

COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) CONTENDO SULFONAMIDA E LIGANTES POLIPIRIDÍNICOS: ESTUDO SISTEMÁTICO UTILIZANDO MÉTODOS DE MODELAGEM MOLECULAR PARA DESCRIÇÃO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

João Pedro Pereira de Brito¹, Ariane Carla Campos de Melo², Juliana Angeiras Batista da Silva³

¹ Graduando do Curso de Química-Licenciatura, Centro Acadêmico do Agreste – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, Brasil (joao.pedrobrito@ufpe.br)

² Núcleo de Formação Docente, Centro Acadêmico do Agreste – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, Brasil

³ Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, Centro Acadêmico do Agreste – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, Brasil

Resumo: Neste trabalho, foi realizada uma investigação computacional de complexos de rutênio(II) contendo ligantes polipiridínicos, que apresentam propriedades químicas e biológicas relevantes, com o objetivo de avaliar a influência de diferentes níveis de teoria na descrição estrutural desses sistemas. O nível de cálculo PBE0/6-31+G(d)/LANL2DZ se mostrou adequado para a modelagem computacional dos complexos de Ru(II) cujas propriedades de interesse tenham como foco a esfera de coordenação do metal.

Palavras-chave: Química Computacional; DFT; Rutênio (II); Complexos de Coordenação; Modelagem Molecular.

INTRODUÇÃO

O rutênio é um metal de transição da segunda série capaz de formar complexos com ampla diversidade de ligantes, apresentando propriedades catalíticas, fotofísicas e redox relevantes, o que tem motivado seu amplo emprego em estudos na química de coordenação, organometálica, catálise e aplicações biomédicas (Hafeez *et al.*, 2022). Dentre os diferentes sistemas investigados, destacam-se os complexos de rutênio(II) contendo ligantes polipiridínicos, especialmente em razão de suas propriedades eletrônicas e fotoquímicas, bem como pela capacidade de interagir com biomoléculas, como DNA, proteínas e enzimas.

Pequenas modificações estruturais nos ligantes diimínicos coordenados ao centro metálico, como a substituição de 2,2'-bipiridina (bpy) por 1,10-fenantrolina (phen), podem ocasionar mudanças significativas nas propriedades dos complexos formados, influenciando parâmetros como a distribuição dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), transições eletrônicas e comportamento químico e biológico dos sistemas (Tan *et al.*, 2019). Dessa forma, a compreensão da influência estrutural dos ligantes coordenados ao rutênio torna-se um

aspecto relevante para a interpretação das propriedades observadas experimentalmente.

Nesse contexto, Melo *et al.* (2019) sintetizaram e caracterizaram dois complexos heteroléticos de rutênio(II), $[Ru(bpy)_2(smp)]PF_6$ e $[Ru(phen)_2(smp)]PF_6$, contendo os ligantes polipiridínicos 2,2'-bipiridina (bpy) ou 1,10-fenantrolina (phen), além da sulfametoxipiridazina (smp), uma sulfonamida de interesse farmacológico. Por meio de análises elementares, espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas, espectroscopia UV-Vis e cristalografia de raios X de monocristal, os autores demonstraram a formação de complexos com geometria octaédrica distorcida ao redor do centro metálico, nos quais a sulfametoxipiridazina atua como ligante bidentado, coordenando-se ao rutênio através do nitrogênio sulfonamídico desprotonado e do nitrogênio do anel metoxipiridazínico. Além da caracterização estrutural, os complexos apresentaram resultados promissores quanto às propriedades biológicas, reforçando o potencial químico e farmacológico desses sistemas (Melo *et al.*, 2019).

Apesar da caracterização experimental detalhada desses complexos, investigações computacionais voltadas à avaliação comparativa da descrição



estrutural desses sistemas não foram realizadas. Nesse sentido, métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm sido amplamente empregados na modelagem estrutural de complexos metálicos, permitindo a obtenção de geometrias otimizadas e a comparação entre parâmetros estruturais teóricos e experimentais (Binbay, 2020).

