



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alexsandro Ricardo da Silva

*Efeitos de Carga Iônica e Multiplicidade de Spin em Propriedades
Eletrônicas de Complexos Bimetálicos de Cobalto/Rutênio
Contendo Pontes de Fullerenos*

Instituto de Física
Universidade Federal da Bahia
Salvador - BA, 2019.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Efeitos de Carga Iônica e Multiplicidade de Spin em Propriedades
Eletrônicas de Complexos Bimetálicos de Cobalto/Rutênio
Contendo Pontes de Fullerenos*

Alexsandro Ricardo da Silva

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Co-orientador: Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, sob orientação do Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Salvador – BA, dezembro de 2019

SILVA, Alexsandro Ricardo.

Efeitos de Carga Iônica e Multiplicidade de Spin em Propriedades Eletrônicas de Complexos Bimetálicos de Cobalto/Rutênio Contendo Pontes de Fulerenos / Alexsandro Ricardo da Silva - Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2019.

104 páginas

Tese (Doutorado) – Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia.

Orientador: Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

1. Fulerenos
2. Nanoestruturas
3. Carga Iônica / Multiplicidade de spin
4. Propriedades Moleculares

UFBA / IF / 2019

Dedico esse trabalho a minha família: Ana Paula, Raul Ricardo, Isadora Ribeiro, Maria Luciana,
Elaine Rosa,
Vinicius. Alfredo e Maria Ester (*in memoriam*).

AGRADECIMENTO

Humildemente a Deus em primeiro lugar, pelo dom da vida!

Aos professores Dr. Roberto Rivelino e Jailton Sousa pela elucidação dos meus questionamentos, formação e encorajamento no desenvolvimento deste trabalho.

A minha família, em especial a minha mãe, Ana Maria de Paula, pela compreensão e apoio nesse tempo em que estive longe de casa.

Ao meu Pai, Raul Ricardo, por me ajudar em toda essa caminhada. Ao meu avô, Alfredo de Paula, por minha criação juntamente com minha avó (*in memoriam*) Maria Ester de Paula. A minha irmã, Luciana de Paula, pela ajuda quando precisei.

Ao meu sobrinho, Vinicius de Paula. A minha filha, Isadora Silva. A Elaine Rosa, pela por ser uma companheira nessa caminhada.

Às amizades conquistadas durante o convívio no instituto de física da UFBA: Elenilson, Tércio, Josenilton.

Agradeço a Maria Isabel e a Renato Batista por ter a paciência de me ensinar a programar de forma coerente, o que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a Pós-Graduação do IF da UFBA pelo pleno conhecimento adquirido.

E finalmente agradeço à CNPq-CAPES pelo apoio financeiro.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

Programa de Pós-Graduação em Física

**“EFEITOS DE CARGA IÔNICA E MULTIPLICIDADE
DE SPIN EM PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE
COMPLEXOS BIMETÁLICOS DE
COBALTO/RUTÊNIO CONTENDO PONTES DE
FULERENO”**

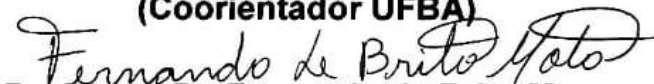
por:

ALEXSANDRO RICARDO DA SILVA


Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia quatro e um de dezembro do ano dois mil e dezenove perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Professor Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno
(Orientador UFBA)


Professor Dr. Jailton Souza de Almeida
(Coorientador UFBA)


Professor Dr. Fernando de Brito Mota
(UFBA)


Professor Dr. José David Manguiera Vianna
(UFBA)


Professor Dr. Sergio André Fontes Azevedo
(UFPB)


Professor Dr. Tiago Vinicius Alves
(UFBA)

Roberto Rivelino de Melo Moreno
(Coordenador do PGIF/UFBA)

RESUMO

Nesse trabalho, propusemos teoricamente complexos de coordenação tipo Creutz-Taube, com a fórmula $[(\text{NH}_3)_5\text{-Co-py-X-py-Ru-(NH}_3)_5]^{q+}$, admitindo diferentes cargas iônicas, q , e multiplicidades de spin, compatíveis com os íons metálicos envolvidos e com $X = \text{C}\equiv\text{C}$ e C_{60} . O objetivo principal foi substituir a parte central do ligante-ponte entre os íons de Co e Ru por uma molécula de C_{60} . A partir de cálculos de estrutura eletrônica, no escopo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), realizamos uma investigação teórico-computacional sistemática para examinar os novos complexos de coordenação. É de interesse teórico e experimental investigar as propriedades eletrônicas de complexos de coordenação contendo valência mista, visando potenciais aplicações tecnológicas. Nesse contexto, investigamos também a viabilidade de usar ligantes contendo fulerenos em complexos de coordenação para controlar excitações e transferência eletrônicas entre centros metálicos com diferentes estados de oxidação. Nossos cálculos permitiram avaliar se o fulereno pode facilitar ou dificultar a deslocalização de elétrons entre dois centros metálicos, o que pode impactar na tautomeria de carga. A fim de viabilizar as simulações computacionais, usamos uma geometria típica desses complexos, com dados cristalográficos disponíveis na literatura. Além disso, realizamos um estudo de um complexo padrão (contendo $-\text{C}\equiv\text{C}-$ no ligante ponte) para compararmos nossos resultados com a nova proposta contendo o C_{60} . Portanto, de forma mais geral possível, investigamos diversas possibilidades, teoricamente aceitáveis, de complexos de coordenação (tipo Creutz-Taube) intermediado pelo fulereno C_{60} e com os íons metálicos Co^{n+} e Ru^{m+} , nos seus diferentes estados de oxidação e multiplicidades de spin. Em síntese, nossos sistemas modelos principais foram descritos pela fórmula $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}_{60}\text{-py-Ru(NH}_3)_5]^{q+}$ ($q = 4, 5$ e 6 ; $q = n + m$). Como é conhecido, tais complexos constituem um desafio teórico motivador, uma vez que, a investigação de suas propriedades eletrônicas permite uma análise detalhada das propriedades essenciais para discutir o transporte eletrônico entre os centros metálicos, bem como a espectroscopia eletrônica desses compostos. Assim, pudemos inferir sobre o mecanismo de tautomeria de valência no caso do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}_{60}\text{-py-Ru(NH}_3)_5]^{5+}$. Dessa forma, pudemos estabelecer uma análise sistemática das propriedades eletrônicas e da influência do C_{60} na tautomeria de valências e nas propriedades eletrônicas em geral.

ABSTRACT

In this work, we have theoretically proposed Creutz-Taube coordination complexes, with formulae $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-X-py-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{q+}$, assuming different ionic charges, q , and spin multiplicities, compatible with the metal ions involved and with $X = \text{C}\equiv\text{C}$ and C_{60} . The main aim was to replace the central part of the bridge ligand between Co and Ru ions with a C_{60} molecule. From electronic structure calculations within the scope of the Density Functional Theory (DFT), we have performed a systematic computational-theoretical investigation to examine the new coordination complexes. It is of both theoretical and experimental interest to investigate the electronic properties of coordination complexes containing mixed valence, aiming at potential technological applications. In this context, we have also investigated the feasibility of using fullerene-containing ligands in the coordination complexes to control electronic excitations and transfer between metal centers with different oxidation states. Our calculations allowed us to assess whether fullerene can facilitate or hinder electron relocation between two metal centers. In order to make our computational simulations possible, we use start with a typical geometry occurring for these types of complexes, with crystallographic data available in the literature. In addition, we have performed a study of a standard complex (containing $-\text{C}\equiv\text{C}-$ in the bridge ligand) to compare our results with the new proposal containing C_{60} . In this sense, as generally as possible, we investigated several theoretically acceptable possibilities for the C_{60} fullerene-mediated coordination complexes (Creutz-Taube-type) and Co^{n+} and Ru^{m+} metal ions in their different oxidation states and spin multiplicities. In summary, our main model systems were described by the formulae $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}_{60}\text{-py-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{q+}$ ($q = 4, 5$ and 6 ; $q = n + m$). As is known, such complexes constitute a motivating theoretical challenge, since the investigation of their electronic properties allows a detailed analysis of the essential properties for the electronic transport between the metallic centers, as well as for the understanding of the electronic spectroscopy of these complexes. Thus, we could infer about the valence tautomerism mechanism in the case of the $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}_{60}\text{-py-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ complex. Finally, we have established a systematic analysis of the electronic properties as well as the influence of C_{60} on the valence tautomerism and electronic properties in general.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	10
CAPÍTULO 2 – MODELAGEM MOLECULAR E MÉTODOS TEÓRICOS	15
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
CAPITULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	91
BIBLIOGRAFIA	96
ANEXO	104

1.1. Desafios no Mundo Atômico

A física se alicerça em conceitos fundamentais propostos e discutidos ao longo de séculos por uma gama de cientistas, e busca sempre uma compreensão integrada para os fenômenos da natureza. Dessa forma, o método científico foi desenvolvido junto com a física para descrever a “mecânica do universo”, no sentido de Isaac Newton, estendendo-se para outras interfaces, da própria física, como o eletromagnetismo e a termodinâmica, bem como com outros ramos do conhecimento, como a química e a biologia. Nesse sentido, busca-se, a cada dia, novos empreendimentos para que seja possível ensejar novas tecnologias baseadas em conceitos fundamentais. Com isso, vamos preenchendo as lacunas do conhecimento e vencendo os desafios impostos à nossa forma de pensar o mundo.

Um desses empreendimentos refere-se ao surgimento de um novo campo científico, que vem se consolidando, principalmente, na física e na química, e tem seu marco por volta de 1959, quando na oportunidade, o físico Richard P. Feynman proferiu uma palestra (que se tornaria clássico) no Encontro Anual da Sociedade Americana de Física (American Physical Society – fundada em 1899), intitulado como “There’s plenty of room at the bottom”, que pode ser traduzido livremente como “Há muito espaço lá em baixo” [1]. Com essa afirmação, ele anteviu novos fenômenos e desafios físico-químicos interessantes que poderiam revolucionar nosso cotidiano, tendo ali um prenúncio do que hoje conhecemos como nanotecnologia. Entretanto, essa realização só poderia ser possível caso estivéssemos aptos a controlar a matéria em seu nível mais fundamental. Exatamente, sessenta anos depois, o desenvolvimento de sistemas automontados supramoleculares [2-4] têm sido explorados com renovado interesse dentro de um novo cenário chamado nanociência ou nanotecnologia [5-7], que tem como atores principais os átomos, as moléculas e os materiais de baixa dimensionalidade [8].

Essas estruturas oferecem um potencial indiscutível para a criação de materiais com propriedades ou finalidades específicas, ou seja, que podem apresentar uma arquitetura manipulável de sistemas auto-organizados. Especificamente, tais sistemas podem atuar como armazenadores de informações, conversores de energia, motores, dentre outras funções [9-10]. As propriedades desses sistemas são resultantes do processo de organização funcional de cada componente. No entanto, elas também representam grandes desafios no âmbito da pesquisa

básica, estabelecendo inúmeras questões a serem abordadas, de maneira específica, por teóricos e experimentais nas diferentes áreas envolvidas.

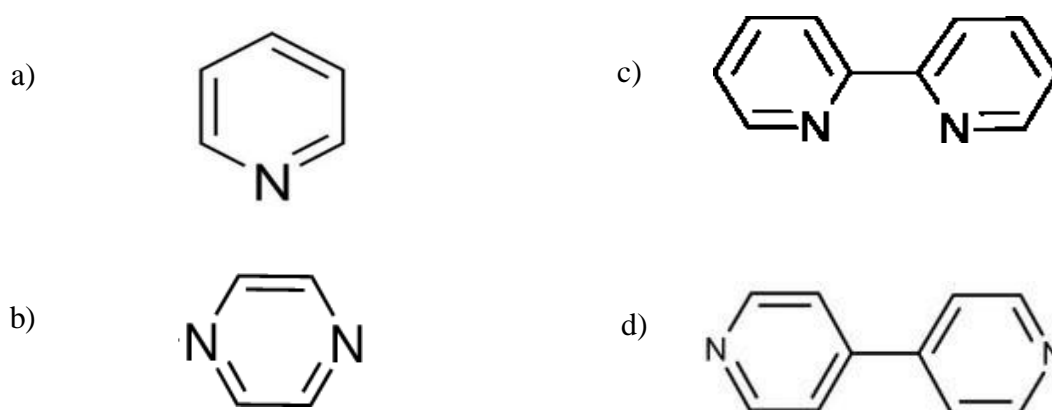
No âmbito aplicado, tais estudos oferecem uma alternativa para o desenvolvimento de dispositivos e máquinas moleculares eficientes, os quais já são uma realidade [11]. Por exemplo, minúsculos circuitos podem ser criados a partir de moléculas que se organizam com funcionalidades específicas, via o processo de automontagem. De fato, este é um campo promissor, possibilitando inúmeros desenvolvimentos em diversos níveis, devido principalmente ao caráter interdisciplinar e multidisciplinar. Nesse âmbito, o design de materiais funcionais e de dispositivos baseado em moléculas cada mais vez mais eficientes constitui uma área em que físicos, químicos, engenheiros, etc, podem atuar.

As possibilidades de construção de nanomateriais, nanodispositivos e nanossistemas têm se tornado, portanto, uma realidade nos últimos anos. A fabricação de processadores cada vez menores, é um exemplo exitoso, em que se pode perceber o aumento crescente da capacidade de armazenamento e de processamento de dados [12,13]. Essa evolução ocorre à medida que há redução do tamanho dos dispositivos, ao mesmo tempo em que evolui o nível de integração dos componentes eletrônicos nos circuitos integrados [14]. Isso tem possibilitado a manutenção da lei de Moore [15,16] e impulsionado avanços na área de sistemas eletrônicos baseados em moléculas, e pavimentando também o caminho para a computação quântica [17,18].

1.2. Aproveitando Conhecimentos da Química

No contexto molecular, a química oferece uma gama de sistemas interessantes na escala molecular, alguns ainda pouco explorados no âmbito da nanociência que, a partir de pequenas modificações estruturais e funcionais, podem se tornar modelos exequíveis para aplicações em armazenamento de informação, spintrônica e computação quântica [19]. Como exemplo, tem-se os complexos de coordenação baseado no rutênio (Ru), de valência mista, com estado fundamental de alto spin, em decorrência da alta delocalização eletrônica ao longo do sistema. Um exemplo icônico é o íon de Creutz-Taube $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (pz = pyrazine, ver figura 1.2 (a)) [20], que contém dois íons metálicos em diferentes estados de oxidação (a saber, Ru^{III} e Ru^{II}). Compostos dessa natureza podem ser poderosos protótipos para investigar o processo de transferência eletrônica intermetálica via a tautomeria de valência ou de carga [21].

Partindo desses compostos bimetálicos, podemos elaborar novos complexos que apresentem em sua estrutura, características específicas bem definidas, que podem ser combinadas objetivando a obtenção de novos materiais, e potencializando ou inibindo propriedades de interesse [22-26]. Efetivamente, diversas estruturas moleculares podem ser preparadas e utilizadas como estruturas pontes (ou espaçadores), e neste caso, algumas moléculas podem ser utilizadas para formar as pontes capazes de promover, por exemplo, uma transferência eletrônica mais eficiente entre dois núcleos. Nesse sentido, a piridina (py) é uma das moléculas bastante utilizadas, atuando como ponte em complexos de coordenação, tendo como exemplo de série a 2,2'-bipiridina (bpy) [27,28]. Se um átomo de carbono da piridina for substituído por um átomo de nitrogênio, uma molécula de pirazina (pz) é gerada. Entretanto, pode-se fazer combinações de modo a gerar ligantes-pontes do tipo 4,4'-bipiridina [29,30] (ver figura 1.1).

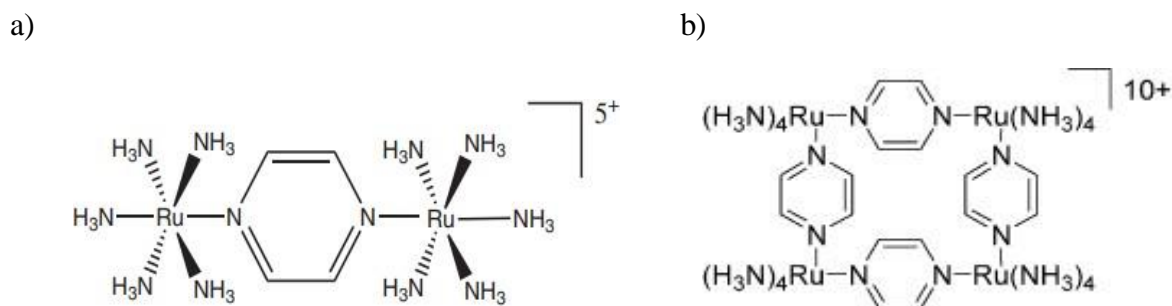


Figuras 1.1. Estrutura química da piridina (a), pirazina (b), e dos isômeros da bipiridina (c) e (d)

É possível expandir a estrutura do complexo adicionando íons ou moléculas capazes de interligar ou formar pontes entre dois ou mais íons metálicos, obtendo-se então, estruturas de complexos polinucleares [31-33]. A química inorgânica, em especial, tem colaborado com grande parte do conhecimento teórico e experimental acumulado neste campo, através do estudo de complexos de valência mista com mais de um núcleo [34-37]. No contexto de Creutz- Taube, existe uma série de complexos cuja características em comum são a presença de dois (ou mais) átomos de Ru, ligados por pontes ligantes onde pode ocorrer transferência eletrônica potencialmente controlada. Tais complexos foram extensivamente estudados [38-40] nos últimos anos, tendo em vista que esses compostos podem fornecer informações sobre os

processos de troca de elétrons em reações redox, bem como sobre o caráter geral da transferência de elétrons através de sistemas químicos correlatos.

A presente tese propõe modificações no composto de Creutz-Taube [41,42], de forma que sua distribuição eletrônica seja dependente de alguns parâmetros que podem ser controlados em condições experimentais. Como mostrado na figura 1.2 (a), este complexo pode exibir uma espécie de valência mista (do tipo $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$) com carga +5. Teoricamente, também poderíamos esperar os íons com carga +4 ($\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}}$) e com carga +6 ($\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{III}}$) [43]. Como já discutido aqui, essa classe de complexos de metais de transição binucleares foi proposta como promissora para a condução eletrônica molecular partindo de dímeros de valência mista como $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$, especialmente quando os dois metais, com estados de oxidação formalmente diferentes, são ligados por pontes π -conjugadas [44,45]. Compostos de valência mista que permitem transferência de elétrons são, portanto, sistemas potencialmente eficientes para o domínio da expansão natural de nanojunções (fig. 1.2(b)). Portanto, esses sistemas são excelentes candidatos a aplicações em spintrônica molecular, desde que seja possível o controle do estado de spin, que é a base para o desenvolvimento da computação quântica [46-51], bem como para eletrônica molecular [52-56].



Figuras 1.2. O íon complexo de Creutz-Taube (a). Átomos de rutênio (Ru) funcionando como pontos quânticos em um complexo de coordenação polinuclear (b).

1.3. Objetivos do Nosso Trabalho

Nosso principal objetivo é introduzir como ligante entre dois núcleos metálicos de um complexo de Creutz-Taube uma molécula tipo fullereno (C_{60}), e analisar os efeitos sobre transferência e excitações eletrônicas. Em particular, estamos interessados no caso de valência mista, embora trataremos também dos casos de valência comum nos centros metálicos [57]. É

nosso principal interesse modificar a natureza dos centros metálicos no complexo, produzindo um sistema heteronuclear. Consideraremos complexos contendo íons de Co e Ru, uma vez que o íon de Co também pode existir em diferentes estados de oxidação, de spin e com distintas coordenações [58-61]. Dessa forma, podemos avaliar os casos em que há a possibilidade de tautomeria de valência [62-65], bem como os casos de valência comum no Co e no Ru.

A seguir, no Capítulo 2, apresentamos nossa modelagem molecular e a metodologia computacional empregada para realizar os cálculos das propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. No Capítulo 3, discutimos os resultados obtidos, primeiramente para um complexo modelo (utilizado como referência) e, em seguida, para o complexo modificado com o C₆₀. Assim, podemos fazer uma análise comparativa entre o complexo de referência e o complexo modificado, e, finalmente, avaliar os efeitos da substituição da ponte pelo fulereno nas situações em que a tautomeria é esperada ocorrer e também nos casos de valência comum nos centros metálicos. Finalmente, no Capítulo 4, apresentamos nossas observações, conclusões e perspectivas do trabalho.

CAPÍTULO 2 – MODELAGEM MOLECULAR E MÉTODOS TEÓRICOS

2.1. Sistemas Propostos

Neste capítulo, modelaremos uma série de complexos de coordenação envolvendo dois metais de transição, sendo eles o Co e o Ru, principalmente, por causa da grande variação nos seus estados de oxidação. Para termos uma ideia, os estados de oxidação mais comuns do Ru são +2, +3, e +4. Entretanto, podem ser encontrados compostos desse metal cujo o número de oxidação varia de -2 a +8 [66]. As propriedades relativas à baixa estabilidade dos estados de oxidação mais elevados e a alta estabilidade do estado II com relação ao estado III, que ocorre ao longo da série Ti, V, Cr, Mn e Fe também persistem no Co. Os estados de oxidação mais comuns desse metal são +2 e +3, porém, na maioria dos compostos de Co usuais, seu estado de valência é o +2 [67,68]. Para poder ter uma compreensão melhor, elaboramos a tabela 2.1.

Como é conhecido, muitos íons dos metais de transição contêm subníveis *d* parcialmente ocupados, de forma que a existência desses elétrons *d* é relativamente responsável por várias características dos metais de transição. É por isso que eles exibem mais de um estado de oxidação formal e, portanto, podem interagir com outros átomos ou moléculas por meio de ligações coordenadas, dando origem a diversos compostos de coordenação [69,70].

Tabela 2.1 – Distribuição eletrônica e estados de oxidação do Co e Ru.

Co: [Ar] 3d ⁷ 4s ²		Ru: [Kr] 4d ⁷ 5s ¹	
Co ^I (d ⁸)	(+1)	Ru ^{II} (d ⁶)	(+2)
Co ^{II} (d ⁷)	(+2)	Ru ^{III} (d ⁵)	(+3)
Co ^{III} (d ⁶)	(+3)	Ru ^{IV} (d ⁴)	(+4)
Co ^{IV} (d ⁵)	(+4)	Ru ^V (d ³)	(+5)
Co ^V (d ⁴)	(+5)	Ru ^{VI} (d ²)	(+6)

Por causa dessa variação nos estados de oxidação, dentre outras propriedades, o Ru e o Co formam um número extremamente elevado de compostos (ou de complexos de coordenação). A relevância desses compostos tem crescido muito devido às diversas aplicações como catalisadores, sensibilizadores envolvendo células solares, armazenamento de informações, dentre outras aplicações [71]. Os complexos de coordenação envolvendo Co e Ru

com variadas estruturas são numerosos na literatura, no qual vários tipos de processos, incluindo-se a tautomeria de valência (ou de carga) e transferência eletrônica, são bem discutidos [72-82]. O uso desses complexos de metais é atraente porque as propriedades eletrônicas podem ser ajustadas variando-se as pontes, bem como os ligantes auxiliares.

Tendo em vista que o *design* e o estudo racional de novas arquiteturas podem ser elaborados, a figura 2.1 mostra um diagrama esquematizando nossos complexos propostos. Vale ressaltar que estamos interessados em complexos onde a separação entre Co-Ru pode ser da ordem de nanômetros, o que poderia atenuar (ou até mesmo inibir) a transferência eletrônica total, especialmente quando tautomeria de carga é observada. Dessa forma, poderíamos controlar diferentes processos eletrônicos, a depender da natureza química da ponte usada entre os núcleos metálicos. Nosso intuito também é compreender melhor esses tipos de sistemas, uma vez que a cinética de transferência eletrônica é determinada pela estrutura da ponte.

Nesse sentido, usando o íon complexo de Creutz-Taube como protótipo de um sistema de valência mista com ponte molecular, vários outros compostos análogos são reportados na literatura, nos quais, algumas características são alteradas, como o tipo de íon metálico, a ponte molecular, a carga total ou o tipo de coordenação [83]. Todas essas modificações alteram a estabilidade, densidade eletrônica e os estados de spin (de baixo ou alto spin) dos complexos, bem como suas funcionalidades. Essas propriedades nos permitem entender os mecanismos associados à distribuição eletrônica em todo o complexo. Nesse contexto, os compostos com dois ou mais centros de valência tornaram-se bastantes estudados [84,85].

Baseado nos compostos análogo descritos na literatura, as categorias dos sistemas estudados neste trabalho têm fórmula geral $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{n+}\text{-py-X-py-Ru}^{m+}(\text{NH}_3)_5]^q$, onde **X** é o ligante ponte estabelecido e *n* e *m* são inteiros referentes aos estados de oxidação dos metais, dando carga iônica total $q = n + m$. A depender do sistema intermediário (ponte), o equilíbrio tautomérico de carga do sistema poderá ser afetado. Nossa proposta teórica é simular computacionalmente esses complexos, via cálculos de estrutura eletrônica e otimização de geometria.

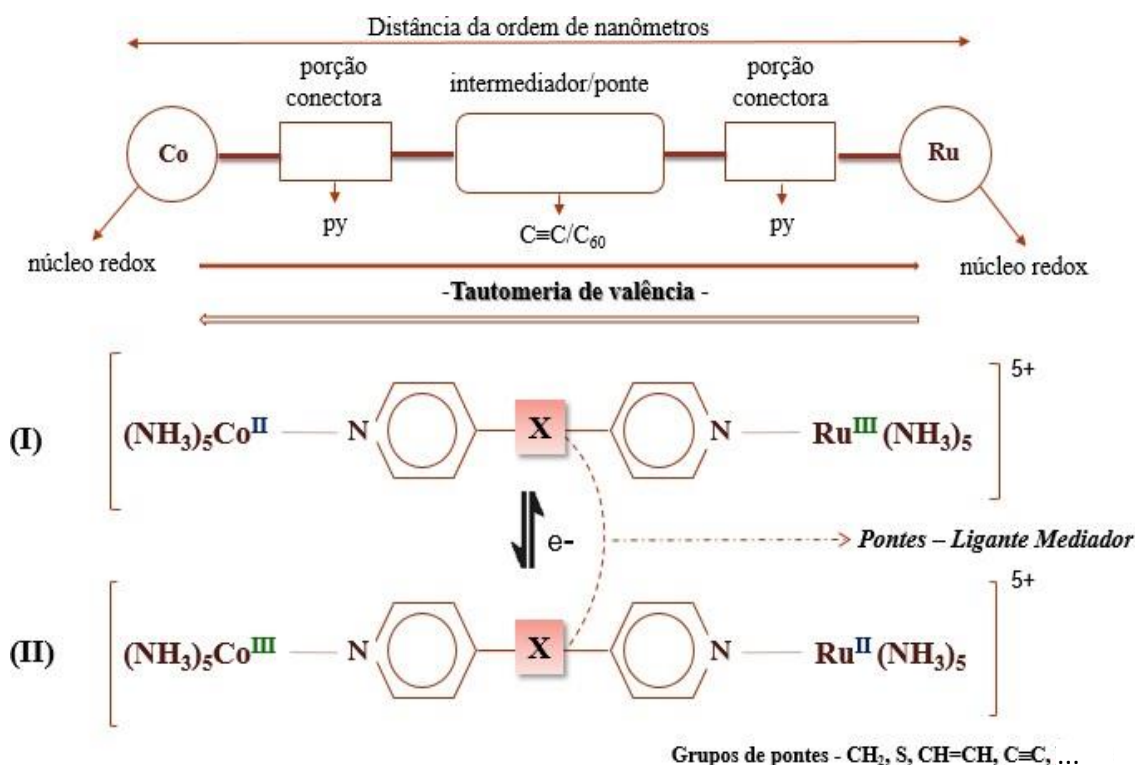


Figura 2.1. Esquematização de um dispositivo eletrônico baseado em complexos de coordenação tipo de Creutz-Taube e o processo de equilíbrio tautomérico de carga (I e II) nos complexos.

Como se trata de sistemas grandes, carregados e envolvendo íons metálicos com alto número atômico nem sempre é possível realizar uma otimização de geometria total para todos os parâmetros simultaneamente, em um nível de cálculo mais sofisticado. Entretanto, como partimos de sistemas existentes e/ou sintetizados experimentalmente, sempre é possível recorrer a dados estruturais e cristalográficos, obtidos na literatura [86-91] como ponto de partida para estudar os novos complexos.

Assim, propusemos um complexo bimetálico (tipo Creutz-Taube) de coordenação intermediado pelo fulereno C₆₀ com os metais Coⁿ⁺ e Ru^{m+} (n, m = 2 e 3) em diferentes estados de oxidação e multiplicidades de spin; isto é, propusemos o seguinte complexo: [(NH₃)₅Co-(piridina)-C₆₀-(piridina)-Ru(NH₃)₅]^{q+} (q = 4, 5 e 6, isto é, q = n + m). Estes complexos constituem um desafio teórico motivador, uma vez que, a investigação de suas propriedades eletrônicas permite uma análise indireta do transporte eletrônico entre os centros metálicos, permitindo também analisar a tautomeria de carga para esses sistemas.

2.2 Teoria e Métodos Computacionais

Para obter nossos sistemas, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade na abordagem de Hohenberg-Kohn-Sham (HKS) [92-94] (DFT, na sigla em inglês e também utilizada na literatura portuguesa). Utilizamos diferentes procedimentos e aproximações, usualmente consideradas nos estudos de complexos de coordenação, para analisar as propriedades eletrônicas. Aqui, faremos uma breve descrição da metodologia empregada. Inicialmente, consideramos os problemas moleculares dos complexos propostos na aproximação dos núcleos fixos, que nos remete à aproximação de Born-Oppenheimer [95] para os elétrons no estado fundamental. Assim, a energia total do complexo é escrita como

$$E_{total}(\{\bar{R}_\alpha\}) = V_{nuc-nuc}(\{\bar{R}_\alpha\}) + E_{ele}(\{\bar{R}_\alpha\}) \quad (2.1)$$

Note que $V_{nuc-nuc}$ representa a energia de repulsão entre os núcleos e $E_{ele} = E$ representa a energia eletrônica, para uma dada configuração nuclear, $\{\bar{R}_\alpha\}$. Como é conhecido, a energia eletrônica é solução da equação de Schrödinger para os elétrons no campo dos núcleos

$$\{\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}\}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Na eq. (2.2), \hat{T} é a energia cinética eletrônica, \hat{V}_{ee} é a energia potencial da repulsão eletrônica e \hat{V} é o potencial externo que, no nosso caso, será dado pela energia potencial de interação coulombiana entre elétrons e núcleos. É bem conhecida também que $E = E[\Psi]$ (i.e., a energia eletrônica é um funcional da função de onda multieletrônica do sistema, Ψ). Assim, o estado fundamental pode ser obtido a partir de um estado estacionário, pelo princípio variacional

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.3)$$

A função de onda é normalizada e antissimétrica na eq. (2.3). Para formular o problema de N elétrons no escopo de HKS, primeiro, escrevemos a densidade de uma partícula para a função multieletrônica, explicitando as variáveis de posição, \vec{r}_i , e de spin, σ_i ($i = 1, 2, \dots, N$)

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} \int \dots \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\Psi(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \dots, \vec{r}_N \sigma_N)|^2 \quad (2.4)$$

Agora, escrevemos a eq. (2.3) como

$$E = \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int d^3 r v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \right\} \quad (2.5)$$

com

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.6)$$

e sujeito ao vínculo do número total de elétrons fixo

$$\int \rho(\vec{r}) d^3 r = N \quad (2.7)$$

O potencial externo, $v(\vec{r})$, e o hamiltoniano, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + V$, são determinados a menos de uma constante aditiva pela densidade, $\rho(\vec{r})$ [92].

O esquema de Kohn-Sham (KS) define um sistema fictício de elétrons não interagentes, satisfazendo a equação (usando um sistema de unidades atômicas, $e^2 = \hbar = m_e = 1$)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right\} \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}), \quad \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (2.8)$$

Entretanto, na eq. (2.8) o potencial $v_{KS}(\vec{r})$ é definido para fornecer a densidade, $\rho(\vec{r})$, de forma autoconsistente. Em seguida, definimos T_S como a energia cinética dos elétrons de KS e U como a energia de Hartree, tais que

$$\hat{T} + \hat{V}_{ee} = \hat{T}_S + \hat{U} + \hat{E}_{xc} \quad (2.9)$$

O último termo do lado direito da eq. (2.9) refere-se à energia de troca e correlação (xc) do sistema eletrônico verdadeiro (e não o sistema fictício de KS). Dessa forma, para resolver as equações de KS, temos

$$v_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}[\rho](\vec{r}), \quad v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.10)$$

Agora, o potencial $v_{xc}[\rho](\vec{r})$ é dada pela derivada funcional da energia de troca e correlação com respeito à densidade eletrônica do sistema. Então, conhecendo-se E_{xc} , determinamos, de forma autoconsistente (ver diagrama na figura 2.2), os autovalores e autovetores de KS, os quais nos permitem examinar o sistema eletrônico em termos de um modelo de uma partícula. Em outras palavras, a DFT de KS nos dá uma descrição similar à Teoria do Orbital Molecular, como fornecida, por exemplo, na aproximação de Hartree-Fock-Roothan (HFR) [95], porém incluindo informações acerca da correlação eletrônica do sistema.

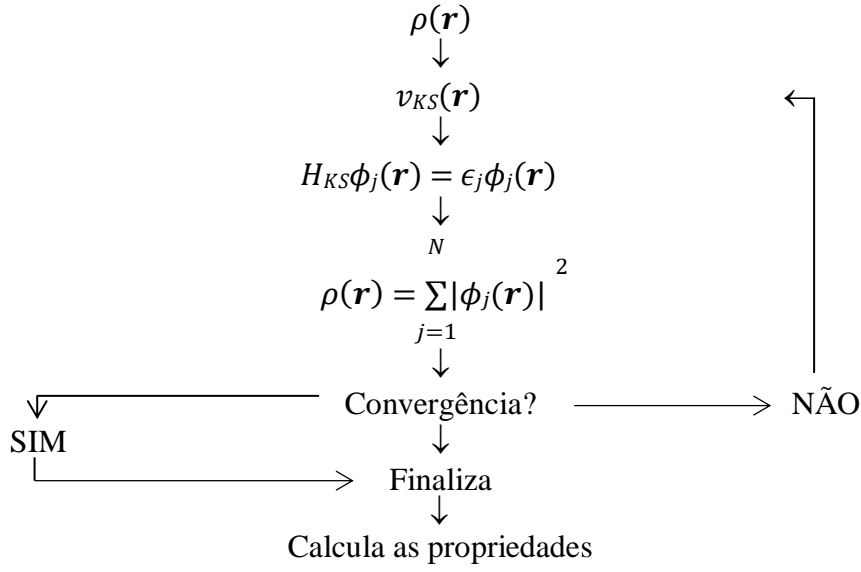


Figura 2.2 – Procedimento autoconsistente para resolver as equações de KS

Mais especificamente, na DFT de KS, uma parte da energia cinética é calculada a partir dos orbitais de KS, i, e,

$$T_s[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3r |\nabla \phi_i(r)|^2 > 0 \quad (2.11)$$

O termo de Hartree (energia de repulsão coulombiana) também é um funcional da densidade dado por

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} > 0 \quad (2.12)$$

Como primeira aproximação podemos separar o termo de troca e correlação (x_c) em uma parte de troca (que sabemos escrever de forma exata, a partir da teoria de Hartree-Fock (HF)) [95]:

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j}^{occup} \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_{i\sigma}^*(\vec{r})\phi_{j\sigma}^*(\vec{r}')\phi_{i\sigma}(\vec{r})\phi_{j\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} < 0 \quad (2.13)$$

E outra parte referente à correlação (que não sabemos escrever exatamente), $E_c < 0$.

Note que o termo de repulsão eletrônica na teoria de KS fica dado por

$$\langle \Phi[\rho] | \hat{V}_{ee} | \Phi[\rho] \rangle = \hat{U}[\rho] + E_x[\rho], \quad (2.14)$$

sendo $\Phi[\rho]$ um determinante de Slater. Dessa forma, o termo de correlação pode ser calculado como

$$\begin{aligned}
E_C &= \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle - \langle \Phi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi[\rho] \rangle \\
&= (\hat{T} - \hat{T}_S) + (\hat{V}_{ee} - \hat{U} - \hat{E}_x) = \hat{T}_C + \hat{U}_C
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Assim como ocorre na teoria HF, a energia total na DFT não é a soma das energias dos orbitais de KS, mas sim obtida pelo funcional energia

$$E[\rho] = T_S[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho], \tag{2.16}$$

para o qual, $E_{Ne}[\rho] = \int d^3r v(\vec{r})\rho(\vec{r})$. Portanto, conhecendo-se $E_{xc}[\rho]$ por alguma aproximação, a energia total será uma quota superior ao estado fundamental exato do sistema.

O esquema de KS, mesmo com o funcional exato, fornece somente E e $\rho(\vec{r})$, bem como tudo que resultar deles. Em princípio, de acordo com o teorema de HK [92], todas as propriedades podem ser determinadas a partir de $\rho(\vec{r})$. Além disso, na descrição de KS, podemos obter, por exemplo, o *gap* de energia

$$E_G^S = \varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{LUMO} \tag{2.17}$$

Os acrônimos (em inglês) HOMO e LUMO referem-se às energias orbitais mais alta ocupado e mais baixa desocupado, respectivamente. As aproximações mais comuns para $E_{xc}[\rho]$ são:

- (i) A aproximação da densidade local (LDA): utiliza somente $\rho(\vec{r})$ em um ponto,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r e_{xc}^{unif}(\rho(\vec{r})) \tag{2.18}$$

Como por exemplo, temos os esquemas de Ceperley-Alder [96] e Perdew-Wang [97].

