue simular a estrutura real com boa precisão.

4.2 Análise do espectro teórico vibracional

O espectro vibracional na região do infravermelho constitui uma ferramenta relevante na análise estrutural, pois permite identificar a presença ou ausência de grupos funcionais característicos, como carbonilas, aminas primárias ou secundárias,

ácidos carboxílicos, entre outros. Na etapa de otimização das estruturas por métodos de estrutura eletrônica, o cálculo do espectro vibracional no infravermelho é empregado para confirmar que a geometria obtida corresponde a um ponto de mínimo de energia, o que é verificado pela ausência de frequências imaginárias (frequências negativas). Assim, os espectros calculados para os dois isômeros (*mer* e *fac*) são apresentados na **Figura 9**.

Figura 9 - Espectros vibracionais na região do infravermelho dos isômeros *mer* e *fac* sobrepostos



Fonte: Arquivo Pessoal.

O espectro vibracional na região do infravermelho para os isômeros aqui estudados não apresentam mudanças significativas nas principais bandas. As bandas mais intensas dos espectros aparecem em 3655 e 3656 cm^{-1} para *fac* e *mer*, respectivamente, sendo atribuídas aos estiramentos N-H dos anéis piridil-pirazóis. As bandas em 3306 e 3292 cm^{-1} em ambos compostos são atribuídos aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos C-H dos anéis piridil-pirazóis. As bandas atribuídas aos dobramentos angulares dos anéis piridínicos ocorrem em 1660 e 1661 cm^{-1} e 1416 e 1415 cm^{-1} para o composto *fac* e *mer*, respectivamente. Os estiramentos Ru-N dos anéis piridil-pirazóis ocorrem em 504 e 511 cm^{-1} e 496 e 493 cm^{-1} , para o composto *fac* e *mer*, respectivamente. A principal diferença entre os espectros obtidos se dá pela melhor separação das bandas em 504 e 496 cm^{-1} formando duas bandas distintas no isômero *fac*, o que não ocorre com o isômero *mer*.

4.3 Propriedades eletrônicas dos isômeros *mer* e *fac*

A análise de energia e dos descritores de reatividades dos isômeros *mer*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ e *fac*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ foram calculados de acordo com o teorema Koopmans reportados na literatura (LEITE et al., 2022). A diferença entre os orbitais HOMO e LUMO determinam a estabilidade que evitam a ocorrência de reações de transferência de elétrons dos compostos. A dureza química indica a estabilidade da molécula quanto a distorção da densidade eletrônica. Os dados calculados são apresentados na **Tabela 02**, como o potencial de ionização (I), afinidade eletrônica (A), o gap, potencial químico (μ), dureza (η) e moleza (S) foram obtidos de acordos com as equações apresentadas abaixo:

$$\text{Gap} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad (2.1)$$

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (2.2)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (2.3)$$

$$\mu = -1/2(I + A) \quad (2.4)$$

$$\eta = (I - A) \quad (2.5)$$

$$S = 1/\eta \quad (2.6)$$

Tabela 2 - Cálculo das propriedades eletrônicas dos isômeros *mer*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ e *fac*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺

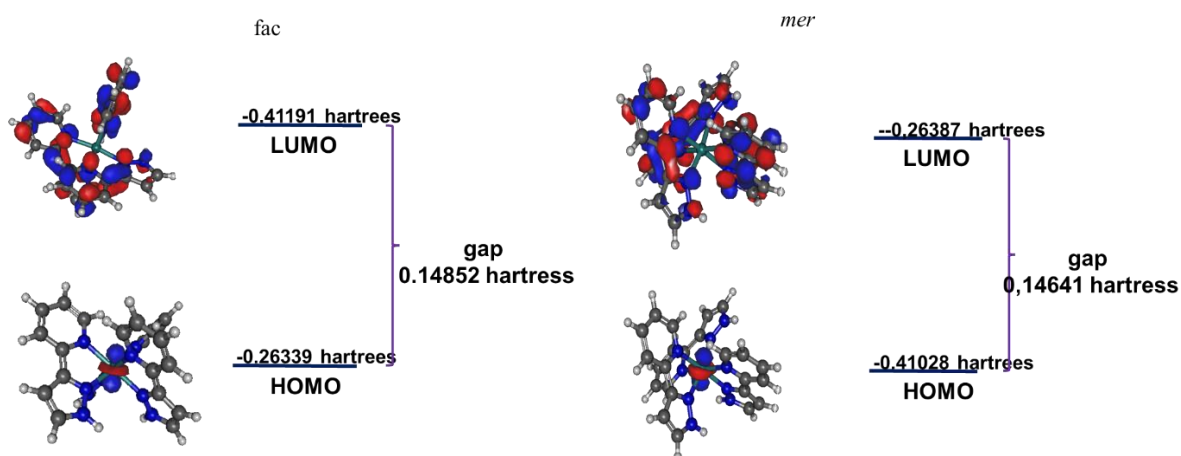
Isômeros	<i>mer</i> - [Ru(C ₈ H ₇ N ₃) ₃] ²⁺	<i>fac</i> - [Ru(C ₈ H ₇ N ₃) ₃] ²⁺
energia (hartree)	-1513,448833	-1513,458598
E_{Homo}	-0,41028	-0,41191
E_{Lumo}	-0,26387	-0,26339
Gap (hartree)	0,14641	0,14852
Potencial Ionização (I)	0,41028	0,41191
Afinidade eletrônica(A)	0,26387	0,26339
Potencial químico(μ)	-0,33707	-0,33765
Dureza (η)	0,14641	0,14852
Moleza (S)	6,83013	6,73309