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) é um dos principais métodos da química computacional para descrever a estrutura eletrônica, geometria e a energia do estado fundamental de sistemas multieletrônicos. Diferentemente dos métodos baseados na função de onda de muitos elétrons, a DFT utiliza a densidade eletrônica como variável fundamental. Nessa abordagem, a energia eletrônica do sistema é descrita como um funcional da densidade eletrônica, $E[\rho]$, sendo a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, uma função da posição. Matematicamente, uma função cujo argumento é outra função recebe o nome de funcional. Na formulação de Kohn-Sham, conjunto de equações para se calcular a densidade eletrônica e a energia do sistema na DFT, a energia eletrônica total do estado fundamental pode ser decomposta em diferentes contribuições, conforme mostrado na Equação (1) (Kohn; Becke; Parr, 1996; Atkins; De Paula, 2012, p. 341).

$$E_{DFT}[\rho] = T_{ni}[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1)$$

em que $T_{ni}[\rho]$ representa a energia cinética dos elétrons não interagentes, sistema fictício adotado na abordagem de Kohn-Sham; o termo $V_{ne}[\rho]$ é a energia de atração núcleo-elétron; $V_{ee}[\rho]$ é a energia potencial de repulsão coulômbica entre elétrons; o termo $E_{xc}[\rho]$ corresponde à energia de troca e correlação, reunindo os efeitos quânticos não descritos pelos demais termos da equação. Como a expressão exata de $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida para sistemas reais, diferentes aproximações foram desenvolvidas para esse termo, originando os chamados funcionais de troca e correlação, como B3LYP, PBE0, M06-2X e ω B97XD, os quais podem produzir diferenças nas energias, geometrias e demais propriedades moleculares calculadas.

Além disso, a precisão dos cálculos também depende do conjunto de funções de base empregado. Os conjuntos de funções de base consistem em funções matemáticas utilizadas para representar os orbitais moleculares nas equações de Kohn-Sham. Quanto mais flexível for esse conjunto, maior tende a ser a capacidade de representar a distribuição eletrônica do sistema e, conseqüentemente, de reproduzir propriedades estruturais e energéticas (Boese; Martin; Handy, 2003). Ademais, para sistemas contendo elementos pesados, como o rutênio, também é comum a utilização de pseudopotenciais de

caroço efetivo (*Effective Core Potentials* – ECPs). Nessa abordagem, os elétrons internos e o núcleo são substituídos por um potencial efetivo, permitindo que apenas os elétrons de valência sejam tratados explicitamente, reduzindo significativamente o custo computacional sem comprometer a descrição química do Sistema (Hay; Wadt, 1985).

Assim, a escolha do funcional de troca-correlação, do conjunto de funções de bases de orbitais atômicos e do pseudopotencial de caroço efetivo pode influenciar significativamente a qualidade da representação computacional obtida, especialmente em sistemas contendo metais de transição (Debeve; Pollock, 2021).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo investigar computacionalmente os complexos de rutênio(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bmp})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bmp})]^+$, modelos dos complexos previamente sintetizados e caracterizados experimentalmente por Melo *et al.* (2019), por meio de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Busca-se avaliar a influência da escolha de diferentes funcionais na otimização geométrica desses sistemas, comparando os parâmetros estruturais teóricos obtidos com os dados experimentais de cristalografia de raios X, de modo a identificar os níveis teóricos mais adequados para a descrição estrutural desses complexos.

MATERIAL E MÉTODOS

As estruturas cristalográficas dos complexos heteroléticos de rutênio(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bmp})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bmp})]\text{PF}_6$, previamente sintetizados e caracterizados por Melo *et al.* (2019), foram obtidas a partir do *Cambridge Structural Database* - CSD (Groom *et al.*, 2016), mediante acesso aos arquivos cristalográficos no formato *Crystallographic Information File* (CIF) disponibilizados pelos autores.

