



GUSTAVO DE ALMEIDA ANDOLPHO

**EFEITO DOS LIGANTES DO GRUPO FOSFINA NAS
PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS DO COMPLEXO *fac-*
[Re(*byp*)(CO)₃PR₃]⁺: UM ESTUDO TEÓRICO**

LAVRAS – MG

2019

GUSTAVO DE ALMEIDA ANDOLPHO

**EFEITOS DOS LIGANTES DO GRUPO FOSFINA NAS PROPRIEDADES
FOTOQUÍMICAS DO COMPLEXO *fac*-[Re(*byp*)CO₃PR₃]⁺: UM ESTUDO TEÓRICO**

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como parte
das exigências do Curso de Química, para a
obtenção do título de Licenciado.

Prof(a). Dr(a). Kátia Júlia de Almeida

Orientadora

LAVRAS – MG

2019

GUSTAVO DE ALMEIDA ANDOLPHO

EFEITOS DOS LIGANTES DO GRUPO FOSFINA NAS PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS DO COMPLEXO *fac*-[Re(*byp*)CO₃PR₃]⁺: UM ESTUDO TEÓRICO

PHOSPHINE GROUP BINDER EFFECTS ON THE PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF THE *fac*-[Re(*byp*)CO₃PR₃]⁺ COMPLEX: A THEORITICAL STUDY

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como parte
das exigências do Curso de Química, para a
obtenção do título de Licenciado.

APROVADA em 05 de dezembro de 2019.

Prof. Dr. Filippe Elias de Freitas Soares UFLA

Prof. Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Prof(a). Dr(a). Kátia Júlia de Almeida UFLA

Prof(a). Dr(a). Kátia Júlia de Almeida

Orientadora

LAVRAS – MG

2019

*À minha mãe, Edilaine, e ao meu pai, Pedro, por todo o apoio,
suporte e incentivo durante toda minha graduação.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus por estar sempre comigo durante os momentos mais difíceis.

Aos meus pais Edilaine e Pedro, por todo o suporte e apoio, por sempre terem acreditado em mim e entenderem o tempo que levei para formar. Obrigado pela educação que me deram, só estou aqui e sou quem sou hoje por conta de vocês!

Aos meus avós Edival, Maria de Lourdes e Marilene, por todo o amor, ensinamentos e companheirismo de sempre.

Ao meu irmão João Pedro, pelo apoio, conversas e traduções.

Aos meus padrinhos Edivane e Paulo e aos meus tios Adriana e Fernando pelo apoio incondicional durante todo esse processo.

À minha namorada Camilla, por todo amor, companheirismo, amizade e momentos fantásticos. Obrigado por acreditar em mim e me colocar para cima nos momentos em que eu não acreditava mais em mim. Você me faz uma pessoa melhor!

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Química, todos seus professores e funcionários, pela oportunidade de realizar a graduação.

Ao Laboratório de Química Computacional, Físico-Química, Inorgânica e C&A (LQCFIC) pela oportunidade de realização do trabalho e aos amigos que me proporcionou.

À professora Kátia Júlia de Almeida pela orientação, ensinamentos e confiança.

Aos amigos Janaína, Bárbara (Babi), Gabriella (Pena), Richard, Rodolfo, Lucas, Bruna, Danilo, Amanda e Allan, pelo companheirismo, ajuda, risadas e momentos de descontração.

Aos meus companheiros de república Diego (Baiano), Alberto (Betão), João Pedro e Renan (Varal). Obrigado pela amizade, risadas e convivência.

Ao G-Óleo, em especial aos professores Pedrão e Fraga, pela oportunidade de uma das melhores experiências da minha vida. Obrigado por todos os ensinamentos, companheirismo e todas as oportunidades para me engrandecer como pessoa e pesquisador.

À PQ Júnior e todos os amigos que fiz lá, em especial Diego, Danilo, Janaína, Fran, Sindel, Rafael, Rute, Michele, Fabiana, Laura e tantos outros com quem convivi por lá, obrigado por proporcionar uma experiência que me permitiu crescer como pessoa, trabalhar melhor em equipe, criar em mim o senso de urgência e organização.

Aos meus amigos de Rio Claro, em especial ao Leonardo e à Monique, pela amizade desde os tempos de colégio, pelos encontros nas raras vezes que eu estava em casa e pelas risadas proporcionadas no grupo.

Aos demais amigos e colegas que, de uma forma ou de outra, me apoiaram.

Muito obrigado!

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo fazer uma investigação computacional baseada em metodologias de cálculos quânticos, especificamente, “*Density Functional Theory*” (DFT) como os funcionais e conjuntos de bases atômicos ω B97X D3/def2-TZVPP (para geometria e frequências) e M06/def2-SVP DEF2/J (espectros UV-Vis). O principal efeito avaliado foi da mudança de ligantes (R) no grupo fosfina do composto de coordenação *fac*-[Re(bpy)(CO)₃PR₃]⁺, tendo os espectros UV-Vis sido utilizados para monitorar esses efeitos nas propriedades fotofísicas e fotoquímicas desses complexos. Isso para, posteriormente, entender esse efeito no processo na redução fotoquímica do CO₂. Os ligantes substituintes considerados foram R=H₃ e F₃, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₆, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇ e O-iso-C₃H₇. Os principais resultados mostram que diversos fatores estão associados a participação de diferentes ligantes nas propriedades fotofísicas e fotoquímicas desse complexo, dentre eles se destacam as transições eletrônicas de baixa intensidade envolvendo os orbitais moleculares HOMO-LUMO na região do UV-Vis, que é atribuída ao processo de transferência de carga metal-ligante (MLCT, *Metal-to-Ligand Charge Transfer*). Além desse processo, outros processos de transferência de carga envolvendo os ligantes do complexo mostram papéis de menor importância no processo de redução fotoquímica do CO₂.

Palavras chave: DFT. Ligantes Fosfina. UV-Vis. Catalisadores de Re(I). Fotossíntese artificial.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVO GERAL.....	11
2.1. Objetivo Específico.....	11
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
3.1. Fotossíntese: a energia das plantas	12
3.2. A Química do Rênio (Re)	13
3.3. Complexos <i>fac</i> -[Re(byp)(CO) ₃ X] ⁿ⁺	15
3.4. O ligante fosfina e seus derivados	18
3.5. A redução de CO ₂	19
3.6. Propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos complexos de Rênio(I).....	21
3.7. Espectroscopia de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis).....	22
3.7.1. Espectroscopia de absorção na região UV-Vis para complexos metálicos.....	24
3.8. Teoria do Funcional de Densidade	26
4. METODOLOGIA	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1. Geometrias: Validação da Metodologia.....	32
5.2. Geometria dos Complexos Substituídos	33
5.3. Espectros: Validação da Metodologia	36
5.4. Espectros dos Complexos Substituídos	37
6. CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

1. INTRODUÇÃO

A busca incessante por fontes energéticas alternativas com potencial para substituir o petróleo e seus derivados, com baixo impacto ambiental, tem sido foco de diferentes setores da sociedade. A energia solar tem um enorme potencial, ainda pouco explorado, devido a sua vasta oferta diária, com radiação útil em torno de 10^4 TW, quantidade essa suficiente para suprir 10000 vezes a demanda global. Existem estimativas de que em 2050 serão necessários 30 TW de energia para suprir a demanda da Terra, sendo essa quantidade facilmente suprida pela radiação solar (SOUZA; PATROCINIO, 2014). Contudo, os métodos de captação, conversão e armazenamento convencionais, como painéis solares e células fotovoltaicas, dessa energia mostram-se ainda ineficientes (menor que 30%). Em contraponto, a fotossíntese artificial (FA) surge como um método promissor para ampliar a eficiência e seletividade desses processos para ser empregado em grande escala.