Fonte: Arquivo Pessoal.

A energia calculada para os isômeros *mer*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ e *fac*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ e a energia dos orbitais HOMO e LUMO foram obtidos nos cálculos de otimização de estrutura. A **Tabela 2** apresenta os descritores de reatividade dos dois isômeros, sendo que a energia calculada para o isômero *mer* é -1513,448833 hartrees, já para o isômero *fac*, a energia calculada foi de -1513,458598 hartrees, sendo que as energias são muito próximas, uma vez que a estrutura dos isômeros não apresentam grandes diferenças estruturais, outro ponto que mostra que os compostos tem energias próxima de forma experimental, é o fato dos isômeros se formarem no mesmo meio reacional e sendo necessário a separação dos compostos, de acordo com o relato na literatura (METHERELL, 2013)

A análise da energia dos orbitais nos permite calcular o gap, que corresponde à diferença entre a energia do orbital HOMO e a energia do orbital LUMO ($\text{gap} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$), indica a energia mínima necessária para que ocorra uma transição eletrônica e quanto a molécula é estável a transferência de elétrons, ou seja, processos de oxirredução (**Figura 10**).

Figura 10 - Orbitais de fronteira HOMO e LUMO e o gap, dos isômeros *mer* e *fac*.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Para o isômero *mer* o gap obtido foi de 0,14641 hartree e para o isômero *fac* o gap foi de 0,14852 hartree. De acordo com esses dados, podemos observar que o isômero *fac* apresenta um gap um pouco maior, porém uma variação muito baixa para ter diferenças significativas. Em relação a composição dos orbitais de fronteira, o isômero *fac* tem o orbital HOMO formado principalmente pelos orbitais **s** e **dz²** do

rutênio, e para o isômero *mer* temos os orbitais **s**, **dz²**, **dyz**, **dxz** e **dx²**. Para o isômero *fac* o orbital LUMO é formado principalmente pelo orbital **RuP_z**, **N2P_y**, **C3P_y** e o isômero *mer* só é formado por átomos não metálicos, são todos os átomos de N na esfera de coordenação contribuindo com os orbitais **P_x**, **P_y** e **P_z**.

Observou-se que os descritores de moleza são maiores para ambos compostos do que o descritor de dureza, o que é esperado para compostos de Ru (II), uma vez que o estado de oxidação menor faz com que o composto seja mais mole, de acordo com a teoria de Pearson. Apesar de não terem diferenciações significativas podemos observar que os compostos apresentam características de compostos moles, que apresentam maior capacidade de polarizabilidade e nesse ponto o isômero *mer* é mais polarizável (Leite et al., 2022).