Os arquivos cristalográficos foram inicialmente visualizados e analisados no programa Mercury versão 2026.1.0 (Macrae *et al.*, 2020), utilizado para inspeção das células unitárias e extração das estruturas moleculares individuais dos complexos. Em seguida, as estruturas foram exportadas no formato MDL Molfile e importadas para o software GaussView versão 5.0.8 (Dennington; Keith; Millam, 2009), no qual foi realizada a preparação dos sistemas para os cálculos computacionais. Nessa etapa, foram removidas as moléculas de solvente cristalográfico (etanol) e os contraíons hexafluorofosfato (PF_6^-), preservando-se apenas a unidade molecular dos complexos. Posteriormente, as estruturas foram convertidas para o formato de entrada (.gjf) do programa Gaussian. Nesse formato, os arquivos dos complexos foram editados no



software “TextPad 8” a fim de configurá-los corretamente no que se refere a seus níveis teóricos para o cálculo computacional.

Os cálculos de otimização geométrica foram executados utilizando os recursos computacionais disponibilizados pelo Laboratório Multiusuário de Materiais e Dispositivos (LAMAD), localizado no Centro Acadêmico do Agreste da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), empregando a infraestrutura computacional do laboratório para a execução das rotinas do programa de modelagem molecular.

Essas otimizações geométricas foram realizadas empregando a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* – DFT), utilizando o programa Gaussian09 (Frisch *et al.*, 2016). Para os átomos leves (H, C, N, O e S) foi empregado o conjunto de funções de base (Basis Set – BS) correspondente a cada nível de teoria investigado, enquanto o átomo de rutênio foi descrito pelo pseudopotencial de núcleo efetivo (*Effective Core Potential* – ECP) LANL2DZ.

A literatura sobre métodos DFT recomenda a verificação da consistência dos resultados teóricos por meio da comparação entre diferentes classes de funcionais e da validação frente a dados experimentais (Bursch *et al.*, 2022). Assim, com o objetivo de investigar a influência do nível de teoria na descrição estrutural dos complexos estudados, foram comparados quatro funcionais híbridos de DFT — B3LYP, M06-2X, PBE0 (PBE1PBE no Gaussian) e ω B97XD — mantendo-se constantes o conjunto de base 6-31+G(d) para os átomos leves e o pseudopotencial LANL2DZ para o rutênio. Para o complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bmp})]^+$, também foi avaliado o uso do conjunto de funções de base do tipo 6-311+G(d,p) para os átomos mais leves, combinado com o funcional B3LYP e o pseudopotencial de caroço efetivo LANL2DZ para o íon metálico central.

As geometrias otimizadas foram comparadas às estruturas cristalográficas experimentais por meio de duas abordagens complementares. Inicialmente, foi realizada uma análise específica da primeira esfera de coordenação dos complexos por meio das distâncias de ligação entre o átomo de rutênio e os átomos doadores de nitrogênio (Ru–N). Essas distâncias foram obtidas diretamente dos arquivos de saída (.log) gerados pelo programa Gaussian09, correspondentes às geometrias otimizadas de cada nível de teoria. Os valores calculados foram comparados às distâncias experimentais das estruturas cristalográficas, sendo posteriormente inferidos o desvio absoluto e calculado o desvio absoluto médio (*Mean Absolute Deviation* – MAD), permitindo avaliar quantitativamente o desempenho

de cada metodologia computacional na descrição da esfera de coordenação dos complexos de rutênio(II). O MAD foi calculado conforme a equação abaixo:

$$\text{MAD} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_{\text{calc},i} - d_{\text{exp},i}|, \quad (2)$$

em que n representa o número de ligações analisadas, $d_{\text{calc},i}$ corresponde à distância da ligação obtida a partir da geometria otimizada por DFT e $d_{\text{exp},i}$ representa a distância experimental obtida por cristalografia de raios X. Neste estudo, o cálculo foi realizado considerando as seis distâncias de ligação entre o átomo de rutênio e os átomos doadores de nitrogênio da primeira esfera de coordenação dos complexos investigados. Valores menores de MAD indicam maior concordância entre os resultados teóricos e experimentais e, consequentemente, melhor desempenho do método computacional na descrição da geometria local do centro metálico.