A FA consiste no uso de substância abundantes, tais como CO_2 , H_2O e luz solar, de modo a converter e armazenar a radiação captada em forma de energia química (ligações químicas com alto teor energético). Entretanto, os dois passos lentos desse processo estão relacionados com a oxidação catalítica da água e redução fotoquímica do CO_2 , focos esses que têm despertado um número cada vez mais crescente de trabalhos interdisciplinares (AGBE; NYANKSON; RAZA; DODOO-ARHIN *et al.*, 2019; BAE; JANG; LEE; RYU, 2019; CI; CARBO; NEUMANN; DE GRAAF *et al.*, 2016; KURAMOCHI; ISHITANI; ISHIDA, 2018; LI; SHAN; MEYER, 2019; ORCHANIAN; HONG; SKRAINKA; ESTERHUIZEN *et al.*, 2019; XIAO; WANG; LYU; LUO *et al.*, 2019; YUN; VLACHOPOULOS; QURASHI; AHMAD *et al.*, 2019).

Nesse sentido, o foco da presente monografia é investigar o processo fotoquímico de redução do CO_2 na presença do complexo $fac\text{-}[\text{Re}(\text{I})(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{P}(\text{OEt})_3]^+$. Para isso uma investigação sistemática computacional foi realizada para investigar o efeito de diferentes substituintes do grupo fosfina. Esse tipo de estudo tem demonstrado ser de grande interesse devido ao fato que esse composto de coordenação apresentar o melhor rendimento no processo sob investigação ($\phi = 0,38$), como apontado na literatura. Vários estudos experimentais têm investigado a presença de diferentes ligantes do grupo fosfina, na posição axial, para tentar melhorar o rendimento desse processo. No entanto, pelo nosso melhor conhecimento da literatura, nenhum progresso tem sido alcançado, devido à variabilidade das condições e medidas experimentais, que complicam a comparação ao longo dos trabalhos reportados.

No sentido de encontrar uma melhor estratégia, um estudo teórico pode escolher um amplo número de ligantes substituintes (R) do grupo fosfina, com naturezas químicas diferenciadas, de modo a entender, por meio dos respectivos espectros de absorção eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético, a estrutura eletrônica e suas características físico-químicas e fotoquímicas. Serão estudados, nessa monografia, o papel dos diferentes ligantes R do grupo fosfina nas características químicas dos complexos *fac*-[Re(I)(bpy)(CO)₃PR₃]⁺, sendo R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₆, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, O-iso- C₃H₇, H₃, e F₃. Para isso, foram realizadas metodologias de cálculos baseados na aproximação da teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory – DFT*). A validação dessa metodologia obtidas utilizando comparações entre os resultados obtidos e os resultados experimentais disponíveis.

2. OBJETIVO GERAL

Investigar por meio de técnicas computacionais o papel dos substituintes da fosfina dos complexos *fac*-[Re(bpy)(CO)₃PR₃]⁺ com R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₆, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, O-iso-C₃H₇, H₃ e F₃.

2.1. Objetivo Específico

1) Fazer cálculos de otimização e frequência vibracional com o nível de cálculo ωB97X-D3/def2-TZVPP das estruturas moleculares dos complexos de Rênio (I) investigadas nesse estudo.

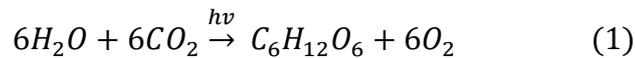
2) Fazer cálculos de espectros de absorção eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético, usando para isso as estruturas termodinamicamente estáveis e cálculos baseado na teoria do funcional dependente do tempo (*Time-Dependent Density Functional Theory – TD-DFT*).

3) Fazer as análises e interpretações tendo como base os conhecimentos químicos e dados experimentais disponíveis para a validação da metodologia utilizada.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Fotossíntese: a energia das plantas

Grande parte dos organismos vivos da Terra, as plantas, já utilizam a energia proveniente do sol para geração de energia. Esse processo, conhecido como fotossíntese, transforma a energia solar em energia química, convertendo compostos de menor valor energético para compostos com alto valor energético, os carboidratos, como é visto na equação 1, referente a fotossíntese oxigênica (NELSON; COX, 2018; SOUZA; PATROCINIO, 2014).

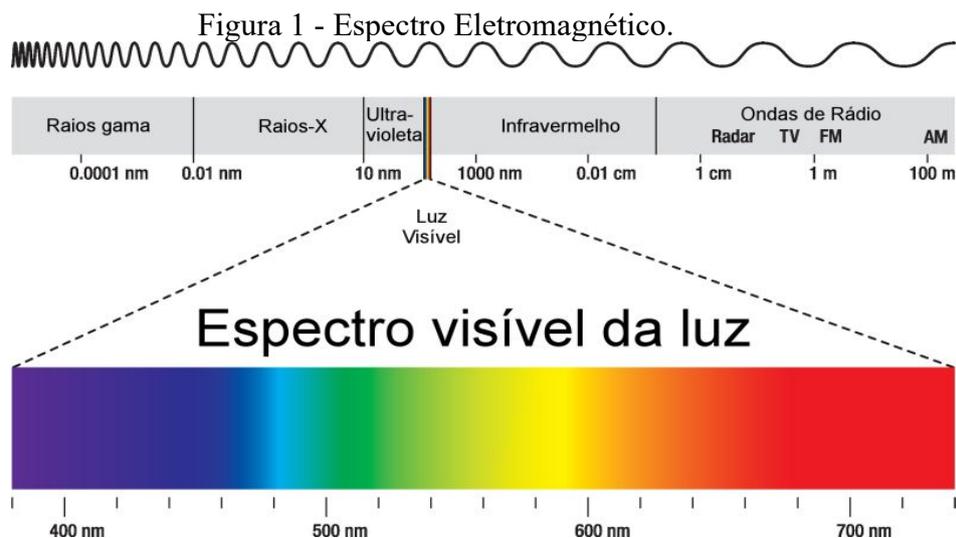


O processo de fotossíntese é dividido em duas etapas conhecidas como reações fotoquímicas, ou etapa clara, e reações bioquímicas, ou etapa escura. Na etapa clara ocorre a captação, transferência e conversão de energia luminosa em ATP e NADPH⁺, já na etapa escura ocorrem as reações bioquímicas de geração de compostos orgânicos. Esse processo ocorre em dois sistemas, chamados de fotossistema I (*Photosystem I* - PSI) e fotossistema II (*Photosystem II* - PSII). No PSII acontece o Ciclo de Kok, onde há a oxidação da água em gás oxigênio e prótons (etapa clara), utilizando a luz solar. Já no PSI, ocorre o Ciclo de Calvin-Benson, onde o CO₂ é reduzido a compostos orgânicos de fórmula geral (CH₂O)_n (etapa escura) (TAIZ; ZEIGER; MØLLER; MURPHY, 2017; VIEIRA; DE SOUZA; DOS SANTOS; DOS SANTOS SILVA, 2010).