- (ii) A aproximação do gradiente generalizado (GGA): utiliza tanto $\rho(\vec{r})$ quanto o $|\nabla\rho(\vec{r})|$, i.e.,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r e_{xc}((\rho(\vec{r})), |\nabla\rho(\vec{r})|) \tag{2.19}$$

Como exemplos de funcionais GGA temos os esquemas BLYP [98] e PBE [99].

- (iii) Aproximações híbridas (HYB): utilizam diferentes contribuições do termo de troca exato (e.g., obtido via o método HF com uma mistura da ordem de 25%)

$$E_{xc}^{HYB}[\rho] = a(E_x - E_x^{GGA}) + E_{xc}^{GGA}[\rho] \tag{2.20}$$

Como exemplos desses funcionais híbridos temos os esquemas B3LYP [100-104] e PBE0 [105].

De forma geral, o termo $E_{xc}[\rho]$ é consistente por extensão do sistema, i.e.,

$$E_{xc}[\rho_A + \rho_B] = E_{xc}[\rho_A] + E_{xc}[\rho_B], \tag{2.21}$$

quando não existe sobreposição entre as densidades do sistema A com a do sistema B, e obedece o limite de Lieb-Oxford [106], i.e., $E_{xc}[\rho] \geq 2,3E_x^{LDA}$. Na prática, cada aproximação para $E_{xc}[\rho]$

é construída para diferentes spins, i.e., ρ_α e ρ_β (α e β referindo aos spins *up* e *down*). Existem outras aproximações mais recentes para escrever o termo de troca e correlação, além do GGA, tais como o meta-GGA [107,108] que depende também de $\nabla^2\rho(\vec{r})$.

Usualmente, para resolver as equações de KS, eqs (2.8), expandimos os orbitais de KS em uma base definida, de modo similar ao esquema introduzido por Roothaan [109] para resolver as equações de HF. Assim,

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu \quad (2.22)$$

No nosso trabalho, utilizamos um conjunto-base, $\{\eta_\mu\}$, descritos por orbitais gaussianos ou GTO:

$$\eta^{GTO} = Ax^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.23)$$

sendo A uma constante de normalização, l , m e n inteiro e α um expoente da gaussiana.

Computacionalmente, utilizamos um conjunto-base de GTOs contraído (CGF):

$$\eta_\tau^{CGF} = \sum_{l=1}^M d_{l\tau} \eta_l^{GTO} \quad (2.24)$$

Empregamos ainda para descrever os metais de transição um modelo de potencial efetivo de caroço (ECP, da sigla inglesa) para viabilizar a convergência dos cálculos de estrutura eletrônica.

Notamos ainda que a partir do esquema de HKS, podemos estimar respostas e excitações atômicas e moleculares de sistemas em geral. Para isso, recorre-se ao formalismo de Runge-Gross [110] da DFT dependente do tempo (TD-DFT) [111,112]. Sintetizando a teoria, partimos da equação de KS dependente do tempo

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[\rho; \Phi_0](\vec{r}, t) \right] \varphi_j(\vec{r}, t) \quad (2.25)$$

A diferença agora é que o potencial de KS, dado pela eq. (2.10), depende também explicitamente do tempo e Φ_0 fixa o estado monodeterminantal dos elétrons não interagentes. Em uma teoria de resposta, um sistema de N elétrons interagentes começa no seu estado fundamental e, em $t = 0$, uma perturbação é realizada. Assim, o potencial externo dependente do tempo fica dado por

$$v(\vec{r}, t) = v(\vec{r}) + \delta v(\vec{r}, t) \quad (2.26)$$

Como a densidade eletrônica fica definida univocamente pelo potencial externo, tem-se

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0(\vec{r}) + \rho_1(\vec{r}, t) + \rho_2(\vec{r}, t) + \dots \quad (2.27)$$

onde $\rho_0(\vec{r})$ é agora a densidade do estado fundamental. Na teoria da resposta linear, $\rho_1(\vec{r}, t)$ é calculado como

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \int_0^{\infty} dt' \int d^3 r' \chi(\vec{r}t, \vec{r}'t') \delta v(\vec{r}', t') \quad (2.28)$$

em que

$$\chi(\vec{r}t, \vec{r}'t') = \left. \frac{\delta \rho(\vec{r}, t)}{\delta v(\vec{r}', t)} \right|_{v(0)} \quad (2.29)$$

é a função densidade-densidade de resposta linear.

De fato, na TD-DFT, essa função é calculada na aproximação de KS usando a representação de Lehmann

$$\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{k,j} (f_k - f_j) \delta_{\sigma_k \sigma_j} \frac{\varphi_k^{(0)*}(\vec{r}) \varphi_j^{(0)}(\vec{r}) \varphi_j^{(0)*}(\vec{r}') \varphi_k^{(0)}(\vec{r}')}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_k) + i\eta} \quad (2.30)$$

onde f_k , f_j são os fatores usuais de ocupação de Fermi e σ_k , σ_j denotam a orientação de spin nos orbitais φ_k , φ_j , respectivamente. A mudança em primeira ordem no potencial de KS (vide eq. (2.10)) dependente do tempo é dada por

$$\delta v_{KS}(\vec{r}, t) = \delta v(\vec{r}, t) + \int d^3 r' \frac{\rho_1(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int_0^{\infty} dt' \int d^3 r f_{xc}[\rho_0](\vec{r}t, \vec{r}'t') \rho_1(\vec{r}', t') \quad (2.31)$$

O *kernel xc* dependente do tempo introduzido na eq. (2.31) é definido por

$$f_{xc}[\rho_0](\vec{r}t, \vec{r}'t') = \left. \frac{\delta v_{xc}[\rho](\vec{r}, t)}{\delta \rho(\vec{r}', t)} \right|_{\rho=\rho_0} \quad (2.32)$$

As eqs. (2.29) e (2.32) constituem uma representação exata da densidade de resposta linear e as energias de excitações e forças de oscilador são obtidas no domínio das frequências, ω , via transformada de Fourier [110-112]. O *Kernel* também se reduz

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} f_{xc}[\rho_0](\vec{r}, \vec{r}', \omega) = f_{xc}^{est.}[\rho_0](\vec{r}, \vec{r}') = \left. \frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \right|_{\rho_0} \quad (2.33)$$

que é, essencialmente a aproximação adiabática usada par ao *kernel* em TD-DFT.

A seguir, discutiremos as estratégias computacionais baseadas na DFT de KS usadas neste trabalho, bem como os resultados relacionados aos cálculos realizados para os compostos de coordenação propostos. O grande desenvolvimento observado nos últimos anos na área de física de materiais e nanociências se deve, em parte, ao significativo avanço nas metodologias de simulação computacional. Nesse contexto, a DFT vem evoluindo cada vez mais, fornecendo ajuda crucial na interpretação de dados experimentais para diversos sistemas moleculares e materiais. Nesse cenário, a DFT também é apresentada como uma ferramenta poderosa, capaz de prever com alta precisão, as propriedades de diversos sistemas, muitas vezes difíceis de se obter

experimentalmente. Atualmente, a teoria do funcional da densidade é considerada um método computacional confiável para entender e prever o comportamento de uma extensa gama de sistemas químicos, físicos e biológicos [113].

Os fatores mais importantes de levam a uma maior precisão nos cálculos de química-quântica são a escolha do funcional de troca e correlação (xc), a escolha do conjunto-base para a expansão dos orbitais de KS, e o código computacional utilizado para resolver as equações de KS e obter as propriedades [114]. Dentre os mais bem-sucedidos programas computacionais utilizados em simulações é o programa *Gaussian* [115]. Aqui apresentaremos resultados obtidos com *Gaussian09* [116]. Para os metais dos complexos de coordenação usamos a aproximação ECP para tratar os elétrons mais internos, que é uma abordagem bastante comum para sistemas grande que envolvem muitos átomos [117]. Métodos baseados em pseudopotenciais são amplamente utilizados em química teórica e física do estado sólido [118], contudo, a escolha de um funcional xc adequado pode resultar na obtenção de dados confiáveis.

Em nossas simulações, utilizamos dois funcionais xc , comumente utilizados no estudo teórico de complexos de coordenação em geral. A saber, sendo um GGA puro, muito popular na física – PBE (Perdew, Burke e Ernzerhof, 1996) [99]:

$$E_{xc}^{PBE} = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{PBE}(r_s(\vec{r}), s(\vec{r}), \zeta(\vec{r})), \quad (2.34)$$

onde $r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-1/3}$ é o raio de Wigner-Seitz, $s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}$ é o gradiente reduzido de densidade

(com $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$) e $\zeta(\vec{r}) = \frac{(\rho_\alpha - \rho_\beta)}{\rho}$ é o termo de polarização de spin. E um funcional

híbrido, bastante utilizado em cálculos de química quântica – B3LYP (que inclui o termo de troca proposto por Becke e o de correlação de Lee, Yang e Parr) [100-1004]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + 0,2(E_x^{KS} - E_x^{LSDA}) + 0,72E_x^{B88} + 0,81E_c^{LYP} + 0,19E_c^{VWN} \quad (2.35)$$

Em todos os resultados apresentados, empregamos no cálculo o conjunto de bases gaussianas, LANL2DZ [119-121] para os metais de transição (Co e Ru), e 6-31+G(d) para os átomos de H, C e N [122] constituintes dos nossos complexos de coordenação.

O programa ChemCraft foi utilizado para análise de pré-processamento, modificações e pós-processamento das nanoestruturas, além de visualização dos orbitais de KS. As densidades parciais de carga dos orbitais de fronteiras como HOMO e o LUMO dos sistemas foram plotadas com os valores das isosuperfícies como sendo 0,03 u.a. As densidades de estado (DOS) parciais e totais foram geradas com a ajuda do programa GaussSum 2.2 [123] com a largura total na metade

máxima (FWHM) de 0,05 eV. Assim, as propriedades de interesse foram analisadas considerando: (i) a variação da carga iônica total, (ii) os efeitos da multiplicidade de spin.

2.2. Esquema de Otimização dos Sistemas

Usando a DFT, otimizamos a parte central de cada composto [py-X-py] no nível B3LYP/6-31+G(d) (ver figura 2.3) e em seguida compomos a geometria total dos complexos utilizando dados experimentais [74-79].

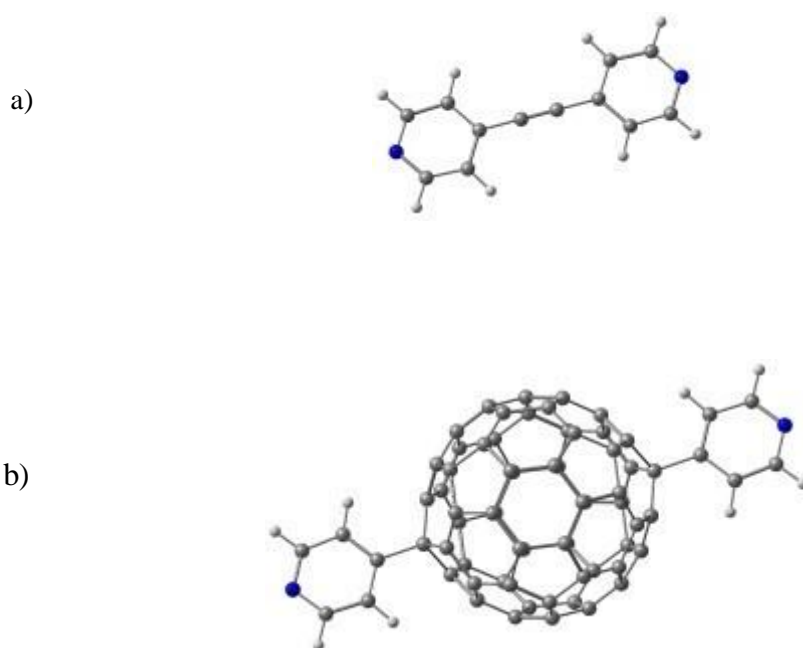


Figura 2.3. Estruturas otimizadas de py-C≡C-py (a), e do py-C₆₀-py (b) no nível B3LYP/6-31+G(d).

Como visto na figura 2.3, duas moléculas foram consideradas como pontes, em que a porção otimizada em (a) corresponde ao sistema [py-C≡C-py] – onde ao centro (servindo como ponte mediadora para esse complexo), temos uma ligação tripla entre dois carbonos e em (b) temos o fulereno C₆₀ como ponte, correspondente ao sistema [py-C₆₀-py].

Complexos contendo ligações triplas entre carbonos atuando como ponte mediadora são conhecidos na literatura [124]. Na figura 2.3 (b), apresentamos a proposta principal de nosso trabalho, i.e., o sistema [py-C₆₀-py], em que utilizamos a molécula C₆₀ como ponte – sendo que, sua estrutura foi otimizada a partir de dados reportados da literatura.

A proposta de usarmos essa molécula como ponte mediadora é que o C₆₀ é uma molécula que apresenta aromaticidade esférica [125] e possui estrutura eletrônica peculiar, podendo receber elétrons facilmente [126,127]. Outro interesse é a relação entre fulerenos e átomo de metais de transição, particularmente no caso da química de coordenação [128-130]. Como é conhecido, o fulereno C₆₀ se comporta como um centro redox-ativo e, de acordo com os cálculos teóricos, exibe um conjunto triplamente degenerado de orbitais desocupados com mais baixa energia (LUMO) [131-133]. Consequentemente, o C₆₀ se comporta como uma molécula eletronegativa que aceita reversivelmente até seis elétrons (ver figura 2.4).

Esse comportamento proporciona diferentes interações com outras moléculas e resulta em uma ampla gama de propriedades químicas e físicas interessantes, sendo, por exemplo, um bom doador-aceitador eletrônico [134-136]. Além disso, o C₆₀ pode atuar como um “absorvedor” de carga eficiente. Portanto, todas essas características favorecem seu uso como ponte nos compostos, tendo em vista que podemos comparar seu desempenho relacionado ao já conhecido grupo [-C≡C-], que permite o equilíbrio tautomérico de carga em complexos do tipo [(NH₃)₅Co-py-C≡C-py-Ru(NH₃)₅]⁵⁺.

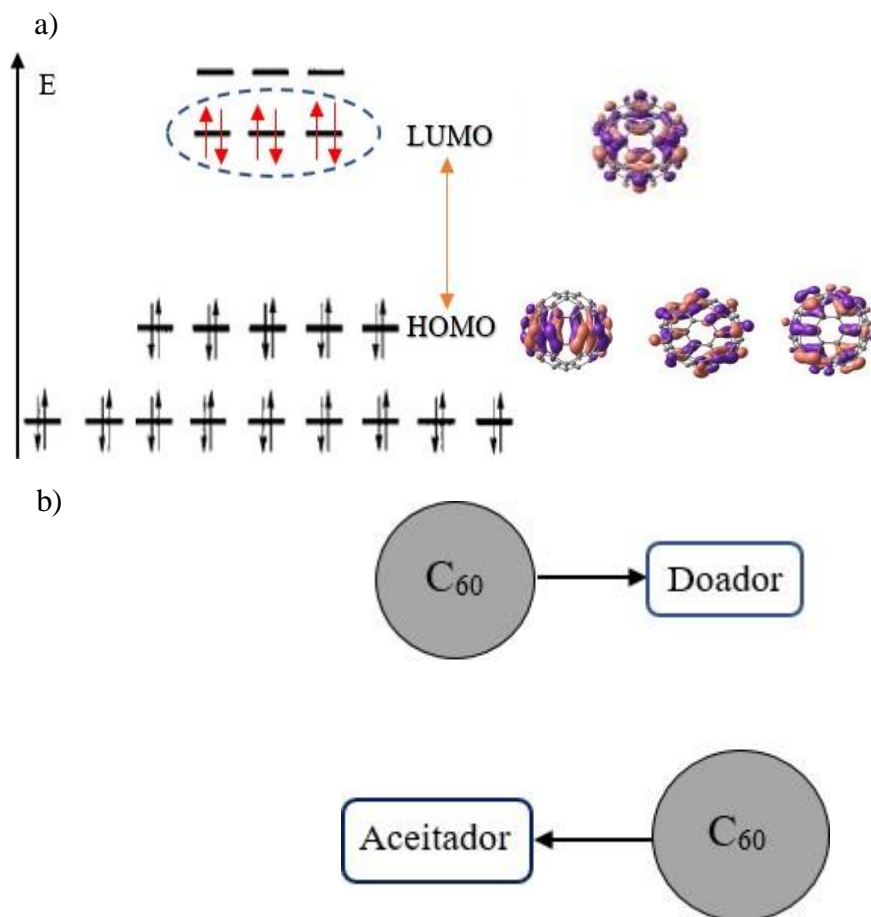


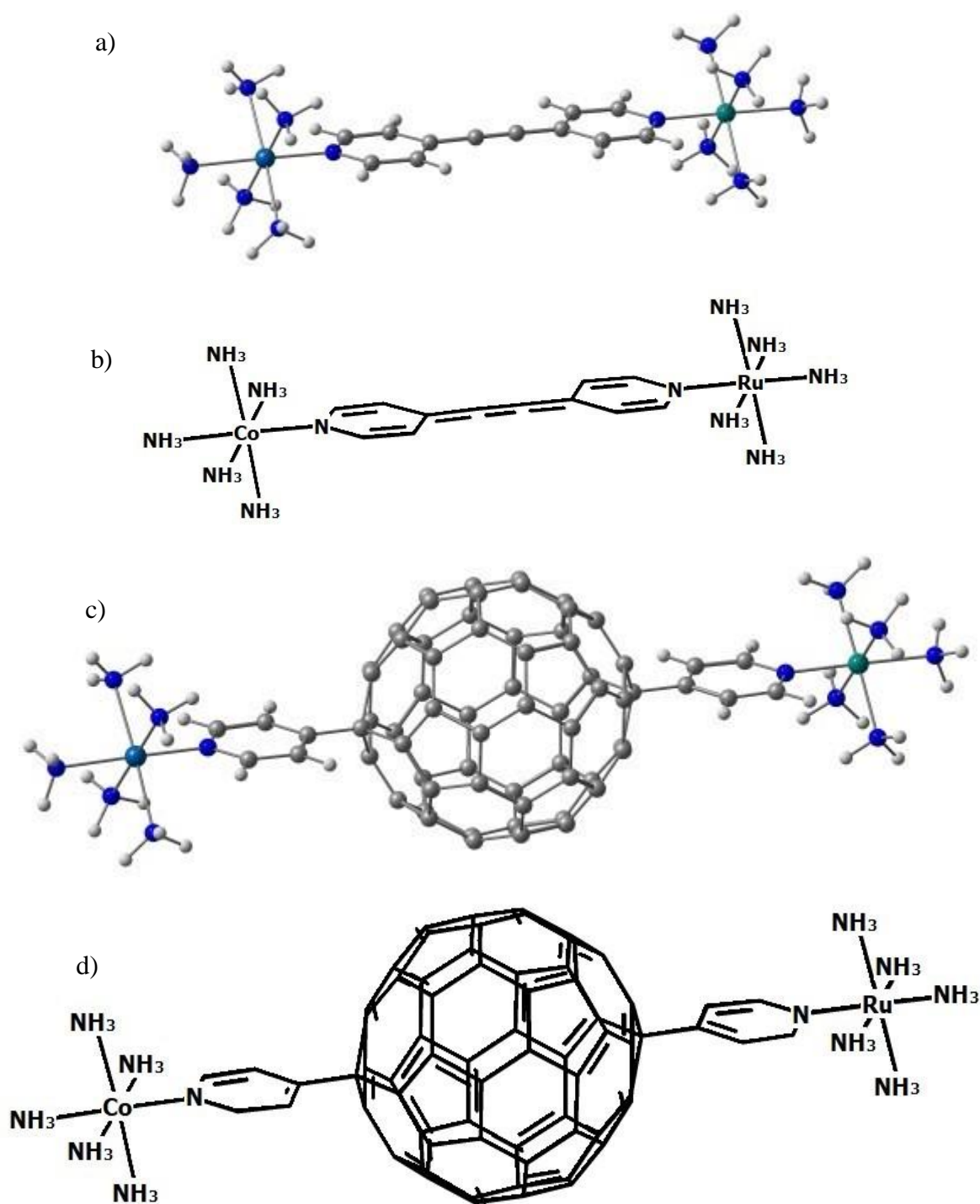
Figura 2.4. Diagrama dos orbitais moleculares de fronteira do C₆₀, HOMO e LUMO (a). Em destaque indicamos o caráter aceitador dos orbitais moleculares LUMO, podendo suportar até seis elétrons. Em (b), esquematizamos o comportamento eletrônico do C₆₀, atuando como um doador-aceitador de elétrons, em que consiste a base para dispositivos eletrônicos moleculares.

Relatos interessantes sobre a síntese de derivados envolvendo fulerenos associados a metais de transição aparecem na década de 1990 [137]. Essa discussão da existência de complexos formados pelo C₆₀ ou seus derivados interagindo com metais de transição, vem crescendo no decorrer dos anos [138-141] e, recentemente, novas abordagens envolvendo investigações sobre a interação metal-molécula, com algumas moléculas atuando como pontes (ou funcionando como ligantes), dentre elas o C₆₀ [142,143]. Contudo, por se tratar de uma molécula relativamente grande, esses estudos reportam alguns motivos que poderiam dificultar a formação de complexos contendo fulerenos e metais de transição. A análise teórica desse impasse para vários modelos precursores do fulereno (como o coranuleno) e pequenos aglomerados de carbono mostram que a principal causa que “inibe” a formação de complexos contendo fulereno e metais de transição é o tamanho do cluster formado [144].

Essas análises teóricas também indicam que se os sistemas contendo o fulereno C₆₀ sofrer perturbações, isso pode modificar a estrutura local dos orbitais moleculares de um determinado composto e estabilizar significativamente esses complexos ou derivados de fulerenos coordenado com metais de transição. Neste caso, estamos interessados em investigar como as mudanças na carga e na multiplicidade alteram as excitações e transferência eletrônicas, especialmente no caso da tautomeria de valência dos sistemas mostrado na figura 2.4, sendo este, um dos objetivos específicos do nosso trabalho.

Para ajustar a estrutura completa dos sistemas, em cada série de complexos, recorremos a análises cristalográficas (como já mencionado), a fim de estabelecermos as distâncias entre os átomos bem como suas posições espaciais. Dessa forma, estabelecemos geometrias médias de cada complexo (ver figura 2.5). Para obtermos a geometria final, fizemos o seguinte processo: selecionamos as distâncias e ângulos dos compostos de coordenação para os dois casos (de acordo com os dados na literatura), em seguida otimizamos as porções separadamente de cada complexo (vistos nas figuras 2.3 (a) e (b)). Em seguida, fizemos a coordenação com os átomos metálicos conectados pela piridina, as respectivas pontes-ligantes, formando assim o complexo mostrado nas figuras 2.5 (a) e (c).

Definimos algumas distâncias e ângulos comuns a ambos os complexos e apresentamos na tabela 2.2. As geometrias dos sistemas propostos aqui sofreram ajustes, e com isso algumas deformações são inevitáveis para obter as geometrias desejadas. Mantivemos as distâncias fixas dos átomos metálicos (Co e Ru) com relação as amônias, procedimento adotado no complexo envolvendo o [-C≡C-] como ponte, bem como no complexo incluindo o C₆₀ (ver tabela 2.2).



Figuras 2.5. Estruturas empíricas com pontes otimizadas dos complexos de coordenação investigados neste trabalho. $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}\equiv\text{C-py-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (a),(b) e $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}_{60}\text{-py-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (c), (d). Código de cores: azul = átomos de nitrogênio, cinza = átomos de carbonos, verde = rutênio, azul-claro = cobalto.

Tabela 2.2 – Parâmetros importantes das geometrias médias comum a ambos os complexos, partindo de valores reportados na literatura ^a.

Complexo	[(NH ₃) ₅ Co-py-C≡C-py-Ru(NH ₃) ₅]	[(NH ₃) ₅ Co-py-C ₆₀ -py-Ru(NH ₃) ₅]
Comprimento das ligações (Å)		
Co – N ₂	2,06	Ru – N ₁ 2,08
Co – N ₄	2,25	Ru – N ₃ 2,19
Co – N ₉	2,26	Ru – N ₅ 2,14
Co – N ₁₀	2,28	Ru – N ₆ 2,14
Co – N ₁₁	2,28	Ru – N ₇ 2,15
Co – N ₁₂	2,27	Ru – N ₈ 2,15
Ângulos (°)		
N ₂ – Co – N ₄	178,5	N ₁ – Ru – N ₃ 179,1
N ₂ – Co – N ₉	91,7	N ₁ – Ru – N ₅ 88,6
N ₂ – Co – N ₁₀	90,3	N ₁ – Ru – N ₆ 88,7
N ₂ – Co – N ₁₁	89,0	N ₁ – Ru – N ₇ 90,1
N ₂ – Co – N ₁₂	92,7	N ₁ – Ru – N ₈ 89,8

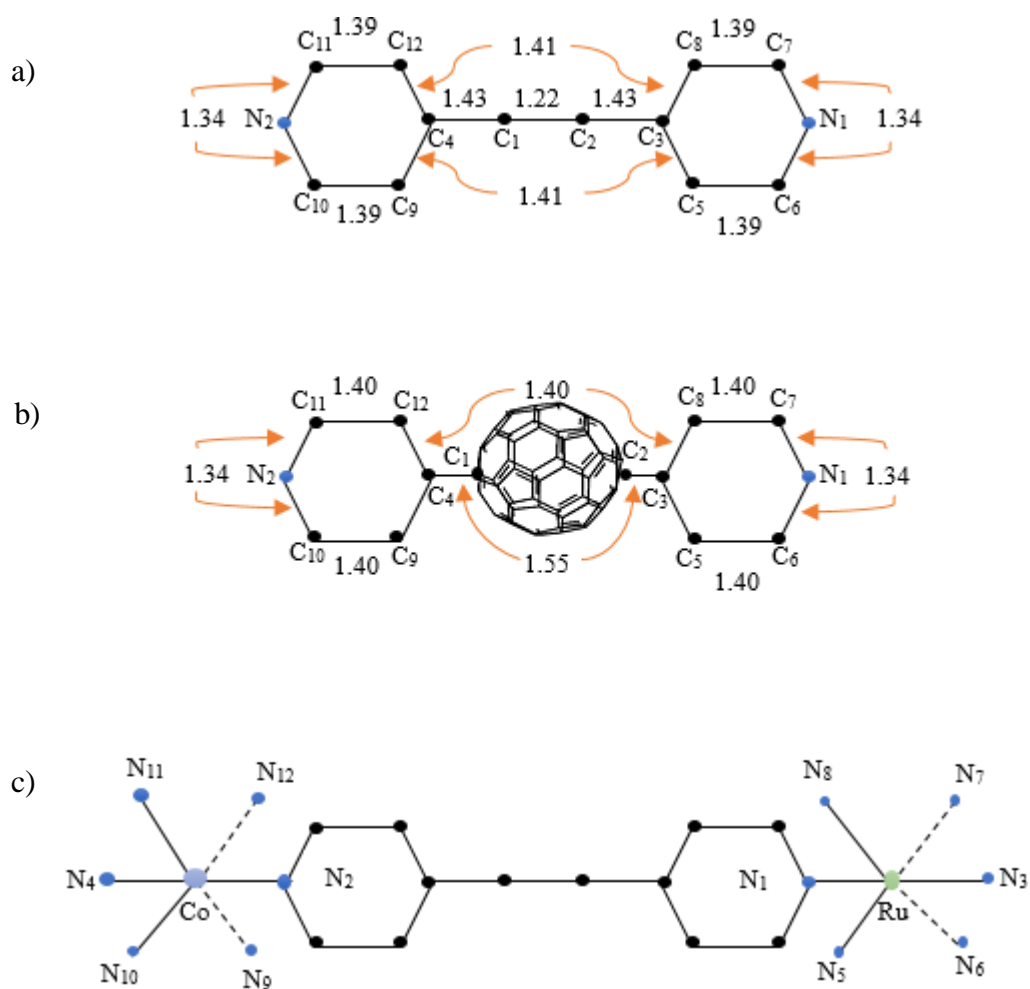
^a Ref. [86-91]

As análises das propriedades eletrônicas e estruturais seguem a nomenclatura apresentada na figura 2.6, na qual podem ser vistos os átomos que compõem os sistemas e apresentamos os comprimentos das ligações entre os átomos de carbono e nitrogênio das porções otimizadas mostradas nas figuras 2.3 (a) e 5 (b). As distâncias entre o N₁ e os carbonos C₆ e C₇ (N₁ – C₆; N₁ – C₇) bem como entre o N₂ e os carbonos C₁₀ e C₁₁ (N₂ – C₁₀; N₂ – C₁₁) em ambas as porções, são idênticas (1,34 Å). Similarmente, a distância entre os carbonos C₅ – C₆, C₇ – C₈, C₉ – C₁₀ e C₁₁ – C₁₂, apresenta apenas uma diferença pequena em ambas as porções, sendo que a principal mudança com relação aos comprimentos das ligações se encontra nas junções entre o carbono ligado a piridina e a ponte mediadora. No caso da porção contendo a ponte [-C≡C-] as distâncias entre os carbonos C₁ – C₄ e C₃ – C₂, são aproximadamente 1,43 Å. Podemos notar que a distância C₁ – C₂ (correspondente a molécula ponte) é da ordem de 1,22 Å.

Por outro lado, quando analisamos a mesma região para a porção contendo o fulereno C₆₀ como ponte intermediadora, percebemos um aumento significativo com relação a porção envolvendo a ligação tripla, onde os comprimentos das ligações entre os carbonos C₁ – C₄ e C₂

– C₃, apresentam aproximadamente 1,55 Å (um aumento de 0,12 Å comparado com a ponte anterior). Com relação a estrutura interna de cada segmento, analisamos os ângulos das piridinas envolvendo cada porção e apresentamos a seguir. Os ângulos internos das piridinas da porção contendo a ponte [-C≡C-] bem como o C₆₀, são iguais nos seguintes casos: N₁–Ĉ₆–C₅, N₁–Ĉ₇–C₈, N₂–Ĉ₁₀–C₉ e N₂–Ĉ₁₁–C₁₂ onde o ângulo médio é de 124°, C₃–Ĉ₅–C₆, C₃–Ĉ₈–C₇, C₄–Ĉ₉–C₁₀ e C₄–Ĉ₁₂–C₁₁ onde os ângulos mediram 119°.

Nos nossos modelos, os complexos possuem características estruturais semelhantes quando estamos tratando de determinadas posições atômicas na geometria. Entretanto, quimicamente, temos duas moléculas completamente distintas atuando como pontes. Assim, as propriedades eletrônicas podem ter comportamentos completamente diferentes, a depender do sistema em estudo e das condições de carga e multiplicidade impostas.



Figuras 2.6. Estruturas dos complexos estudados. Distâncias atômicas das porções otimizadas em Å. N₁ e N₂ representam os átomos de nitrogênio das piridinas nos diagramas (a) e (b), C_i representam os átomos de carbonos em (a) e (b). A coordenação e orientação em (c) foram utilizadas para os dois complexos estudado nesta tese.

No Capítulo 3, a seguir, investigaremos os sistemas propostos e interpretaremos nossos resultados comparativamente, considerando três momentos: (I) inicialmente vamos analisar as propriedades eletrônicas do sistema que definimos como complexo 1, isto é, o complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}\equiv\text{C-py-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{q+}$ (figura 2.5 (a)); (II) em seguida, analisaremos o sistema que iremos chamar de complexo 2, isto é, o complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}_{60}\text{-py-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{q+}$ (figura 2.5 (c)), e por fim, (III) associaremos esses dois complexos em um estudo comparativo, estabelecendo uma análise das propriedades eletrônicas e considerando a influência do C₆₀ como molécula ponte na tautomeria de valência, em relação a ponte molecular $[-\text{C}\equiv\text{C}-]$, nos composto de coordenação estudados. Como já dito, os cálculos das propriedades eletrônicas

dos compostos foram realizados utilizando-se dois níveis de cálculo: com o GGA PBE e com o híbrido B3LYP. Dessa forma, fizemos também uma comparação das propriedades considerando os dois níveis de cálculos DFT.

Analizamos as estruturas básicas dos complexos de acordo com a metodologia discutida acima. Consideramos para este estudo quatro sistemas, os quais se diferenciam pelas suas cargas totais, que podem variar desde um composto neutro, passando por sistemas que podem apresentar tautomeria de valência, até um sistema com carga total +6, considerando as suas possíveis multiplicidades de spin. Com relação as multiplicidades, definimos como baixo spin ($m = 2$ (dubleto), 3 (triplete)) e alto spin ($m = 4$ (quarteto), 5 (quinteto)). Os compostos estudados aqui, tanto para o complexo 1 como para o 2, são:

$$\begin{array}{l}
 q=0 \left\{ \begin{array}{l} m=2 \\ m=4 \end{array} \right. \\
 q=4 \left\{ \begin{array}{l} m=2 \\ m=4 \end{array} \right. \\
 q=5 \left\{ \begin{array}{l} m=3 \\ m=5 \end{array} \right. \left(\begin{array}{c} \text{Composto com} \\ \text{possível tautomeria} \end{array} \right) \\
 q=6 \left\{ \begin{array}{l} m=2 \\ m=4 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Um dos motivos para realizar esses estudos é que os sistemas que podem apresentar uma tautomeria de valência, no caso dos complexos carregados com carga +5. Nosso interesse é investigar o mecanismo de distribuição (ou redistribuição) das cargas para esses sistemas, dependendo de qual ponte molecular estamos adotando, bem como a carga e a multiplicidade. Assim, indiretamente, podemos prever se a tautomeria de valência poderia ser impedida pela presença do C_{60} nesses tipos de complexos.

Com isto, estamos querendo entender o processo de transferência eletrônica, embora, não estejamos fazendo cálculos dinâmicos de transferência eletrônica, mas sim, tratando com um sistema eletronicamente relaxado no seu estado estacionário, em que a tautomeria já tenha ocorrido ou não. Para os demais complexos carregados (+4 e +6), onde não há tautomeria de valência (em virtude das cargas dos íon serem idênticas), podemos fazer um estudo sistemático e mostrar que esses complexos podem ser realísticos e assim, fazer uma comparação com os complexos que podem apresentar tautomeria. O estudo proposto em (I) é essencial, haja vista que o complexo 1 é conhecido e bastante estudado na literatura.

Então, uma vez que a metodologia aplicada ao complexo 1 é validada poderemos então

emprega-la para o estudo proposto em (II) e compreender melhor as propriedades do complexo 2. Dessa forma, teremos um suporte para ajudar na discussão da nossa proposta, que é usar o C_{60} como ponte molecular nesses mesmos tipos de sistemas.

Uma observação final nesse Capítulo é que investigamos também as propriedades eletrônicas do complexo 1 neutro, i.e., impondo carga total zero. Isto significa que as cargas nos átomos metálico seriam nulas. Consideramos, entretanto, esse sistema hipotético para efeito de comparação quando analisarmos o complexo 2 neutro, i.e, contendo a ponte C_{60} . Como se trata de um sistema fictício, ele atuará apenas como um objeto parâmetro para a discussão da estrutura eletrônica do complexo 2 quando impomos uma carga nula. Este último caso é mais realista, desde que o sistema contendo o fulereno pode ampliar a variedade de carga total, pois essa molécula pode aceitar até seis cargas negativas.

3.1 – Estudo do Complexo 1

A tabela 3.1 resume algumas propriedades eletrônicas calculadas para o complexo 1 para os diferentes estados de carga e multiplicidade de spin, usando o funcional xc PBE. As energias de *gap* HOMO-LUMO calculadas para o sistema são dadas pela eq. (3.1):

$$E_g = E_{\alpha,\beta}^{N^{\circ} \text{ do orb. desoc}} - E_{\beta,\alpha}^{N^{\circ} \text{ do orb. ocup.}} \quad (3.1)$$

Note-se que, antes de calcular o *gap*, devemos observar as energias dos orbitais α -LUMO, β -LUMO, α -HOMO e β -HOMO, uma vez que a distribuição eletrônica pode variar consideravelmente, dependendo da multiplicidade, bem como do estado de carga. Esse tipo de análise também é utilizado na descrição de propriedades eletrônicas de sistemas redox ou em complexos bimetálicos [145].

Verificamos que os *gaps* HOMO-LUMO dos compostos são aproximadamente nulos ou muito baixos, mesmo para os sistemas que não apresentam tautomeria de valência ($q \neq +5$), evidenciando um caráter metálico para o sistema. Deveríamos esperar que esses valores baixos ocorressem para os compostos tautomérico, entretanto, podemos ver que os compostos que não apresentam a flexibilidade de troca de valência, também exibem baixos valores de *gap*. Percebemos uma pequena oscilação entre os *gaps* nos compostos carregado com carga +4, dando os valores mais significativos quando comparados com os demais. Isso pode ser um indício de uma possível localização das cargas em uma determinada porção do complexo. Esses pormenores discutiremos mais detalhadamente nas seções a seguir.