Posteriormente, foi avaliada a similaridade estrutural global utilizando o desvio quadrático médio (*Root Mean Square Deviation* - RMSD), calculado no software PyMOL versão 3.1.8 (Schrödinger, LLC, 2024) após a sobreposição entre as estruturas teóricas e experimentais. O RMSD constitui uma medida quantitativa da similaridade estrutural entre duas geometrias, sendo definido como a raiz quadrada da média dos quadrados das distâncias entre pares de átomos equivalentes após o alinhamento estrutural. Essa medida é definida pela seguinte fórmula:

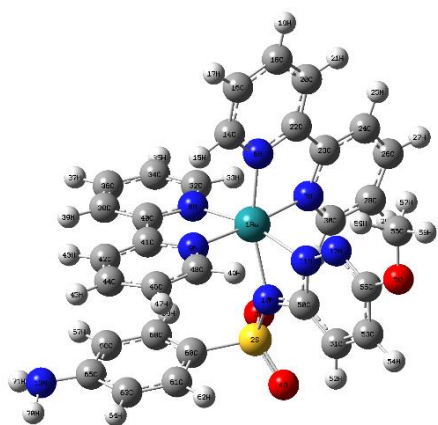
$$\text{MS ERROR} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i^{\text{calc}} - x_i^{\text{ref}})^2, \quad (3)$$

em que n representa o número de átomos comparados, x_i^{calc} é a coordenada do átomo i na estrutura calculada e x_i^{ref} é a coordenada correspondente na estrutura de referência. Dessa forma, valores menores de RMSD indicam maior concordância entre as estruturas comparadas.

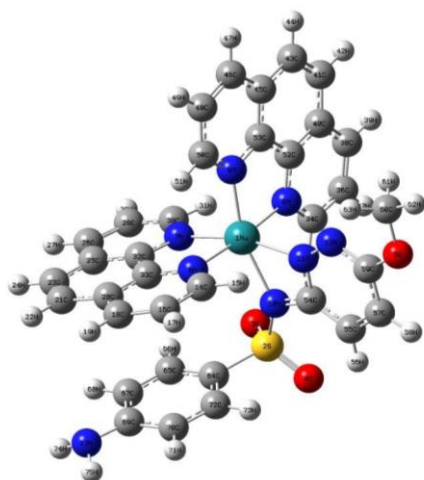
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A escolha do nível de teoria constitui uma etapa crítica em estudos de química computacional envolvendo metais de transição, uma vez que diferentes metodologias podem apresentar desempenhos distintos dependendo da propriedade estrutural analisada. Nesse contexto, os resultados obtidos permitiram avaliar a capacidade de diferentes funcionais DFT em reproduzir parâmetros estruturais experimentais dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bmp})]$ e $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bmp})]$. Para essa análise, foram empregadas duas abordagens complementares: a comparação das distâncias de ligação Ru–N da primeira esfera de coordenação e a análise da

similaridade estrutural global por meio do cálculo do RMSD. As geometrias otimizadas dos complexos obtidas utilizando o funcional PBE0 são apresentadas nas Figuras 1.a e 1.b. Em ambos os casos se observa um ambiente de coordenação aproximadamente octaédrico ao redor do centro metálico Ru(II), formado por seis átomos de nitrogênio provenientes dos ligantes polipiridínicos e da sulfametoxipiridazina.



(a)



(b)

Figura 1. Geometrias otimizadas dos complexos $[Ru(bpy)_2(smp)]^+$ (a) e $[Ru(phen)_2(smp)]^+$ (b) obtidas com o nível de teoria PBE0/6-31+G(d)/LANL2DZ. Visualização obtida no software Gaussview. Representação em bolas e varetas em que azul claro representa átomos de Rutênio, azul escuro, N (nitrogênio), amarelo, S (enxofre), vermelho, O (oxigênio), cinza, C (carbono), e branco, H (hidrogênio).