A absorção de fótons nos cloroplastos dos sistemas fotossintéticos causa a separação de pares de elétrons, dando força para realização de reações redox. Essa absorção ocorre principalmente na faixa de 400 a 700 nm (luz visível) e infravermelho próximo, sendo que os picos de absorção estão entre 450 e 650nm (Figura 1). Quanto maior o comprimento de onda (λ), menor a frequência (ν) ou energia do processo (E) (Equação 2) (BERARDI; DROUET; FRANCAS; GIMBERT-SURIÑACH *et al.*, 2014; NELSON; COX, 2018; TAIZ; ZEIGER; MØLLER; MURPHY, 2017).

$$E = h\nu = h \frac{1}{\lambda} \quad (2)$$

Os organismos fotossintéticos produzem por ano cerca de 100 bilhões de toneladas de biomassa seca, valor esse que representa um estoque estimado em 100TW. Esse potencial de gerar energia a partir de compostos comuns e a qualquer momento, fez com que os estudos buscando replicar a fotossíntese fora dos organismos vivos aumentasse exponencialmente nos últimos anos (SOUZA; PATROCINIO, 2014).



Fonte: <https://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/> (2019)

As propriedades fotoquímicas dos complexos metálicos de configuração d^5 a d^8 tem gerado diversos estudos acerca da conversão de energia solar, onde podemos destacar os complexos de Rênio(I), Rutênio(II), Irídio(II), Níquel(II) e Cobalto(II). De acordo com Souza e Patrocínio, 2014, são quatro os fatores que geram esse interesse: a absorção de radiação de baixa energia; sua versatilidade de síntese; estados excitados com caráter, energia e dinâmicas diferentes, podendo apresentar intensa atividade redox e uma série de reações de transferência de elétrons e/ou energia; intenso acoplamento spin-órbita, especialmente para os metais da segunda e terceira série de transição, o que favorece o cruzamento intersistêmico e o aumento do tempo de vida dos estados de transição (SOUZA; PATROCINIO, 2014).

O armazenamento da energia fornecida pelo sol em ligações químicas tem o potencial de ser utilizada para construir um sistema de fotossíntese artificial onde a água é oxidada a oxigênio e os elétrons são utilizados para reduzir o CO_2 para outros compostos carbonílicos como metano, metanol, formaldeído, formato, monóxido de carbono ou oxalato (BERARDI; DROUET; FRANCAS; GIMBERT-SURIÑACH *et al.*, 2014).

3.2. A Química do Rênio (Re)

O Rênio foi descoberto pelos alemães Walter Noddack, Ida Tacke e Otto Bergo em 1925, sendo o último elemento químico de ocorrência natural encontrado (SCERRI, 2010). Eles isolaram o elemento, com número atômico 75 e massa atômica de 186,21u, a partir do mineral gadolinita. Esse metal apresenta uma coloração branca-prateada e um dos pontos de fusão (3180°C) e ebulição (5650°C) mais elevados (GREENWOOD; EARNSHAW, 2012).

O Rênio se encontra no terceiro período de transição, apresentando configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^5$ e número de oxidação (NOX) variando entre -3 e +7, sendo os complexos de Rênio mais comuns aqueles com NOX +5, +3 e +1. Os complexos de Rênio(I) e

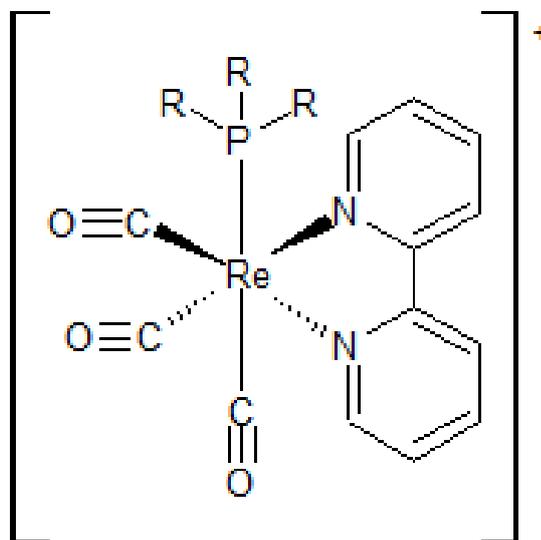
(V) são majoritariamente diamagnéticos, sendo que esses últimos podem apresentar um leve paramagnetismo dependente da temperatura (ABRAM, 2003; SIEH; KUBIAK, 2016). O primeiro trabalho reportou também que os complexos de Re(III) são predominante paramagnéticos, exceção feita aos complexos com número de coordenação cinco ou sete, que apresentam propriedades diamagnéticas.

As características físico-químicas do Rênio são variadas, tais como eficiência como agente redutor ($E^0_{\text{red}}=0,300\text{V}$) (GREENWOOD; EARNSHAW, 2012), resistência a altas temperaturas, boa ductilidade, possibilitando diferentes aplicações industriais desse metal (JOHN; SEAL II; POLYAK, 2017). Aplicações essas na produção de fios de fornos elétricos, como camada protetora para joias, no filamento de espectrômetros de massa e em ligas metálicas na indústria aeroespacial. Além disso, em ligas metálicas com molibdênio (Mo), esse metal pode ser usado como supercondutor. Quando combinado com a platina tem sido empregado como catalisadores para a obtenção de chumbo metálico, gasolina de alta octanagem e em superligas resistentes a altíssimas temperaturas.

Dentre os complexos de Rênio(I), aqueles com ligantes carbonilas e bipyridina têm apresentado um especial destaque. Esses complexos foram primeiramente investigados por Wrighton e Morse em 1974. Esses autores perceberam habilidades promissoras nesses sistemas devido às suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas, destacando suas aplicações como fotossensores biológicos para a marcação luminescente, e também como dispositivos eletroluminescentes (*Light-emitting Electrochemical Cells* - LECs e *Organic Light Emitting Diodes* - OLEDs).

A família dos complexos *fac*-[Re(I)(bpy)(CO)₃X]ⁿ⁺ (X sendo diferentes tipos de ligantes axial e n a carga do complexo) (Figura 2), além das aplicações mencionadas acima, são utilizados em processos de transferência de carga e na conversão de luz solar em energia química, atuando especificamente na redução de CO₂ da fotossíntese artificial (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017). Tais aplicações são realmente possíveis devido principalmente as características particulares e intrínsecas desses compostos, tais como sua alta estabilidade química e a facilidade de preparação economicamente viável (DOHERTY; GRILLS; FUJITA, 2009; KOIKE; HORI; ISHIZUKA; WESTWELL *et al.*, 1997; SATO; SEKINE; OHASHI; ISHITANI *et al.*, 2007). Um breve apanhado desses sistemas, que são o principal foco da presente monografia, será abordado na próxima seção.