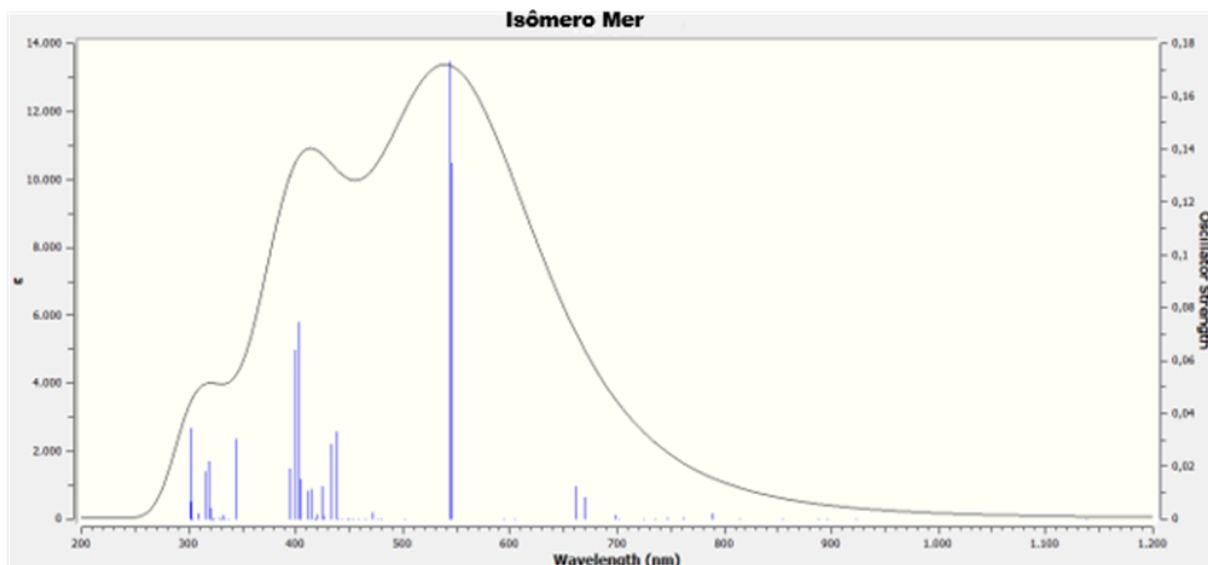
O potencial de ionização permite retirar um elétron do HOMO e levá-lo a uma distância infinita no vácuo, já afinidade eletrônica é energia necessária para trazer o elétron de uma distância infinita no vácuo até o LUMO, também não apresentam valores significativamente diferentes entre *mer* e *fac*. Potencial químico fornece informações sobre a tendência de um elétron escapar do equilíbrio e para os isômeros não encontramos diferenças significativas. (FOSCHINI, 2004) (Leite et al., 2022).

Podemos observar que as mudanças estruturais entre os isômeros não causaram grandes modificações nos descritores de reatividades.

4.4 Análise do espectro teórico do UV-Vis.

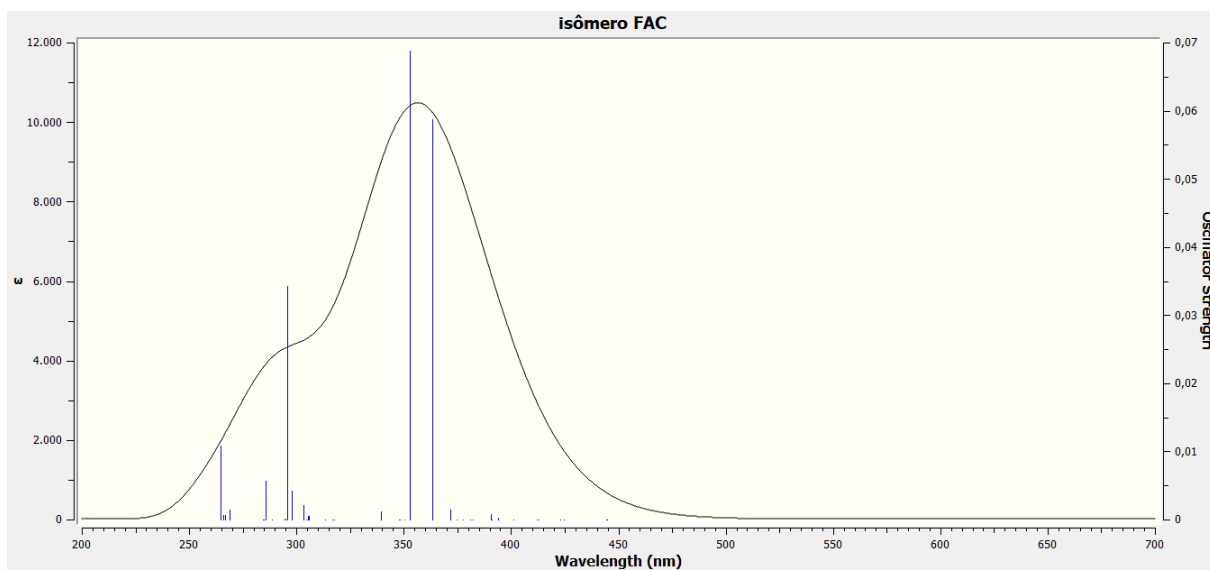
Na análise dos espectros de absorção do UV-Vis, foram selecionadas as quatro transições com maiores valores de f (força do oscilador) apresentadas nas Figuras 10 e 11 e **Tabela 4**. Percebe-se que os isômeros apresentam as maiores diferenças entre os dados avaliados, uma vez que o isômero *mer* apresenta absorção na região entre 301 e 789 nm e para o isômero *fac* a região do espectro fica entre 264 e 443 nm.