A fim de avaliar quantitativamente o desempenho dos diferentes níveis de teoria, foram comparadas as distâncias Ru–N calculadas com aquelas determinadas experimentalmente por cristalografia

de raios X. As tabelas 1 e 2 apresentam os valores das distâncias de cada ligação do íon metálico central com os átomos coordenados de nitrogênio para ambos os complexos. Dentre os seis átomos de nitrogênio coordenados ao Ru (II), quatro deles são provenientes dos ligantes polipiridínicos, correspondendo aos ligantes 2,2'-bipiridina (bpy) no complexo $[Ru(bpy)_2(smp)]^+$ e 1,10-fenantrolina (phen) no complexo $[Ru(phen)_2(smp)]^+$. Essas interações correspondem às ligações Ru–N(6), Ru–N(7), Ru–N(8) e Ru–N(9). As duas ligações restantes, Ru–N(10) e Ru–N(11), estão associadas ao ligante sulfametoxipiridazina (smp), que atua como ligante bidentado por meio de dois átomos de nitrogênio. Além disso, os valores de desvio absoluto médio (MAD) são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 1 - Distâncias de ligação M-L no Complexo $[Ru(bpy)_2(smp)]^+$ obtidas com os diferentes funcionais (X), no nível de teoria X/LanL2DZ/6-31+G(d). Para comparação, estão registrados os valores experimentais (Exp.).

Distâncias (Å)	Exp.	B3LYP	M06-2X	PBE0	ωB97X-D
Ru–N(6)	2,0451	2,0766	2,1127	2,0516	2,0765
Ru–N(7)	2,0512	2,0994	2,1031	2,0660	2,0819
Ru–N(8)	2,0394	2,0922	2,0998	2,0628	2,0808
Ru–N(9)	2,0479	2,0882	2,1072	2,0620	2,0863
Ru–N(10)	2,1079	2,1832	2,1374	2,1367	2,1323
Ru–N(11)	2,0982	2,1040	2,1675	2,0857	2,1123

Tabela 2 - Distâncias de ligação Ru-L no Complexo $[Ru(phen)_2(smp)]^+$ obtidas com os diferentes funcionais (X), no nível de teoria X/LanL2DZ/6-31+G(d). Para comparação, estão registrados os valores experimentais (Exp.).

Distâncias (Å)	Exp.	B3LYP*	M06-2X	PBE0	ωB97X-D
Ru–N(6)	2,0607	2,0976 (2,0955)	2,1169	2,0701	2,0925
Ru–N(7)	2,0662	2,1020 (2,1028)	2,1186	2,0734	2,0939
Ru–N(8)	2,0589	2,1030 (2,1055)	2,1074	2,0708	2,0870
Ru–N(9)	2,0452	2,0903 (2,0915)	2,1275	2,0646	2,0970
Ru–N(10)	2,1326	2,1667	2,1406	2,1245	2,1243

		(2,1686)			
Ru–N(11)	2,0629	2,1048 (2,1038)	2,1545	2,0842	2,1082

*Em parênteses estão registrados os valores obtidos com o conjunto de funções de base do tipo 6-311+G(d,p) para os átomos mais leves.

Tabela 3 - Desvio absoluto médio (MAD) das distâncias de ligações Ru–L no Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{smp})]^+$ obtidas com os diferentes funcionais (X), no nível de teoria X/LanL2DZ/6-31+G(d).

Nível de Teoria	MAD (Å)
PBE1PBE/LANL2DZ/6-31+G(d)	0,0167
ω B97X-D/ LANL2DZ/6-31+G(d)	0,0301
B3LYP/LANL2DZ/6-31+G(d)	0,0423
M06-2X/LANL2DZ/6-31+G(d)	0,0563

Tabela 4 - Desvio absoluto médio (MAD) das distâncias de ligações Ru–L no Complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{smp})]^+$ obtidas com os diferentes funcionais (X), nos níveis de teoria X/LanL2DZ/6-31+G(d) e B3LYP/LanL2DZ/6-311+G(d).