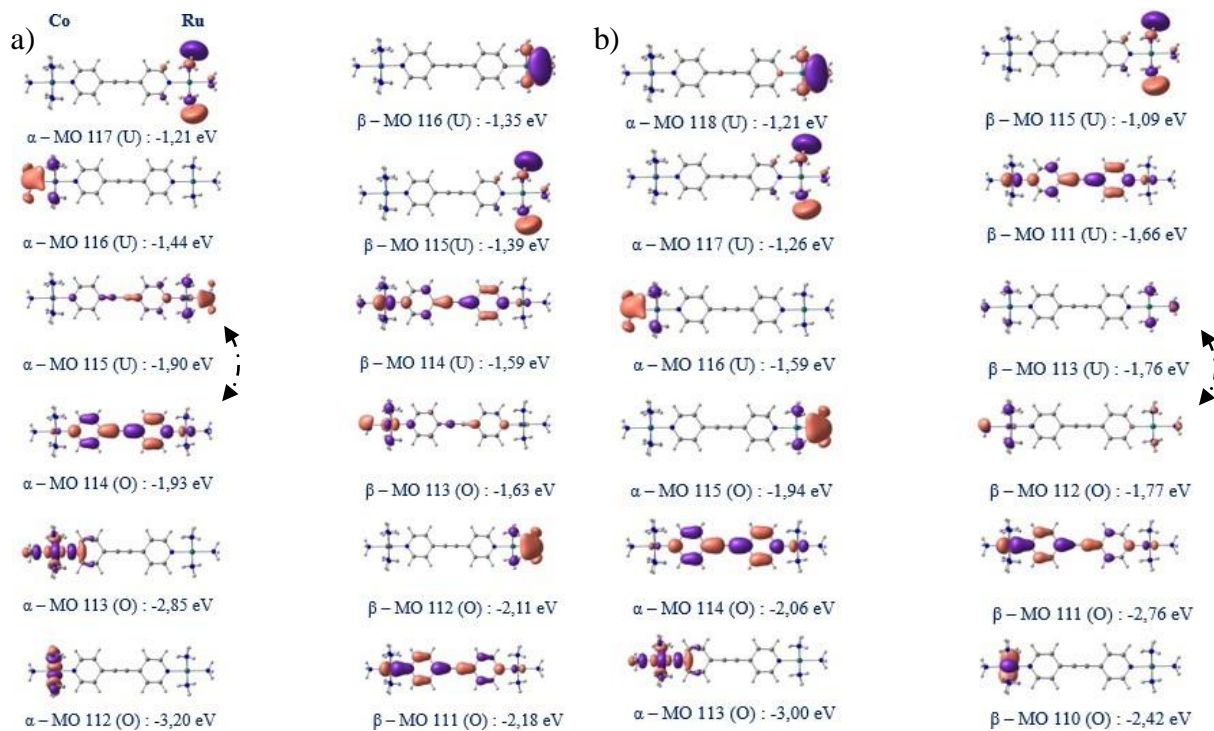
Tabela 3.1 – Propriedades eletrônicas do complexo1 calculadas no nível DFT-PBE.

Sistemas	Energia (u.a)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
(q = 0; m = 2)	-1374.69835938	-1,93 (H – α)	-1,90 (L – α)	0,03
(q = 0; m = 4)	-1374.70059872	-1,77 (H – β)	-1,76 (L – β)	0,01
(q = 4; m = 2)	-1373.69403062	-13,62 (H – α)	-13,24 (L – α)	0,38
(q = 4; m = 4)	-1373.69957706	-13,90 (H – α)	-13,68 (L – β)	0,22
(q = 5; m = 3) ^a	-1373.12501234	-17,38 (H – α)	-17,37 (L – α)	0,01
(q = 5; m = 5) ^a	-1373.12494171	-17,53 (H – α)	-17,44 (L – β)	0,09
(q = 6; m = 2)	-1372.44583523	-20,19 (H – β)	-20,18 (L – α)	0,01
(q = 6; m = 4)	-1372.42805228	-20,61 (H – β)	-20,60 (L – β)	0,01

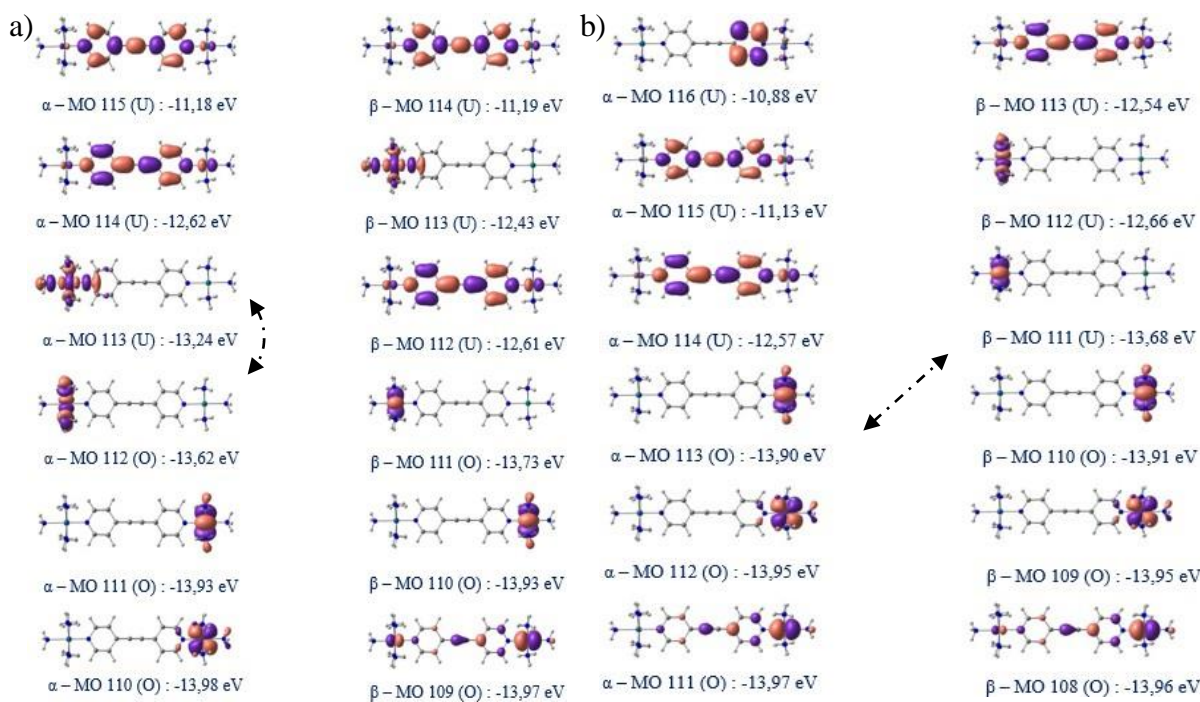
^a Complexo com carga +5 em destaque é o sistema com possível tautomeria. Em todos os complexos foram usadas as bases mistas 6-31+G(d) para os átomos C, H e N e LANL2DZ para os átomos de cobalto e rutênio.

Para um melhor entendimento das distribuições eletrônicas nos complexos, as posições dos átomos metálicos cobalto e rutênio para todas as figuras (em ambas análises com os funcionais adotados – PBE e B3LYP) estão de acordo com a figura 3.1, ou seja, o cobalto a esquerda e o rutênio a direita do complexo.

A figuras 3.1 mostram os orbitais de fronteiras do composto fictício, isto é, aquele com carga total nula (que foi proposto com o intuito de termos um comparativo com o sistema substituído por C₆₀, o qual permitiria uma carga total nula). A figura 3.2 mostra os orbitais do composto com carga q = +4, sendo, portanto, um sistema mais realista. Os orbitais em destaque referem-se aos mais próximos da região de fronteira, sendo analisados os orbitais α (do HOMO-2 ao LUMO+2) e β (do HOMO-2 ao LUMO+2) que podem nos permite fazer uma interpretação das excitações eletrônicas nos complexos.



Figuras 3.1 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente do sistema (a) $q = 0$, $m = 2$ e (b) $q = 0$, $m = 4$ calculadas no nível PBE. As setas indicam a região do *gap*.



Figuras 3.2 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente do sistema (a) $q = 4$, $m = 2$ e (b) $q = 4$, $m = 4$ calculadas no nível PBE. As setas indicam a região do *gap*.

Reportamos uma restrita relação entre os orbitais de fronteiras, HOMO, LUMO e de seus estados mais próximos, que estão mais relacionados com as propriedades que podem determinar o transporte de elétrons em sistemas π -conjugados. A relação acima descreve a importância de se usar orbitais moleculares, uma vez que essa análise nos diz como se comporta uma distribuição eletrônica em um determinado sistema molecular, como também investigar a separação energética HOMO-LUMO ajuda a determinar as características essenciais do transporte eletrônico em compostos moleculares. Nossa análise está centrada na observação teórica da ponte molecular adotada, uma vez que a mesma pode facilitar (ou não) uma tautomeria entre dois núcleos metálicos para $q = +5$.

Para os primeiros complexos analisados nesta tese, estamos adotando a ponte molecular $[-C\equiv C-]$ conectada em ambos os lados por uma molécula de piridina que por sua vez contém propriedades de medir reações de oxirredução, formando ligações e atuando como facilitador de transporte de elétrons. Nos extremos temos os átomos metálicos em diferentes estados de oxidação.

Contudo, ao observamos as figuras 3.1, temos dois compostos com carga nula, porém com diferentes estados de spin ($m = 2$ e 4) e em ambos os casos, o nível de teoria adotado é o PBE. O *gap* associado a esses sistemas são aproximadamente zero e interessante, para o sistema de multiplicidade 2 o *gap* é α -HOMO-LUMO enquanto que o sistema com multiplicidade 4 é β -HOMO-LUMO. Nesses sistemas fictícios, na qual idealizamos, podemos perceber uma clara deslocalização eletrônica na região do HOMO e do LUMO nos dois sistemas e isso é corroborado pelos seus orbitais mais próximos.

Analisando os dois sistemas, podemos ver que a imposição da multiplicidade, favorece o composto quarteto como sendo o mais estável e conseqüentemente o sistema seria de alto spin. Nesse caso, a diferença energética entre os sistemas dubleto e quarteto é de 1,4 kcal/mol, que não é resíduo do cálculo, mas demonstra que as energias dos sistemas são bem próximas. Portanto, nesses sistemas analisados vemos uma distribuição eletrônica condizente com um caráter deslocalizador, concentrada não somente em um lado ou outro do composto. Os orbitais mostram bem esse fenômeno. As figuras 3.3 (a) mostram esquematicamente o nível energético de cada composto e sua relação energética bem como qual dos sistemas é alto ou baixo spin.

As figuras 3.2 trazem dois complexos realísticos com carga +4 e multiplicidades 2 e 4 (figuras (a) e (b) respectivamente). Como as cargas estão fixas, ou seja +2 e +2 em ambos os metais, esses sistemas não apresentam tautomeria, entretanto, pode existir transferência de

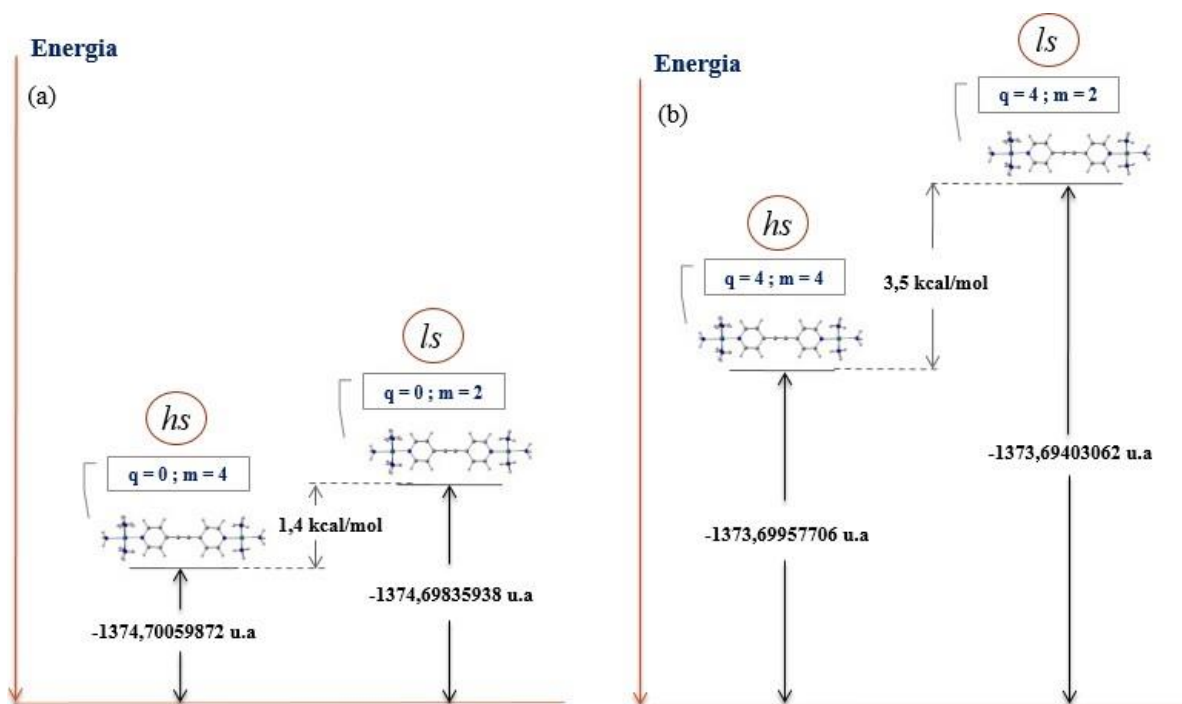
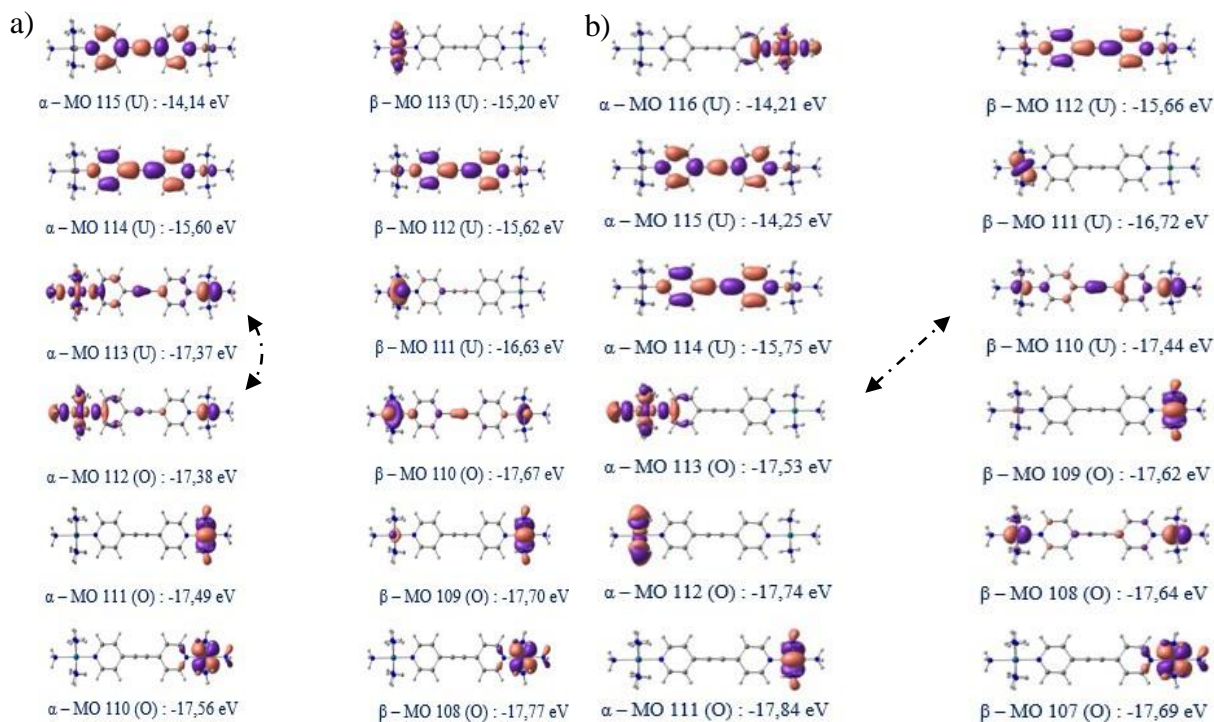


Figura 3.3 – Diagrama de energia para os complexos (a) $q = 0, m = 2$ e 4 , (b) $q = 4, m = 2$ e 4 usando a aproximação DFT-PBE.

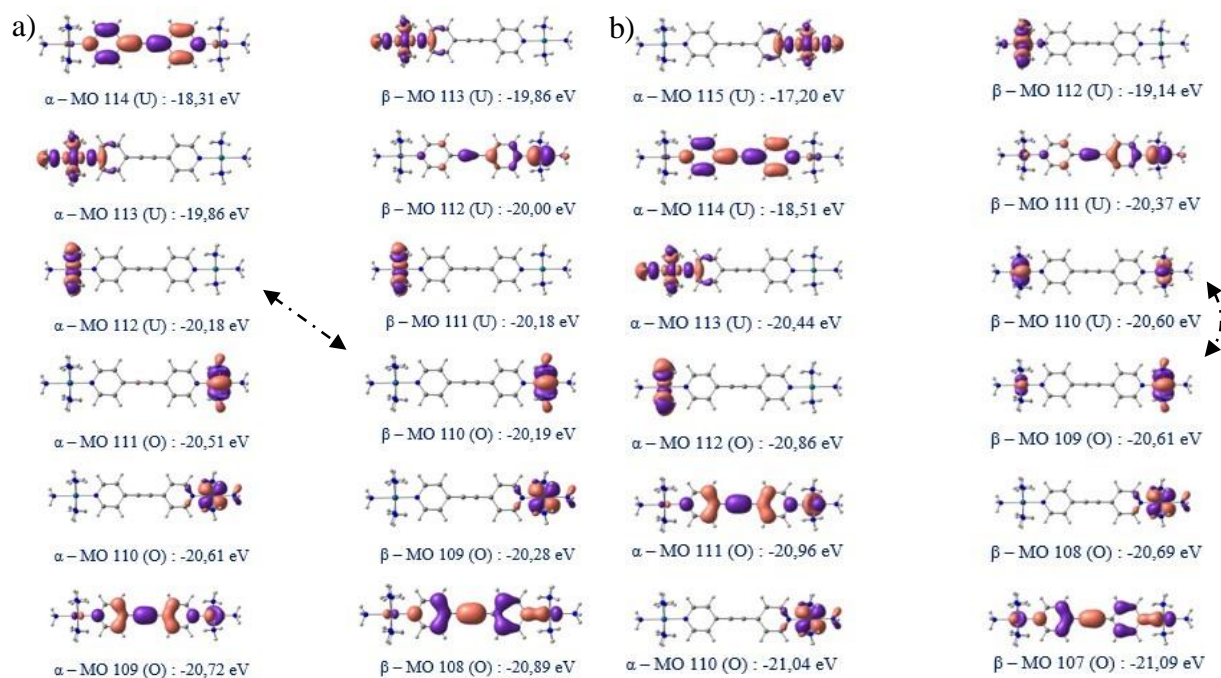
carga dentro das possibilidades dos estados de oxidação dos núcleos metálicos.

Como pode ser observado, na figura 3.2 (a) seus orbitais referente ao HOMO e ao LUMO são principalmente concentrados no cobalto e ligantes em que o LUMO atinge um lado da piridina enquanto que na figura 3.2 (b) a concentração ocorre no rutênio e no cobalto respectivamente, contudo, os seus orbitais vizinhos mostram um caráter deslocalizado. Nos dois casos, a distribuição eletrônica evidencia que probabilidade de encontrar o elétron se apresenta no cobalto ou no rutênio. Para esse complexo, são apresentados os maiores valores de gap sendo $0,38 \text{ eV}$ e $0,22 \text{ eV}$ para os compostos dubleto e quarteto respectivamente. Suas energias de gap estão associadas α -HOMO-LUMO para o complexo da figura (a) e α -HOMO e β -LUMO para o complexo da figura 3.2 (b). Esses complexos mostram uma diferença energética mais acentuada calculada em $3,5 \text{ kcal/mol}$ sendo o composto mais estável o de alto spin (quarteto) – ver figura 3.3 (b).

As figuras 3.4 (a) e (b) mostram os sistemas que podem apresentar uma tautomeria de carga, tendo em vista que as cargas podem ser distribuídas nos metais como $+2$ e $+3$ ou $+3$ e $+2$, ou mais especificamente $\text{Co}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$ ou $\text{Co}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{II}}$, o que caracteriza uma carga total $+5$.



Figuras 3.4 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 5, m = 3$ e (b) $q = 5, m = 5$ calculadas no nível PBE. As setas indicam a região do *gap*.



Figuras 3.5 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 6, m = 2$ e (b) $q = 6, m = 4$ calculadas no nível PBE. As setas indicam a região do *gap*.

Para esses sistemas, também foram analisadas as energias e as distribuições de seus orbitais α (do HOMO-2 ao LUMO+2) bem como os orbitais β (do HOMO-2 ao LUMO+2).

Nesses complexos podemos verificar que na região HOMO-LUMO a ponte molecular mediadora favorece o equilíbrio tautomérico fazendo com que a densidade eletrônica seja distribuída praticamente em todo o complexo, tanto no sistema tripleto quanto no quinteto, contemplando assim um caráter deslocalizado. A imposição da multiplicidade não favorece a princípio um sistema ou outro com relação as suas energias totais e a utilização do funcional PBE não diferencia as energias dos complexos apresentados nas figuras 3.4 (a) e (b), sendo que neste caso, um ou o outro poderá ser de alto ou baixo spin, uma vez que as energias totais de cada estrutura é praticamente a mesma (quase degenerados) e o método pode estar subestimando as energias relativas. Para o complexo com multiplicidade igual a 3 – tripleto – (fig. 3.4 (a)), as propriedades eletrônicas dos orbitais α -HOMO-2 e α -HOMO-1 são bastantes parecidas com a distribuição dos orbitais β -HOMO-2 e β -HOMO-1, indicando um favorecimento de cargas no rutênio. Entretanto, nas regiões dos orbitais mais alto ocupado e mais baixo desocupado (HOMO, LUMO+1 e LUMO+2), ocorre uma deslocalização em ambos os orbitais α e β e essa característica torna o complexo deslocalizado. Esse complexo apresenta uma energia de *gap* aproximadamente zero, o que era de se esperar para um sistema que possua tautomeria de carga, indicando que nossos cálculos estão de acordo com a literatura. A energia de *gap* está associada aos orbitais α (HOMO-LUMO) que estão deslocalizados tanto no HOMO quanto no LUMO, e envolve os orbitais α -112(O) e α -113(U), como indicada na figura.

Para a figura 3.4 (b), os orbitais α (HOMO-2 e HOMO-1) indicam uma predominância das cargas no rutênio e no cobalto respectivamente, sendo os demais orbitais α deslocalizados. Para os orbitais β , a deslocalização ocorre praticamente em todos os orbitais compactuando assim o caráter deslocalizador. A imposição de uma multiplicidade mais alta gera um aumento considerável no valor do *gap* quando comparado com o anterior (tripleto), porém, a energia total permanece praticamente a mesma do antecedente de multiplicidade mais baixa, tornando-os quase degenerados e com isso, não podemos (pelo menos com a utilização desse funcional) a princípio dizer qual dos dois sistemas é alto ou baixo spin. A diferença de energia relativa entre os sistemas tripleto e quinteto é de apenas 0,04 kcal/mol, sendo esse valor residual, dentro do erro do cálculo da DFT, informando que os complexos estão muito próximos em seus níveis de energia. Como podemos observar, a tautomeria pode ocorrer para esses complexos, uma vez que os diferentes estados de oxidação dos metais permitem que haja transferência eletrônica entre eles, sendo que a ponte molecular $-C\equiv C-$

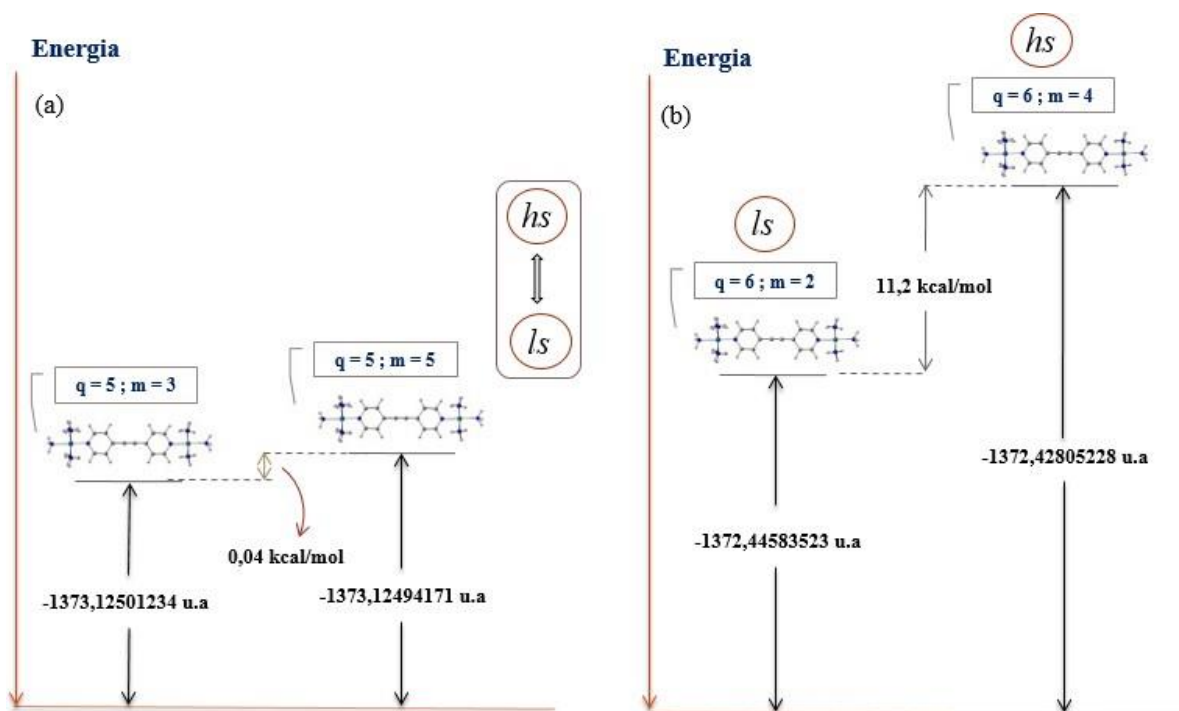


Figura 3.6 – Diagrama de energia para os complexos (a) $q = 5$, $m = 3$ e 5 , (b) $q = 6$, $m = 2$ e 4 usando a aproximação DFT-PBE.

possibilita essa cinética molecular na qual densidade eletrônica mostra como esse processo ocorre e onde seria o lugar mais provável de encontrar o elétron em cada sistema, dando origem a espécies de valência variável no qual os elétrons deslocalizados podem existir. A energia de *gap* do complexo quinteto está associada ao orbital α (HOMO) localizado no cobalto e seus ligantes e na metade do anel da piridina e o orbital β (LUMO), deslocalizado em todo o complexo, e envolve os orbitais α -113(O) e β -110(U), como indicada na figura 3.4 (b). A figura 3.6 (a) mostra esquematicamente a relação energética entre as espécies tautoméricas e nitidamente percebemos que não há distinção sobre qual complexo é alto ou baixo spin.

As figuras 3.5 (a) e (b), mostram as configurações dos orbitais de fronteira para os complexos com carga +6 (dubleto e quarteto respectivamente). Esses complexos não apresentam tautomeria, mesmo apresentando *gaps* próximo de zero, entretanto, podem nos fornecer informações acerca da possibilidade de encontrar o elétron e uma determinada molécula ou na ponte molecular, indicando uma possível transferência de carga. Podemos notar que para o complexo dubleto o α -LUMO e β -HOMO se localizam nos metais, sendo o HOMO no rutênio e o LUMO no cobalto, isso implica que a possibilidade de encontrar o elétron está em um dos dois átomos metálicos (ver fig. 3.5 (a)). Neste mesmo sentido, o complexo quarteto exibe um modelo no qual os orbitais de fronteira β -HOMO-LUMO estão localizados nos dois átomos

metálicos indicando a possibilidade de onde o elétron deve ser encontrado. Contudo, os demais orbitais moleculares mostram um caráter geral de deslocalização da densidade eletrônica (ver fig. 3.5 (b)).

As diferenças de energia entre esses dois complexos mostram claramente que o complexo dubleto é mais preferível com relação ao complexo quarteto, dando o valor da energia total menor, sendo o sistema de baixo spin mais estável. A relação energética entre eles revela um valor bastante razoável de 11,2 kcal/mol indicando que o spin pode ter afetado a distribuição da densidade eletrônica e com isso, favorecendo o complexo dubleto (ver fig. 3.6 (b)).

Comparando os complexos com cargas pares (+4 e +6) notamos que a multiplicidade de spin é invertida, isto é, o sistema mais estável para a carga +4 é o quarteto, ou seja, alto spin, e o sistema mais favorável para o complexo com carga +6 é o dubleto, ou seja, baixo spin. Portanto, a multiplicidade atua de forma significativa o que configura um rearranjo da densidade eletrônica de ambos os complexos.

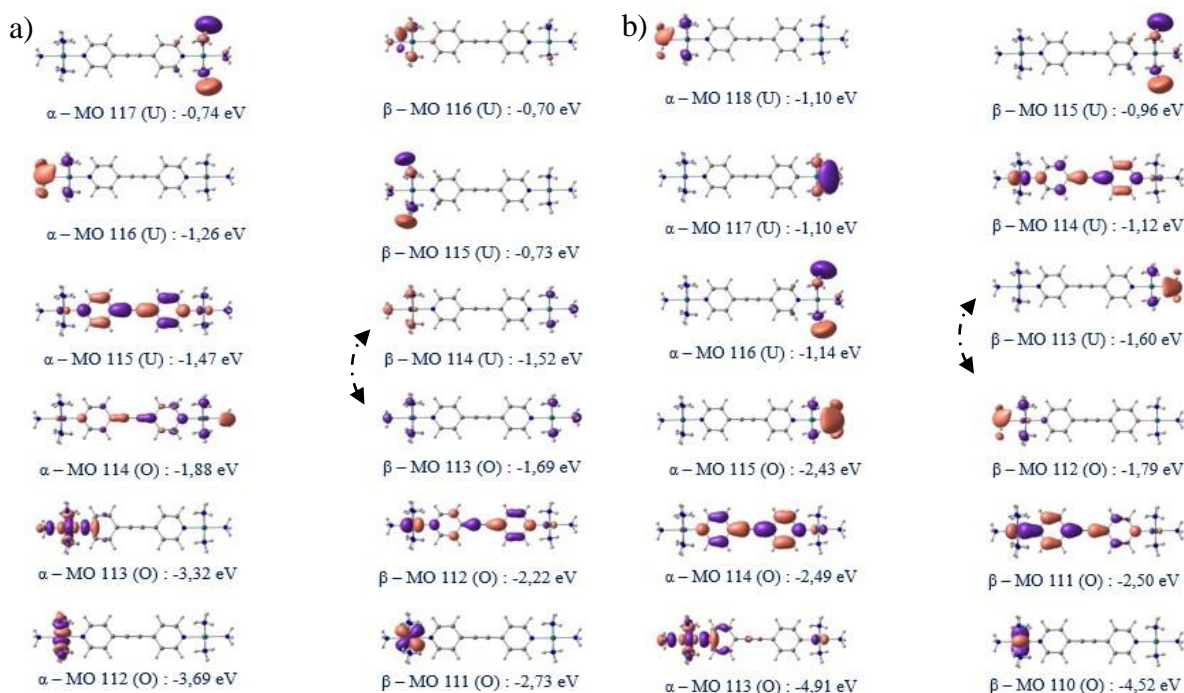
Tabela 3.2 – Propriedades eletrônicas dos complexos calculadas no nível DFT-B3LYP.

Sistemas	Energia (u.a)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
(q = 0; m = 2)	-1376.10825384	-1,69 (H – β)	-1,52 (L – β)	0,17
(q = 0; m = 4)	-1376.12038122	-1,79 (H – β)	-1,60 (L – β)	0,19
(q = 4; m = 2)	-1375.12673406	-14,95 (H – β)	-12,30 (L – α)	2,65
(q = 4; m = 4)	-1375.14183980	-14,91 (H – β)	-12,22 (L – α)	2,69
(q = 5; m = 3) ^a	-1374.51787304	-18,02 (H – β)	-17,81 (L – β)	0,21
(q = 5; m = 5) ^a	-1374.54550565	-18,09 (H – α)	-17,54 (L – β)	0,55
(q = 6; m = 2)	-1373.84563781	-21,35 (H – α)	-19,49 (L – β)	1,86
(q = 6; m = 4)	-1373.82803578	-20,71 (H – α)	-21,28 (L – α)	0,58

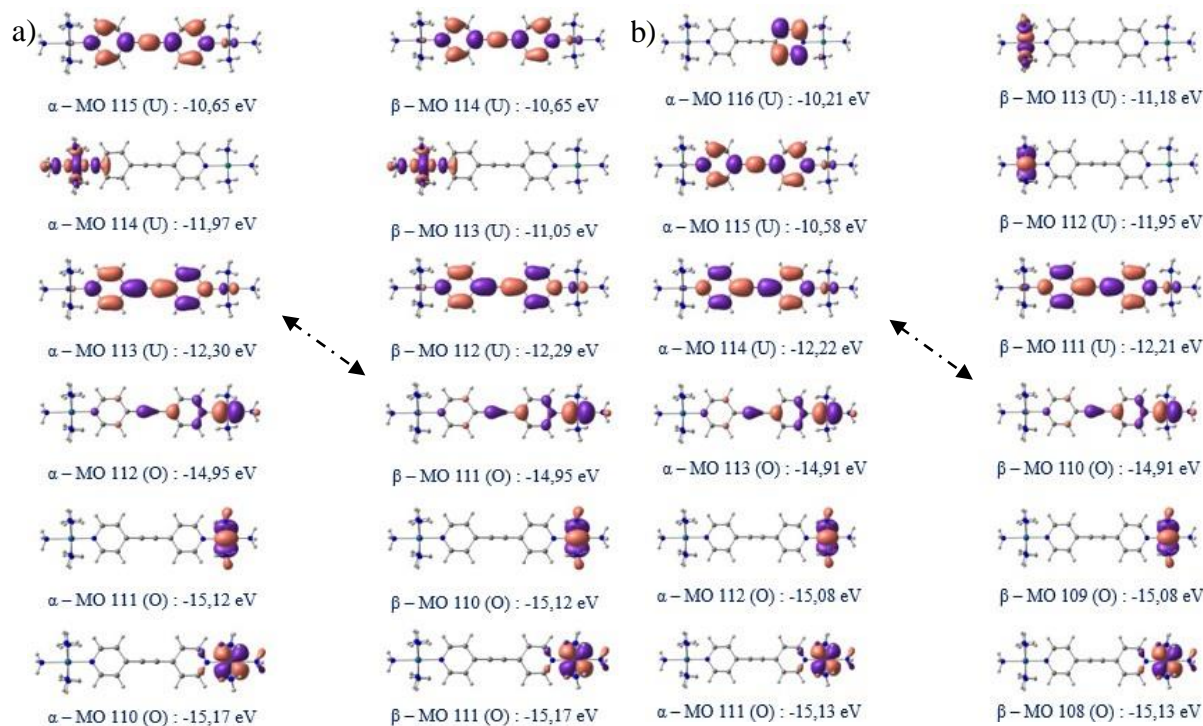
^a Complexo com carga + 5 em destaque é o sistema com possível tautomeria. Em todos os complexos foram usadas as bases mistas 6-31+G(d) para os átomos C, H e N e LANL2DZ para os átomos de cobalto e rutênio.

As propriedades eletrônicas para o complexo 1 para todas as variações de cargas e multiplicidades investigadas com o nível B3LYP são reportadas na tabela 3.2. Os orbitais de fronteiras estão de acordo com a equação 3.1. Pode-se ver que os *gaps* HOMO-LUMO de todos os sistemas dão valores bem mais superiores do que aqueles descritos pelo funcional PBE. Os valores mais expressivos de *gaps* aparecem para os complexos com carga + 4, tendo valores mais elevados com relação aos demais, e interessante, os maiores valores descrito pelo PBE também se apresentam no complexo com carga +4. Como podemos notar o B3LYP proporciona uma abertura maior do *gap*, isso pode estar ligado ao fato de que o B3LYP possui maior termo de Exchange-troca, refletindo a estrutura eletrônica dos metais, modificando o padrão de distribuição da densidade eletrônica.

Como podemos observar, são apresentadas nas figuras 3.7 (a) e 3.7 (b) os compostos fictícios para fins demonstrativos das distribuições eletrônicas dos quando temos sistemas sem cargas. Como dito anteriormente, tais sistemas servem como comparativos quando associamos as diferentes multiplicidades de spin com o comportamento das distribuições das densidades eletrônica nos orbitais de fronteira dependendo do grupo de ponte adotado, uma vez que estamos interessados como o composto irá responder quando submetido a uma ponte molecular como o fulereno.



Figuras 3.7 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 0, m = 2$ e (b) $q = 0, m = 4$ calculadas no nível B3LYP. As setas indicam a região do *gap*.