Figura 11 - Espectro UV-Visível do isômero *mer*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 12 - Espectro UV-Visível do isômero *fac*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺



Fonte: Arquivo Pessoal.

Tabela 3 – Dados das principais bandas do espectro UV-Vis teórico isômero *mer*.

Estado Excitado	λ máx	*f	Transições
18	544 nm	0,1347	HOMO-2 → LUMO (21,83 %)
			HOMO-2 → LUMO+1 (23,89%)
			HOMO-2 → LUMO+2 (9,41%)
42	402 nm	0,0744	HOMO-2 → LUMO+2 (18,90%)

			HOMO-2 → LUMO+4 (40,52%)
			HOMO → LUMO+6 (6,23%)
			HOMO-2 → LUMO+5 (14,28%)
43	399 nm	0,0641	HOMO-2 → LUMO+6 (12,79%)
			HOMO-1 → LUMO+5 (41,45%)
			HOMO → LUMO+3 (11,21%)
60	301 nm	0,0342	HOMO → LUMO (3,24%)
			HOMO → LUMO+2 (78,40%)

*f = força do oscilador.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Tabela 4 – Dados das principais bandas do espectro UV-Vis teórico do isômero *fac*.

Estado Excitado	λ máx	*f	Transições
22	366 nm	0,0587	HOMO-2 → LUMO+6 (7,80 %)
			HOMO-1 → LUMO (36,86%)
			HOMO-1 → LUMO+6 (15,35%)
24	402 nm	0,0687	HOMO-2 → LUMO (4,77%)
			HOMO-2 → LUMO+1 (24,74%)
			HOMO-1 → LUMO+2 (24,85%)
42	295 nm	0,0343	HOMO → LUMO+4 (93,59%)
59	264 nm	0,0108	HOMO-3 → LUMO+2 (29,70%)
			HOMO-5 → LUMO+2 (3,24%)
			HOMO-4 → LUMO+1 (30,25%)

*f = força do oscilador

Fonte: Arquivo Pessoal.

A tabela, mostra as quatro principais transições eletrônicas obtidas para os isômeros *mer* e *fac*. Para o isômero *mer*, a banda mais intensa ocorre em 544 nm tendo uma força de oscilador de 0,1347 e a maior porcentagem de contribuição da transição, é do orbital HOMO-2→LUMO+1, com 23,89% de contribuição, sendo atribuída como uma transição do tipo **d-d*** e a transição menos intensa ocorre em 301 nm e a principal transição ocorre entre os orbitais HOMO → LUMO+2 com 78,40%, sendo atribuída do tipo d-d*. Para o isômero *fac*, a transição mais intensa ocorre em 402 nm com uma força de oscilador de 0,0687 sendo a principal contribuição do orbital HOMO-1 → LUMO+2 com 24,85% de contribuição, podendo ser atribuída como uma transição do tipo d-d* e a banda menos intensa ocorre em 264 nm. Com força de oscilador 0,0108 do orbital HOMO-4 → LUMO+1, com 30,25% de contribuição

A comparação entre os dados dos dois isômeros permite avaliar que a o composto *mer* apresenta uma planaridade maior nos grupos ligantes, o que permite uma conjugação mais efetiva das ligações conjugadas, esse efeito já é descrito na literatura como um dos responsáveis pelo deslocamento batocrômico, ou seja, deslocamento das principais transições para a região do vermelho no espectro eletromagnético.