Figura 2 - Estruturas dos complexos de Rênio (I) investigadas nesse trabalho.



R= CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₆, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, O-iso-C₃H₇, H₃ e F₃.

Fonte: Do autor (2019)

3.3. Complexos *fac*-[Re(bpy)(CO)₃X]ⁿ⁺

O complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] foi primeiramente reportado como catalisador eficiente para a redução fotoquímica do CO₂ → CO no início dos anos 80 por Hawecker e colaboradores (HAWECKER; LEHN; ZIESSEL, 1983). Esse processo tem um papel chave no desenvolvimento da fotossíntese artificial, que possibilitará o uso efetivo da energia solar em larga escala (CHING; WANG; HE; PERUJO HOLLAND *et al.*, 2017). Desde essa descoberta, o complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] tem sido usado como modelo protótipo para o desenvolvimento e otimização de novos catalisadores cada vez mais eficientes e seletivos (CHING; WANG; HE; PERUJO HOLLAND *et al.*, 2017; HORI; KOIKE; ISHIZUKA; TAKEUCHI *et al.*, 1997; KOIKE; OKOSHI; HORI; TAKEUCHI *et al.*, 2002; SATO; SEKINE; OHASHI; ISHITANI *et al.*, 2007; TAMAKI; WATANABE; KOIKE; INOUE *et al.*, 2012). Vários estudos experimentais têm sido também realizados com o objetivo de otimizar as propriedades fotofísicas desses complexos (CHING; WANG; HE; PERUJO HOLLAND *et al.*, 2017; DOHERTY; GRILLS; FUJITA, 2009; HORI; KOIKE; ISHIZUKA; TAKEUCHI *et al.*, 1997; KOIKE; OKOSHI; HORI; TAKEUCHI *et al.*, 2002; SATO; SEKINE; OHASHI; ISHITANI *et al.*, 2007).

As aplicações dessa classe de complexos *fac*-[Re(bpy)(CO)₃X]ⁿ⁺ são devido às suas variadas propriedades físico-químicas e inorgânicas, que são principalmente:

- i) Os complexos bipyridínicos de rênio(I) apresentam cores variadas, tais como amarelo (PATROCINIO; MURAKAMI IHA, 2008; POPOV; LUNA; ORCHANIAN; HAIGES *et al.*, 2018), laranja e vermelho escuro (POTOCNY; TEESDALE; MARANGOZ; YAP *et al.*, 2019), marrom (ITOKAZU; POLO; DE FARIA; BIGNOZZI *et al.*, 2001) e marrom-esverdeada (SULLIVAN; MEYER, 1984). A única isomeria geométrica presente nesses complexos é do tipo facial (*fac*) (HUCKABA; SHARPE; DELCAMP, 2015) e meridional (*mer*) (SATO; MORIMOTO; ISHITANI, 2007).
- ii) Os ligantes usualmente comuns nos complexos com atividade catalítica na redução do CO₂ a CO (fotossíntese artificial) são a carbonila (CO), a 2,2'-bipyridina (bpy) e o ligante axial, conhecido como ligante lábel ou retirante, que mostra um papel chave durante o processo de redução fotoquímica do CO₂, podendo apresentar uma variabilidade de natureza química devido a sua posição na série espectroquímica (**SE**), que está apresentada no esquema 1.

Esquema 1 - Série Espectroquímica (ox=oxalato, py=piridina, en=etilenodiamina, bpy=2,2'-bipyridina, phen=1,10-fenantrolina).

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < F^-$, $N_3^- < ureia$, $OH^- < ox$, $O_2^- < H_2O < NCS^- < py$, $NH_3 < em < bpy$, $phen < NO_2^- < CH_3^-$, $C_6H_5^- < PR_3 < PPh_3 < CN^- < CO$

Fonte: (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993)

A posição estratégica dos ligantes CO, bpy e X, sendo grupos fosfina, na **SE** confere propriedades excepcionais a esses complexos, tais como, alta estabilidade termodinâmica, devido às ligações químicas fortes, com a presença de retrodoação π nos casos, principalmente, dos ligantes CO e bpy. Além desse, o efeito quelato no anel aromático de 2,2'-bpy, estabiliza adicionalmente a formação desses complexos e suas ligações químicas. Por outro lado, a carbonila mostra um dos mais fortes efeito trans, que enfraquece, sobremaneira, a ligação *trans* a ela, promovendo dessa maneira uma ótima característica de labilidade (grupo abandonador) ao ligante X. Como mencionado anteriormente, essa característica tem um papel fundamental no processo cinético e termodinâmico na fotorredução do CO₂ (HORI; JOHNSON; KOIKE; ISHITANI *et al.*, 1996; HORI; KOIKE; ISHIZUKA; TAKEUCHI *et al.*, 1997; KOIKE; OKOSHI; HORI; TAKEUCHI *et al.*, 2002; SOUZA; PATROCINIO, 2014).

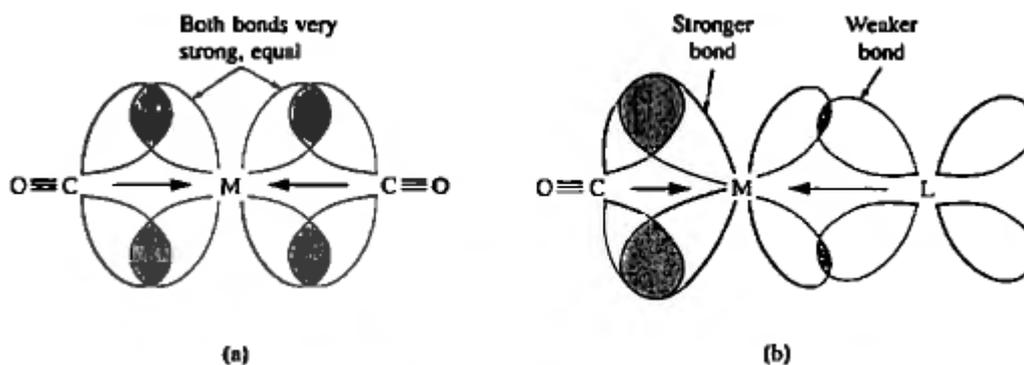
Outro fator determinante, é que com a presença de X sendo igual à grupos do tipo PR₃ na parte de campo forte da **SE**, esses ligantes formam as ligações σ coordenadas mais fracas dos complexos *fac*-[Re(bpy)(CO)₃X]⁺, favorecendo cinética e termodinamicamente a saída desse ligante em meio aquoso, para que o CO₂ possa se coordenar e subsequentemente ser

reduzido pelo Re(I) (HORI; JOHNSON; KOIKE; ISHITANI *et al.*, 1996); (HORI; KOIKE; ISHIZUKA; TAKEUCHI *et al.*, 1997; KOIKE; OKOSHI; HORI; TAKEUCHI *et al.*, 2002).

Um fato interessante e não esperado foi publicado por Hori e colaboradores (HORI; JOHNSON; KOIKE; ISHITANI *et al.*, 1996), que apontaram o complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃P(OEt)₃]⁺, com o melhor rendimento quântico (Φ) já reportado, pelo melhor do nosso conhecimento, para a redução fotoquímica do CO₂ a CO ($\Phi=0,38$).