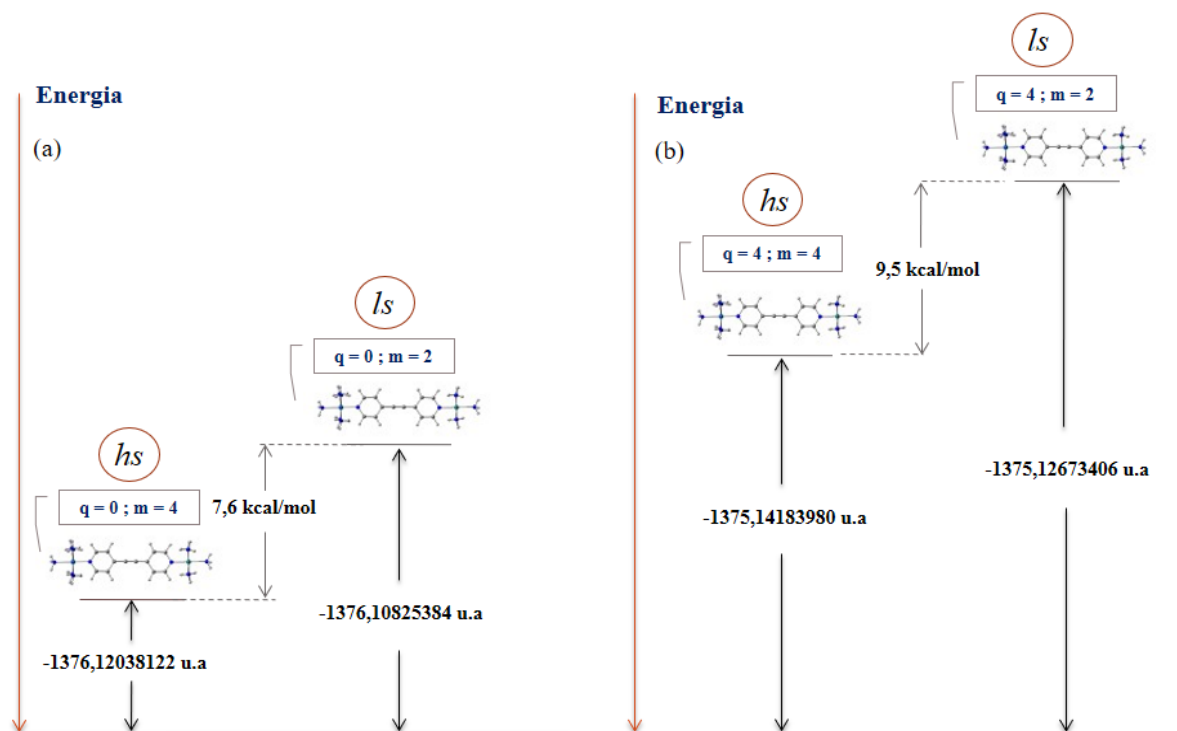
Figuras 3.8 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 4, m = 2$ e (b) $q = 4, m = 4$ calculadas no nível B3LYP. As setas indicam a região do *gap*.

As figuras 3.7 (a) e (b) exibem os orbitais de fronteiras mais próximos da região HOMO-LUMO do composto dubleto e quarteto. O *gap* associado a esses sistemas são de fato aproximadamente iguais e por sinal, em ambos os sistemas o *gap* é β -HOMO-LUMO onde uma percepção da densidade eletrônica é reduzida para essa região que pode ser devido a imposição de carga nula. Determinando a multiplicidade para os dois sistemas hipotéticos, podemos ver que o favorecimento ocorre para o composto quarteto sendo este um sistema que seria de alto spin. O mesmo favorecimento foi observado para o composto de mesma multiplicidade descrito pelo PBE (também quarteto), entretanto, nesse caso, a diferença energética entre os sistemas dubleto e quarteto é de 7,6 kcal/mol, um valor bem significativo e 5 vezes maior do que o observado anteriormente. A figura 3.9 (a) mostra esquematicamente o nível energético de cada composto e a diferença relativa entre suas energias totais.

As figuras 3.8 (a) e (b) mostram os complexos com carta iônica total +4 e duas vertentes de multiplicidade, a saber, 2 e 4 respectivamente. Neste complexo as cargas são fixas e nesse caso não apresentam tautomeria, contudo, podemos analisar os orbitais e diagnosticar as possibilidades de uma possível transferência de carga de acordo com a distribuição da densidade eletrônica e isso pode nos dizer onde seria a localização mais provável do elétron.

Um fato notável é que de acordo com a figura 3.8 (a) os orbitais HOMO-2, HOMO-1 HOMO e LUMO α e β exibem uma distribuição eletrônica similar e apenas no LUMO os spins tem valores invertidos. Semelhantemente essa distribuição é observada nos mesmos orbitais do complexo da figura 3.8 (b), mesmo com multiplicidade diferente. Em ambos os complexos ocorre uma distribuição de densidade deslocalizada, inicialmente concentrada no rutênio e depois se distribuindo em todo o complexo. Os *gaps* desses sistemas estão relacionados com os orbitais β -HOMO e α -LUMO em que nos dois ocorre igual deslocalização das cargas e a probabilidade de localização do elétron se encontra do rutênio para a ponte molecular. Os maiores valores de *gap* dentre todos os complexos analisados com o funcional B3LYP são encontrados nesses dois sistemas com carga +4, com valores de 2,65 eV e 2,69 eV para o complexo dubleto e quarteto respectivamente. Essa mesma observação foi notada nos complexos com carga iônica total +4 investigadas com o funcional PBE, contudo, o B3LYP estimula uma maior variação na energia de *gap*.

Como foi observado, as distribuições eletrônicas não são drasticamente afetadas nesses complexos com multiplicidade diferentes, entretanto, ao impor que um complexo seja dubleto e outro quarteto, uma clara evidência é notada com relação as suas energias totais apresentando uma considerável diferença energética entres esses dois sistemas de 9,5 kcal/mol, no qual temos



Figuras 3.9 – Diagrama de energia para os complexos (a) $q = 0$, $m = 2$ e 4 e (b) $q = 4$, $m = 2$ e 4 usando a aproximação DFT-B3LYP.

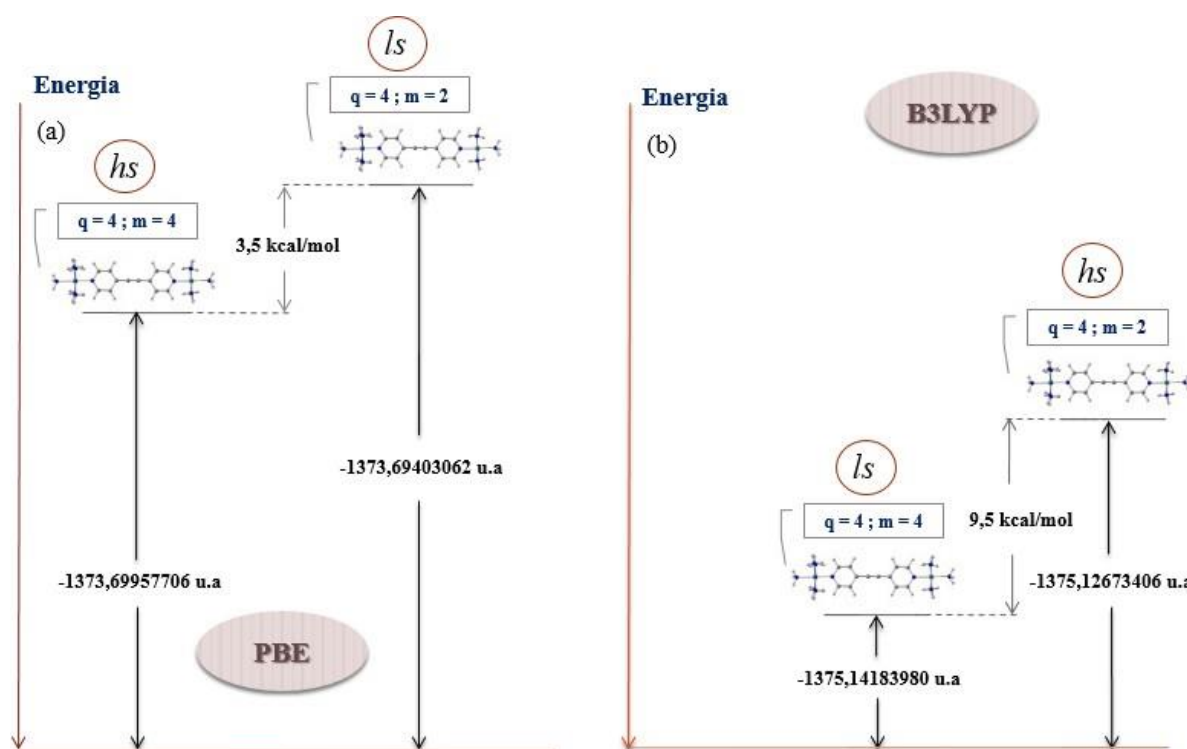
o complexo quarteto como o mais estável dentre eles (ver fig. 3.9 (b)). Esse valor é quase 3 vezes maior do que aquele reportado para o mesmo complexo calculado com o GGA PBE.

Quando comparamos os resultados obtidos para os dois funcionais (GGA PBE e o híbrido B3LYP) temos modificações específicas nos orbitais de fronteira e o estudo com dois funcionais nos dá um panorama mais amplo de como ocorre de fato a distribuição eletrônica nesses complexos, mesmo partindo de uma geometria previamente fixa. Como esses sistemas não são tautoméricos, não tem muitas informações na literatura desses compostos, e neste caso, podemos sugerir que se usarmos um GGA puro temos uma transição que pode ser cobalto-cobalto e a outra que pode ser rutênio-cobalto, bastando para isso associar uma multiplicidade a cada sistema, mantendo a mesma carga iônica total. Já para o híbrido, percebemos que a distribuição da densidade eletrônica é mais igualitária, similarmente em ambos os complexos (dubleto e quarteto) ocorrendo uma transição do rutênio indo para a ponte molecular tanto para o sistema dubleto como o quarteto, o que podemos perceber que a multiplicidade não afeta de modo significativo a transição de carga nesses sistemas.

Nas figuras 3.10 vemos com mais detalhes a diferença energética entre os complexos calculados com os respectivos funcionais, onde para tanto para o PBE como para o B3LYP, o

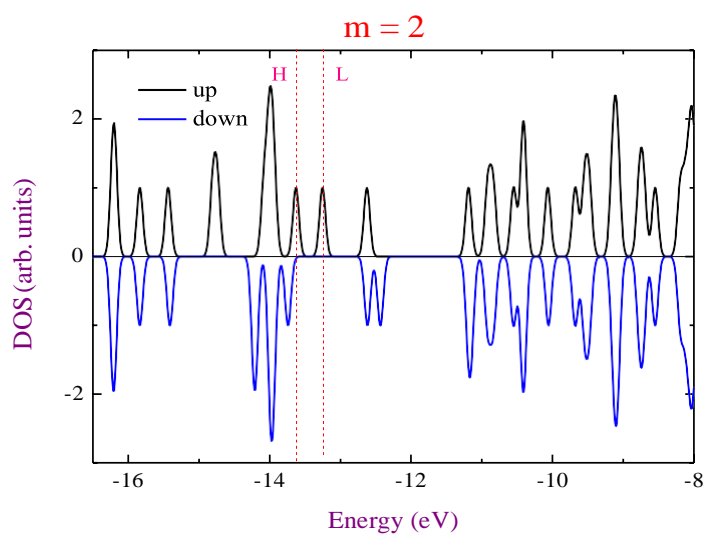
mais preferível é o sistema de alto spin sendo que uma menor diferença energética é apresentada com o funcional PBE, significando que os complexos dubleto e quarteto estão mais próximos energeticamente. Essas diferenças são corroboradas com os gráficos de suas densidades eletrônicas totais (DOS) onde notamos os picos referentes as distribuições das densidades. Note que, para o GGA puro, o complexo dubleto e quarteto observamos uma distribuição do HOMO em torno do Co e a distribuição do LUMO no Co e ligeiramente nos ligantes piridínicos mostrando que esses picos se encontram em orbitais α - α . No entanto, para o sistema quarteto, percebemos que o HOMO está sobre o Ru e o LUMO sobre o Co (ou seja, transição Co – Co e ocorrendo uma inversão de spin temos Ru – Co) mostrada nos respectivos picos que esses orbitais se encontram nas posições α e β . Analisando os complexos Híbridos, para o sistema com multiplicidade igual a 2, o HOMO apresenta-se deslocalizado do Ru para o ligante (Rupy) e o LUMO apresenta-se deslocalizado na ponte. O interessante aqui é que as fronteiras são em lugares diferentes, entretanto a distribuição correta é dada via experimento.

Para uma melhor compreensão e para identificar a contribuição de cada orbital a figura 3.11 mostra as densidades de estados (DOS) dos complexos analisados com os dois funcionais. Podemos ver a nítida diferença entre os *gaps* quando comparamos os valores com cada funcional adotado.

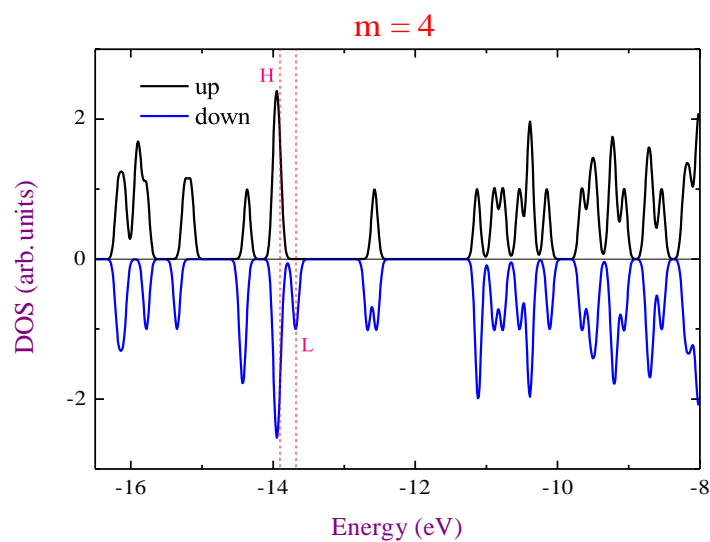


Figuras 3.10 – Diagrama de energia para os complexos (a) $q = 4, m = 2$ e 4 PBE e (b) $q = 4, m = 2$ e 4 usando a aproximação DFT-B3LYP.

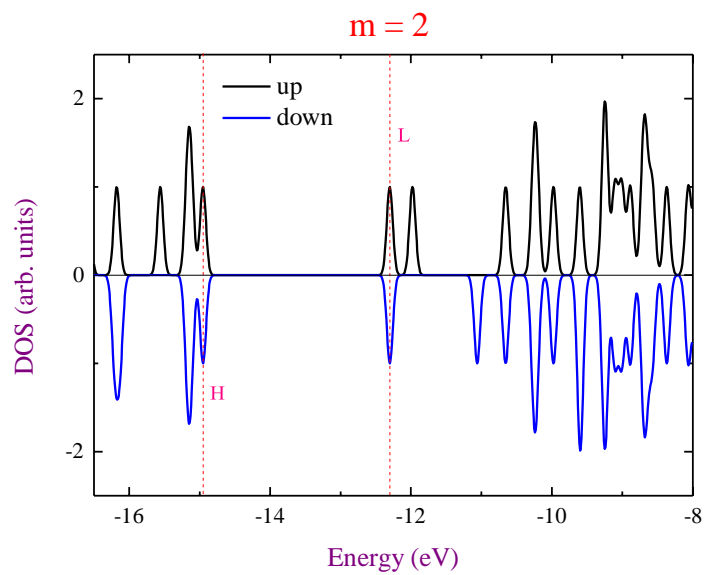
a)

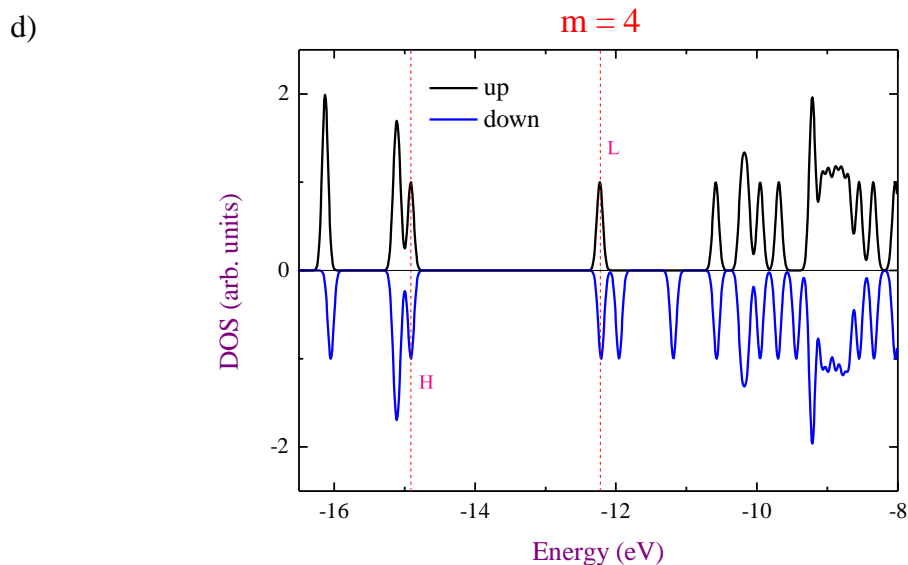


b)



c)

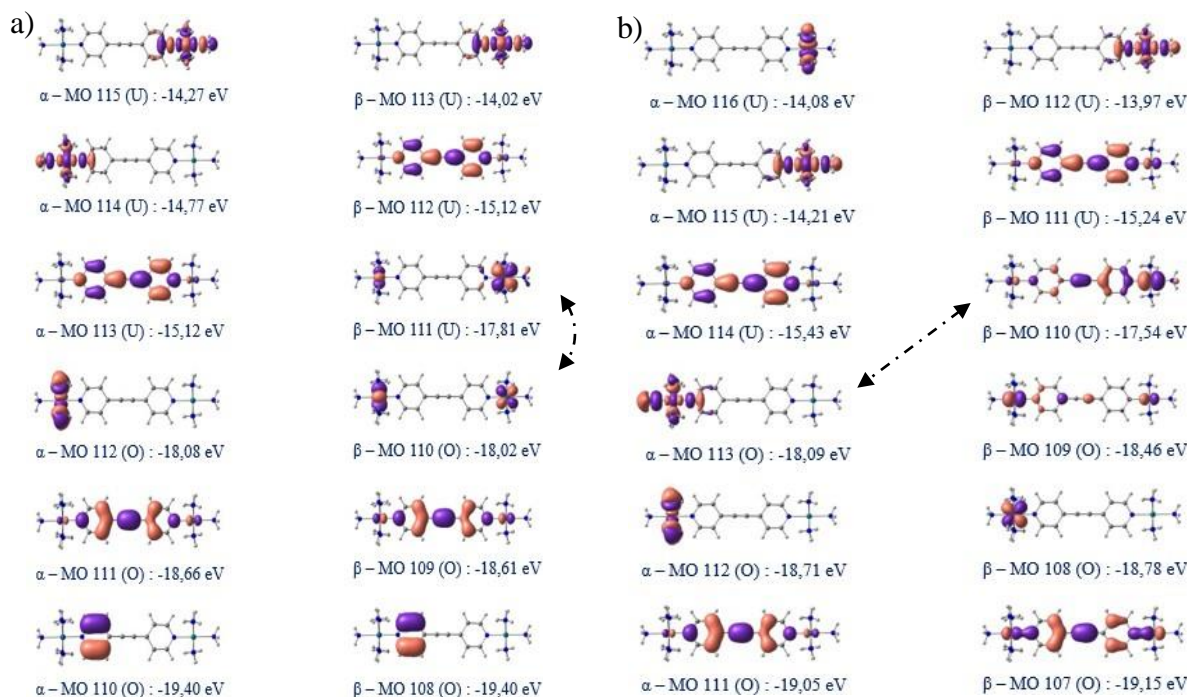




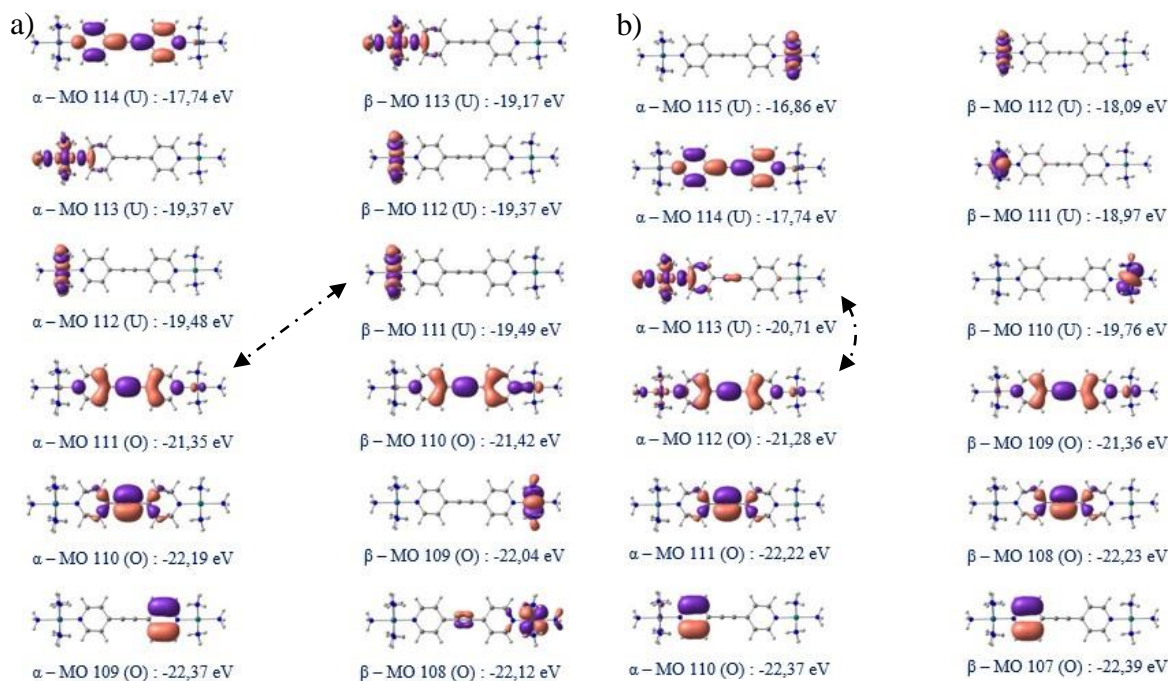
Figuras 3.11 – Diagrama DOS para os complexos (a) $q = 4$, $m = 2$ (PBE) (b) $q = 4$, $m = 4$ (PBE) (c) $q = 4$, $m = 2$ (B3LYP) (d) $q = 4$, $m = 4$ (B3LYP).

As figuras 3.12 (a) e (b) abaixo correspondem aos sistemas que podem ocorrer tautomeria de carga, uma vez que os átomos metálicos possuem variações em seus estados de oxidação, assim promovendo uma possível transferência de carga entre eles. A carga iônica total é +5, com isso esses complexos possuem uma tautomeria como já discutidas para os complexos com mesma carga analisada com o GGA PBE. Também foram investigadas as energias e as distribuições de seus orbitais α (do HOMO-2 ao LUMO+2) bem como os orbitais β (do HOMO-2 ao LUMO+2).

Assim como em seu tratamento anterior, a ponte mediadora entre os dois núcleos metálico também atua de forma a permitir a cinética eletrônica entre os núcleos nos dois compostos, isto é, no complexo tripleto e quinteto. Para o complexo tripleto (fig. 3.12 (a)), as distribuições eletrônicas dos orbitais α -HOMO-2 e α -HOMO-1 são bastantes parecidas com a distribuição dos orbitais β -HOMO-2 e β -HOMO-1, indicando um favorecimento de cargas na piridina indo para os anéis da piridina e a ponte. Entretanto, nas regiões dos orbitais mais alto ocupado e mais baixo desocupado (HOMO, LUMO+1 e LUMO+2), ocorre uma deslocalização em ambos os orbitais α e β e essa característica torna o complexo deslocalizado. Esse complexo apresenta um *gap* baixo, o que era de se esperar para um sistema que possua tautomeria de carga. A energia de *gap* está associada aos orbitais β (HOMO-LUMO) que estão indicando um



Figuras 3.12 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 5, m = 3$ e (b) $q = 5, m = 5$ calculadas no nível B3LYP. As setas indicam a região do *gap*.

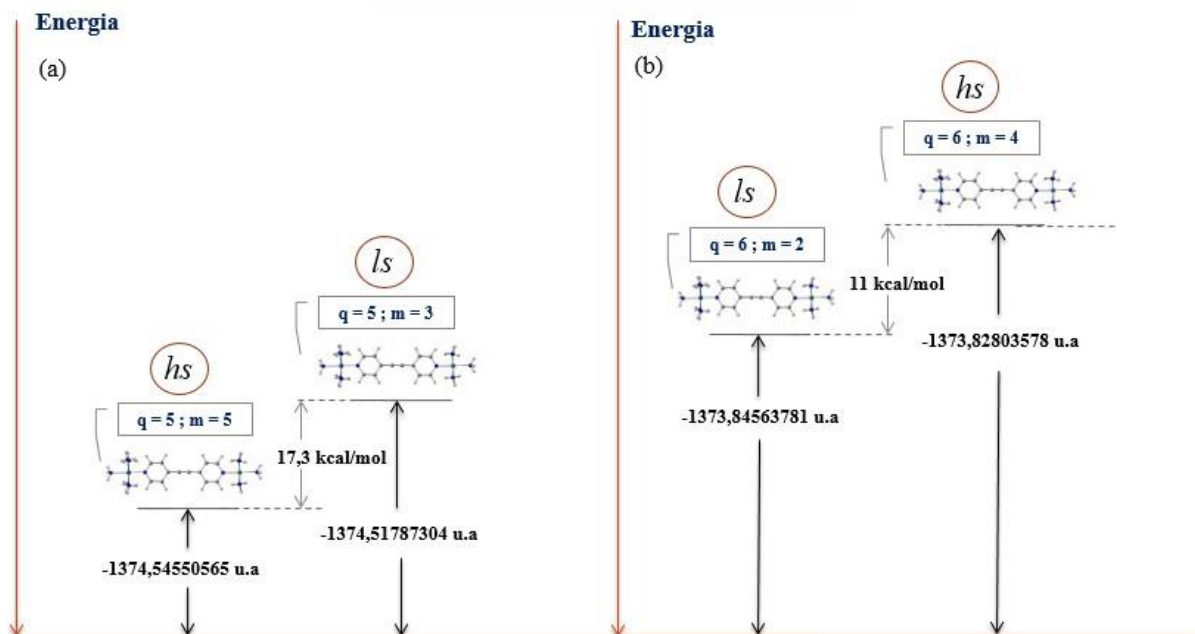


Figuras 3.13 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 6, m = 2$ e (b) $q = 6, m = 4$ calculadas no nível B3LYP. As setas indicam a região do *gap*.

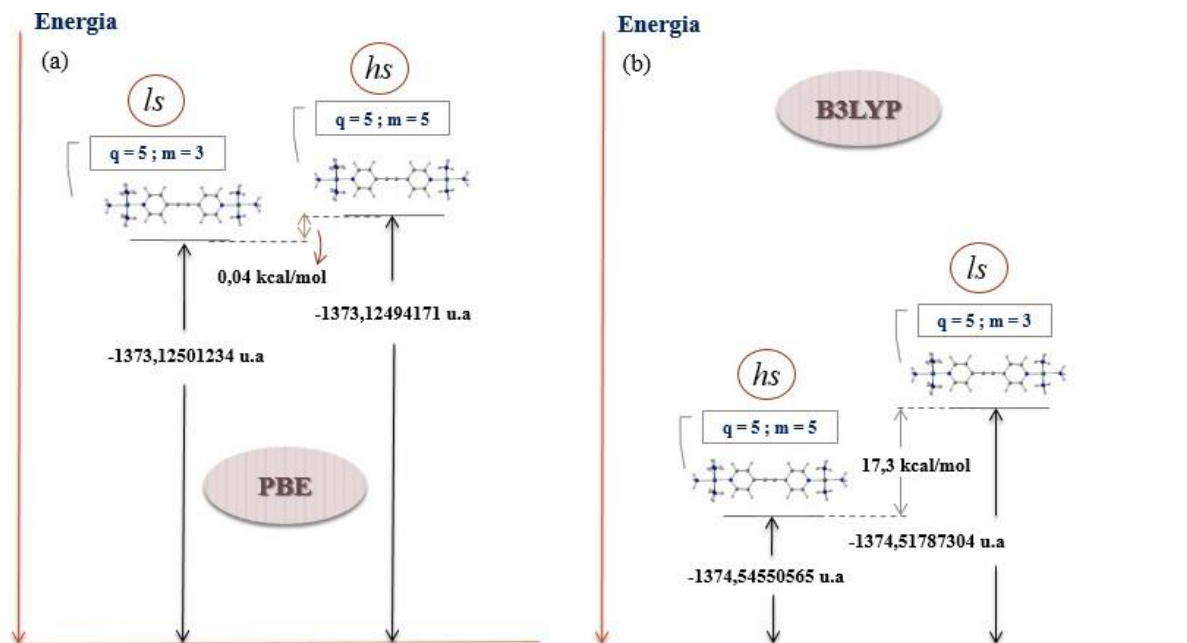
favorecimento das cargas ou no cobalto ou no rutênio, observado tanto no HOMO quanto no LUMO, e envolve os orbitais β -110(O) e β -111(U), como indicada na figura. As características notadas nos orbitais α e β (HOMO-1 e HOMO-2) do complexo acima são semelhantes aquelas mostradas para o mesmo composto analisado com o PBE, porém com distribuições de densidades distintas e sua energia de *gap* estava associada aos orbitais α .

A figura 3.12 (b) esquematiza as densidades eletrônicas para o complexo quinteto, na qual é observado que os orbitais α e β (HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO+1 e LUMO+2) possuem um padrão de distribuição da densidade eletrônica comum, apresentando um caráter deslocalizado partindo da ponte molecular indo até o cobalto, em seguida volta para ponte e por fim se ajustando no rutênio. Isso significa que a tautomeria pode ocorrer e a localização do elétron pode estar em qualquer parte do complexo, seja em um dos núcleos ou na ponte molecular. Para esse complexo, temos uma multiplicidade mais alta ($m = 5$) dando origem um complexo quinteto (alto spin). Comparando com o sistema tripleto (baixo spin), o complexo de alto spin possui uma energia de *gap* ligeiramente maior sendo este também o mais preferível energeticamente. A diferença de energia relativa entre os sistemas tripleto e quinteto é de 17,3 kcal/mol sendo um valor bem notável entre os dois complexos de valência variável, e aqui fica evidente o favorecimento do sistema de alto spin (ver fig. 3.14 (a)). A energia de *gap* do complexo quinteto está associada aos orbitais α -HOMO localizado no cobalto e seus ligantes e ligeiramente no anel da piridina e β -LUMO, deslocalizado em todo o complexo, e envolve os orbitais α -113(O) e β -110(U), como indicada na fig. 3.12 (b). Características semelhantes foram observadas no complexo quinteto reproduzido pelo funcional PBE caracterizando um padrão da distribuição de carga na região do *gap* em ambos os complexos.

Esses sistemas são chamados de valência mista heteronuclear e podemos notar que, para os complexos tripleto e quinteto, o funcional B3LYP pode está superestimando a diferença de energia relativa desses dois sistemas, enquanto que no caso do GGA PBE esses mesmos complexos apresentam energia relativa residual indicando que o PBE subestima o valor energético (ver figs. 3.15 (a) e (b)). No entanto, de acordo com a multiplicidade, muda a configuração da distribuição da densidade eletrônica em cada sistema. Nestes sistemas (com possíveis tautomeria), esperaríamos que de fato desse *gap* zero ou *gap* baixo e neste caso o PBE mostrou-se descrever melhor o sistema refletindo o que já era previsto. Para se entender mais satisfatoriamente a colaboração de cada orbital a figura 3.16 mostra as densidades de estados (DOS) dos complexos analisados comparando os dois funcionais. Podemos notar uma ampliação entre os *gaps* quando provocada pelo funcional híbrido B3LYP.

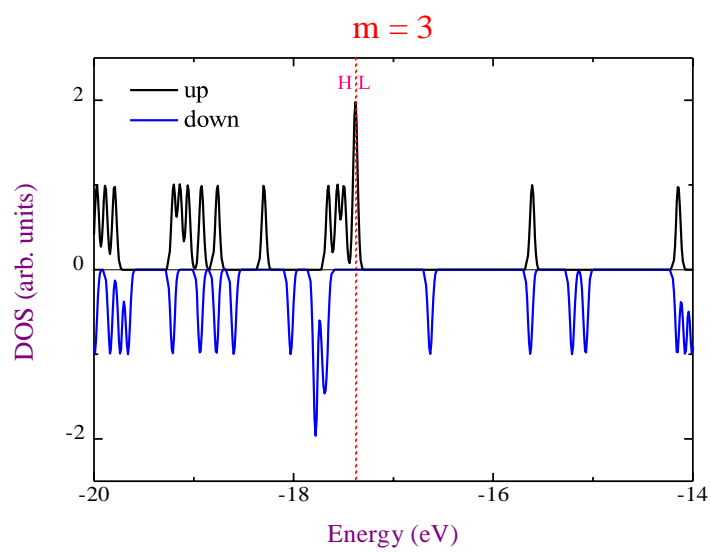


Figuras 3.14 – Diagrama de energia para os complexos (a) $q = 5$, $m = 3$ e 5 e (b) $q = 6$, $m = 2$ e 4 usando a aproximação DFT-B3LYP.

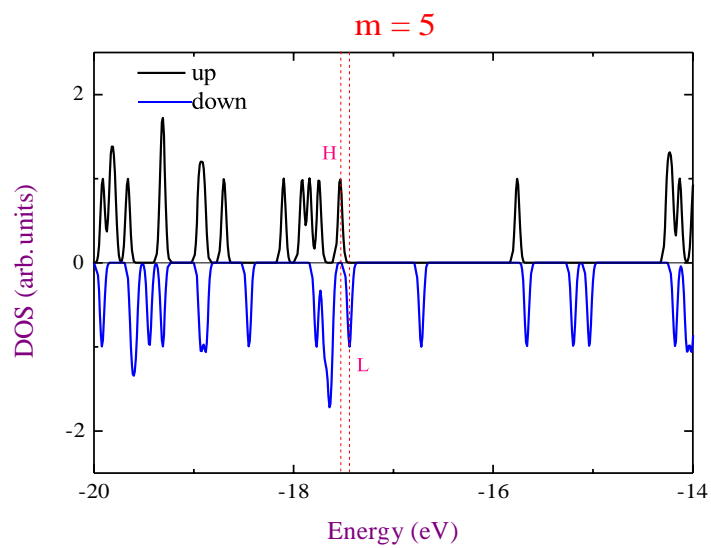


Figuras 3.15 – Diagrama de energia para os complexos (a) $q = 5$, $m = 3$ e 5 PBE e (b) $q = 5$, $m = 3$ e 5 usando a aproximação DFT-B3LYP.

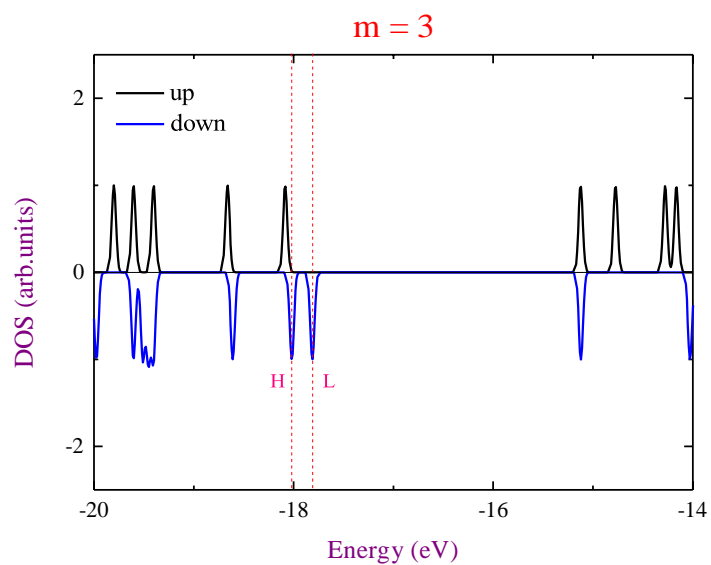
a)

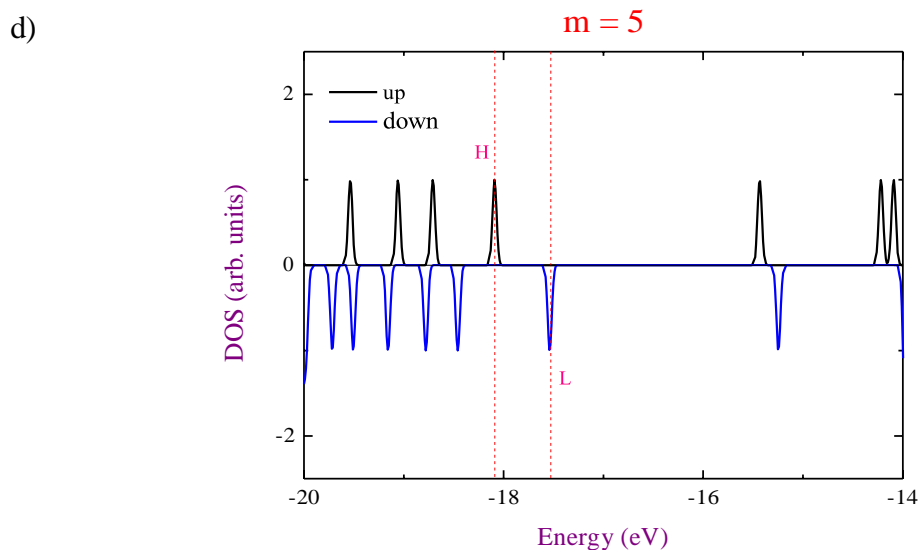


b)



c)





Figuras 3.16 – Diagrama DOS para os complexos (a) $q = 5$, $m = 3$ (PBE) (b) $q = 5$, $m = 5$ (PBE) (c) $q = 5$, $m = 3$ (B3LYP) (d) $q = 5$, $m = 3$ (B3LYP).

