

Simulação do espectro eletrônico de um complexo de ferro(II) contendo ligantes NHC para possível uso como fotossensor.

Amanda D. Torres¹ (PG), Alexandre B. da Rocha^{1*} (PQ), Ricardo R. O. Junior¹ (PQ).

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

rocha@iq.ufrj.br

Palavras-Chave: Complexo, Espectro Eletrônico, TD-DFT, fotossensor.

Introdução

Uma classe de ligantes que vem sendo estudada nos últimos anos são os carbenos N-heterociclos (NHCs). Carbenos são uma classe de compostos neutros que possuem um átomo de carbono divalente e 6 elétrons de valência.¹ Já os NHCs são definidos como espécies heterocíclicas contendo um carbono carbênico e pelo menos um átomo de nitrogênio no anel.² Uma classe de aplicações que vem ganhando muito espaço na química dos NHCs são as que envolvem suas propriedades fotoquímicas.³ Com a crescente necessidade mundial por fontes de energia mais limpas, muito vem sendo feito para aprimorar o uso de energia solar e de energia provinda de hidrogênio. No entanto, além da mudança da fonte de energia, é preciso mudar o fornecimento e o consumo através de dispositivos mais eficientes e limpos. Por muitos anos foram usados complexos de metais nobres como fotossensores nessas aplicações. No entanto, eles são caros e envolvem reagentes tóxicos em sua exploração. Surge, então, a proposta de substituí-los por metais da primeira linha de transição, que são, além de mais baratos, menos tóxicos.⁴ O objetivo desse trabalho é, portanto, fazer um estudo do espectro eletrônico do $[\text{Fe}(\text{L}_1)_2]^{2+}$ ($\text{L}_1 = 2,6\text{-bis}[3\text{-isopropilimidazol-2-ilideno}] \text{piridina}$), um representante de um conjunto de compostos que vêm sendo estudados como possíveis substitutos dos complexos de rutênio.⁵

Resultados e Discussão

A otimização de geometria foi feita usando o método DFT/B3LYP com a correção de dispersão D3BJ e as bases def2-TZVP no metal central e def2-SVP nos ligantes. Já para a estrutura eletrônica foi usado o método TDDFT/PBE0, com a base def2-TZVP. Deslocando-se cada região do espectro em uma quantidade diferente, pode ser obtida uma boa concordância entre os espectros simulado e experimental, mostrado na figura 2.

Esse tratamento diferente em diferentes regiões do espectro é válido já que os funcionais possuem aproximações distintas dependendo do alcance da interação. Sendo assim, um mesmo funcional pode descrever melhor uma região do que outra do espectro.

Figura 1. Espectro eletrônico simulado pelo método TD-DFT/PBE0 com a base def2-TZVP.

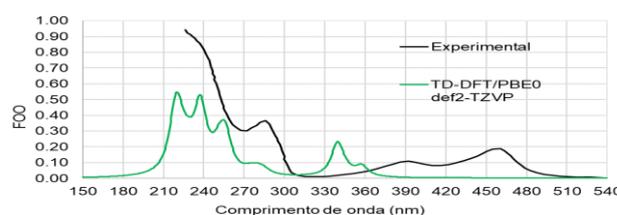
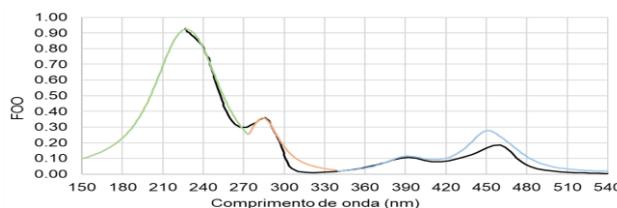


Figura 2. Espectro simulado usando o método TD-DFT/PBE0 com a base def2-TZVP. Cada região foi tratada separadamente, com deslocamentos de 113, 30 e 0 nm (0,91, 0,45 e 0 eV, respectivamente).



Foram testados, ainda, diversos outros funcionais, o método NEVPT2, efeitos de acoplamento vibrônico e acoplamento spin-órbita. Esses efeitos, no entanto, não melhoraram o espectro de forma geral.

Conclusões

O espectro eletrônico do complexo pôde ser simulado usando o método TDDFT/PBE0 com a base def2-TZVP. Ainda que necessário certo deslocamento nas energias, a concordância com o espectro experimental é boa. O complexo apresenta uma boa absorção na região do visível, característica importante para a aplicação como fotossensor, mostrando-se promissor.

Agradecimentos

Ao CNPq e a CAPES por financiarem o projeto. Ao GETMM e ao PGQu, por me darem o espaço e a oportunidade de contribuir com a ciência brasileira.

¹ HARDACRE, C., et al., Royal Society of Chemistry, 2017.

² ARDUENGO, A. J., et al., J. Am. Chem. Soc. 1992.

³ VISBAL, R., et al. Royal Society of Chemistry, 2014

⁴ FÖRSTER, et al, Royal Society of Chemistry, 2020

⁵ BOKAREVA, O. S., et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2020.;

ZIMMER, P., et al., European J. of Inorg. Chem., 2017.