Esse fato tem sido desde então o principal objetivo de diversos estudos experimentais e teóricos, cuja a principal tarefa tem sido melhorar Φ , para que esses catalisadores possam ser aplicados em escala industrial. Segundo Huheey e colaboradores, a complexação de um ligante fosfina na posição *trans* ao grupo carbonil axial, previamente coordenado ao complexo metálico, cria uma competição entre os ligantes pelo mesmo orbital π envolvendo as duas ligações axiais desses ligantes. Uma vez que a CO é um melhor agente receptor π da SE, como já discutido anteriormente, há como resultado um encurtamento da ligação M-CO, como visto na Figura 3 (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

Figura 3 - Competição entre os ligantes pelo orbital π , de um orbital ligante d do centro metálico.



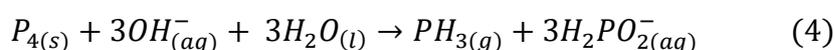
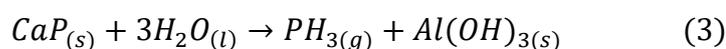
Fonte: (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993)

A capacidade das fosfinas serem receptoras π geralmente é aumentada com o aumento da eletronegatividade dos seus substituintes. Com isso é esperado que a acepção π do ligante P(OPr)₃ seja maior quando comparado ao PPr₃, por exemplo. Entretanto, o fator estérico influencia nesse processo de ligação, a interação entre a fosfina e os ligantes equatoriais do complexo pode levar a uma diminuição dos efeitos eletrônicos intrínsecos do grupo fosfina. Percebesse assim, que o comprimento e a força da ligação M-PR₃ não depende exclusivamente de um fator, mas sim de uma combinação de fatores (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

3.4. O ligante fosfina e seus derivados

O fósforo apresenta configuração eletrônica $[\text{Ne}]3s^23p^3$, portanto ele deveria receber 3 elétrons ou doar 5 para cumprir a regra do octeto. Entretanto, devido aos seus orbitais d que podem participar das ligações químicas, pode ocorrer uma expansão do octeto, proporcionando ao fósforo ter mais de 8 elétrons de valência (BARROS, 1992).

A fosfina, $\text{PH}_3(\text{g})$ é um gás incolor, insolúvel em água, muito reativo e venenoso. Possui ponto de ebulição em torno de 87°C e pode ser produzida a partir da hidrólise de fosfatos de cálcio ou alumínio (Equação 3) ou pela hidrólise básica do fósforo branco (Equação 4) (BARROS, 1992).

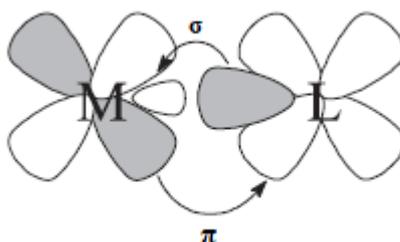


A fosfina e seus derivados, PR_3 , PPh_3 e $\text{P}(\text{OR})_3$, onde R =grupo alquil e Ph =fenil, são muito utilizados na coordenação com metais, uma vez que eles são bases macias, ou seja, ligantes maiores e polarizáveis, que apresentam baixa eletronegatividade, proporcionando sua coordenação com metais considerados ácidos macios, que são metais também maiores e mais polarizáveis, com carga levemente positiva ou zero (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

Um par de elétrons da fosfina é capaz de fazer ligações σ e o orbital híbrido do tipo $3p\sigma^*\pi$ desocupado propicia que esse ligante seja um acceptor de elétrons. Desse modo, é realizada a retrodoação π entre o ligante e o metal, que origina uma ligação mais forte, devido ao compartilhamento sinérgico de densidade eletrônica (Figura 4) (VALLE; NASCIMENTO; FERREIRA; BATISTA *et al.*, 2008; VOGLER; KUNKELY, 2002).

A fosfina pode ter um papel importante como ligante devido a essas ligações, que combinam propriedades de ligantes que são fortes doadores e realizam ligações σ , como as aminas, com propriedades de aceptores π , como o monóxido de carbono. A versatilidade da fosfina permite a estabilização de metais de transição com os extremos de valências. Esse grupo também é capaz de alterar a reatividade do centro metálico e apresenta um alto efeito *trans* labilizante (VALLE; NASCIMENTO; FERREIRA; BATISTA *et al.*, 2008).

Figura 4 – Representação das interações σ e π entre metal e ligante.

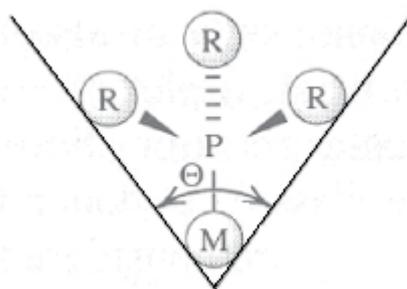


Fonte: (VALLE; NASCIMENTO; FERREIRA; BATISTA *et al.*, 2008)

Os diferentes substituintes nos derivados da fosfina podem fornecer características únicas a esse grupo de acordo com a capacidade de doação ou recepção de densidade eletrônica. Esses substituintes podem alterar os efeitos de alguns ligantes na labilidade da ligação de alguns complexos, além disso, o impedimento estérico é um fator importante a se levar em conta na versatilidade das fosfinas (BARBOSA, 2007; VALLE; NASCIMENTO; FERREIRA; BATISTA *et al.*, 2008).

O aumento da cadeia carbônica do substituinte causa o aumento do chamado ângulo de cone de Tolman (Figura 5), bem como a alteração do comprimento das ligações do metal, isso ocorre devido a característica de doação de densidade eletrônica de cadeias carbônicas. Além disso, o efeito doador de elétrons do fósforo é reduzido e favorece estados de oxidação mais baixos do metal (BARBOSA, 2007; TOLMAN, 1977; VALLE; NASCIMENTO; FERREIRA; BATISTA *et al.*, 2008).

Figura 5 – Representação do ângulo do cone de Tolman para PR_3 .



Fonte: (VALLE; NASCIMENTO; FERREIRA; BATISTA *et al.*, 2008)

Esses fatores colocam a fosfina e seus derivados como uma interessante alternativa para o uso em compostos de coordenação, seja na catálise homogênea, em reações de transferência de carga, na estabilização dos complexos, na atividade biológica ou como catalisador para a fotorredução de CO_2 (BARBOSA, 2007; VALLE; NASCIMENTO; FERREIRA; BATISTA *et al.*, 2008).

3.5. A redução de CO_2

A queima de combustíveis fósseis é uma das principais fontes de emissão de CO_2 para a atmosfera, entretanto, apesar dos seus malefícios ele representa um estoque de matéria-prima barata para os sistemas sintéticos de fotossíntese. A retirada do dióxido de carbono se mostra algo necessário para a mitigação do efeito estufa e do aquecimento global. Portanto, a fotossíntese artificial pode ter um importante papel nesse processo (BERARDI; DROUET; FRANCAS; GIMBERT-SURIÑACH *et al.*, 2014; SOUZA; PATROCINIO, 2014).