As figuras 3.13 (a) e (b) reportam as configurações das densidades eletrônicas dos orbitais de fronteira para os complexos com carga +6 (dubleto e quarteto respectivamente). Esses complexos não apresentam tautomeria, porém, o entendimento da distribuição de sua densidade eletrônica pode nos dizer a probabilidade de encontrar o elétron em uma determinada região do complexo, assim temos condições de supor a possibilidade de uma transferência de carga entre os núcleos. Podemos notar que para o complexo dubleto o α -LUMO está distribuído timidamente do rutênio indo para as piridinas e a ponte enquanto que o β -HOMO se concentra no cobalto, ou seja, a possibilidade de encontrar o elétron está da ponte para o cobalto. Essas projeções são diferentes das observadas com o funcional PBE do ponto de vista HOMO-LUMO (ver fig. 3.5 (a) e os orbitais relacionados), uma vez que naquele cálculo, o HOMO se concentra no rutênio coincidindo apenas na projeção do LUMO no cobalto.

Para o complexo quarteto (fig. 3.13 (b)) ocorre uma deslocalização das cargas na região da transição eletrônica HOMO-LUMO (que neste caso são descritos pelos orbitais α) indicando que a possibilidade de encontrar o elétron está descentralizada no sistema. Para o complexo calculado com o GGA puro, essas regiões de transição estão fixadas nos átomos metálicos. As diferenças de energia entre esses dois complexos mostram claramente que o complexo dubleto é mais estável em comparação ao complexo quarteto, dando o valor da energia total menor, sendo este um sistema preferencialmente de baixo spin. A relação energética entre o dubleto e o quarteto apresenta um valor admissível de 11 kcal/mol mostrando que a variação de spin pode

afetar a distribuição da densidade eletrônica e com isso, favorecendo o complexo dubleto (ver fig. 3.14 (b)). O mesmo complexo calculado com o nível PBE também mostrou essa similaridade entre o dubleto e o quarteto, no qual a tendência de favorecimento energética foi atribuída ao complexo dubleto, dando um valor de variação energética praticamente igual (ver fig. 3.17).

Comparando os complexos calculados com o híbrido B3LYP com cargas pares (+4 e +6) e suas respectivas multiplicidades, notamos que o favorecimento energético muda de acordo com a mudança da carga iônica total, isto é, o sistema mais estável para a carga +4 é o quarteto, ou seja, alto spin, e o sistema mais favorável para o complexo com carga +6 é o dubleto, ou seja, baixo spin (ver figs. 3.9 (b) e 3.14 (b)). Portanto, a multiplicidade de fato provoca uma reconfiguração no rearranjo da densidade eletrônica quando há um aumento da carga total. Contudo, a diferença energética para os dois complexos de cargas pares envolvendo o funcional B3LYP não reporta valores discrepantes referente a diferença de energia relativa entre os sistemas, diferentemente do PBE.

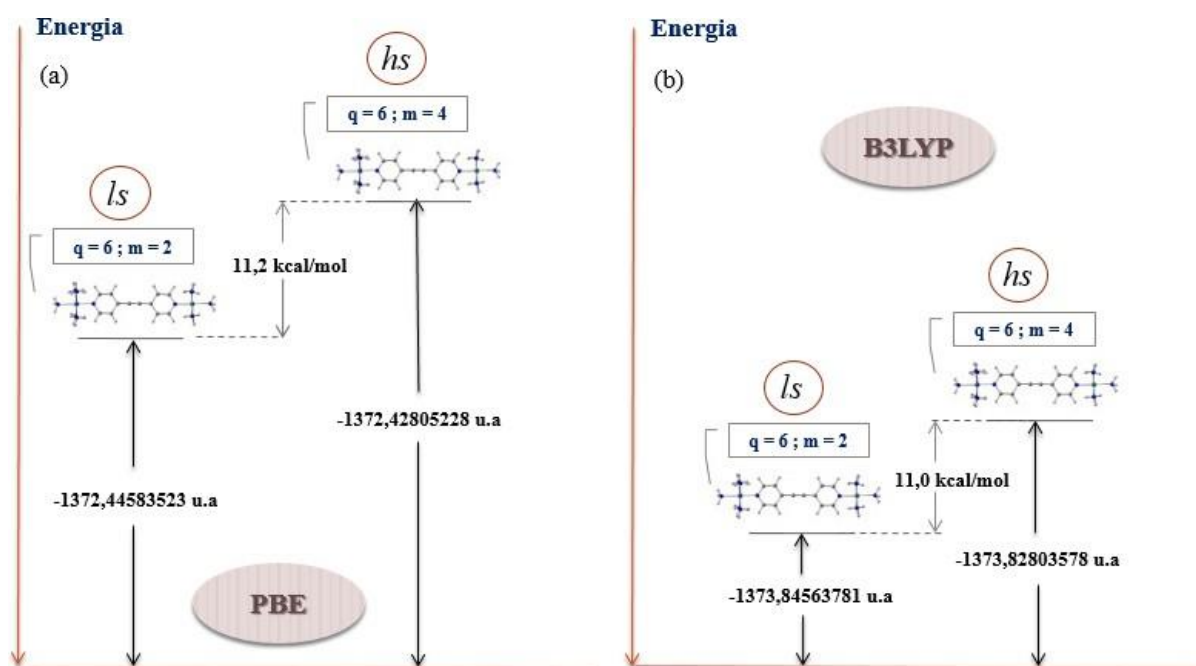
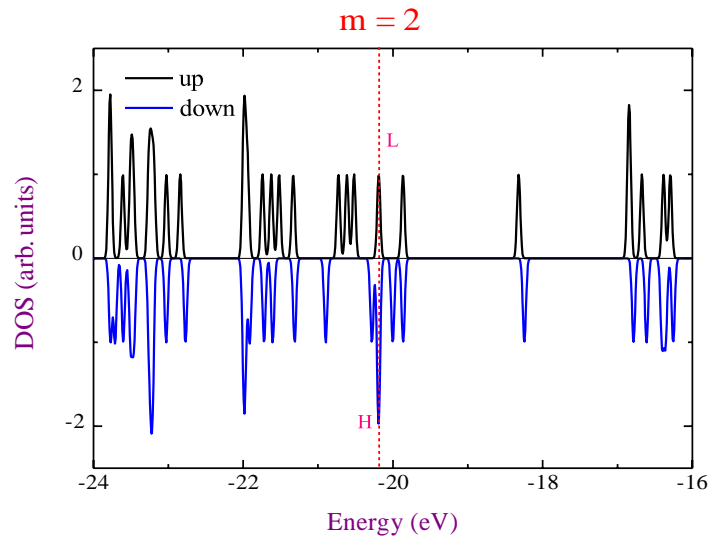


Figura 3.17 – Diagrama de energia para os complexos (a) $q = 6, m = 2$ e 4 PBE e (b) $q = 6, m = 2$ e 4 usando a aproximação DFT-B3LYP.

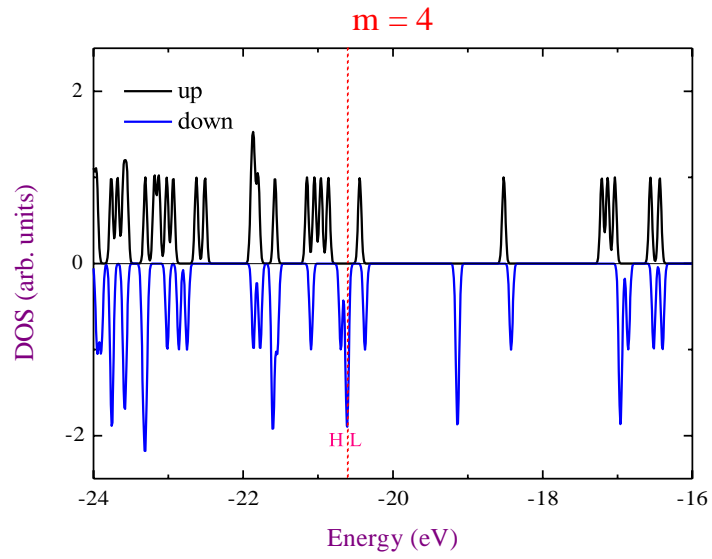
De acordo com os gráficos da DOS para os dois complexos calculado com o GGA PBE e o híbrido B3LYP, podemos entender melhor a contribuição de cada orbital e onde se localiza o HOMO e o LUMO de acordo com a figura 3.25, no qual exibe as densidades de estados dos complexos analisados fazendo uma comparação entre dois funcionais. Podemos notar uma ampliação entre os *gaps* quando provocada pelo funcional híbrido B3LYP que também é reportado pelo funcional PBE.

Note que, para nível PBE envolvendo o complexo com carga iônica + 6 dubleto, observamos uma distribuição do HOMO em torno do rutênio e a distribuição do LUMO no cobalto onde os picos indicam um *gap* β -HOMO e α -LUMO. No entanto, para o sistema com carga iônica + 6 quarteto, percebemos que o HOMO e o LUMO estão concentrados sobre os metais cobalto e rutênio. Analisando os complexos com o método B3LYP, podemos dizer que esses sistemas também são passivos de um “mecanismo que possa envolver uma transferência de carga” a depender da excitação que venha sofrer.

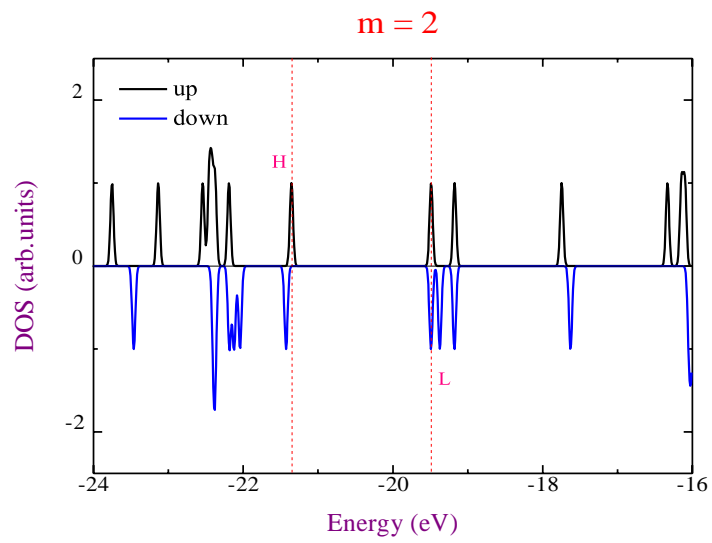
a)

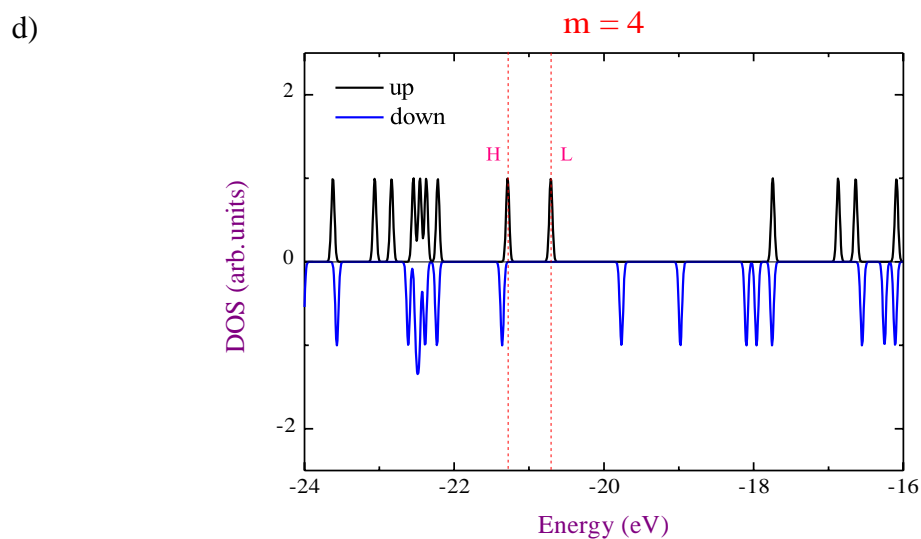


b)



c)





Figuras 3.18 – Diagrama DOS para os complexos (a) $q = 6$, $m = 2$ (PBE) (b) $q = 6$, $m = 4$ (PBE) (c) $q = 6$, $m = 2$ (B3LYP) (d) $q = 6$, $m = 4$ (B3LYP).

A seguir, iremos discutir as propriedades eletrônicas dos complexos com suas diferentes cargas e multiplicidade alterando completamente a ponte mediadora entre os dois núcleos metálicos, e a esse novo composto chamaremos de complexo 2. Nesse caso, nossa ideia foi substituir a molécula ponte anterior por um fulereno C_{60} e verificar a influência dessa molécula na composição das distribuições das densidades para esse novo complexo. Nossa proposta é mostrar que o C_{60} atua de forma decisiva nesses sistemas podendo modificar as distribuições das cargas na superfície do composto, assim sendo capaz de inibir um equilíbrio tautomérico nos sistemas com possíveis tautomeria. Ao fazermos isso, estamos juntamos duas categorias de espécies químicas diferentes ao tentar usar o fulereno como ponte, unindo complexo de coordenação e fulerenos, o que pode abrir caminho para novas sintetizações envolvendo complexos de coordenação e outras moléculas fulerenoídes.

O ponto essencial deste trabalho é estudar os sistemas do complexo 2 que podem apresentar uma tautomeria de carga quando submetidos as mesmas condições anteriores nas quais os sistemas com pontes $-C\equiv C-$ foi investigado, porém agora, a ponte molecular é um fulereno. Vamos fazer uma comparação desses dois complexos tautoméricos e verificar se essa tautomeria poderá ser favorecido ou inibido e um complexo ou noutro.

1.2 – Estudo do Complexo 2

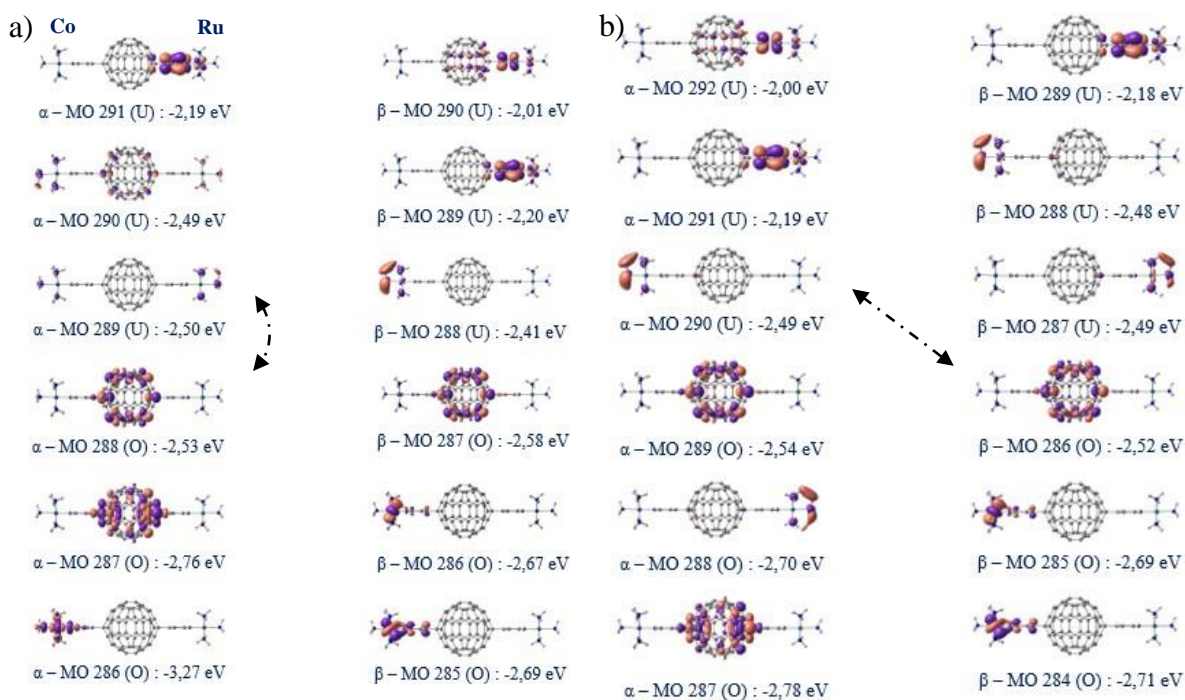
Tabela 3.3 – Propriedades eletrônicas dos complexos calculadas no nível DFT-PBE.

Sistemas	Energia (u.a)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
(q = 0; m = 2)	-3582.23971594	-2,53 (H – α)	-2,50 (L – α)	0,03
(q = 0; m = 4)	-3582.23960637	-2,52 (H – β)	-2,49 (L – α)	0,03
(q = 4; m = 2)	-3581.25088285	-11,48 (H – α)	-11,45 (L – α)	0,03
(q = 4; m = 4)	-3581.25032095	-11,42 (H – α)	-11,40 (L – α)	0,02
(q = 5; m = 3) ^a	-3580.79349323	-14,11 (H – β)	-13,99 (L – β)	0,12
(q = 5; m = 5) ^a	-3580.79245475	-14,12 (H – α)	-14,01 (L – β)	0,11
(q = 6; m = 2)	-3580.22128000	-16,48 (H – α)	-16,47 (L – β)	0,01
(q = 6; m = 4)	-3580.22759310	-16,67 (H – β)	-16,65 (L – β)	0,02

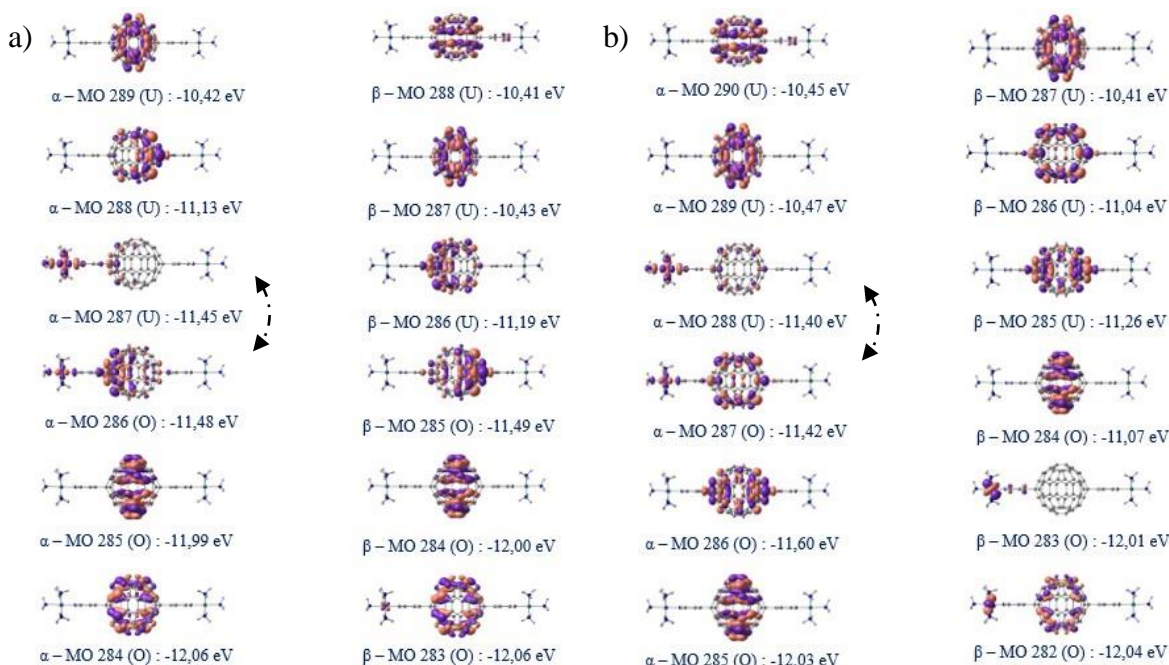
^a Complexo com carga + 5 em destaque é o sistema com possível tautomeria. Em todos os complexos foram usadas as bases mistas 6-31+G(d) para os átomos C, H e N e LANL2DZ para os átomos de cobalto e rutênio.

Para uma melhor compreensão das investigações reportadas sobre as distribuições da densidade eletrônica nos complexos, as posições dos átomos metálicos, cobalto e rutênio, para todas as figuras (em ambas análises com os funcionais adotados – GGA PBE e híbrido B3LYP) estão de acordo com a figura 3.19 (a), ou seja, o cobalto a esquerda e o rutênio a direita do complexo.

A tabela 3.3 reporta as transições eletrônicas do complexo 2 na qual podemos ver as múltiplas variações das cargas e suas multiplicidades, obtidas pela aproximação GGA PBE. Os dados reportados na tabela 3.3 foram calculados de acordo com a equação 3.1. Como pode ser notado, os *gaps* HOMO-LUMO dos complexos que não apresentam tautomeria são mais próximo de zero o que pode indicar, para esses sistemas, que a possibilidade de uma transferência de carga não seja tão incomum e neste sentido os orbitais de fronteiras podem atuar decisivamente sugerindo a localização mais provável da região de excitação. Uma pequena flutuação é observada nas energias dos complexos que podem sofrer uma tautomeria de carga, apresentando valores de *gap* semelhantes, entretanto, mais expressivos com relação aos demais sistemas, contudo ainda assim exibem baixo valor de energia entre esses orbitais, o que de fato esperaríamos para esses compostos.



Figuras 3.19 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 0, m = 2$ e (b) $q = 0, m = 4$ calculadas no nível DFT-PBE. As setas indicam a região do *gap*.

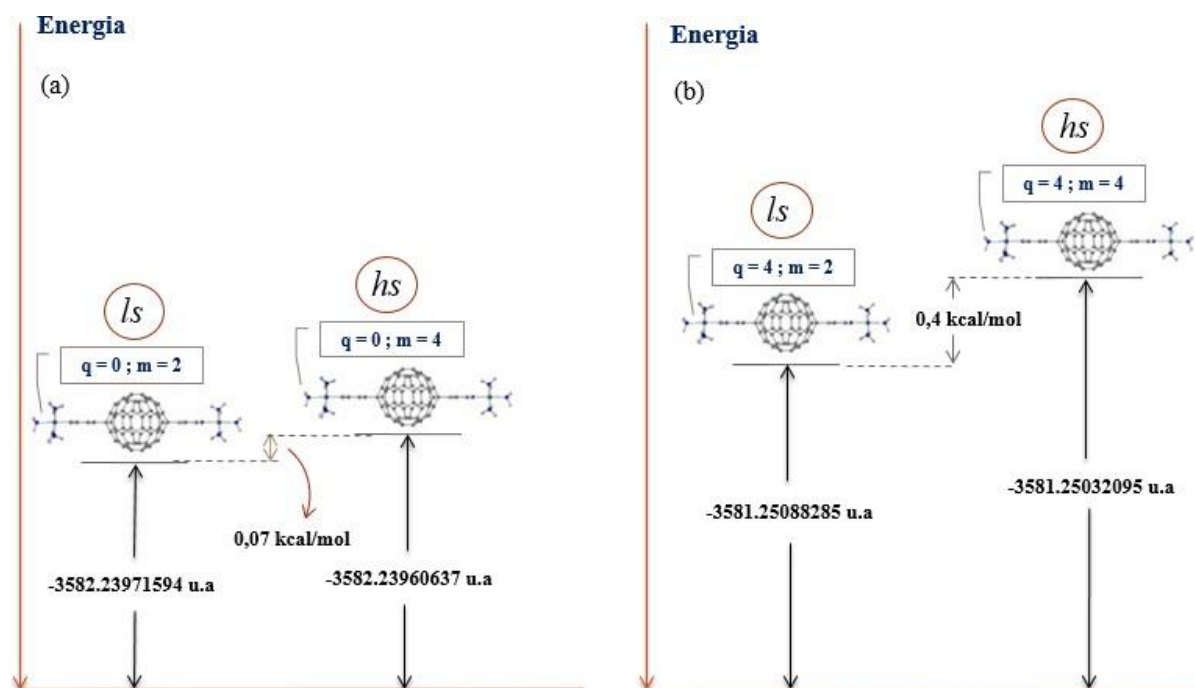


Figuras 3.20 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 4, m = 2$ e (b) $q = 4, m = 4$ calculadas no nível DFT-PBE. As setas indicam a região do *gap*.

A seguir, detalharemos as interações moleculares para essa classe de sistemas, analisando de forma sistemática as composições de cada orbital e suas distribuições de densidade eletrônica.

As figuras 3.19 ((a) e (b)), mostram os orbitais de fronteiras do sistema do qual atribuímos carga total nula a fim de que pudéssemos observar a atuação do fulereno C₆₀ (como ponte intermediadora) para essas espécies de complexos, haja vista que essa molécula possui uma vasta gama de propriedades químicas e físicas que os tornam candidatos promissores em processos redox-ativos e que podem suportar esse tipo de imposição, neste sentido se torna interessante observar as configurações eletrônicas desse composto e comparar com aquele analisado com a ponte -C≡C-. As figuras 3.20 ((a) e (b)) expõem os orbitais de fronteiras do composto com carga iônica total igual a +4, considerado um sistema real e que pode apresentar possibilidade de transferência de carga entre seus estados. Resultados teóricos para esses tipos de complexos são escassos, assim, esse trabalho sugere dados para possíveis caracterizações desses compostos. Seguindo a mesma linha de investigação dos sistemas atribuídos ao complexo 1, os orbitais em destaque do complexo 2 referem-se aos mais próximos da região de fronteira, sendo analisados os orbitais α (do HOMO-2 ao LUMO+2) e β (do HOMO-2 ao LUMO+2) que podem nos dá uma maior segurança na interpretação dos dados relacionados as propriedades eletrônicas desses tipos de sistemas.

Reportamos nas figuras 3.19 (a) e (b) os orbitais referentes aos compostos de carga nula com diferentes estados de spin ($m = 2$ e 4 respectivamente). Os *gaps* dessas duas configurações são aproximadamente zero e podemos notar que, as regiões relacionadas ao HOMO possuem características de distribuição eletrônica semelhantes onde há uma hegemonia de concentração de densidade no fulereno. A densidade eletrônica vai diminuindo drasticamente e praticamente não observamos uma densidade concentrada nos orbitais LUMO de modo que nem nos metais nem na gaiola temos uma distribuição espacial evidenciada. Quando analisamos as regiões relacionadas ao HOMO-LUMO para o composto dubleto, observamos que o *gap* está relacionado aos orbitais α -HOMO-LUMO enquanto que para o sistema quarteto essa diferença energética está associada entre os orbitais β -HOMO e α -LUMO. A faixa dos orbitais relacionada ao *gap* do composto da figura 3.19 (a) é idêntica àquela relacionada ao complexo 1 (α -HOMO-LUMO), contudo, para aquele complexo a ponte intermediadora apontava uma possibilidade deslocalizada de encontrar o elétron em todo sistema enquanto que para o complexo 2, o fulereno atua de modo a concentrar a distribuição da densidade eletrônica em si (padrão também observado na fig. 3.29 (b)). Analisando as figuras 3.19 (a) e (b), podemos notar



Figuras 3.21 – Diagramas de energias para os complexos (a) $q = 0$, $m = 2$ e 4 e (b) $q = 4$, $m = 2$ e 4 usando a aproximação DFT-PBE.

que a partir desses dois compostos, uma “dificuldade” na distribuição de densidade eletrônica é observada, características essas que surgirá nos complexos a seguir.

Para esse método, a multiplicidade de spin pode estar afetando a predição correta nos dois sistemas de carga nula, uma vez que podemos verificar uma quase degenerescência nos dois compostos, podendo o PBE está subestimando a estabilidade do estado de spin quarteto com a energia calculado de $0,07$ kcal/mol relativo ao estado de spin dubleto, valor esse que está dentro do erro do cálculo DFT (ver fig. 3.21 (a)).

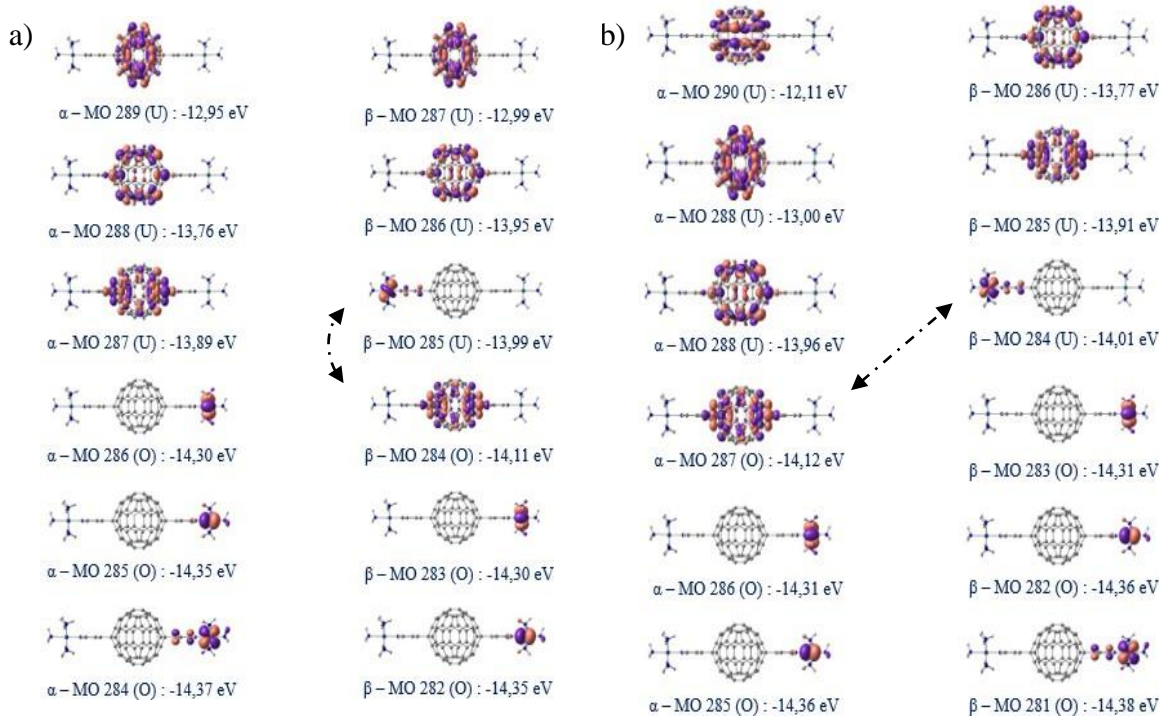
As figuras 3.20 mostram dois complexos metálicos que tem possibilidades de ocorrer com carga $+4$ e multiplicidades 2 e 4 (figuras (a) e (b) respectivamente). Esses complexos possuem cargas fixas ($+2$ no Co e $+2$ no Ru), e não apresentam tautomeria, entretanto, pode existir transferência de carga dentro das possibilidades dos estados de oxidação dos núcleos metálicos. Neste caso, a carga no C_{60} pode mudar de acordo com seu estado de ionização, em contrapartida as cargas no cobalto e rutênio mudam de acordo com seus estados de oxidação.

Como pode ser observado, na figura 3.20 (a) seus orbitais referente ao α -HOMO-2, α -HOMO-1, α -LUMO+1 e α -LUMO+2 possuem distribuições de densidades semelhantes aos orbitais β de mesma ordem e são principalmente concentrados na gaiola, onde o fullereno atua concentrando as cargas, impedindo, nesses orbitais, que a carga flua para os metais. As análises

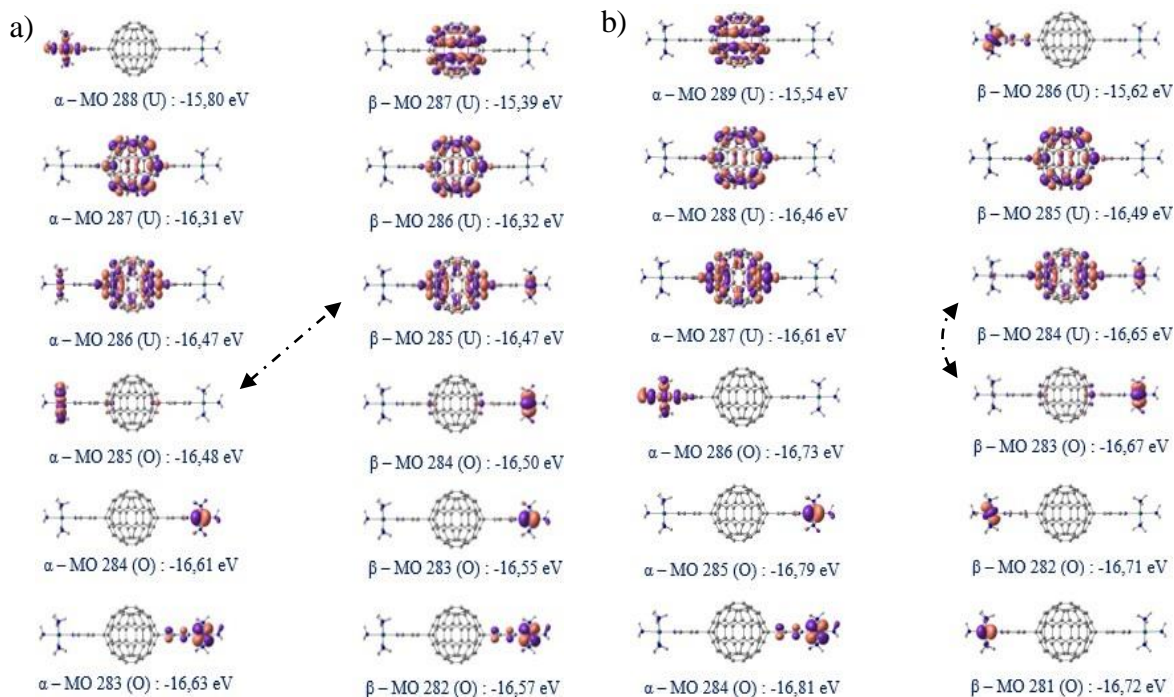
desses orbitais nos ajuda a entender de forma adequada como se dará uma possibilidade de excitação nos orbitais de fronteiras. Na interação da molécula C_{60} como ponte central é possível ver, através da distribuição espacial dos orbitais (fig. 3.20 (a)), que o orbital HOMO do complexo se distribui tanto no fulereno como no cobalto. Essa distribuição vai diminuindo gradativamente no fulereno à medida que a energia vai aumentando. No entanto, ao observarmos a distribuição dos orbitais LUMO, vemos que nesse orbital há uma concentração maior de densidade no cobalto indicando que a probabilidade de encontrar o elétron é no metal. Ao analisarmos o complexo da figura 3.20 (b), observamos uma equivalência na distribuição da densidade dos orbitais HOMO, onde também percebemos uma maior concentração espacial na molécula C_{60} e que, gradualmente, essa densidade vai se concentrando no cobalto, referente ao orbital LUMO.

É evidente que, quando olhamos para os outros orbitais (HOMO-2, HOMO-1, LUMO+1 e LUMO+2) há uma predominância dessa distribuição espacial se encontrar no fulereno, isso observado nos dois complexos (figs. 3.20 (a) e (b)), atribuindo um caráter localizador. Em ambos os casos, a distribuição eletrônica evidencia que probabilidade de encontrar o elétron se apresenta do fulereno para o cobalto, sendo essa a região mais provável para sua localização. Suas energias de *gap*, que estão associadas aos orbitais α -HOMO-LUMO, para os dois sistemas descritos com carga iônica total igual a +4, apresentam valores aproximadamente zero. Por outro lado, o complexo 1 para esse mesmo sistema (+4), apresentou os maiores valores de *gap* com relação aos outros compostos calculados nesse mesmo nível (ver tabela 3.1). Para o complexo 1, suas transições HOMO-LUMO eram saindo do cobalto para o cobalto e do rutênio para o cobalto para os sistemas dubleto e quarteto respectivamente (ver figs. 3.2 (a) e (b)).

Esses complexos também podem estar sendo afetados pelo método utilizado na qual pode não está fazendo a predição correta nos dois sistemas de carga total igual a +4, tendo em vista que um valor residual na energia relativa é observada com relação aos dois compostos, entretanto, o método indica que o estado de spin dubleto é mais facilmente favorável com relação ao estado de spin quarteto, contudo, suas energias totais são bastante próximas o que gera uma energia relativa de 0,4 kcal/mol (ver fig. 3.21 (b)). Para essa mesma carga total (+4) o complexo 1 mostrava uma diferencia energética mais elevada calculada em 3,5 kcal/mol sendo o composto mais estável o de alto spin (quarteto) – ver figura 3.3 (b).



Figuras 3.22 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 5, m = 3$ e (b) $q = 5, m = 5$ calculadas no nível DFT-PBE. As setas indicam a região do *gap*.



