

Evaluation of electronic structure of anionic complexes $[M(L)_3]^{-x}$ ($M, x = \text{Sn}^{+4}, 2$ e $\text{Sb}^{+5}, 1$; $L = \text{dmit}$ e dmio)

Victor H. M. da Silva (IC)¹, Nadia M. Comerlato (PG)², Glaucio B. Ferreira (PQ)^{1*}

victormala22@yahoo.com.br e *glauciob@vm.uff.br

1-Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói -RJ, Brasil, 24020-141.

2-Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro -RJ, Brasil, 21941-909.

Palavras Chave: NBO, CAM-B3LYP, B3LYP, dmit, dmio, UV-Vis.

Abstract

Ditiolatos are compounds that have attracted increasing interest in use of solar cells. NBO method was applied to evaluate the electronic structure of complexes with this class of ligands.

Introdução

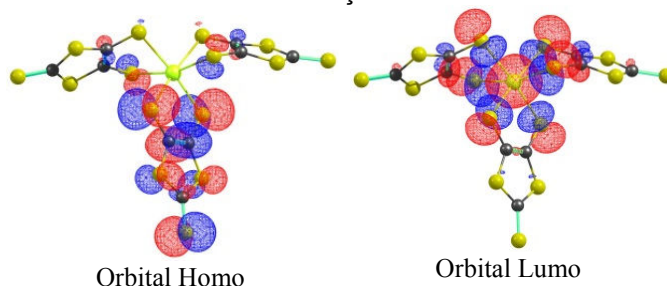
Nas últimas décadas, diversos complexos com o ligante ditiolato foram estudados, destacando especialmente os compostos com 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato, devido as suas características de condutividade, ótica não linear e ferromagnetismo.[1] Recentemente, na evolução de novas células solares, os compostos sulfurados têm sido cada vez mais utilizados através de engenharia molecular. [2] Além disso, estudos eletroquímicos para o desenvolvimento de filmes finos têm sido realizados para futuras aplicações em dispositivos. [3] Assim, a compreensão das propriedades eletrônica torna-se cada vez mais importante para compreensão destas propriedades. Desta forma, este trabalho almeja mapear a transferência de carga entre o centro metálico e os ligantes nos ânions $[\text{Sn}(\text{L})_3]^{-2}$ e $[\text{Sb}(\text{L})_3]^{-1}$ ($L = \text{dmit}$ ou dmio), através de estudos teóricos que utilizem a análise de orbitais naturais, NBO.

Resultados e Discussão

Os compostos $[\text{NEt}_4]_2[\text{Sn}(\text{L})_3]$ e $[\text{NEt}_4][\text{Sb}(\text{L})_3]$ ($L = \text{dmit}$ e dmio) foram avaliados através de técnicas espectroscópicas de UV-Vis em solução e fase sólida entre 900 e 190 nm para obtenção das principais transições eletrônicas experimentais. A avaliação teórica de todos os ânions complexos foi realizada através da otimização da geometria e cálculo de frequência vibracional para confirmação da obtenção do mínimo de energia global. Para tal, foram aplicados os métodos de funcional de densidade B3LYP e CAM-B3LYP no pacote Gaussian 09 com as funções de base 6-311G** para C, S e O e SBJKC(p, 2d)-ECP para os metais metais Sn e Sb no Gaussian 09. Os cálculos de interação de configuração, onde foram avaliados os parâmetros de força do oscilador e energia de transição foram realizados através do metodologia TD-DFT. Finalmente, os orbitais moleculares, OMs, foram analisados com cálculos do programa NBO 6.0, através da análise de orbitais canônicos localizados (CMO). Paralelamente, a análise de densidade de estados parcial e total foi realizada no 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Criar e Empreender

programa GaussSum, para corroborar os resultados NBO. A avaliação gráfica dos OMs foi realizada com o programa Chemcraft, como indicado na Figura 1, juntamente com a avaliação da hibridização e análise populacional.

Algumas atribuições estão dispostas na Tabela 1, onde se destacam as transições Homo→Lumo.



Orbital Homo	Orbital Lumo
42% S ($p^{99.9\%}, d^{0.1\%}$), 28% C ($p^{99.96\%}, d^{0.04\%}$)	70% S ($s^{6.2\%}, p^{93.5\%}, d^{0.2\%}$), 17% Sb ($s^{17.5\%}, p^{50.4\%}, d^{31.9\%}$)

Figura 1. Orbitais Canônicos para funcional B3LYP e respectivas composição e hibridização dos átomos destacados.

Tabela 1. Atribuição de transições para os ânions.

Ânions	B3LYP	CAM-B3LYP	Exp.
$[\text{Sb}(\text{dmit})_3]^{-}$	Homo→Lumo (1.17eV) H-1 → L+1 (3.17eV)	Homo→Lumo (2.03eV) H-2→L+1 (3.62eV)	2.14 eV 3.32 eV
$[\text{Sb}(\text{dmio})_3]^{-}$	Homo→Lumo (1.23eV) H-7→L+1 (5.24eV)	Homo→Lumo (2.05eV) H-6→L+10 (6.59eV)	2.18 eV 6.08 eV

Conclusões

As análises e os valores indicaram que o uso de funcional CAM-B3LYP foi mais adequado na comparação teórico experimental, permitindo avaliar a natureza das transições eletrônicas e identificar as bandas de transferência de carga destes complexos.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, PROPPI e LAME-UFF

¹ Picciani, P.H.S.; Souza Jr., F.G.; Comerlato N.M.; Soares, B.G. *Synthetic Metals*, **2007**, 157(24), 1074.

² Saliba, M.; Orlandi, S.; Matsui, T.; Aghazada, S.; Cavazzini, M.; Correa-Baena, J.P.; Gao, P.; Scopelliti, R.; Mosconi, E.; Dahmen, K.H.; De Angelis, F.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Pozzi, G.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; *Nature Energy*, **2016**, 15017.

³ da Cruz, A. G. B.; Wardell, J. L.; Rangel, M.V. D.; Rocco, A. M. J. *Mater. Sci.*, **2008**, 43,5823.