Nível de Teoria	MAD (Å)
PBE1PBE/LANL2DZ/6-31+G(d)	0,0129
ω B97X-D/ LANL2DZ/6-31+G(d)	0,0322
B3LYP/LANL2DZ/6-31+G(d)	0,0397
M06-2X/LANL2DZ/6-31+G(d)	0,0565
B3LYP/ LANL2DZ/6-311+G(d,p)	0,0402

Os resultados mostram que todos os métodos reproduziram satisfatoriamente a primeira esfera de coordenação dos complexos investigados, apresentando desvios inferiores a 0,06 Å. Entretanto, diferenças sistemáticas foram observadas entre os funcionais empregados. Para ambos os complexos, o funcional PBE0 apresentou os menores valores de MAD, indicando maior concordância com os dados experimentais e melhor descrição das ligações metal-ligante. A manutenção do mesmo ranking de desempenho para os dois complexos sugere que a substituição do ligante 2,2'-bipiridina por 1,10-fenantroline não influencia significativamente o comportamento relativo dos funcionais avaliados. Esse comportamento é consistente com os resultados reportados por Debeve e Pollock (2021), que observaram desempenho superior do PBE0 na

reprodução de parâmetros estruturais experimentais em um conjunto de complexos de platina. Em adição a isso, o resultado é consistente com a tendência observada no benchmark realizado por Poovathingal *et al.* (2018), que ao investigarem complexos mononucleares de Ru(II), identificaram uma variante híbrida da família PBE contendo 50% de troca Hartree–Fock como a abordagem de melhor desempenho frente aos resultados de referência obtidos em nível CCSD.

Outrossim, constatou-se também que as diferenças observadas nos valores de desvio absoluto médio (MAD) para a ampliação do conjunto de base, comparando-se os resultados obtidos com B3LYP/6-31+G(d) e B3LYP/6-311+G(d,p), foram pequenas, apresentando um desvio ligeiramente maior para o último. Isso indicou que o aumento do conjunto de base não resultou em melhoria significativa da descrição estrutural. Resultado semelhante foi observado por Binbay (2020), que verificou que metodologias computacionalmente mais custosas na modelagem molecular para um complexo organometálico de rutênio (II) nem sempre fornecem melhor concordância com os parâmetros cristalográficos experimentais.

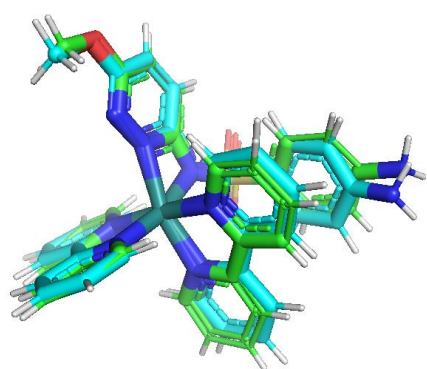
Embora as distâncias Ru–N permitam avaliar especificamente a primeira esfera de coordenação, elas não contemplam possíveis diferenças estruturais distribuídas ao longo da molécula. Assim, foi realizada uma análise complementar utilizando o RMSD entre as geometrias otimizadas e as estruturas cristalográficas cujos resultados estão apresentados na tabela 5. As figuras 2.a e 2.b representam a sobreposição estrutural da estrutura otimizada à cristalográfica feita no software Pymol para o cálculo do RMSD para os dois complexos.

Tabela 5 - RMSD calculado para cada nível de teoria avaliado para ambos os complexos.

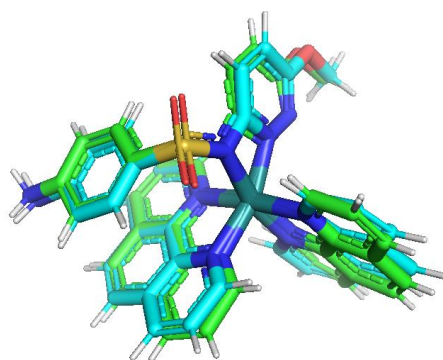
Funcional	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{smp})]^+$ RMSD (Å)	$[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{smp})]^+$ RMSD (Å)
B3LYP	0,749	0,554 (0,690)
M06-2X	0,394	0,352
PBE0 (PBE1PBE)	0,635	0,432
ω B97XD	0,629	0,375

*Em parênteses estão registrados os valores obtidos com o conjunto de funções de base do tipo 6-311+G(d,p) para os átomos mais leves.