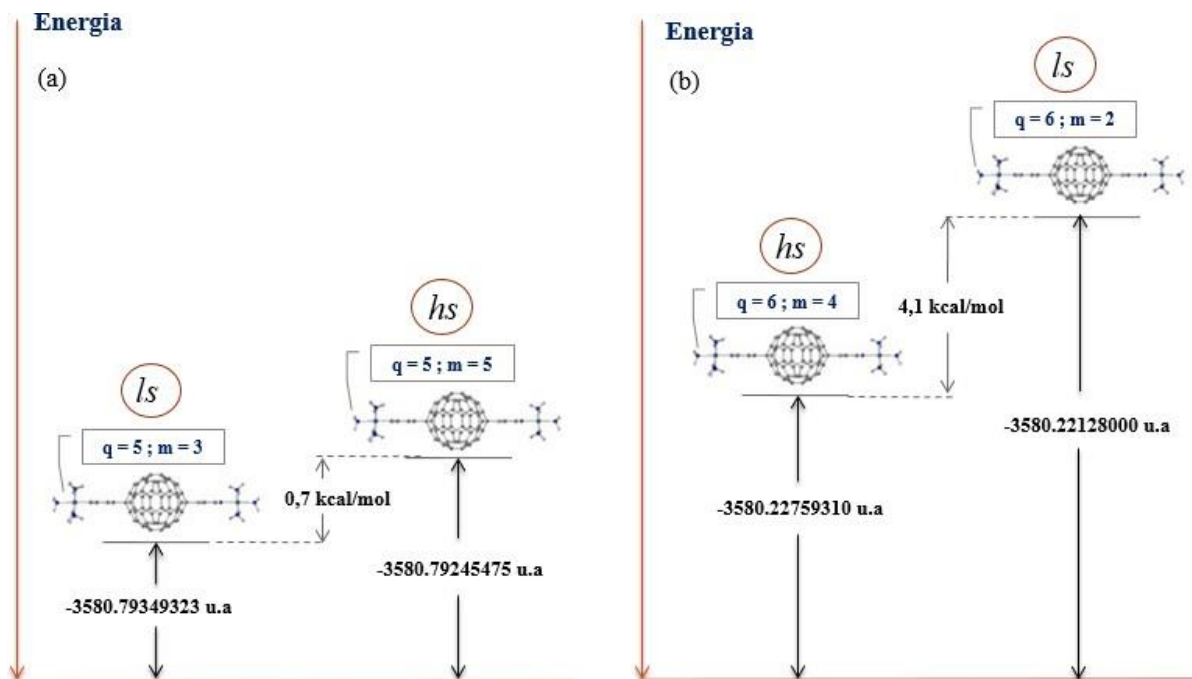
Figuras 3.23 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 6, m = 2$ e (b) $q = 6, m = 4$ calculadas no nível DFT-PBE. As setas indicam a região do *gap*.

As figuras 3.22 (a) e (b) mostram os sistemas que podem apresentar uma transferência de elétrons entre seus núcleos metálicos, tendo em vista que as cargas podem ser distribuídas nos metais de acordo com o modelo apresentado na figura 2.1, isto é, os átomos metálicos podem apresentar as seguintes configurações: +2 e + 3 ou + 3 e + 2. Também pode ser usada a nomenclatura de acordo com seus estados de oxidação, ou seja, $\text{Co}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$ ou $\text{Co}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{II}}$, o que caracteriza uma carga total +5. Para esses sistemas, também foram analisadas as energias e as distribuições de seus orbitais α (do HOMO-2 ao LUMO+2) bem como os orbitais β (do HOMO-2 ao LUMO+2) com o objetivo de esclarecer a natureza de uma possível intervenção no equilíbrio tautomérico desses complexos envolvendo o C_{60} como ponte-central, contendo diferentes estados de spin.

Nesses complexos podemos verificar que os orbitais HOMO e o LUMO estão localizados, indicando que a ponte molecular induz um possível desequilíbrio na tautomeria desses complexos. Esse fenômeno é observado tanto no sistemas tripleto quanto no sistema quinteto, evidenciando assim que a ponte-central influencia na distribuição das cargas localizando-as em uma determinada área do complexo. A tabela 3.3 reporta os valores de *gap* de todos os sistemas, no entanto, os complexos que apresentam tautomeria são aqueles com maiores valores de *gap* HOMO-LUMO sendo 0,12 eV para o complexo tripleto e 0,11 eV para o complexo quinteto. Esses valores são bastante próximos e também relativamente pequeno, o que de fato esperaríamos para sistemas tautoméricos. Como os sistemas possuem carga iônica total +5, a imposição de uma multiplicidade poderia favorecer um composto ou outro. Entretanto, essa imposição não oferece uma diferença clara entres os dois estado analisados, e o metodo utilizado nos oferece dois compostos com energias totais bem próximas podendo o mesmo estar subestimando os valores energéticos.

Para o complexo tripleto (fig. 3.22 (a)), as distribuições espaciais dos orbitais α -HOMO-2 e α -HOMO-1 são bastante parecidas com as distribuições dos orbitais β -HOMO-2 e β -HOMO-1, indicando um favorecimento de cargas no rutênio. Contudo, seus orbitais mais altos desocupados (LUMO+1 e LUMO+2) apresentam-se totalmente localizados sobre a molécula C_{60} , isso é observado em ambos os orbitais α e β , característica essa que torna o complexo localizado com relação a sua distribuição de carga. Para esses sistemas, a interação da molécula C_{60} com os estados de oxidação dos metais provoca uma redistribuição espacial dos orbitais em que, o orbital HOMO apresenta-se totalmente concentrada no fulereno enquanto que para o orbital LUMO, a concentração de carga favorece o cobalto. Assim, uma possível transição

eletrônica para esse complexo se dará do C₆₀ para o cobalto. A energia de *gap* está associada aos orbitais β (HOMO-LUMO) e envolve os orbitais β-284(O) e β-285(U), como indica a figura.



Figuras 3.24 – Diagramas de energias para os complexos (a) $q = 5, m = 3$ e 5 e (b) $q = 6, m = 2$ e 4 usando a aproximação DFT-PBE.

A figura 3.22 (b) exibe as distribuições das densidades eletrônicas dos orbitais para o complexo quinteto e podemos perceber que, os orbitais α -HOMO-2 e α -HOMO-1 são bastante semelhantes aos orbitais β -HOMO-2 e β -HOMO-1, indicando um favorecimento de cargas no rutênio, característica idêntica fora analisada no complexo tripleto. A imposição de uma multiplicidade mais alta não gerou um aumento relativo da energia de *gap* comparada ao sistema anterior (tripleto), e observamos valores bem próximos para os dois complexos. Porém, a energia total é adjacente a energia do complexo de multiplicidade mais baixa, entretando, o favorecimento energético se dá ao sistema tripleto, na qual a diferença de energia relativa aos dois complexos tripleto e quinteto é de apenas 0,7 kcal/mol, indicando valores imediatamente próximos.

A energia de *gap* do complexo quinteto está associado ao orbital α -HOMO do qual se distribui completamente no fulereno C₆₀ e o orbital β -LUMO, localizado no cobalto, indicando para esse sistema que a excitação eletrônica poderá ocorrer do C₆₀ para o cobalto. Os orbitais

envolvidos nessa transição são os orbitais α -287(O) e β -284(U), como indicado na figura 3.22 (b). A figura 3.24 (a) mostra esquematicamente a relação energética entre as espécies tautoméricas no qual podemos observar uma pequena diferença energética entre esses dois complexos, entretanto, o favorecimento aponta para o complexo tripleto.

Podemos notar que, os diferentes estado de oxidação dos metais podem permitir uma transferência eletrônica entre eles, contudo, para esses sistemas, o equilíbrio tautomérico fica comprometido e a ponte molecular C_{60} evidencia a localização das cargas, o que pode impossibilitar a cinética eletrônica. Para o complexo 1, os sistemas tripleto e quinteto intermediado pela ponte molecular já estudada, permitia que o equilíbrio tautomérico ocorresse, assim vemos a nítida diferença que a molécula de fulereno provoca na densidades eletrônica desses compostos.

O fulereno C_{60} possui uma característica redox-ativo que, de acordo com os cálculos de química quântica teórica, exibe um LUMO com baixa energia e apresenta uma configuração triplamente degenerada. Conseqüentemente, o C_{60} se comporta eletronegativamente podendo acomodar até 6 elétrons nesse orbital degenerado [89], abrindo assim um leque de possibilidades de interações eletrônicas entre o C_{60} e os núcleos metálicos. Alicerçado nesses dados, “construímos” um complexo contendo o fulereno C_{60} como ponte-central e atribuímos a esse sistema uma carga iônica total +6, da qual iremos discutir em seguida.

As figuras 3.23 (a) e (b), reportam as configurações dos orbitais de fronteira para os complexos com carga iônica total +6, onde analisamos os estados dubleto e quarteto respectivamente. Para esses complexos a tautomeria não ocorre mesmo apresentando valores de *gap* baixo, pois se trata de um complexo com carga iônica par (assim como o complexo com carga total +4), porém, podem oferecer dados que possam nos guiar acerca da localização mais provável de encontrar o elétron no sistema. Esses sistemas mesmo sem apresentar tautomeria, podem apresentar uma possibilidade de uma transferência de carga. Dados reportando tais complexos são escassos na literatura, assim, estamos propondo mecanismos para obtermos um entendimento adequado do processo de distribuição (ou redistribuição) espacial da densidade eletrônica nesses compostos de coordenação.

Analisando o complexo dubleto, notamos que os orbitais α -HOMO-2, α -HOMO-1, β -HOMO-2 e β -HOMO-1 mostram uma predominância quase que inteiramente no rutênio, no entanto, para os orbitais que fornecem a informações sobre o caráter elétron-doador e/ou elétron-aceitador HOMO e LUMO, observamos que o α -HOMO se distribui em torno do cobalto ao passo que o β -LUMO se distribui tanto na molécula do C_{60} quanto no rutênio, com isso a probabilidade de encontrar

o elétron está do cobalto para o C_{60} mais o rutênio (ver fig. 3.23 (a)). Neste mesmo sentido, o complexo quarteto exibe uma configuração das densidades dos orbitais α -HOMO-2 e α -HOMO-1 concentradas no rutênio e os orbitais β -HOMO-2 e β -HOMO-1 restritas ao átomo de cobalto. Os orbitais de fronteira limiares β -HOMO estão distribuídos no rutênio e em seguida, vai mudando gradativamente atingindo a molécula C_{60} e o rutênio em seus orbital β -LUMO. Contudo, para ambos os complexos, os orbitais LUMO+1 e LUMO+2 apresentam caráter predominantemente localizado no fulereno.

Para os sistemas pares do complexo 1 podemos observar que na região entre o último orbital de maior energia mais alto ocupado e o primeiro orbital de menor energia desocupado havia uma tendência de localização da densidade eletrônica ou no rutênio ou no cobalto, todavia, os demais orbitais davam uma imagem geral de um sistema do qual a distribuição espacial da densidade eletrônica se mantinha deslocalizada. Para esses mesmos sistemas tendo como ponte-central o fulereno, podemos notar que as distribuições de densidades se encontram ou do C_{60} para o cobalto ou do cobalto para o C_{60} mais rutênio e do rutênio para o C_{60} mais rutênio.

As diferenças de energias dos complexos de carga +6 dubleto e quarteto, notadamente mostram que o complexo quarteto é mais preferível com relação ao complexo dubleto, dando um valor de energia total menor, sendo assim, esse sistema mostra ser de alto spin. A relação energética entre eles apresenta um valor calculado de 4,1 kcal/mol indicando uma possibilidade em que o spin alto possa está afetando a distribuição da densidade eletrônica e favorecendo o sistema quarteto (ver fig. 3.24 (b)).

Quando comparamos os complexos com cargas pares (+4 e +6) constatamos que a multiplicidade de spin é invertida, ou seja, o complexo mais favorável para a carga +4 é o dubleto, isto é, baixo spin, enquanto que para os complexos de carga + 6, o sistema mais estável é o quarteto, ou seja, alto spin. Portanto, a multiplicidade atua expressivamente configurando um rearranjo da densidade espacial para esses complexos. Quando comparamos esses resultados com os obtidos do complexo 1, notamos que ocorre um processo oposto ao discutido acima, em que para aquele complexo, o sistema mais estável para o composto de carga +4 era o quarteto e o sistemas mais preferível para o complexo com carga iônica +6 era o dubleto. A consequência disso é que a influência da multiplicidade de spin e da carga iônica atuando nesses tipos de complexos se torna nítida, alterando de forma significativa a estabilidade de cada sistema e, por conseguinte, as distribuições espaciais das densidades eletrônicas em tais sistemas.

Continuamente, iremos tratar das propriedades eletrônicas dos complexos coordenados, atribuído a eles, múltiplas cargas iônicas totais, das quais estamos variando entre +4, +5 (complexo que pode apresentar tautomeria) e +6, bem como suas respectivas multiplicidades, sendo que de agora em diante usaremos o método DFT-B3LYP. Ao analisarmos os complexos com esse nível de teoria, iremos, notadamente, comparar com os resultados obtidos para os mesmos complexos analisados com a aproximação DFT-PBE e eventualmente comparar com os dados obtidos para o complexo 1.

Tabela 3.4 – Propriedades eletrônicas dos complexos calculadas no nível DFT-B3LYP.

Sistemas	Energia (u.a)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
(q = 0; m = 2)	-3586.14293804	-2,67 (H – α)	-2,14 (L – α)	0,53
(q = 0; m = 4)	-3586.14293804	-2,67 (H – β)	-2,14 (L – β)	0,53
(q = 4; m = 2)	-3585.18225452	-11,72 (H – β)	-10,78 (L – β)	0,94
(q = 4; m = 4)	-3585.18274284	-11,79 (H – β)	-10,71 (L – β)	1,07
(q = 5; m = 3) ^a	-3584.69398449	-14,55 (H – α)	-13,78 (L – α)	0,77
(q = 5; m = 5) ^a	-3584.71445181	-14,54 (H – α)	-13,78 (L – α)	0,76
(q = 6; m = 2)	-3584.12043220	-17,20 (H – β)	-16,54 (L – β)	0,66
(q = 6; m = 4)	-3584.14311483	-17,20 (H – β)	-16,53 (L – β)	0,67

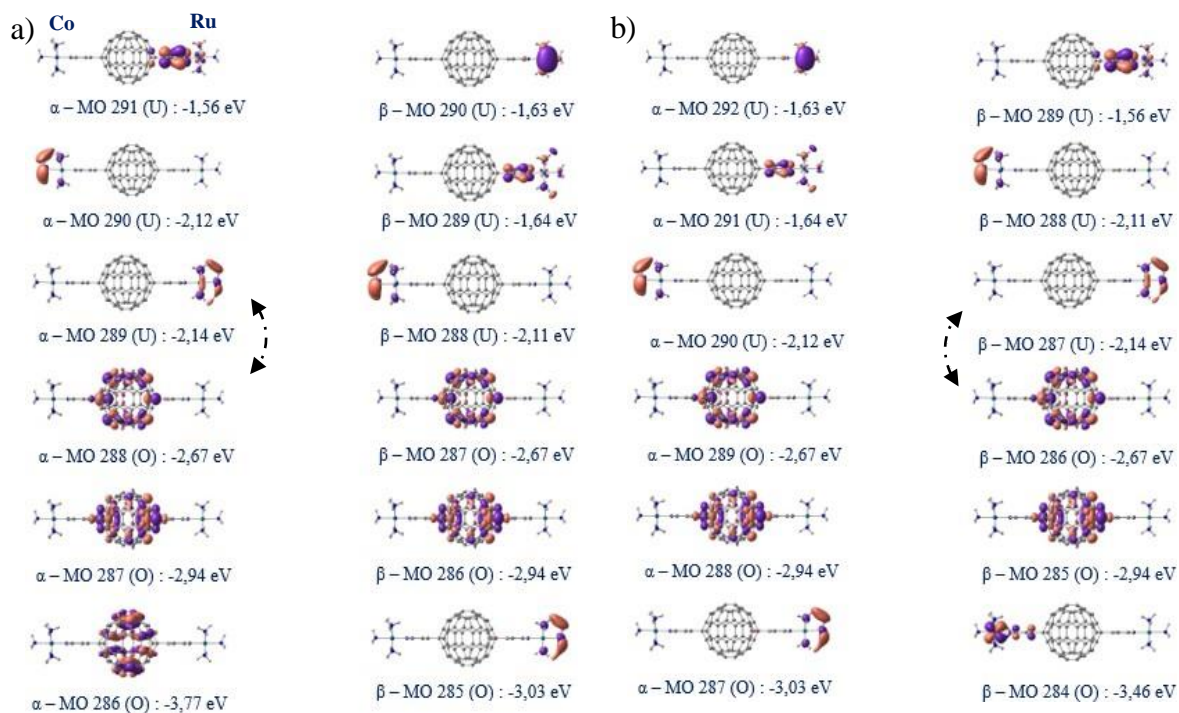
^a Complexo com carga + 5 em destaque é o sistema com possível tautomeria. Em todos os complexos foram usadas as bases mistas 6-31+G(d) para os átomos C, H e N e LANL2DZ para os átomos de cobalto e rutênio.

Assim, podemos obter informações confiáveis do mecanismo de eventuais transferências de cargas, equilíbrio tautomérico ou inibição de uma respectiva tautomeria.

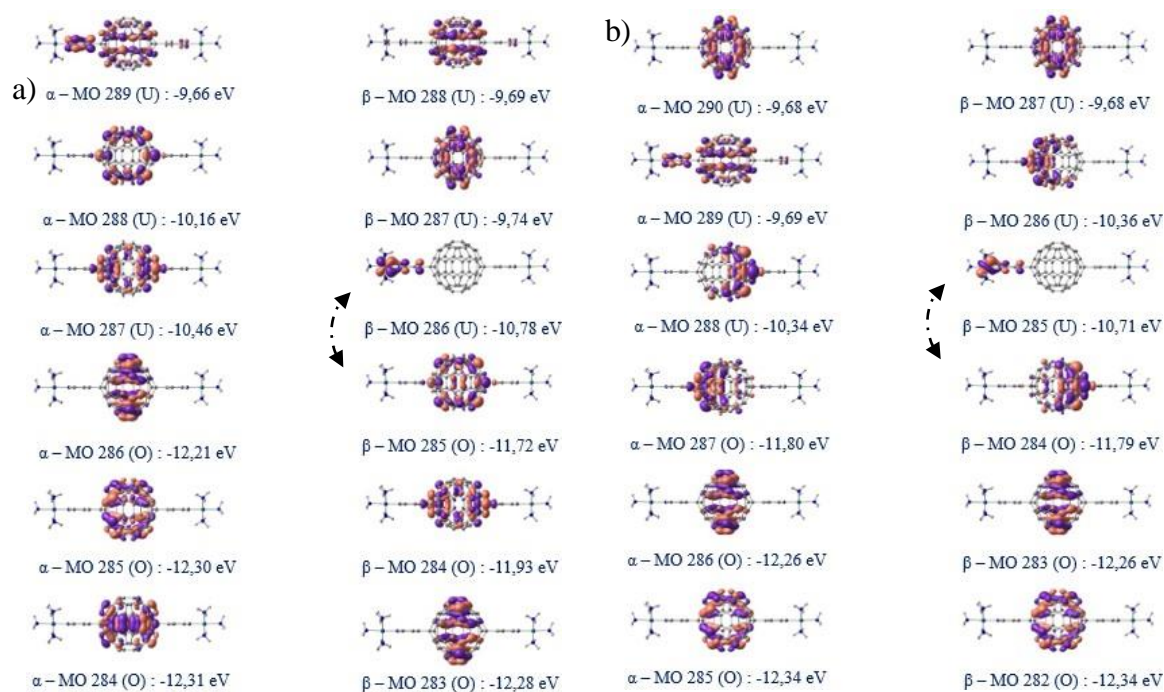
As propriedades eletrônicas do complexo 2 para todas as variações de cargas e multiplicidades analisadas com o método DFT-B3LYP são reportadas na tabela 3.4. Os cálculos dos orbitais de fronteira estão em comum acordo com a equação 3.1. Analisando a tabela acima, podemos notar que os *gaps* HOMO-LUMO referente aos complexos, apresentam valores bem mais notáveis quando comparados aos obtidos com o método DFT-PBE, indicando claramente que o B3LYP provoca um alargamento entre esses respectivos orbitais. Esse aumento da diferença energética entre os orbitais supracitados pode estar vinculado a uma característica dos funcionais híbridos, que é de possuir grandes contribuições de exchange-troca, e essa propriedade pode estar modificando o padrão de formação das densidades eletrônicas

atribuídas aos orbitais durante o cálculo. Um comportamento idêntico foi observado para o complexo 1, onde o híbrido B3LYP igualmente alarga o *gap* de todos os sistemas.

A tabela 3.4 também mostra que os valores mais significativos para o orbital mais alto ocupado e o orbital mais baixo desocupado aparecem no complexo de carga iônica total +4, fato este não observado para o GGA PBE, onde o mesmo atribuiu aos complexos tautoméricos os maiores valores de *gap*. Uma degenerescência é observada para os complexos de carga nula, indicando que o funcional híbrido pode estar sendo ambíguo com relação as energias totais desses sistemas e uma pequena variação para os complexos de carga +5 e 6 é observada.



Figuras 3.25 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 0, m = 2$ e (b) $q = 0, m = 4$ calculadas no nível DFT-B3LYP. As setas indicam a região do *gap*.



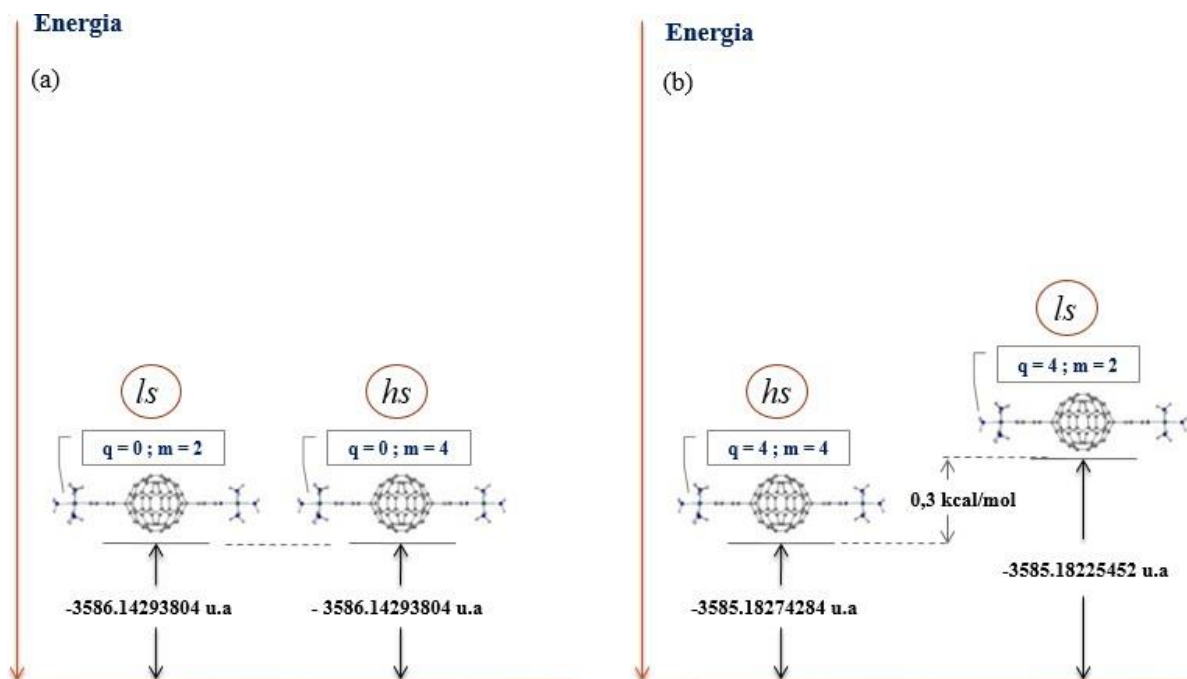
Figuras 3.26 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 4, m = 2$ e (b) $q = 4, m = 4$ calculadas no nível DFT-B3LYP. As setas indicam a região do *gap*.

As figuras 3.25 (a) e (b) expõem os orbitais de fronteiras dos sistemas nos quais condicionamos carga nula, cada um com uma respectiva multiplicidade (dubleto e quarteto). Um fato interessante gerado a partir dos cálculos computacionais para esses sistemas é que ambos apresentaram os mesmos valores de energia total, atribuindo assim os mesmos valores relacionados aos seus orbitais mais próximos da região de fronteira HOMO-LUMO, e nesse caso, apresentando os mesmos valores de *gap* (ver tabela 3.4). Contudo, ao analisarmos as distribuições espaciais das densidades eletrônicas, observamos que os orbitais HOMO-1 e HOMO α e β de ambos os compostos apresentam características de distribuição de densidade semelhantes, concentrada no C₆₀, entretanto, o HOMO do complexo dubleto e quarteto se concentra exclusivamente no C₆₀ enquanto que os seus respectivos LUMO se distribui gradativamente no rutênio, porém, o *gap* HOMO-LUMO do sistema dubleto está associado aos orbitais α ao passo que o *gap* do sistema quarteto está associado aos orbitais β .

Com relação a esses mesmos sistemas, ambos os funcionais (GGA PBE e híbrido B3LYP) descrevem uma distribuição acentuada do orbital HOMO no C₆₀ e uma fraca densidade distribuída no orbital LUMO. As análises desses sistemas iniciais nos mostram uma possível localização de carga em uma determinada área do composto, sendo a mais provável na ponte molecular C₆₀, atuando de forma a prejudicar uma distribuição deslocalizada.

Para esse método, a variação da multiplicidade de spin aparenta não reproduzir de modo satisfatório a estabilidade desses sistemas, visto que eles apresentam uma peculiaridade, são degenerados energeticamente. Neste caso, o funcional B3LYP pode estar sendo ambíguo com relação a estabilidade das configurações eletrônicas relacionadas aos estados de alto spin e baixo spin (ver fig. 3.27 (a)). Para o PBE também reportamos uma quase degenerescência para os sistemas de carga nula e naquele composto, o GGA puro poderia estar subestimando a estabilidade dos estados de spin. Assim, sistemas que do qual é atribuída carga nula envolvendo pontes de fulerenos entre os metais de cobalto e rutênio podem ser particularmente desafiadores para funcionais puros e híbridos.

As figuras 3.26 mostram dois complexos metálicos realísticos com carga iônica total + 4, descritos com as multiplicidades dubleto e quarteto. Como discutido para sistemas idênticos anteriormente, esses complexos não apresentam tautomeria (carga par), ainda sim, podem ser candidatos a sofrerem uma possível transferência de carga, bem como indicar as regiões mais prováveis de encontrar o elétron de acordo com a distribuição das densidades nos orbitais de fronteiras. Neste caso, vamos analisar a influência do C₆₀ na reestruturação das densidades espaciais para esses sistemas.



Figuras 3.27 – Diagramas de energias para os complexos (a) $q = 0, m = 2$ e 4 e (b) $q = 4, m = 2$ e 4 com o nível DFT-B3LYP.

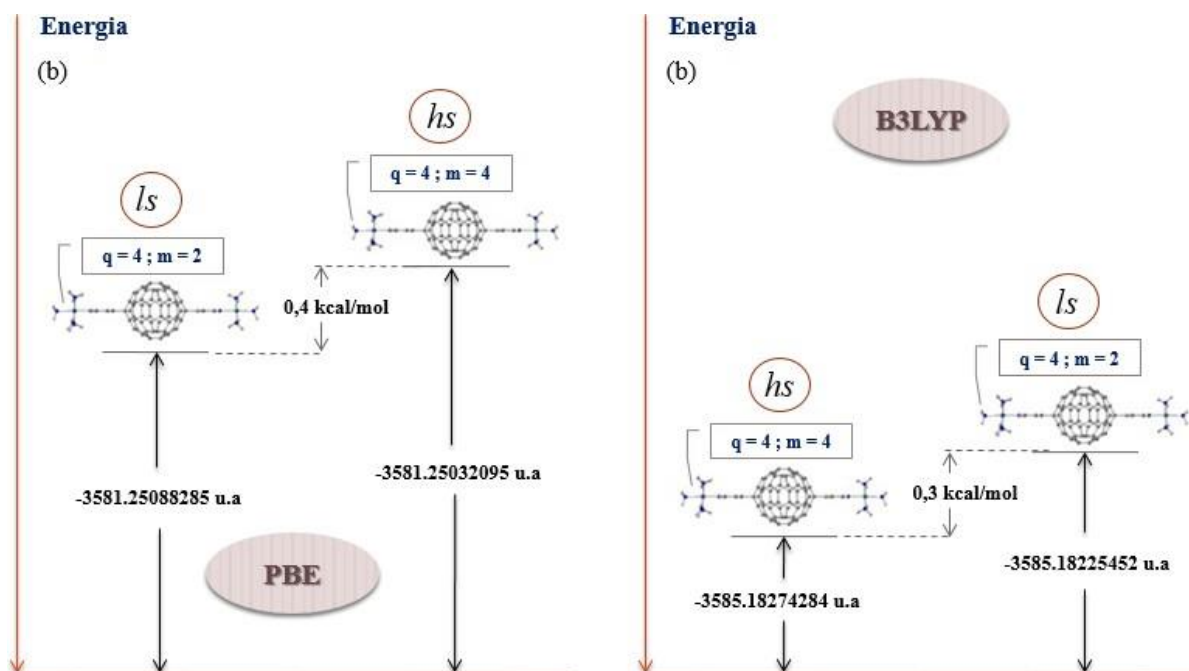
A ilustração da figura 3.26 (a), mostra os orbitais referentes ao HOMO-2, HOMO-1 e HOMO α e β , apresentam um comportamento de distribuições semelhantes, na qual podemos observar que a densidade se concentra completamente no fulereno C_{60} , que devido suas propriedades químicas, pode estar atraindo para si grande parte das cargas do sistema. Essas propriedades eletrônicas atribuídas a complexos desse tipo são escassos na literatura e assim, estamos propondo dados relevantes aos estados eletrônicos mais próximos da região de excitação para um melhor entendimento do processo de um eventual bloqueio de uma transferência de carga devido a presença da molécula de fulereno.

Quando analisamos a região de fronteira, onde o *gap* está associado aos orbitais β , notamos que a distribuição espacial da densidade eletrônica no orbital HOMO se concentra exclusivamente no C_{60} . Essa distribuição vai se desfazendo à medida que a energia aumenta com relação ao orbital anterior, e vai se abrindo no cobalto, referente ao orbital LUMO. Essas mesmas características são observadas para o complexo da figura 3.26 (b), do qual refere-se a um sistema quarteto. Neste sentido, a distribuição da densidade eletrônica para esse sistema realístico, induz uma possível excitação entre o C_{60} e o cobalto. Nos dois sistemas observamos um caráter localizador das densidades eletrônicas, concentrando-se principalmente no C_{60} em praticamente todos os orbitais mostrado na figura.

Os maiores valores de *gap* dentre os compostos analisados com o funcional B3LYP são encontrados nesses dois complexos de carga +4, com os respectivos valores para os sistemas dubleto e quarteto de 0,94 eV e 1,07 eV. Essa mesma observação não foi notada nos complexos com carga iônica +4 analisadas com o GGA PBE, onde para aqueles complexos, os valores calculados foram próximos de zero. Isso denota que o híbrido promove de fato um alargamento do *gap* (por motivos já considerados anteriormente).

Como observado, as distribuições eletrônicas dos dois complexos não são afetadas quando impomos multiplicidades diferentes, sendo observado o mesmo padrão de densidades nos sistemas como um todo. No entanto, funcional B3LYP pode estar subestimando a energia relativa dos dois complexos apresentados na figura 3.26, calculando um valor modesto de 0,3 kcal/mol (ver fig. 3.27 (b)). Esse valor é aproximadamente o mesmo daquele reportado para o mesmo complexo calculado pelo GGA puro PBE (ver fig. 3.28). No entanto, o B3LYP indica que o estado mais preferível energeticamente é o estado quarteto (alto spin).

Quando comparamos os resultados obtidos para o complexo de carga +4 atribuído aos dois funcionais (GGA PBE e híbrido B3LYP) temos modificações acentuadas com relação ao preenchimento dos orbitais de fronteiras. Essas análises nos fornece uma ampla visão de como



Figuras 3.28 – Diagramas de energias para os complexos (a) $q = 4, m = 2$ e 4 DFT-PBE e (b) $q = 4, m = 2$ e 4 com o nível DFT-B3LYP.

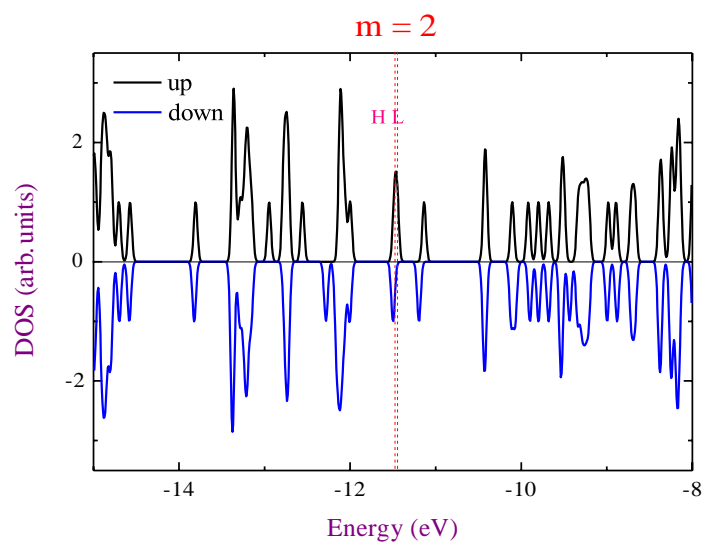
as densidades são distribuídas espacialmente nos orbitais desses complexos, o que pode explicar que tipo de excitação tal sistema está sujeito e prever em qual orbital seria a localização mais provável de encontrar o elétron. Como esses sistemas não apresentam tautomeria, obter informações sobre tais sistemas na literatura é bastante difícil, e neste caso, podemos sugerir que se usarmos um método baseado ou no funcional PBE ou em um híbrido como o B3LYP, temos uma transição que pode ser do C_{60} para o cobalto, entretanto, poderá ocorrer um eventual favorecimento energético entre os complexos de acordo com suas multiplicidades.

Nas figuras 3.28 (a) e (b) é mostrado os detalhes relacionados as energias entre esses dois complexos obtidos com os respectivos funcionais, onde para o PBE o sistema teoricamente mais preferível é o dubleto enquanto que, para o funcional B3LYP temos como mais favorável o sistema quarteto. Contudo, ambos os funcionais podem estar subestimando os valores das energias relativas, significando que, nos dois métodos, os complexos situam-se em um patamar energético quase degenerados.

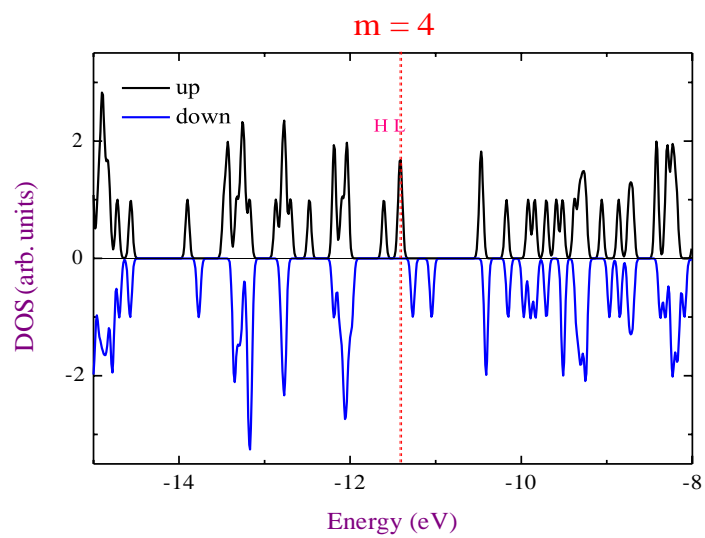
Essas diferenças são melhor entendidas quando analisamos os gráficos das densidades de estados desses sistemas, onde notamos os picos relativo as localizações das distribuições eletrônicas em cada sistema. Note que para o GGA PBE, para o complexo dubleto e quarteto observamos uma distribuição do HOMO no C_{60} e no cobalto e uma distribuição do LUMO bem tímida no fulereno se aglomerando mais no cobalto. A DOS desses sistemas indica que não há inversão de spin indicando que o HOMO e o LUMO se encontram nos mesmos tipos de orbitais (α - α). Explorando os complexos analisados com o funcional híbrido, os dois complexos apresentam um HOMO completamente localizado na molécula C_{60} enquanto o LUMO favorece o átomo de cobalto. A DOS calculada para esses complexos também indica que não há inversão de spin indicando que o HOMO e o LUMO se encontram nos mesmos tipos de orbitais, apresentando neste caso, que essas regiões são descritas pelos orbitais β .

Todos esses detalhes podem ser vistos na figura 3.29 do qual identifica a contribuição de cada orbital dos complexos analisados com os funcionais supracitados. Nestes gráficos, notamos a clara evidência em que o B3LYP altera de forma significativa a região de *gap*.