A redução do CO_2 realizada por um único elétron é desfavorável termodinamicamente. O potencial padrão de redução diante um eletrodo normal de hidrogênio (NHE) é de -1,90V.

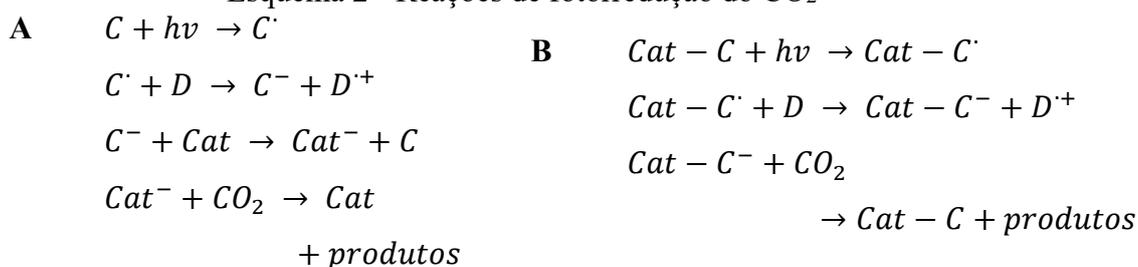
Dessa forma, é necessário realizar o processo de maneira que seja gasto menos energia, utilizando transferências múltiplas de elétrons como a *elétron próton transfer* (EPT) e a *multiple-site elétron próton transfer* (MS-EPT). As equações 5 e 6 mostram esses processos para a obtenção de CO e CH₄ a partir do CO₂ (BERARDI; DROUET; FRANCAS; GIMBERT-SURIÑACH *et al.*, 2014; MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017; SOUZA; PATROCINIO, 2014).



Existe um intenso estudo na utilização de compostos de coordenação para a fotorredução do CO₂ devido a sua alta seletividade dos produtos e sua grande atividade catalítica, como já discutido anteriormente (BERARDI; DROUET; FRANCAS; GIMBERT-SURIÑACH *et al.*, 2014; SOUZA; PATROCINIO, 2014).

Na literatura há proposição de algumas rotas para a redução do dióxido de carbono à monóxido de carbono. Duas delas são apresentadas no esquema 2, onde em ambas há a ação de cromóforos (C), um agente redutor de sacrifício (D) e um catalisador (Cat). No esquema 2A, o cromóforo é fotoexcitado e sofre redução pelo agente redutor de sacrifício gerando uma espécie cataliticamente ativa (Cat[•]). Concomitantemente, o cromóforo e o catalisador podem se ligar covalentemente formando sistemas supramoleculares (esquema 2B) (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017; SOUZA; PATROCINIO, 2014).

Esquema 2 - Reações de fotorredução do CO₂



Fonte: SOUZA; PATROCINIO (2014)

No esquema 2A, há a fotoexcitação do cromóforo, onde geralmente são utilizados compostos polipiridínicos de Ru(II) e de Re(I). Esse estado excitado é reduzido por um agente de sacrifício, comumente aminas terciárias como trietilamina (TEA) ou trietanolamina (TEOA), dando origem a um cromóforo reduzido e ao agente de sacrifício oxidado. O cromóforo reduzido consegue transferir facilmente um elétron ao catalisador, os mais estudados segundo Souza e Patrocínio, 2014, são compostos macrocíclicos de Ni(II) e Co(II), complexos carbonílicos de Ru(II), enzimas e os complexos polipiridínicos de Re(I), que podem atuar como catalisador e cromóforo concomitantemente. Assim, o catalisador reduzido irá acelerar a

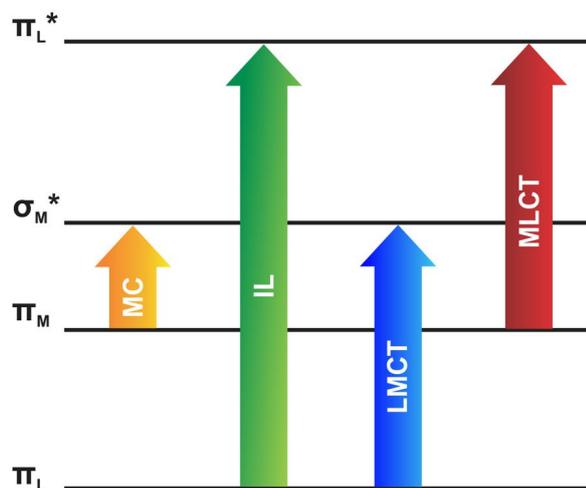
formação dos produtos desejados a partir do CO₂ (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017; SOUZA; PATROCINIO, 2014).

As reações ocorridas no esquema 2B são similares, entretanto há a formação de um sistema Catalisador-Cromóforo (Cat-C), eliminando assim a necessidade de transferência de elétrons do cromóforo para o catalisador. O sistema Cat-C reduzido será o responsável por acelerar a formação de produtos (SOUZA; PATROCINIO, 2014).

3.6. Propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos complexos de Rênio(I)

Compostos de coordenação são eficientes catalisadores na redução de CO₂ devido à sua facilidade de ligações entre diferentes compostos e os centros metálicos, possibilitando diferentes transições eletrônicas. Os complexos com geometria octaédrica possibilitam diferentes transições eletrônicas, podendo ser centradas nos metais (MC, *Metal Centered*), Intraligante (IL, *IntraLigand*), transições de carga do ligante para o metal (LMCT, *Ligand-to-Metal Charge Transfer*), ou transições de carga do metal para o ligante (MLCT, *Metal-to-Ligand Charge Transfer*) como mostra a Figura 6 (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017).

Figura 6 - Esquema das possíveis transferências de carga nos orbitais moleculares de um composto de coordenação.



Fonte: (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017)

As transições LMCT, podem ocorrer entre os orbitais dos ligantes preenchidos para os orbitais *d* do metal vazios ou ocupados. Na maioria dos casos essas transições podem ser observadas na região do visível do espectro eletromagnético de acordo com o estado de oxidação do metal (NOX alto) e as características dos ligantes. Já as transições do tipo MLCT, são caracterizadas pela excitação de elétrons dos orbitais preenchidos *d* do íon metálico para

orbitais vazios dos ligantes com energia apropriada, essa transição é marcada por sinais de alta intensidade na região visível do espectro (DE ALMEIDA, 2008).

Além dessas, podemos destacar as transições IL, envolvendo transferências eletrônicas entre orbitais de um mesmo ligante, as transições ligante-ligante, onde um elétron é movido entre os ligantes do complexo metálico, e as transições $d-d$, as quais envolvem uma excitação eletrônica dentro de orbitais d parcialmente preenchidos de íons do metal. Essas transições são observadas na região do visível e do infravermelho próximo no espectro eletromagnético e indicam com certa precisão as configurações d^n desses complexos (DE ALMEIDA, 2008; MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017).

Os compostos de Re(I), Ru(II) e Ir(III) tem sido muito estudados devidos aos seus elétrons no orbital d mais externo. Esses íons metálicos proporcionam a transição de carga do tipo MLCT, apresentando uma grande absorção de energia na região do visível. A emissão desse estado excitado apresenta uma banda larga e intensa, permitindo uma interação com os ligantes ou solventes (MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017).