Diferentemente do observado para os valores de desvio absoluto médio nas distâncias de ligação Ru–N, o funcional M06-2X apresentou os menores valores de RMSD para ambos os complexos, indicando melhor reprodução da geometria molecular global. Esse resultado demonstra que a escolha do melhor nível depende da propriedade estrutural considerada. Enquanto PBE0 apresentou desempenho superior para a descrição das ligações Ru–N, M06-2X reproduziu de forma mais adequada a conformação global das moléculas.



(a)



(b)

Figura 2 - Representação da melhor sobreposição estrutural para cálculo do RMSD dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{smp})]^+$ (a) e $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{smp})]^+$ (b) calculados no nível de teoria M06-2X/LANL2DZ/6-31+G(d). Figura obtida no software Pymol.

Analogamente à análise das distâncias de ligação para a esfera de coordenação no Rutênio (II), os resultados mostraram que o aumento do conjunto de funções de base aplicada aos átomos não metálicos (no nível B3LYP/6-311+G(d,p)/LANL2DZ), não promoveu melhoria na reprodução da geometria experimental (em relação ao valor obtido com o nível B3LYP/6-31+G(d)/LANL2DZ), uma vez que o valor de RMSD aumentou de 0,554 Å para 0,690 Å.

Conforme destacado por Bursch *et al.* (2022), a avaliação de metodologias computacionais deve

priorizar a robustez e a confiabilidade dos resultados, em vez do desempenho em um único parâmetro. Nesse sentido, a análise conjunta das distâncias Ru–N, dos desvios médios absolutos e dos valores de RMSD permitiu uma avaliação mais abrangente do desempenho dos níveis de teoria investigados.

Considerando conjuntamente as análises de MAD e RMSD, observa-se que nenhum dos métodos avaliados apresentou desempenho superior em todos os critérios. A utilização simultânea de RMSD e das distâncias metal–ligante mostrou-se importante, uma vez que métricas globais podem mascarar desvios localizados na esfera de coordenação. Comportamento semelhante foi observado por Debeve e Pollock (2021), que verificaram diferenças na classificação dos métodos dependendo da métrica empregada. O funcional PBE0 destacou-se na reprodução das distâncias metal–ligante, enquanto M06-2X apresentou melhor concordância com a geometria molecular global. Esse comportamento reforça a necessidade de empregar métricas complementares na validação de metodologias computacionais aplicadas a complexos metálicos.

CONCLUSÃO

A partir da investigação computacional dos complexos de rutênio(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{smp})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{smp})]^+$, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), pode-se concluir que todos os funcionais investigados (B3LYP, M06-2X, PBE0 e ω B97XD) reproduziram adequadamente os parâmetros estruturais dos complexos previamente sintetizados e caracterizados experimentalmente por Melo *et al.* (2019). O funcional PBE0 apresentou o melhor desempenho para a descrição da esfera de coordenação RuN_6 . O funcional M06-2X apresentou os menores valores de RMSD, sendo o mais adequado para a descrição da geometria molecular global. Além disso, a ampliação do conjunto de base para o 6-311+G(d,p) não resultou em melhorias estruturais significativas, indicando que metodologias computacionalmente mais custosas nem sempre resultam em maior precisão geométrica. De fato, diferentes métricas estruturais conduziram a distintas classificações dos níveis teóricos analisados, o que evidencia a importância da utilização de critérios complementares na validação metodológica. Entre os métodos avaliados, o nível de teoria PBE0/6-31+G(d)/LANL2DZ mostrou-se a alternativa mais adequada para estudos cujo foco seja a descrição da esfera de coordenação de complexos de Ru(II). Os resultados obtidos fornecem, assim, uma referência metodológica para futuras investigações computacionais desses sistemas, orientando a seleção inicial de níveis de teoria para a descrição de suas geometrias, etapa fundamental para estudos de propriedades eletrônicas e espectroscópicas.