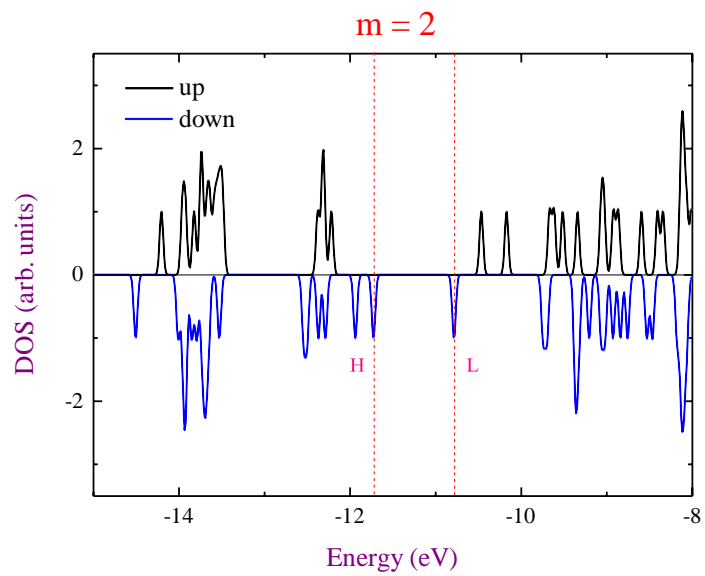
a)



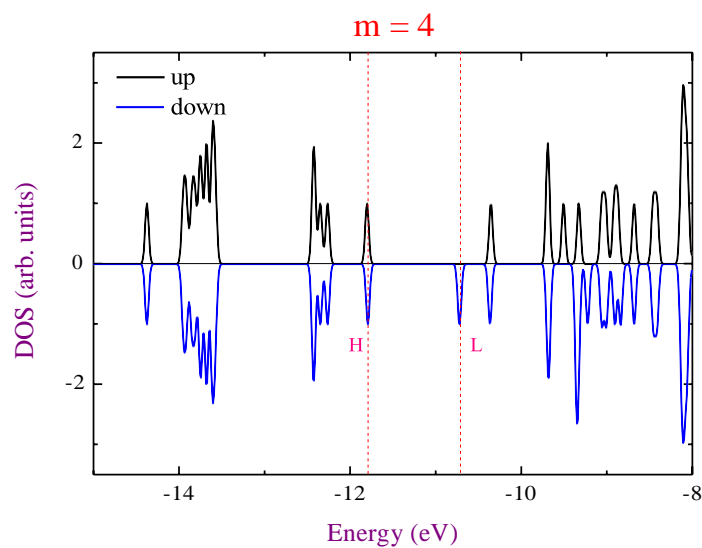
b)



c)



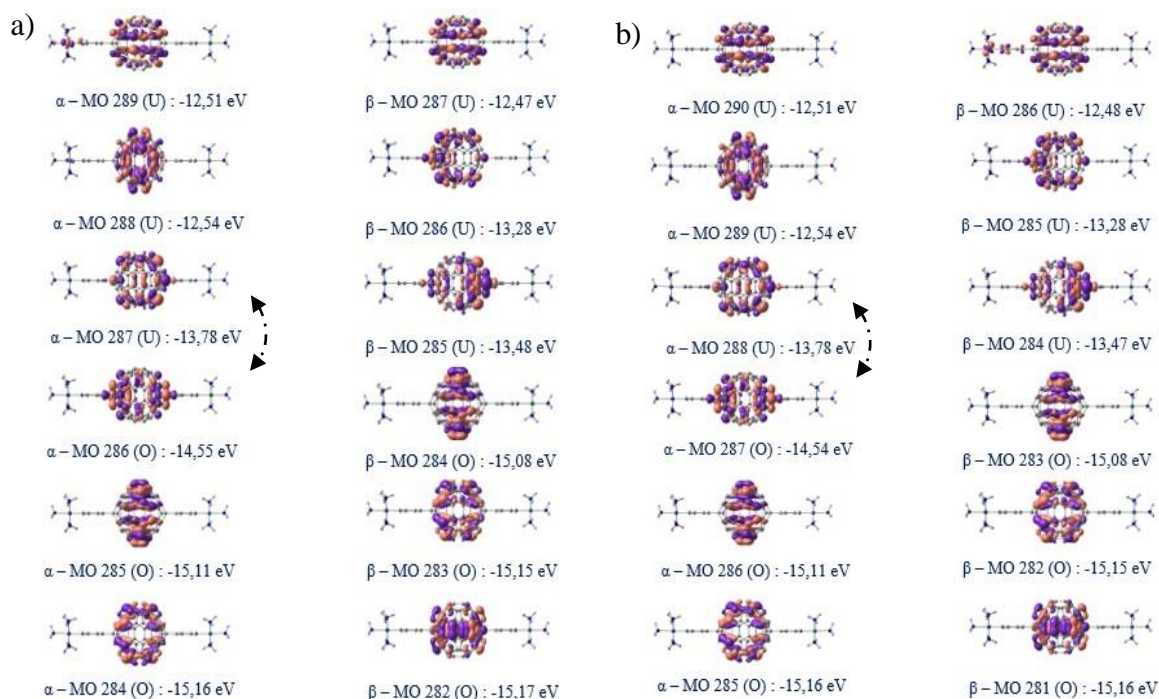
d)



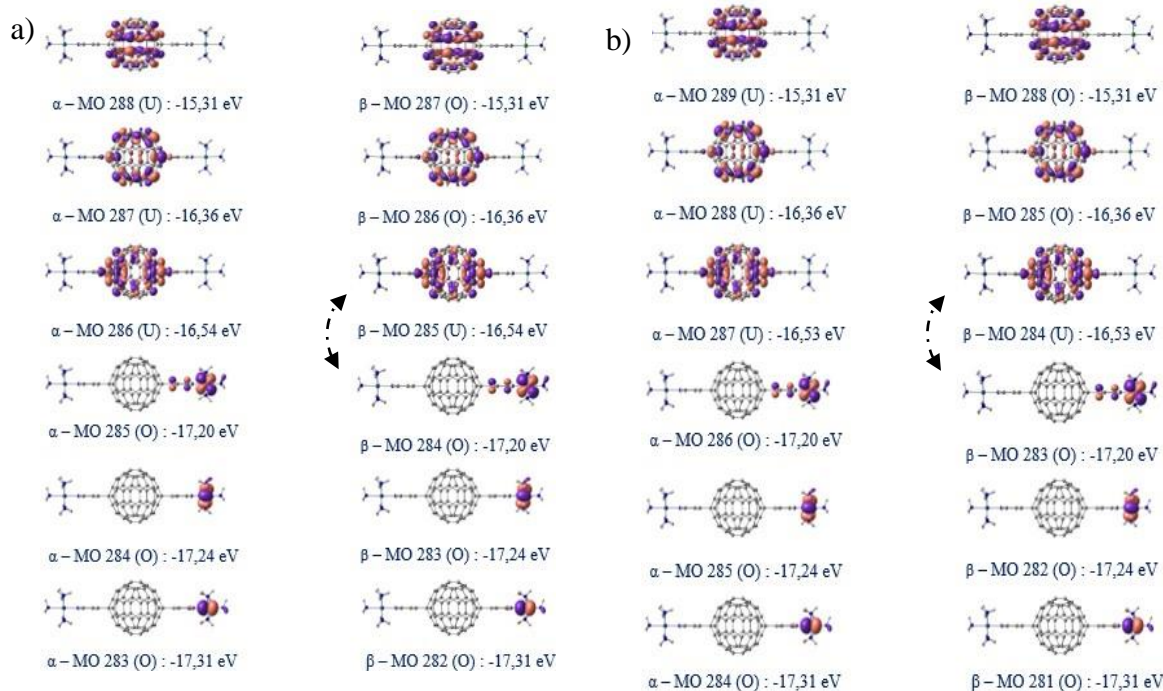
Figuras 3.29 – Diagramas DOS para os complexos (a) $q = 4$, $m = 2$ (DFT-PBE), (b) $q = 4$, $m = 4$ (DFT-PBE), (c) $q = 4$, $m = 2$ (DFT-B3LYP) e (d) $q = 4$, $m = 4$ (DFT-B3LYP).

As figuras 3.30 (a) e (b) exibem os correspondentes sistemas que podem apresentar uma tautomeria de carga, na qual podem promover uma transferência eletrônica entre seus dois núcleos metálicos, dependendo da variação de seus estados de oxidação. A carga iônica total para esse complexo é +5, e com essa imposição, as cargas podem ser distribuídas nos metais de acordo com o modelo exposto na figura 2.1, sendo assim passíveis de uma transferência eletrônica entre eles, já que os átomos metálicos podem apresentar as configurações de carga +2 e +3. Entretanto, agora temos um fulereno C_{60} atuando como mediador-ponte. Nossa proposta refere-se a essa atuação da molécula, podendo a mesma agir de forma diferente daquela proposta pelo complexo 1, e já percebemos nos complexos anteriores que ela pode conduzir uma aglomeração de densidade eletrônica em sua superfície, afinal é uma espécie eletronegativa. Para uma compreensão mais detalhada desses sistemas tautoméricos, fez-se o estudo das distribuições das densidades dos orbitais de fronteiras mais próximos da região de excitação eletrônica, onde analisamos as configurações espaciais dos orbitais α (do HOMO-2 ao LUMO+2) e também dos orbitais β (do HOMO-2 ao LUMO+2).

Analisando os complexos notamos que as distribuições dos orbitais HOMO e o LUMO estão localizados no C_{60} , indicando que a ponte molecular induz um possível desequilíbrio na tautomeria desses complexos. Essa manifestação localizada é observado tanto no sistema tripleto quanto no sistema quinteto, evidenciando assim que a ponte-central pode influenciar a



Figuras 3.30 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 5, m = 3$ e (b) $q = 5, m = 5$ calculadas no nível DFT-B3LYP. As setas indicam a região do *gap*.



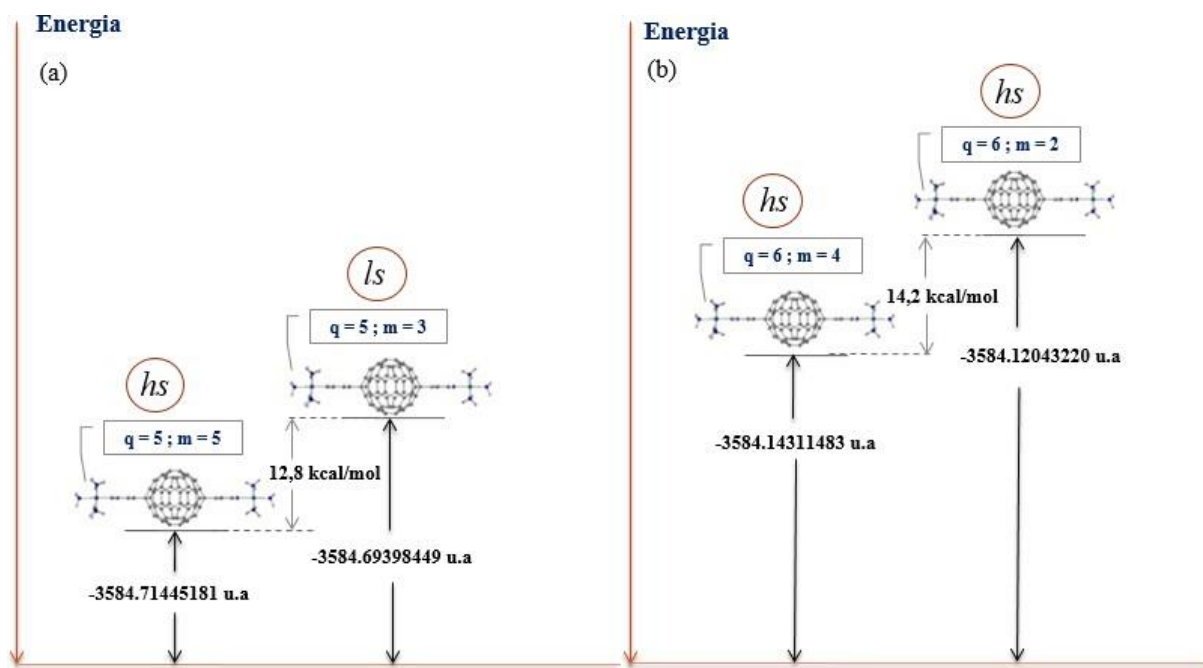
Figuras 3.31 – Orbitas de fronteira α -HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 respectivamente dos sistemas (a) $q = 6, m = 2$ e (b) $q = 6, m = 4$ calculadas no nível DFT-B3LYP. As setas indicam a região do *gap*.

a distribuição espacial das cargas localizando-as em um determinado setor do complexo. Assim, uma cinética eletrônica para esses sistemas pode estar sendo comprometida quando a ponte molecular intermediadora usada for um fulereno C_{60} .

Quando analisamos o complexo tripleto (fig. 3.30 (a)), uma observação aqui bastante evidente está relacionada as distribuições espaciais dos orbitais, em que percebemos que as densidades eletrônicas dos orbitais α -HOMO-2 ao α -LUMO+2 são semelhantes com as distribuições dos orbitais β -HOMO-2 ao β -LUMO+2, indicando um favorecimento de cargas quase que puramente na bola C_{60} , e neste caso, o fulereno está fazendo papel de uma esponja eletrônica, atraindo para sua superfície as densidades de cargas e inibindo o equilíbrio tautomérico para esse sistema. Esse complexo apresenta um *gap* notável (ver tabela 3.4), entretanto está de acordo com o que esperaríamos para um sistema que houvesse possibilidade de uma tautomeria. A energia da região de excitação está associada aos orbitais α (HOMO-LUMO) que estão indicando uma transição eletrônica favorecendo as cargas no C_{60} , observado tanto na distribuição espacial no HOMO quanto na distribuição do LUMO, e envolve os orbitais α -286(O) e α -287(U), como indicado na figura.

Ao investigarmos as distribuições das densidades eletrônicas do complexo quinteto (fig. 330 (b)), os orbitais α e β (HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2) possuem um padrão de distribuição da densidade eletrônica idêntico, apresentando um caráter localizado na molécula C_{60} . Isso pode significar que a tautomeria está sendo totalmente controlada através da ponte molecular, que pode ser devido as condições químicas que o fulereno dispõe. A esse complexo é atribuída a multiplicidade mais alta ($m = 5$), dando origem a um sistema de spin alto. A energia de *gap* desse sistema está associada aos orbitais α -HOMO e α -LUMO, ambos localizando suas distribuições espaciais no C_{60} , indicando uma transição eletrônica favorecendo as cargas no C_{60} , e envolve os orbitais α -287(O) e α -288(U), como ilustrado na figura.

Quando analisamos e comparamos os dois sistemas (tripleto e quinteto), notamos um fato interessante. Suas distribuições de densidades são completamente idênticas, em que nos dois casos o favorecimento de carga no C_{60} é notório, neste sentido, o equilíbrio tautomérico é completamente afetado e a transferência eletrônica pode estar sendo inibida. Entretanto, com relação as suas energias totais, o complexo de alto spin é o mais favorável energeticamente, dando valor mais baixo, ou seja, a imposição de uma multiplicidade mais alta gerou um decaimento relativo da energia total, comparada ao sistema anterior (tripleto). A diferença de energia relativa relacionada os sistemas tripleto e quinteto é de 12,8kcal/mol

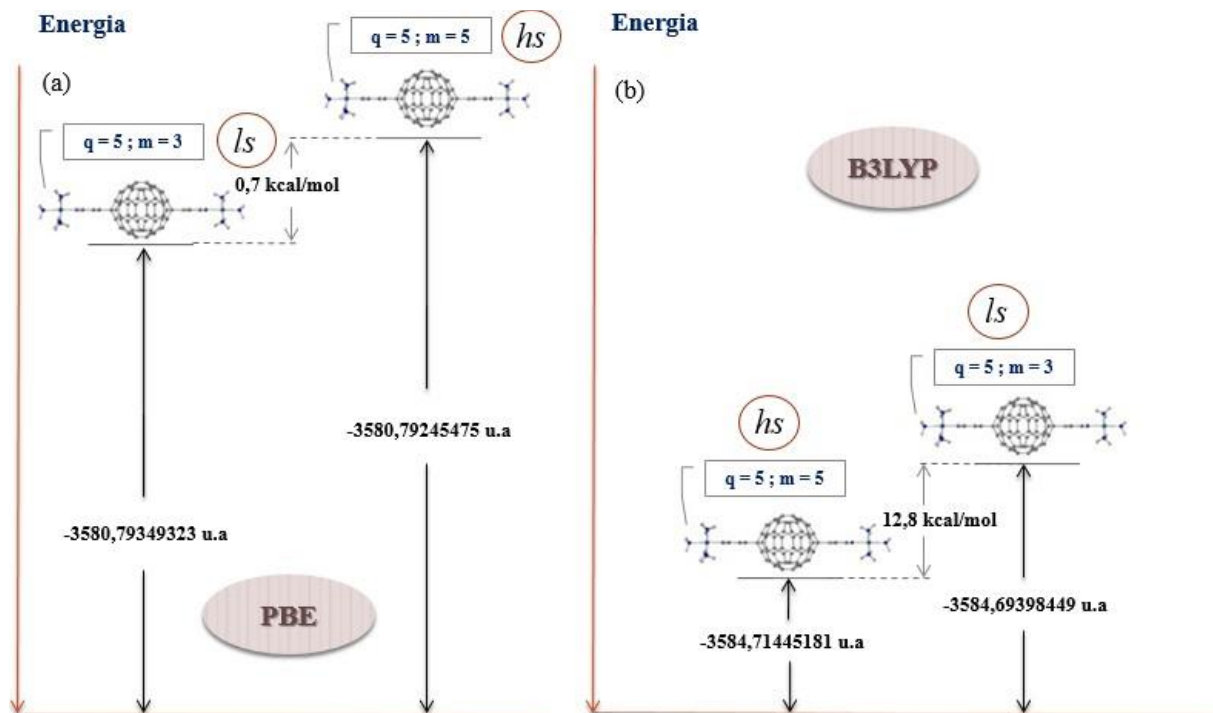


Figuras 3.32 – Diagramas de energias para os complexos (a) $q = 5, m = 3$ e 5 e (b) $q = 6, m = 2$ e 4 usando a aproximação DFT-B3LYP.

sendo um valor bem expressivo e aqui percebemos uma clara diferença entre esses estados, em que o favorecimento se dá para um complexo de alto spin (ver fig. 3.32 (a)).

Em suma, a descrição desses sistemas de valência variável e heteronuclear pelo método B3LYP, apresentam características equivalentes, na qual notamos um acúmulo de carga na região do HOMO-LUMO completamente instaurada no C_{60} , inibindo a tautomeria. O método também pode estar superestimando a diferença de energia relativa desses dois sistemas.

Quando comparamos os resultados obtidos para o complexo de carga +5 (espécie tautomérica) relacionando aos dois funcionais (GGA PBE e híbrido B3LYP) não temos modificações marcantes com relação ao preenchimento dos orbitais de fronteiras. Essas análises nos fornece um cenário abrangente de como as densidades são formadas e distribuídas espacialmente nos orbitais, o que pode explicar que tipo de excitação um sistema ou outro está sujeito e prever em qual orbital seria a localização mais provável de encontrar o elétron. Como esses sistemas são passíveis de uma tautomeria, obter informações sobre tais sistemas é extremamente importante para possíveis caracterizações desses complexos, e neste caso, podemos sugerir que se usarmos um método baseado ou no funcional PBE ou em um híbrido como o B3LYP, temos transições que podem ocorrer do C_{60} para o cobalto, ou do C_{60} para o C_{60} , contudo, eventuais favorecimentos energéticos poderão ocorrer entre os complexos de acordo com suas multiplicidades.

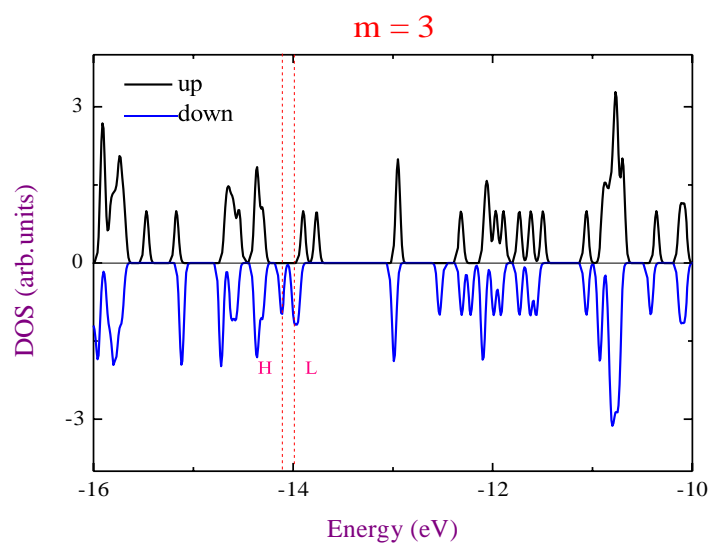


Figuras 3.33 – Diagramas de energias para os complexos (a) $q = 5, m = 3$ e 5 DFT-PBE e (b) $q = 5, m = 3$ e 5 com o nível DFT-B3LYP.

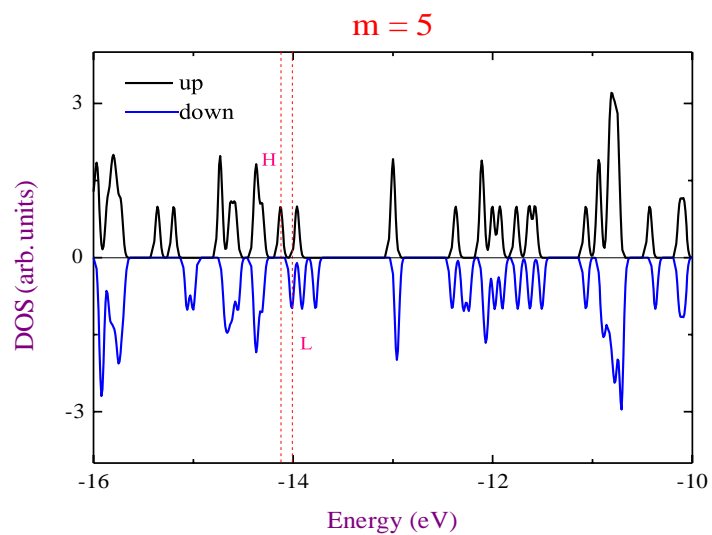
As figuras 3.33 (a) e (b) reportam os pormenores relacionados as energias entre esses dois complexos obtidos com os respectivos funcionais. Também verificamos a energia relativa dos estados tripleto e quinteto com os dois métodos. Podemos perceber que o funcional GGA PBE prevê que o estado tripleto esteja abaixo do estado quinteto, com $0,7$ kcal/mol, sendo que o PBE pode estar subestimando os valores relativos, favorecendo um sistema de baixo spin, enquanto o método B3LYP prevê que o estado quinteto seja o mais favorável energeticamente onde a diferença de energia com relação ao estado tripleto é de $12,8$ kcal/mol e neste caso, o híbrido pode estar superestimando a estabilidade dos dois complexos, favorecendo o sistema de alto spin.

Essas diferenças são mais adequadamente entendidas quando analisamos os gráficos das densidades de estados desses sistemas (DOS). Nesses gráficos reportamos os picos relativo as localizações das distribuições eletrônicas em cada sistema. Note que para o GGA PBE, observamos que os complexos dubleto e quarteto apresentam uma distribuição do HOMO no C_{60} e uma distribuição do LUMO se concentrando no cobalto. O método PBE mostra que a DOS aponta que não há inversão de spin para o complexo tripleto indicando que o HOMO e o LUMO se encontram nos mesmo tipos de orbitais ($\beta\text{-}\beta$), enquanto que para o sistema quinteto, ocorre inversão de spin, e o HOMO e o LUMO estão em orbitais diferentes ($\alpha\text{-}\beta$). Explorando

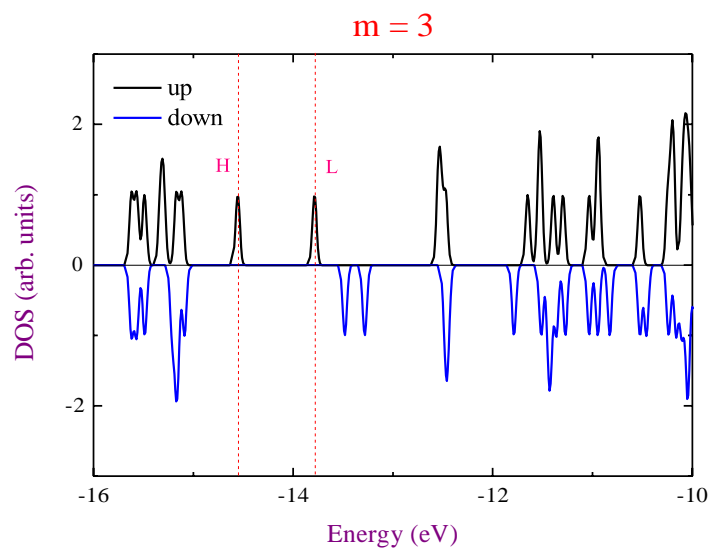
a)



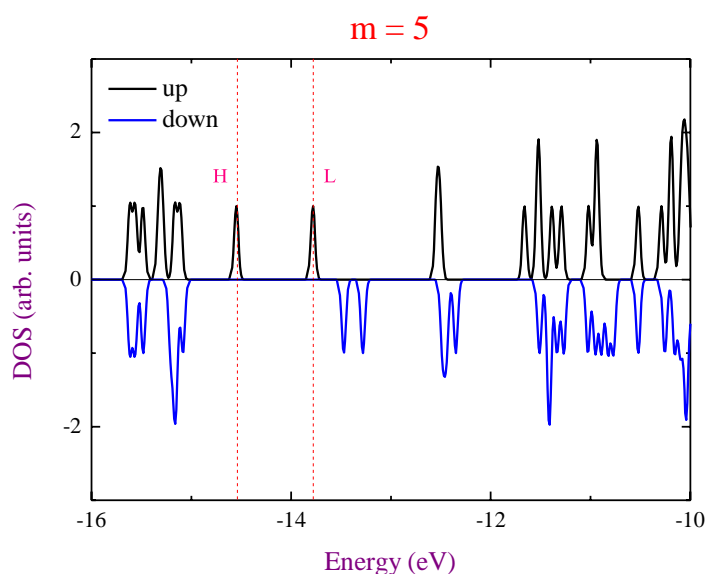
b)



c)



d)

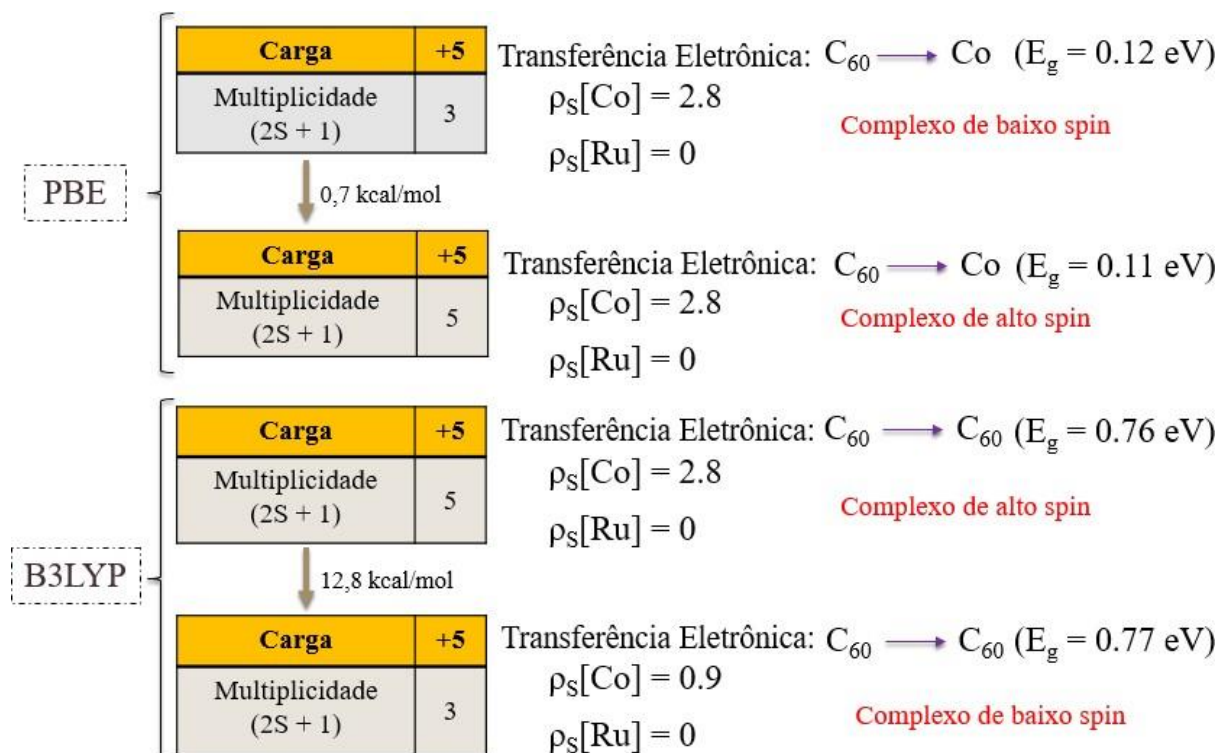


Figuras 3.34 – Diagramas DOS para os complexos (a) $q = 5$, $m = 3$ (DFT-PBE), (b) $q = 5$, $m = 5$ (DFT-PBE), (c) $q = 5$, $m = 3$ (DFT-B3LYP) e (d) $q = 5$, $m = 5$ (DFT-B3LYP).

os complexos analisados com o funcional híbrido, os dois complexos apresentam o HOMO e o LUMO completamente localizado na molécula C_{60} . A DOS calculada para esses complexos também indica que não há inversão de spin indicando que o HOMO e o LUMO se encontram nos mesmos tipos de orbitais, apresentando neste caso, que essas regiões são descritas pelos orbitais α .

Todos esses dados mostrados nas figuras 3.34 dos quais identificam as contribuições de cada orbital dos complexos analisados com os funcionais supracitados, notamos a clara evidência em que o B3LYP altera de forma significativa a região de *gap*.

A possível transferência eletrônica para os sistemas de alto e baixo spin se dá preferencialmente do C_{60} para o cobalto isso quando usamos o funcional puro PBE, entretanto, ao usarmos o híbrido B3LYP, a transferência eletrônica se dá do C_{60} para o C_{60} , com isso, percebemos que com a presença de uma ponte molecular como o C_{60} intermediando os núcleos, é menos provável uma transferência direta entres eles. Também constatamos que a depender do funcional adotado, o spin faz diferença para que o sistema seja o mais estável possível e neste caso, dependendo do funcional, podemos ter sistemas mais preferíveis como sendo um tripleto ou um quinteto (ver fig. 3.35). Essas informações podem ser úteis para futuras aplicações desses sistemas em situações onde o spin é levado em conta. Esses resultados indicam que esses tipos de complexos apresentam densidades eletrônicas localizadas, característica essa não observada no complexo 1, do qual tínhamos uma deslocalização clara das densidades eletrônicas.



Figuras 3.35 – Análises das densidades de spin para os complexos (a) $q = 5$, $m = 3$ (DFT-PBE), $q = 5$, $m = 5$ (DFT-PBE) e (b) $q = 5$, $m = 3$ (DFT-B3LYP), $q = 5$, $m = 5$ (DFT-B3LYP).

Um das propriedades mais notáveis do fulereno C_{60} em processos que envolvem transferências de elétrons é que ele induz de forma eficiente uma separação de carga e em seguida provoca uma recombinação lenta das cargas sobre o sistema, o que pode conduzir as cargas para determinadas regiões [146]. Assim, uma proposta viável é utilizar o fulereno C_{60} como precursor para formação de grupos de pontes em sistemas redox-ativo que favorecem transferência de elétrons entre núcleos metálicos.

A molécula C_{60} possui propriedades redox-ativo e de acordo com os cálculos teóricos, exibe um LUMO decifiente e apresenta uma configuração triplamente degenerada. Como resultado, essa molécula tem comportamento eletronegativo e pode suportar até 6 elétrons nesse orbital deficiente, abrindo assim uma gama de acessibilidades a novas interações eletrônicas entre o C_{60} e metais de transição. Com base nesses dados podemos atribuir um complexo com carga + 6, o que iremos reportar a seguir.

As figuras 3.31 (a) e (b), reportam as propriedades dos orbitais de fronteira para os complexos do qual atribuímos carga iônica total +6, onde investigamos os estados dubleto e quarteto respectivamente. Assim como seu antecessor de carga +4, esses complexos não apresentam um processo tautomérico, pois se trata de um complexo com carga iônica par,

porém, podemos extrair dados que possam possibilitar a localização mais provável de encontrar o elétron nesses complexos. Esses sistemas mesmo sem apresentar tautomeria, podem apresentar um comportamento do qual uma transferência de carga possa ocorrer. Dados atribuídos a esses complexos são críticos na literatura, neste sentido, nossos estudos propõem recursos para um entendimento adequado do processo de distribuição (ou redistribuição) espacial da densidade eletrônica para esses sistemas.

Analisando o complexo dubleto, notamos que os orbitais α -HOMO-2, α -HOMO-1, α -HOMO, β -HOMO-2, β -HOMO-1 e β -HOMO possuem uma predominância quase que inteiramente no rutênio, no entanto, para os orbitais que fornecem as informações sobre o caráter elétron-doador e/ou elétron-aceitador (HOMO-LUMO), observamos que o β -HOMO se distribui em torno do rutênio ao passo que o β -LUMO se distribui na molécula do C_{60} , com isso a probabilidade de encontrar o elétron está do rutênio para o C_{60} (ver fig. 3.31 (a)). Neste mesmo sentido, o complexo quarteto exibe mesma simetria e distribuição da densidade eletrônica daquelas encontradas no complexo dubleto, assim, temos as mesmas possibilidades de localização do elétron em uma eventual excitação. Para ambos os complexos, os orbitais α e β LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 apresentam caráter predominantemente localizado no fulereno.

Para os sistemas pares do complexo 1 podemos observar que na região de *gap* havia uma tendência de deslocalização da densidade eletrônica em toda região do complexo, contudo, os orbitais de forma em geral davam uma imagem de um sistema do qual a distribuição espacial da densidade eletrônica se mantinha deslocalizada. Para esses mesmos sistemas tendo como ponte-central a molécula C_{60} , podemos notar que as distribuições espaciais das densidades se encontram do rutênio para o C_{60} .

As diferenças de energias dos complexos de carga +6 dubleto e quarteto, claramente mostram que o complexo quarteto é preferível com relação ao complexo dubleto, dando um valor de energia total menor, sendo assim, um sistema de alto spin. A relação energética entre eles apresenta um valor calculado de 14,2 kcal/mol indicando uma possibilidade em que o spin alto possa estar afetando a distribuição da densidade eletrônica e favorecendo o sistema quarteto, tendo em vista que a diferença entre esses dois sistemas é bem evidente (ver fig. 3.32 (b)).

Quando comparamos os complexos sem tautomeria, ou seja, com as cargas +4 e +6, notamos que ambos os complexos apresentam configurações de alto spin, ou seja, o complexo mais favorável para a carga +4 e +6 é o quarteto, isto é, alto spin. Contudo, as energias relativas

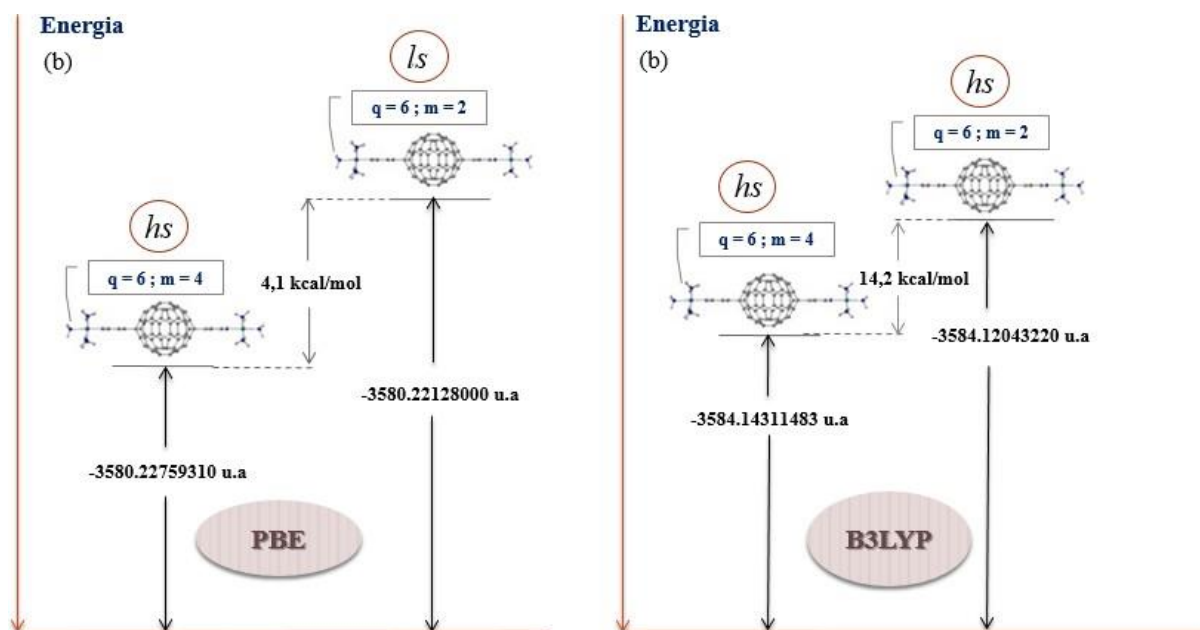
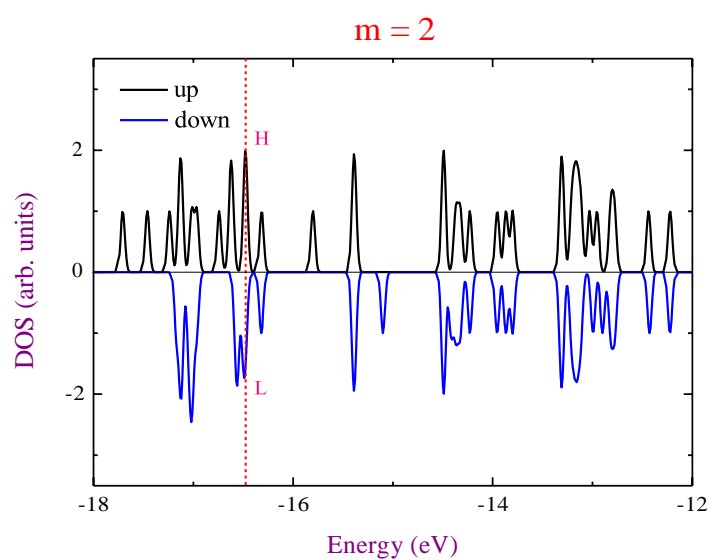


Figura 3.36 – Diagramas de energias para os complexos (a) $q = 6, m = 2$ e 4 DFT-PBE e (b) $q = 6, m = 2$ e 4 com o nível DFT-B3LYP.