Essa reatividade proporcionada pelo MLCT é resultado da oxidação do metal e da redução de seus ligantes, tornando assim compostos que não são naturalmente reativos em compostos capazes de realizar reações (VOGLER; KUNKELY, 2000).

Ao receber energia através da luz solar, por exemplo, um elétron passa do estado fundamental para um estado excitado. Nessa transição, um elétron de um orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) passa para um orbital molecular não-ocupado de mais baixa energia (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), gerando uma espécie com características distintas da espécie com os elétrons no estado fundamental. Em compostos orgânicos, essa transição é quantizada comumente na região do UV. Entretanto, para complexos metálicos e para compostos orgânicos com conjugação eletrônica π elevada, a transição HOMO-LUMO é frequentemente quantizada na região do visível, e caracterizada como o valor de $10Dq$ (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993; MÜLLER; GONÇALVES; RAMOS; POLO *et al.*, 2017).

3.7. Espectroscopia de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis)

Atualmente, os métodos espectroscópicos são uma ferramenta fundamental para a análise de sistemas químicos, sejam eles atômicos ou moleculares, orgânicos ou inorgânicos, simples ou complexos. A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético permite a caracterização estrutural do composto, bem como os processos e efeitos químicos presentes com as transferências de carga, distorções moleculares e o efeito Jahn-Teller (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010).

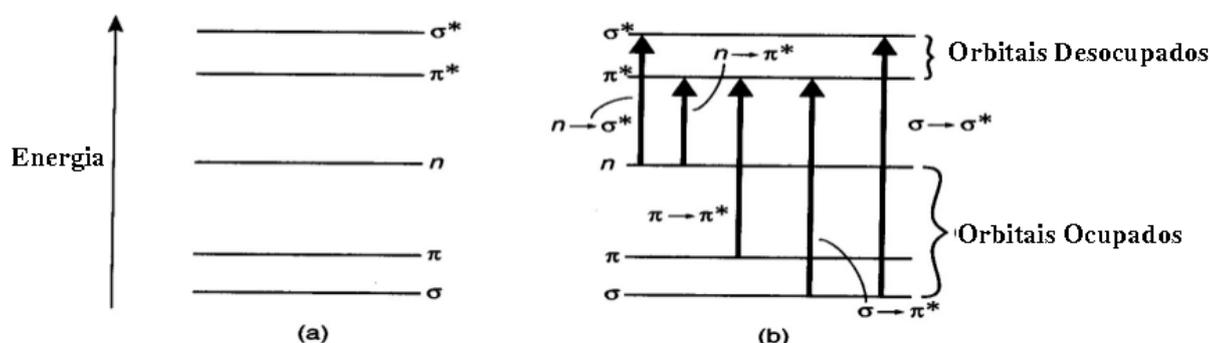
Essa técnica é um processo que absorve luz na região de 200 até 800nm, podendo em alguns casos captar a região do infravermelho próximo, *i.e.*, que se estende até 1500nm. A faixa entre 200 e 400nm corresponde à região do ultravioleta (UV) e os comprimentos de onda entre 400 e 800nm são a região visível do espectro. A absorção de luz nesses comprimentos específicos corresponde a energia de ressonância, a qual o valor é quantizado de uma razão $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é frequência da radiação ($\nu=1/\lambda$). As transições eletrônicas ocorrem entre os níveis energéticos, para moléculas entre orbitais moleculares ocupados e não ocupados (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010).

São atribuídos aos orbitais moleculares diferentes nomes, àqueles que são ocupados com menor energia é dado o nome de σ , são eles que realizam as ligações do tipo σ . Aos orbitais com um nível superior de energia em relação à σ é dado o nome de π , seguidos pelos orbitais não ligantes (n) (usualmente encontrado como *non-bonding - nb*), os níveis de energia desses orbitais são superiores aos dois anteriores. Existem também os orbitais não ocupados, que apresentam as mesmas atribuições dos orbitais ocupados, porém com a característica de serem antiligantes (π^* e σ^*) como pode ser observado na Figura 7 (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010).

A Figura 7 nos permite encontrar as chamadas transições eletrônicas permitidas e não permitidas, de acordo com a regra de seleção do dipolo elétrico. As transições permitidas são entre $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, que apresentam alta intensidade de dipolo elétrico, já as não permitidas são as transições entre $n \rightarrow \sigma^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$, apresentando baixa intensidade, sendo assim localizada na região visível do espectro (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010).

Figura 7 - Transições envolvendo os níveis de energia eletrônicos na região UV-Vis de moléculas orgânicas.

Fonte: (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010) (2010)



A energia envolvida nas transições eletrônicas é tão alta, quando comparado com a energia necessária para a excitação vibracional e rotacional, que esses níveis também são

excitados. Todas essas excitações podem ser visualizadas em um espectro de UV-Vis, se este estiver bem definido (SKOOG; HOLLER; NIEMAN; CARACELLI, 2002).

A Lei de Lambert-Beer (Equação 7), é uma fórmula empírica que relaciona a quantidade de moléculas com a absorbância (A).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c L \quad (7)$$

Onde, I_0 é a intensidade da luz incidente, I é a intensidade da luz transmitida da amostra, L é o comprimento do caminho óptico percorrido pela luz através da amostra, correspondente ao comprimento da cubeta utilizada (normalmente 1 cm), c é a concentração da amostra e ϵ é a absorvidade molar da amostra. A lei de Lambert-Beer pode ser desrespeitada em alguns casos. Entre eles podemos destacar quando há equilíbrio entre diferentes formas da molécula adsorvente ou quando existe equilíbrio térmico entre os estados fundamental e excitado da molécula (SKOOG; HOLLER; NIEMAN; CARACELLI, 2002).

É interessante destacar o significado de alguns termos muito utilizados na espectroscopia UV-Vis. O deslocamento batocrômico é o deslocamento do pico máximo de absorção para a região do vermelho. O deslocamento inverso, ou seja, para a região do azul, é conhecido como deslocamento hipsocrômico. O efeito solvatocrômico, é o efeito que o solvente tem sobre o pico de máxima absorção, efeito esse devido a variação da conjugação eletrônica ou a presença de grupos doadores ou retiradores de elétrons (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2010).

3.7.1. Espectroscopia de absorção na região UV-Vis para complexos metálicos

As transições eletrônicas dos complexos metálicos foram primeiramente explicadas pela teoria do campo cristalino (TCC), proposta do Hans Bethe em 1929. Essa teoria é até os dias atuais utilizada pra explicar as ligações químicas e coloração de complexos metálicos. A base da TCC é a interação eletrostática entre os ligantes e o íon metálico, onde ambos são considerados cargas pontuais (BETHE, 1929; DE ALMEIDA, 2008).