AGRADECIMENTOS

Às agências Brasileiras de fomento pelo fornecimento de apoio financeiro parcial por meio de auxílios: Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) APQ-1636-1.06/24, APQ-1056-1.06/22, 23076.067168/2021-40, e 23076.090159/2021-83. Ao Laboratório Multiusuário de Materiais e Dispositivos (LAMAD), do Centro Acadêmico do Agreste da Universidade Federal de Pernambuco, pela disponibilização da infraestrutura computacional utilizada na realização dos cálculos deste estudo.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. Físico-química. Tradução de Edilson Clemente da Silva, Márcio José Estilla de Mello Cardoso e Oswaldo Esteves Barcia. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. v. 1.
- BINBAY, Nil Ertekin. Comparative DFT Study of a Ruthenium Complex. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry (JOTCSA)*, v. 7, n. 2, p. 351–360, 2020. DOI: 10.18596/jotcsa.568062.
- BOESE, A. Daniel; MARTIN, Jan ML; HANDY, Nicholas C. The role of the basis set: Assessing density functional theory. *The Journal of chemical physics*, v. 119, n. 6, p. 3005-3014, 2003.
- BURSCH, Markus *et al.* Best-practice DFT protocols for basic molecular computational chemistry. *Angewandte Chemie*, v. 134, n. 42, p. e202205735, 2022.
- DEBEFVE, Louise M.; POLLOCK, Christopher J. Systematic assessment of DFT methods for geometry optimization of mononuclear platinum-containing complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, n. 43, p. 24780-24788, 2021.
- DENNINGTON, R.; KEITH, T.; MILLAM, J. GaussView, Version 5.0. 8, R. KS: Dennington, Semichem Inc., Shawnee Mission, 2009.
- FRISCH, M. J. *et al.* Gaussian 09, Revision A.02. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2016.
- GROOM, Colin R. *et al.* The Cambridge Structural Database. *Structural Science*, v. 72, n. 2, p. 171-179, 2016. DOI: 10.1107/S2052520616003954.
- HAFEEZ, Jawaria; BILAL, Muhammad; RASOOL, Nasir; HAFEEZ, Usama; SHAH, Syed Adnan Ali; IMRAN, Syahrul; ZAKARIA, Zainul Amiruddin. Synthesis of ruthenium complexes and their catalytic applications: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, [s. l.], v. 15, art. 104165, 2022. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.104165.
- HAY, P. Jeffrey; WADT, Willard R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of chemical physics*, v. 82, n. 1, p. 270-283, 1985.
- KOHN, Walter; BECKE, Axel D.; PARR, Robert G. Density functional theory of electronic structure. *The journal of physical chemistry*, v. 100, n. 31, p. 12974-12980, 1996.
- MACRAE, Clare F. *et al.* Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *Applied Crystallography*, v. 53, n. 1, p. 226-235, 2020. DOI: 10.1107/S1600576719014092.
- MELO, Ariane C. C. de; SANTANA, Jaime M. S. V. P.; NUNES, Kelen J. R. C.; RODRIGUES, Bernardo L.; CASTILHO, Nathalia; GABRIEL, Philipe; MORAES, Adolfo H.; MARQUES, Mayra de A.; OLIVEIRA, Guilherme A. P.; SOUZA, Ivina P.; TERENCE, Hernán; PEREIRA-MAIA, Elene C. New Heteroleptic Ruthenium(II) Complexes with Sulfamethoxypyridazine and Diimines as Potential Antitumor Agents. *Molecules*, v. 24, art. 2154, 2019. DOI: 10.3390/molecules24112154.
- POOVATHINGAL, Savio J.; MINTON, Timothy K.; SZILAGYI, Robert K. Evaluating density functionals by examining molecular structures, chemical bonding, and relative energies of mononuclear Ru–Cl–H–PR₃ isomers. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 123, n. 1, p. 343-358, 2018.
- SCHRÖDINGER, LLC. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 3.1.8. Nova York: Schrödinger, LLC, 2024.
- TAN, Siew San; YANAGISAWA, Susumu; INAGAKI, Kouji; KASSIM, Mohammad B.; MORIKAWA, Yoshitada. Experimental and computational studies on ruthenium(II) bis-diimine complexes of N,N'-chelate ligands: the origin of changes in absorption spectra upon oxidation and reduction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, p. 7973–7988, 2019. DOI: 10.1039/C8CP05016C.