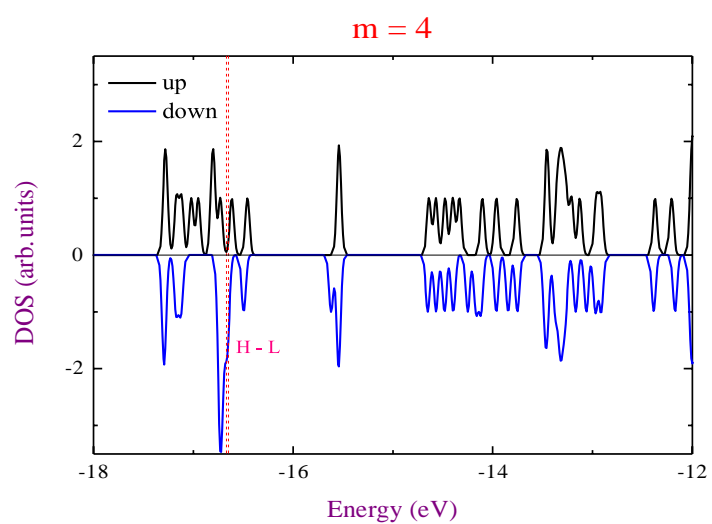
são bastantes diferentes, sendo $0,3$ kcal/mol para o complexo de carga $+4$ e de $14,2$ kcal/mol para o sistema de carga $+6$. Portanto, a multiplicidade pode atuar de forma que as energias de cada complexo sejam determinantes em suas configurações. Quando comparamos esses resultados com os obtidos do complexo 1, notamos que ocorre um processo oposto ao discutido acima, em que para aquele complexo, o sistema mais estável para o composto de carga $+4$ era o quarteto e o sistemas preferível para o complexo com carga iônica $+6$ era o dubleto. Os resultados dessas análises levam a um entendimento de que a multiplicidade de spin influência de forma decisiva nas energias totais desses tipos de complexos se torna nítida a alteração da estabilidade de cada sistema e, por conseguinte, as distribuições espaciais das densidades eletrônicas desses complexos.

Quando comparamos os resultados obtidos para o complexo de carga $+6$ (espécie não tautomérica) relacionando aos dois funcionais (GGA puro PBE e híbrido B3LYP) temos configurações bem específicas com relação as densidades dos orbitais. Como nesses sistemas não ocorrem uma tautomeria, obter informações sobre eles é essencial, uma vez que não temos muitos dados na literatura. Para esses complexos, podemos sugerir que se usarmos um método baseado no funcional GGA PBE temos transições que podem ocorrer do cobalto para o C_{60} mais rutênio ou do rutênio para o C_{60} mais rutênio e se usarmos o funcional híbrido B3LYP no

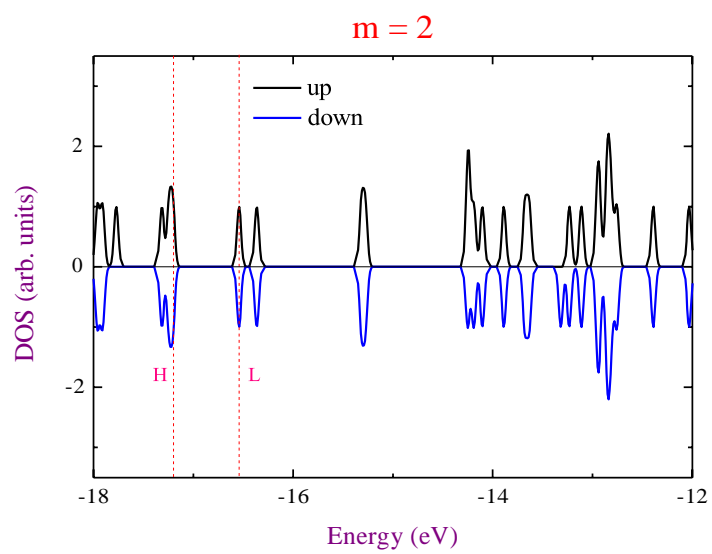
a)



b)



c)



d)

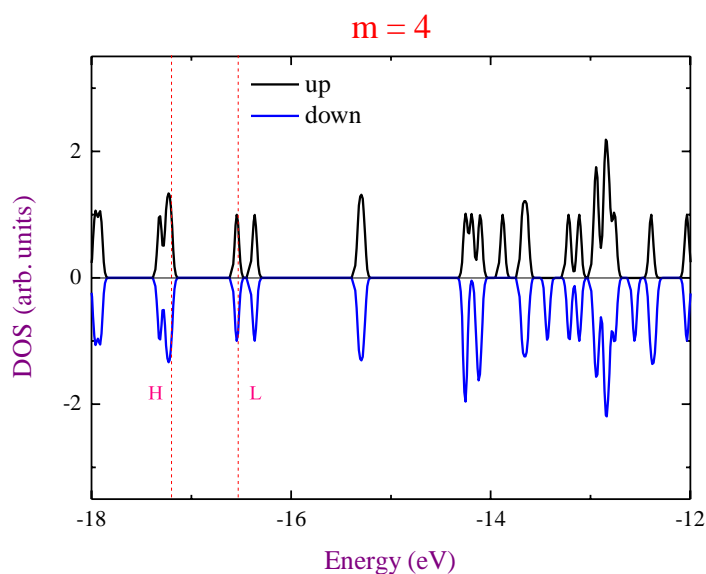


Figura 3.37 – Diagramas DOS para os complexos (a) $q = 6$, $m = 2$ (DFT-PBE), (b) $q = 6$, $m = 4$ (DFT-PBE), (c) $q = 6$, $m = 2$ (DFT-B3LYP) e (d) $q = 6$, $m = 4$ (DFT-B3LYP).

complexo podemos ter transições rutênio para o C_{60} , contudo, eventuais favorecimentos energéticos poderão ocorrer entre os complexos de acordo com suas multiplicidades.

As figuras 3.36 (a) e (b) exibem as diferenças de energias relacionados entre esses dois complexos obtidos com os respectivos funcionais. Podemos notar que, tanto o funcional GGA puro PBE quanto o híbrido B3LYP, preveem que o estado quarteto esteja abaixo do estado dubleto, com 4,1 kcal/mol e 14,2 kcal/mol respectivamente, sendo que o B3LYP pode estar superestimando os valores relativos, favorecendo um sistema de alto spin.

Essas diferenças são mais incisivamente compreendidas quando reportamos os dados dos gráficos relacionados as densidades de estados desses sistemas (DOS). Nesses gráficos os picos relativos as localizações das distribuições eletrônicas em cada sistema são mostradas. Note que para o GGA PBE, observamos que os complexo dubleto apresentam uma distribuição do HOMO-LUMO do cobalto/rutênio para o C_{60} mais rutênio (como já discutidas antes), enquanto que para o complexo quarteto essa distribuição ocorre do rutênio para o C_{60} . O método PBE mostra que a DOS aponta que há inversão de spin para o complexo dubleto indicando que o HOMO e o LUMO se encontram em orbitais diferentes (α - β), já o complexo quarteto não ocorre essas inversões de spin, e os orbitais de fronteira se acomodam nos orbitais β . Ao observar os complexos analisados com o funcional híbrido, os dois complexos apresentam o HOMO no rutênio e o LUMO completamente localizado na molécula C_{60} . A DOS calculada para esses complexos indica a não ocorrência de inversão de spin mostrando que o HOMO e o

LUMO se encontram nos mesmos tipos de orbitais, apresentando neste caso, que essas regiões são descritas pelos orbitais β (ver fig. 3.37).

Os dados reportados na figura 3.37 do qual identifica as contribuições de cada orbital dos complexos analisados com os funcionais discutidos acima, notamos a evidência do alargamento energético provocado pelo funcional B3LYP, alterando de forma significativa a região de *gap*.

CAPITULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesse trabalho, propusemos teoricamente complexos de coordenação tipo Creutz-Taube, $[(\text{HN}_3)_5\text{-Co-py-X-py-Ru-(NH}_3)_5]^{q+}$, admitindo diferentes cargas iônicas, q , e multiplicidades de spin, compatíveis com os íons metálicos envolvidos e com $X = \text{C}\equiv\text{C}$ e C_{60} . O objetivo principal foi substituir a parte central do ligante-ponte entre Co e Ru por uma molécula de C_{60} . A partir de cálculos de estrutura eletrônica, no escopo da DFT de KS, realizamos uma investigação teórica computacional sistemática para examinar os novos complexos de coordenação. É de interesse teórico e experimental investigar as propriedades eletrônicas de complexos de coordenação contendo valência mista, visando potenciais aplicações tecnológicas. Nesse contexto, investigamos também a viabilidade de usar ligantes contendo fulerenos em complexos de coordenação para controlar excitações e transferência eletrônicas entre centros metálicos com diferentes estados de oxidação. Nossos cálculos permitiram avaliar se o fulereno pode facilitar ou dificultar a deslocalização de elétrons entre dois centros metálicos. A fim de viabilizar as simulações computacionais, usamos uma geometria de ocorrência comum a esses tipos de complexos, com dados cristalográficos disponíveis na literatura. Além disso, realizamos um estudo de um complexo padrão (contendo $\text{-C}\equiv\text{C-}$ no ligante ponte) para compararmos nossos resultados com a nova proposta contendo o C_{60} .

Sabidamente, os complexos nos quais um ou mais átomos metálicos estão presentes, em mais de um estado de oxidação, são de considerável importância na química inorgânica e na eletrônica molecular. Nesta perspectiva, há interesses contínuos em sistemas de valência mista molecular, principalmente devido à comunicação eletrônica eficiente entre os diferentes sítios redox desses compostos. Também, por essas razões, desenvolvemos um procedimento para investigar a viabilidade de transferência eletrônica entre os centros metálicos com os seus diferentes estados de oxidação. Portanto, de forma mais geral possível, investigamos diversas possibilidades teoricamente aceitáveis de complexos de coordenação (tipo Creutz-Taube) intermediado pelo fulereno C_{60} e com os metais Co^{n+} e Ru^{m+} , nos seus diferentes estados de oxidação e multiplicidades de spin. Em síntese, nossos sistemas modelos principais foram descritos pela fórmula $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}_{60}\text{-py-Ru(NH}_3)_5]^{q+}$ ($q = 4, 5$ e 6 ; $q = n + m$). Como já mencionado, tais complexos constituem um desafio teórico motivador, uma vez que, a investigação de suas propriedades eletrônicas permite uma análise detalhada das propriedades

essenciais para o transporte eletrônico entre os centros metálicos, permitindo também entender o mecanismo de transferência eletrônica. Assim, pudemos inferir sobre o mecanismo de tautomeria de valência no caso do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}_{60}\text{-py-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$.

As outras espécies químicas resultantes quando variamos “q” e a multiplicidade nos dão informações complementares sobre os estados eletrônicos dos sistemas. Nesses casos, a análise da distribuição eletrônica nos orbitais de fronteira permite entender as propriedades essenciais para o transporte eletrônico entre os centros metálicos, e o mecanismo de transferência eletrônica. Para verificar o efeito da presença do C_{60} nesses complexos, nossos resultados são também comparados com aqueles obtidos para um composto modelo (nos mesmos estados de oxidação), isto é, o complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}\equiv\text{C-py-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{9+}$, utilizando sempre os mesmos níveis de cálculo de estrutura eletrônica. Dessa forma, pudemos estabelecer uma análise sistemática das propriedades eletrônicas e da influência do C_{60} na tautomeria de valência e nas propriedades eletrônicas em geral.

Para o sistema classificado como complexo 1 – $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-py-C}\equiv\text{C-py-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{9+}$ – as abordagens teóricas foram realizadas em dois níveis (i) com o funcional GGA PBE e (ii) com o funcional híbrido B3LYP. No caso do PBE, os resultados indicaram que para todos os sistemas analisados obtemos valores de *gap* (HOMO-LUMO) bem próximos de zero, inclusive para os complexos tautoméricos. Entretanto, um pequeno aumento no *gap* é percebido nos complexos com carga iônica total +4. Para os sistemas dos quais atribuímos carga nula, o método PBE prediz que poderá ocorrer estrutura eletrônica deslocalizadas nos compostos, sendo que as densidades no sistema com multiplicidade quarteto é relativamente menor quando compara com o caso dubleto, avaliado na região de fronteira HOMO-LUMO. A partir da análise da estabilidade relativa, observamos que o GGA puro fornece para os dois sistemas com multiplicidades distintas e carga nula um valor de 1,4 kcal/mol, sendo que o composto mais preferível energeticamente é o de alto spin. Para os sistemas carregados com carga +4, observamos que há uma tendência de transferência eletrônica entre orbitais do cobalto, quando adotamos um sistema dubleto, e uma transferência do rutênio para o cobalto, se ajustarmos o sistema para uma multiplicidade quarteto. De forma geral, os orbitais de fronteira indicam que os sistemas são eletronicamente deslocalizados. Do ponto de vista energético, o método favorece o sistema quarteto (alto spin), dando valor relativo de 3,5 kcal/mol com relação ao complexo dubleto.

Também, notamos que para os complexos que podem sofrer tautomeria de carga, uma deslocalização de suas densidades eletrônicas é bastante evidente, isso observado nos dois

sistemas analisados (triplete e quinteto), porém, o PBE não diferencia as energias relativas desses dois sistemas, podendo neste caso está subestimando o valor energético calculado em um valor residual de 0,04 kcal/mol. A distribuição eletrônica verificada para esses complexos são deslocalizadas tanto no HOMO quando no LUMO, indicando que o equilíbrio tautomérico é favorecido e neste caso, poderia haver possibilidades de transferência eletrônica entre os átomos metálicos e com isso uma deslocalização eletrônica no complexo. Ainda no caso do GGA puro, obtivemos para o complexo de carga +6 um modelo eletronicamente mais localizado em seus orbitais de fronteira, sendo que a possibilidade de encontrar o elétron pode ocorrer do rutênio para o cobalto, ou localizado nos dois metais, dependendo de suas multiplicidades. Nesse caso, o funcional PBE exhibe claramente uma energética relativa para esses sistemas, dando um valor de 11,2 kcal/mol, indicando que o complexo dubleto (de baixo spin) é o mais preferível.

Os resultados teóricos para o complexo 1 descritos pelo funcional híbrido B3LYP produzem um alargamento nas energias do *gap* HOMO-LUMO, quando comparado com o funcional PBE. Contudo, para os complexos tautoméricos, obtivemos valores mais baixos, concordando com dados conhecidos para sistemas correlatos na literatura. Para esse funcional, também investigamos os complexos de carga nula e constatamos que, assim como o descrito pelo PBE, as densidades na região de fronteira HOMO-LUMO indicam uma possível dificuldade do sistema em distribuir espacialmente seus orbitais. Esse método indica que a estabilidade energética entre os dois sistemas dubleto e quarteto é de 7,6 kcal/mol, que é sete vezes maior do que a estabilidade energética obtida pelo funcional PBE. Entretanto, ambos indicam que o sistema com maior possibilidade de ser estável é o de spin alto.

Os complexos de carga +4 (dubleto e quarteto) apresentaram uma distribuição mais deslocalizadas de seus orbitais de fronteira, quando comparada aos resultados obtido pelo PBE (que indicam que os orbitais se localizam mais nos metais). As regiões eletronicamente mais prováveis descritas por esse funcional híbrido, sugere que as possíveis transições eletrônicas podem ocorrer a partir do Ru e se distribuindo no complexo, dando um caráter deslocalizado para os dois sistemas (dubleto e quarteto). A partir dessas análises energéticas, observamos que o B3LYP produz uma separação relativa das energias de 9,5 kcal/mol, valor este quase três vezes maior do que o obtido pelo PBE. Todas essas discussões são corroboradas pelas densidades de estados calculadas para os dois funcionais, dos quais descrevemos anteriormente. Notamos que o complexo tautomérico descrito pelo funcional híbrido B3LYP apresenta uma distribuição espacial de densidade eletrônica em torno do complexo ou nos metais, levando a

um favorecimento de um sistema deslocalizado e assim, favorecendo a tautomeria de carga. As transições eletrônicas podem ocorrer a partir dos metais, e.g., do cobalto para o complexo, dependendo da multiplicidade adotada. Quando se analisou a diferença energética entre esses complexos (triplete e quinteto), notamos que o método híbrido pode estar superestimando o valor de energia relativa entre esses sistemas, dando um valor de 17,3 kcal/mol entre triplete e quinteto. Por sua vez, o método híbrido prediz que um sistema de alto spin seria mais favorável. Ao comparar esses resultados àqueles obtidos pelo método PBE, notamos que o GGA subestima a energia relativa da espécie tautomérica, embora o valor do gap PBE seja condizente com o estado tautomérico.

Finalmente, o objetivo principal desse trabalho foi analisar todos esses complexos de coordenação contendo uma ponte-central baseado na molécula C_{60} . Nossos resultados indicam que os dois funcionais empregados permitem notar que pode haver uma inibição na tautomeria de carga nesses complexos. A principal razão para isso é que a molécula C_{60} , atuando como ponte central, funciona como um sorvedouro de elétrons, bloqueado, portanto, as possíveis transferência eletrônicas entre os núcleos metálicos. Portanto, a tautomeria de valência muda drasticamente de acordo com o grupo de ponte utilizado no complexo, ocorrendo variações nas distribuições das densidades eletrônicas dos orbitais moleculares. Além disso, observou-se um efeito de localização ou deslocalização nos orbitais de fronteira a depender se o sistema é intermediado pelo $-C\equiv C-$ ou pela molécula C_{60} . A possibilidade de induzir a inibição do isomerismo redox através de um grupo de ponte baseado no fulereno C_{60} , no qual perturba o equilíbrio tautomérico do sistema, sugere a possibilidade de conceber dispositivos que envolva sua utilização em processos como por exemplo, armazenamento de informação, tendo em vista sua capacidade de “aprisionar” elétrons e assim, dificultando seu deslocamento.

Apesar da modelagem computacional desses sistemas usando diferentes esquemas da DFT, nosso entendimento sobre a transferência e excitações eletrônicas desses sistemas ainda não é completo. Assim, para descrever mais apropriadamente as excitações eletrônicas, estudos mais detalhados e complementares com a TD-DFT são necessários. Para entender melhor o fluxo eletrônico, cálculos na presença de um campo elétrico estático serviriam como uma primeira aproximação para tratar o transporte no estado fundamental. Entretanto, devemos ressaltar que, em função da natureza iônica desses complexos de coordenação, há diversas limitações metodológicas, para fazê-lo. Ressaltamos que outras metodologias foram testadas, como por exemplo, a realização de simulações computacionais utilizando o método de ondas planas para também relaxar a geometria das estruturas. Porém, o tempo computacional

necessário para gerar todos os resultados inviabilizaria uma comparação com os resultados apresentados nesta tese. Dessa forma, reconhecemos o valor quantitativo dos nossos procedimentos aqui reportados, considerando suas limitações, e reforçamos que uma metodologia adicional abriria novas perspectivas para dar continuidade a esse trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Martins, A.; Trindade, T.; *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 7, 1434-1446, **2012**.
- [2] Decher, G.; Lvov, Y.; Schmitt, J.; *Thin. Solid. Films*. 244 (**1994**) 772-777.
- [3] Wang, Y.; Lieberman, M.; Hang, Q.; Bernstein, G.; *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, 10, 533-558.
- [4] Sauvage, J.; Stoddart, F. J.; Feringa, L. B.; - For the design and synthesis of molecular machines.; The Nobel Prize in Chemistry, **2016**.
- [5] Toma, H.; *Nanoteclogia – materiais e dispositivos*. São Paulo: Blucher, **2006**.
- [6] Rao, C. N. R.; Müller, A.; Cheetham, A. k.; *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*. Weinheim: Wiley- VCH; **2007**.
- [7] Ariga, K.; Lvov, Y.; *Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials: Strategies, Synthesis, Characterization and Application*. Weinheim: Wiley- VCH; **2008**.
- [8] Toma, H.; “A Nanotecnologia das Moléculas” – Química Nova na Escola, Nº 21, **2005**.
- [9] Hur, K.; Francescato, Y.; Giannini, V.; Maier, S. A.; Hennig, R. G.; Wiesner, U.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11985-11989.
- [10] Lee, T.; Gizynski, K.; Grzybowski, A.; *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1704274.
- [11] Feu, K. S.; Assis, F. F.; Nagendra, S.; Pilli, R. A.; *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 1, 113-123, **2017**.
- [12] Souza, M. L.; *Evolução dos processadores e seu futuro*, Universidade São Francisco, **2012**.
- [13] Vourakis, R. M.; *A evolução do Armazenamento de informação*, **2017**.
- [14] Beatriz, A.; Alves, W. A.; *Química Supramolecular e Nanotecnologia*, vol 10, São Paulo: Ed. Atheneu, **2014**.
- [15] Moore, G. E.; Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, **1965**; vol. 38.
- [16] Reed, M. A.; Tour, J. M. *Sci. Am.* **2000**, 282, 86-93.
- [17] Loss, D.; Leuenberger, M. N.; *Nature*, vol. 410, **2001**.

- [18] Kosloff, R.; Palao, J. P.; *Phys. Rev. Lett.* 89, **2002**.
- [19] Bechlars, B.; D'alessandro, D. M.; Jenkins, D. M.; Lavarone, A. T.; Glover, S. D. Kubiak, C. P.; Long, J. R.; *Nature Chem.* Vol. 2, 362 (**2010**).
- [20] Creutz, C.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3988; Creutz, C.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1086.
- [21] Morais, A. C. P.; *Rev. Virtual Quim.*, **2015**, 7 (5).
- [22] Heath, J. R.; Ratner, M. A.; *Physics Today*, **56**, 5, 43 (**2003**).
- [23] Kurita, T.; Nishimori, Y.; Toshimitsu, F. Muratsugu, S.; Kume, S. Nishihara, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13, 4524-4525.
- [24] Mathew, P.T.; Fang, F.; *Engineering*, 4, (**2018**) 760-771.
- [25] Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X.; *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 4318–4440.
- [26] Metzger, R. M.; *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 5056–5115.
- [27] Donnici, C. L.; Oliveira, I. M. F.; Temba, E. S. C.; Castro, M. C. R.; *Quim. Nova*, Vol. 25, Nº. 4, 668-675, **2002**.
- [28] Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, M. W.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3553-3590.
- [29] Tom, G. M.; Creutz, C.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 25, 7827-7829.
- [30] Fischer, H.; Tom, G. M.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**.
- [31] Ruben M.; Lehn, J.; Müller, P.; *Chem. Soc. Rev.* **2006**; 35(11): 1056-67.
- [32] Cook, T. R.; Zheng, Y. Stang, P.; *Chem. Rev.* **2013**; 113(1):734-777.
- [33] Lau, V.; Berben, L. A.; Long, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9042-9043.
- [34] Creutz, C.; *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1.
- [35] Crutchley, R. J.; *Adv. Inorg. Chem. Rad.* **1994**, 41, 273.
- [36] Ward, M. D.; *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 121.
- [37] Rocha, R. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2000.
- [38] Meyer, T. J.; ASC. Advances in Chemistry Series, Nº 150, **1976**, Chapter 7.
- [39] Ann. N. Y. Acad. Sci., **1978**, 313,481.

- [40] Taube, H.; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1978**, 313, 496.
- [41] Creutz, C.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3988.
- [42] Creutz, C.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 1086.
- [43] Emilsson, T.; Srinivasan, V. S.; *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 491.
- [44] Fraysse, S.; Coudret, C.; Launay, J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5880.
- [45] Fabre, M.; Bonvoisin, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1434.
- [46] Nitzan, A.; Ratner, M. A.; *Science* **2003**, 300, 1384. Rocha, A.; Garcí'a-Sua' rez, V. M.; Bailey, S. W.; Lambert, C. J.; Ferrer, J.; Sanvito, S. *Nat. Mater.* **2005**, 4, 335. Bogani, L.; Wernsdorfer, W.; *Nat. Mater.* **2008**, 7, 179. Giusti, A.; Charron, G.; Mazerat, S.; Compain, J. D.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Rivie' re, E.; Wernsdorfer, W.; Biboum, R. N.; Keita, B.; Nadjo, L.; Filoramo, A.; Bourgoin, J. P.; Mallah, T.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 4949. Mannini, M.; Pineider, F.; Sainctavit, P.; Danieli, C.; Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A. M.; Arrio, M. A.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; *Nat. Mater.* **2009**, 8, 194. Gambardella, P.; Stepanow, S.; Dmitriev, A.; Honolka, J.; Groot, F. M. F.; Lingenfelder, M.; Sen Gupta, S.; Sarma, D. D.; Bencok, P.; Stanescu, S.; Clair, S.; Pons, S.; Lin, N.; Seitsonen, A. P.; Brune, H.; Barth, J. V.; Kern, K.; *Nat. Mater.* **2009**, 8, 189.
- [47] Timco, G. A.; Carretta, S.; Troiani, F.; Tuna, F.; Pritchard, R. J.; Muryn, C. A.; McInnes, E. J. L.; Ghirri, A.; Candini, A.; Santini, P.; Amoretti, G.; Affronte, M.; Winpenny, R. E. P. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 173.
- [48] Brau-Sand, S.; Wiest, O.; *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 285-291.
- [49] Brau-Sand, S.; Wiest, O.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9624-9628.
- [50] *Chem. Phys.*, **2009**, 11, 1474-1486.
- [51] Soncini, A.; Mallah, T.; Chibotaru, L. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8106-8114.
- [52] Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Bruss, L. E.; *Molecular Electronics*, 281-323.
- [53] Meisner, J. S.; *Linear Conjugated Molecular Wires: Organic Materials and Single-Molecule Electronics*, PhD Thesis. COLUMBIA UNIVERSITY, **2013**.
- [54] Lindsay, J. S.; Bocian, D. F.; *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 8, 638-650.
- [55] Avouris, P.; *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1026-1034.
- [56] Tour, J.; *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791-804.
- [57] Plummer, E. A.; Zink, J.; *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 17, 6556-6558.
- [58] Gütllich, P.; Dei, A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, N°. 24.
- [59] Gütllich, P.; Garcia, Y.; Woike, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 839-879.

- [60] Funston, A. M.; Ghiggino, K. P.; Grannes, M. J.; McFadyen, W. D.; *Dalton Trans.*, **2003**, 3704-3712.
- [61] Liang, H. W.; Kroll, T.; Nordlund, D. Weng, T.; Sokaras, C. G. P.; Gaffney, K.; *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 737–747.
- [62] Evangelio, E.; Ruiz-Molina, D.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2957-2971.
- [63] Chegerev, M. G.; Starikova, A. A.; Piskunov, A. V.; Cherkasov, V. K.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 252-258.
- [64] Drath, O.; Gable, R. W.; Moubaracki, B.; Murray, K. S. Poneti, G.; Sorace, L.; Boskovic, C.; *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 4141–4151.
- [65] Sutin, N.; *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 275–282.
- [66] Silva, P. P.; Guerra, W.; *Quím. Nova*, Vol. 34, Nº 2, p, 99-100, **2012**.
- [67] *Braz. J. Pharm. Sci.* vol. 39, n. 2, abr./jun., **2003**.
- [68] Medeiros, M. A.; *Quím. Nova*, Vol. 35, Nº 3, p. 220-221, **2013**.
- [69] Lin, C.; Kagan, C. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 336–337.
- [70] Chemistry – The Central Science – Ninth Edition, 2003 by Pearson Education, Inc.
- [71] Gomes, H.; Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, v. 119, p. 27-33, **2010**.
- [72] Williams, G. M.; Olmsted III, J. Breska III, A. P.; *J. Chem. Educ.*, Vol. 66, Nº 12, **1989**.
- [73] Yuan, P.; Wu, X.; Yu, G.; Du, D.; Liu, S. H.; *J. Organomet. Chem*, 692 (**2007**) 3588–3592.
- [74] Talita P. C. N.; *Complexos de rutênio(II) contendo ligantes nitrogenados como fotossensibilizadores em células solares*; Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Brasil, 2008.
- [75] Mahapatro, A. K.; Ying, J.; Ren, T.; Janes, D. B.; *Nano Lett.*, Vol. 8, No. 8, **2008**.
- [76] Sato, D.; Shiota, Y.; Juhász, G.; Yoshizawa, K.; *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 12928-12935.
- [77] Dei, A.; Sorace, L.; *Appl. Magn. Reson.* (**2010**) 38:139–153.
- [78] Vladimir I. M.; Starikova, A. A.; *Mendeleev Commun.*, **2015**, 25, 83–92.
- [79] Paquette, M. M.; Plaul, D.; Kurimoto, A.; Patrick B. O.; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 14990–15000.
- [80] Adorno, S. R.; Franco, L. P.; Biazotto, J. C.; Negri, L. B.; Velozo, E.; Ueno, L. T.; Silva, R. S.; Lima, R. G.; *J. Mol. Struct.* 1176 (**2019**) 157-164.
- [81] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E.; *Nature* **1985**, 318,162.
- [82] Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; *Nature* **1990**, 347, 354.
- [83] Kaim, W.; Klein, A.; Glöckle, M.; *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 755-763.

- [84] Robin, M. B.; Day, P. Mixed Valence Chemistry - A Survey and Classification. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247-422.
- [85] Prassides, K., Ed. Mixed Valency Systems - *Applications in Chemistry, Physics and Biology*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1991.
- [86] Fuerholz, U.; Buergi, H. B. Wagner, F. E.; Stebler, A.; Ammeter, J. H.; Krausz, E.; Clark, R. J. H.; Stead, M.; Ludi, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 121-123.
- [87] Fuerholz, U.; Joss, S.; Buergi, H. B.; Ludi, A.; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 943-948.
- [88] Zhang, L. T.; Ko, J.; Ondrechen, M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1666-1671.
- [89] Hardesty, J.; Goh, S. K.; Marynick, D. S.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* 588 (**2002**) 223-226.
- [90] Yokogawa, D.; Sato, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1966-1974.
- [91] Adams, H.; Costa, P. J.; Newell, M.; Vickers, S. j.; Ward, M. D.; Félix, V.; Thomas, J. A. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11633-11643.
- [92] Parr, R. G.; Yang, W.; *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [93] Young, D.; *Computational Chemistry*, Wiley Interscience, **2001**.
- [94] Koch, W.; Holthausen, M. C.; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, ed. 2^a, Wiley-Vch, New York, **2001**.
- [95] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S.; *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, Ed. Livraria da Física, São Paulo, **2004**.
- [96] Ceperley, D. M.; Alder, B. J.; *Phys. Rev. Lett.* 45, 566. **1980**.
- [97] Perdew, J. P.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B*, 45, **1992**.
- [98] Becke, A.D.; *Phys. Rev. A* 38 (**1988**) 3098.
- [99] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.* 77 (**1996**) 3865.
- [100] Becke, A. D.; *Phys. Rev. A* 38 (**1988**) 3098.
- [101] Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* 104 (**1996**) 1040.
- [102] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G.; *Phys. Rev. B* 37 (**1988**) 785.
- [103] Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*, 98, **1993**.
- [104] Becke3LYP, Method References and General Citation Guidelines. *Gaussian NEWS*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT; Vol 5, no. 2, summer 1994, p 2.
- [105] Adamo, C.; Barone, V.; *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158-6170.
- [106] Lieb, E. H.; Oxford, S.; *Int. J. Quantum Chem.*, **1981**.
- [107] Jemmer, P.; Knowles, P. J.; *Phys. Rev. A* 51 (**1995**) 3571.
- [108] Adamo, C.; Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E.; *J. Chem. Phys.* 112, **2000**.


- [109] Szabo, A.; Ostlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry: Introduction of advanced electronic structure theory* (MacMillan, New York, **1982**)
- [110] Runge, E.; Gross, E. K. U.; *Phys. Rev. Lett.*, **52**, **1984**.
- [111] Morgon, N. H.; *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 4, 593-599, **2013**.
- [112] Valle, E. M. A.; Maltarollo, V. G.; Almeida, M. O.; Honorio, K. M.; Santos, M. C.; Cerchiaro, G.; *J. Mol. Struct.* 1157, **2018**.
- [113] Tsips, A. C.; *Coord. Chem. Rev.* 272, **2014**.
- [114] Oliveira, M. I. A.; Dissertação de mestrado: *Estudo sistemático das propriedades eletrônicas e estruturais de semicondutores bidimensionais com estrutura tipo grafeno* — Santo André: Universidade Federal do ABC, **2010**.
- [115] gaussian.com
- [116] Gaussian 09, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [117] Dolg, M.; In *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, Proceedings*, 2nd ed.; Grotendorst, J., Ed.; John von Neumann: Institute for Computing.; Jülich, Germany, 2000; NIC Series Vol. 3, pp 507-540; www.fz-juelich.de/nic-series/Volume3/dolg.pdf and the extensive bibliography cited therein.
- [118] Russo, T. V.; Martin, R. L.; Hay, P. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17085.
- [119] Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.*, **82**, 270-283, **1985**.
- [120] Wadt, W. R.; Hay, P. J.; *Chem. Phys.*, **82**, 284-298, **1985**.
- [121] Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.*, **82**, 299-310, **1985**.
- [122] Yang, Y.; Weaver, M. N.; Merz, K. M. Jr., *J. Phys. Chem. A*, **2009**.
- [123] O'Boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M.; *J. Comp. Chem.* **2008**, *29*, 839–845.

- [124] Cousin, F.; Gummel, J.; Clemens, D.; Grillo, I.; Boué, F.; *J. Phys. Chem. A*, Vol. 114, N° 19, **2010**, 6039-6046.
- [125] Bühl, M.; Hirsch, A.; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 5, 1153-1184.
- [126] Prato, M. Fullerene materials. *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199, 173-187.
- [127] Hirsch, A. Principles of fullerene reactivity. *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199, 1-65.
- [128] Balch, A.L.; Olmstead, M.M.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2123-2165.
- [129] Jemmis, E.D.; Sharma, P.K.; *J. Mol. Graph. Model.* **2001**, 19, 256-265.
- [130] Ross, M.M.; Nelson, H.H.; Callahan, J.H.; McElvany, S.W.; *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5231-5234.
- [131] Martín, N.; Sánchez, L.; Illescas, B.; Pérez, I.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527-2547.
- [132] Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E.; *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 593-601.
- [133] Boltalina, O.; Loffe, I. N.; Sidorov, L. N.; Seifert, G.; Vietze, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9745-9749.
- [134] Arias, F.; Xie, Q.; Wu, Y.; Lu, Q.; Wilson, S. R.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6388;
- [135] Allemand, P.-M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1050;
- [136] Haufler, R. E.; Conceição, J.; Chibante, L. P. F.; Chai, Y.; Byrne, N. E.; Flanagan, S.; Haley, M. M.; O'Brien, S.; Pan, C.; Xiao, Z.; Billups, W. E.; Ciufolini, M. A.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; Wilson, L. J.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1050.
- [137] Stankevich, I. V.; Sokolov, V. I.; *Nauk, Ser. Khim.* **53**, 1749 (**2004**).
- [138] Balch, A. L.; Olmstead, M. M.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2123-2165.
- [139] Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Bashilov, V. V.; Sokolov, V. I.; *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, Vol. 54, No. 12, **2005**.
- [140] Gal'pern, E. G.; Sabirov, A. R.; Stankevich, I. V.; *Physics of the Solid State*, **2007**, Vol. 49, N° 12, 2330-2334.
- [141] Molina, B.; Pérez-Manriquez, L.; Salcedo, R.; *Molecules* **2011**, 16, 4652-4659.
- [142] Konarev, D. V.; Lyubovskaya, R. N.; *Russ. Chem. Rev.*, **2016**, 85 (11) 1215-1228.
- [143] Isshiki, Y.; Fujii, S.; Nishino, T.; Kiguchi, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 3760-3767.
- [144] Gambaryan, N.P.; Gal'pern, E. G.; Stankevich, I. V.; Chistyakov, A. L.; *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, No. 4, 598 (**1994**).
- [145] Janjua, M. R. S. A.; Su, Z.; Guan, W.; Irfan, A.; Muhammad, S.; Iqbal, M.; *Can. J. Chem.* **88**, **2010**, 434-442.

[146] Liddell, P. A.; Sunida, J. P.; McPherson, A. N.; Noss, L.; Seely, G. R.; Clark, K. N.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 537.


A Theoretical Assessment of Spin and Charge States in Binuclear Cobalt–Ruthenium Complexes: Implications for a Creutz–Taube Model Ion Separated by a C₆₀-Derivative Bridging Ligand

Alexandro R. da Silva, Jailton Souza de Almeida,* and Roberto Rivelino*


 Cite This: *J. Phys. Chem. A* 2020, 124, 10826–10837

 Read Online

ACCESS |

 Metrics & More

 Article Recommendations

 Supporting Information

ABSTRACT: We investigate the spin-state energetics and the role of ionic charges in the electronic configuration of binuclear complexes of the form $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{py})-\text{X}-(\text{py})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{q+}$. In these compounds with $q = 4-6$, $\text{py} = \text{pyridine}$, and $\text{X} = \text{C}\equiv\text{C}$ and C_{60} , the Co–Ru distance varies from ~ 1.4 to ~ 2.1 nm. We carry out a systematic electronic structure calculation using different exchange-correlation (xc) approaches within spin-density functional theory, which are largely employed to investigate the properties of a variety of coordination complexes. To evaluate the effects of spin states and type of spacer in the bridging ligand on the valence tautomerism between $\text{Co}^{2+/3+}$ and $\text{Ru}^{2+/3+}$, we examine in more detail the case of Creutz–Taube-type ions $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{py})-\text{X}-(\text{py})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$. Our analysis shows that the stabilization of low- and high-spin states critically depends on the total charge of the complex, type of X-bridged ligand, and employed xc approach to calculate the electron spin density. Importantly, the C₆₀-bridged group may result in a blockage of the valence tautomerism of the Creutz–Taube complex, inducing bistable charge configurations. Overall, our results also show that an adiabatic description in terms of the frontier molecular spin-orbitals for analyzing the distinct spin-charge states of these complexes may dramatically depend on the density-functional description.