5 CONCLUSÕES

A investigação computacional dos isômeros *mer*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ e *fac*-[Ru(C₈H₇N₃)₃]²⁺ permitiu compreender como a disposição espacial dos ligantes influenciam suas propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas. Os comprimentos e ângulos de ligações apresentaram boa concordância com os dados cristalográficos disponíveis na base de dados CCDC, e os erros relativos ficam entre 1,79 e 4,81% e para os ângulos temos os erros entre 0,04 e 1,13% e para o isômero *fac* os erros relativos para comprimentos de ligação se encontram entre 1,87 e 3,03% e para os ângulos de ligação os erros ficam entre 1,97 e 1,93%.

Os cálculos de otimizações das estruturas permitiram observar que as energias dos isômeros são muito próximas, fato que é reforçado por evidências experimentais, uma vez que os compostos são formados no mesmo meio reacional e devem ser separados. Os espectros vibracionais apresentam informações estruturais com pequenas diferenças, enquanto os descritores eletrônicos indicaram comportamento semelhante quanto à estabilidade e reatividade, ainda que o isômero *mer* apresente maior polarizabilidade. Os dois isômeros tem características de compostos moles de acordo com a teoria ácido-base de Pearson.

Na análise dos espectros de UV-Vis foi onde conseguimos observar dados com diferenças significativas, uma vez que o isômero *mer* apresentou deslocamento batocrômico associado à maior conjugação eletrônica nos ligantes. Para o isômero *mer*, a banda mais intensa ocorre em 544 nm sendo atribuída a uma transição do orbital HOMO-2 → LUMO+1 do tipo **d-d***. Para o isômero *fac*, a transição mais intensa ocorre em 402 nm com a transição do orbital HOMO-1 → LUMO+2 do tipo d-d*.

A comparação entre os dados dos dois isômeros permite avaliar que a o composto *mer* apresenta uma planaridade maior nos grupos ligantes, o que permite uma conjugação mais efetiva das ligações conjugadas, esse efeito já é descrito na literatura como um dos responsáveis pelo deslocamento batocrômico, ou seja, deslocamento das principais transições para a região do vermelho no espectro eletromagnético.

6 REFERÊNCIAS

FORESMAN, James B.; FRISCH, Eileen. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods Third Edition. [S.l.: S.n.].

FOSCHINI, Mauricio. Síntese e determinação da afinidade eletrônica, potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros eletromuninescentes. USP, 2004.

GODOY NETTO, Adelino Vieira De *et al.* A QUÍMICA SUPRAMOLECULAR DE COMPLEXOS PIRAZÓLICOS Quim. Nova. [S.l.: S.n.].

LEITE, Celisnolia M. *et al.* Experimental and Theoretical DFT Study of Cu(I)/ N , N - Disubstituted- N '-acylthiourea Anticancer Complexes: Actin Cytoskeleton and Induction of Death by Apoptosis in Triple-Negative Breast Tumor Cells. Inorganic Chemistry, v. 61, n. 1, p. 664–677, 10 jan. 2022.

MARK-LEE, Wun Fui *et al.* Synthesis, spectroscopy and photocatalytic property of ruthenium(ii) bis(bipyridyl)-2-(1h-pyrazol-3-yl)pyridyl). Sains Malaysiana, v. 46, n. 12, p. 2461–2467, 1 dez. 2017.

MESSLER, Gary L. *et al.* 5 a edição. [S.l.: S.n.].

NEVES. COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) CONTENDO LIGANTES NITROGENADOS COMO FOTOSSENSIBILIZADORES EM CÉLULAS SOLARES Talita Pereira da Costa Neves Araraquara 2008 UNESP-ARARAQUARA. [S.l.: S.n.].

SÁ, Ézio Raul Alves de *et al.* Introdução a Cálculos Quânticos Computacionais em Sistemas Iônicos e Moleculares. RCT - Revista de Ciência e Tecnologia, v. 6, 28 set. 2020.

SILVA *et al.* Ru EImEnto Químico. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<http://www.platinum.matthey.com/publications/market-data->>.

SOARES, Iuri Cardoso. UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO INSTITUTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. [S.l.: S.n.].

SOUZA, Anne. ESTEREOQUÍMICA E ISOMERIA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO META. [S.l.: S.n.].

YOUNG, David C. .. Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems. [S.l.]: Wiley, 2001.

LEITE, Celisnolia M. et al. Experimental and theoretical DFT study of Cu(I)/N,N-disubstituted-N'-acylthioureato anticancer complexes: actin cytoskeleton and induction of death by apoptosis in triple-negative breast tumor cells. Inorganic Chemistry, Washington, v. 61, n. 1, p. 664-677, 2022. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03389. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.inorgchem.1c03389>. Acesso em: 2023..