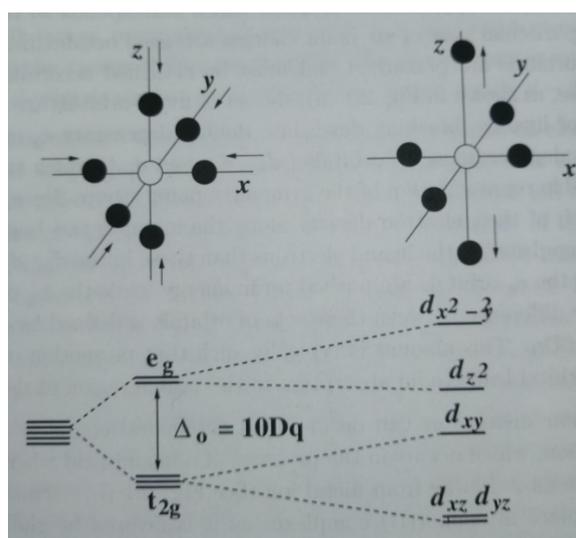
Os ligantes são considerados cargas pontuais negativas que promovem interações com os elétrons dos orbitais d do centro metálico. Quando não existe interação eletrostática, os orbitais d que possuem a mesma energia são energeticamente degenerados, entretanto, com a aproximação dos ligantes a degenerescência é removida total ou parcialmente originando a separação energética dos orbitais (DE ALMEIDA, 2008; HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

Com os ligantes arranjados no eixo cartesiano, adotando uma simetria octaédrica, os orbitais d sofrem deslocamentos de suas energias, que são classificados de acordo com o grupo pontual O_h . A presença dos ligantes faz com que os orbitais e_g duplamente degenerados (d_{x^2} e

$d_{x^2-y^2}$) e triplamente degenerado t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) apareçam. Os orbitais e_g estão orientados sobre o eixo cartesiano, fazendo com que os efeitos de repulsão eletrostática dos ligantes seja maximizado, fato esse que não ocorre com os orbitais t_{2g} , uma vez que eles estão orientados nas bissetrizes dos eixos cartesianos (BARROS, 1992; DE ALMEIDA, 2008; HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

Dessa forma, os orbitais e_g são desestabilizados, aumentando sua energia, para conservar o centro de massa do sistema, há uma proporcional redução das energias dos orbitais t_{2g} . Essa diferença entre a energia dos orbitais duplamente degenerados e triplamente degenerados é definido como o valor de $10Dq$ (Figura 8). Esse valor corresponde à energia necessária para levar um elétron de um orbital t_{2g} a um orbital e_g , proporcionando à absorção de luz na região visível do espectro eletromagnético (BARROS, 1992; DE ALMEIDA, 2008; HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

Figura 8 - Separação de orbitais d em diferentes campos ligantes.



Fonte: Adaptado de De Almeida (2007)

Como visto na Figura 8, nos orbitais degenerados pode haver um novo desdobramento, conhecido como distorção tetragonal, que é correspondente à variação da distância da ligação metal-ligante na posição axial no complexo octaédrico. O aumento da distância de ligação causa uma menor repulsão dos ligantes axiais orientados na componente z quando comparado aos orbitais orientados em x e y e os ligantes equatoriais. Esse efeito é comumente observado em metais que permitem estabilização de orbitais d pelo desdobramento, conhecido como efeito Jahn-Teller e mais comum em metais de configuração eletrônica d^1 e d^9 (BARROS, 1992; DE ALMEIDA, 2008; HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

Como discutido na seção 3.6, as transferências de carga dos tipos MLCT, LMCT, IL e MC, são observadas em complexos metálicos e absorvem luz na região do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético.

3.8. Teoria do Funcional de Densidade

As descobertas de Einstein no início do século XX proporcionaram um grande avanço nas relações da mecânica quântica, em especial em 1926 com o desenvolvimento da equação de Schrödinger (equação 8). Onde, ψ é a função de onda, que apesar de não apresentar um significado físico definido, comporta toda informação para determinar o sistema completo, seja ele um átomo, uma molécula ou um sólido, e H é o operador hamiltoniano, que realiza todas as operações capazes de descrever o sistema, seja fisicamente ou suas interações (PESSÔA; CORREIA; CARAUTA; SILVA, 2018).

$$H\psi = E\psi \quad (8)$$

A resolução analítica da equação de Schrödinger só é executada para sistemas monoelétrônicos, como o átomo de hidrogênio. Os métodos quânticos *ab initio*, do latim desde o princípio, foram utilizados para resolver sistemas com maior número de elétrons, utilizando a aproximação de Hartree-Fock (HF). Entretanto, essa aproximação é falha para a descrição de uma característica fundamental para a investigação das propriedades químicas do sistema, a correlação eletrônica dos sistemas moleculares (CRAMER, 2004; PESSÔA; CORREIA; CARAUTA; SILVA, 2018).

A correlação eletrônica pode ser dividida em duas partes, a correlação eletrônica estática (CEE) e a correlação eletrônica dinâmica (CED), que são tratadas como uma aproximação no método HF, para solucionar esse problema surgiram os métodos pós-HF. Os métodos *ab initio* pós-HF utilizados para explicar a CEE são chamados de métodos multiconjugacionais (CAS, RAS, entre outros). Eles utilizam determinantes de Slater para descrever a configuração eletrônica do estado fundamental do sistema, que no método HF é descrito por apenas um determinante de Slater. Entretanto, é necessário mais de uma configuração eletrônica para descrever o estado fundamental, uma vez que são capazes de descrever sistemas envolvendo átomos pesados em que há cruzamento entre os níveis de energia (JENSEN, 2017).

Uma vez que a CED corresponde a cerca de 90% da correlação eletrônica total do sistema, a maioria dos métodos pós-HF (CI, MP2, CCSD(T), entre outros) descrevem apenas esse quesito, alguns métodos, como o CASPT2, descrevem todas as correlações do sistema (JENSEN, 2017).

O grande problema dos cálculos pós-HF é a alta demanda computacional. Enquanto o método HF tem um custo computacional que aumenta de acordo com N^4 , onde N é o número

de elétrons do sistema, os métodos pós-HF são escalonados com no mínimo N^5 , N^6 , ..., N^n . Para tentar mitigar esse problema surge a teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory* – DFT) (CRAMER, 2004; JENSEN, 2017; MORGON; COUTINHO, 2007).

Em detrimento à função de onda, a DFT é baseada na adoção da aproximação da densidade eletrônica como a variável da equação de Schrödinger, conhecido como método Thomas-Fermi. Eles, trabalhando independentemente, utilizaram modelos estatísticos para realizar uma aproximação da distribuição eletrônica do sistema para sua densidade, que é correspondente ao quadrado da função de onda (Equação 9). A densidade do sistema tem um significado físico claro, ela corresponde a região onde se tem a maior probabilidade de se encontrar elétrons (JENSEN, 2017).

$$\rho(r) = \langle \psi | \psi \rangle \quad (9)$$

Enquanto a função de onda de N elétrons depende de $4N$ (as coordenadas cartesianas x , y e z e a coordenada de spin do elétron), a densidade eletrônica (ρ) depende apenas das coordenadas cartesianas x , y e z , independentemente do número de elétrons. Mesmo sendo conhecido que cada ρ produz uma energia para o estado fundamental, o funcional que relaciona a densidade eletrônica e a energia real do estado fundamental era desconhecido até os anos 60, quando surgiram os teoremas de Hohenberg-Kohn (JENSEN, 2017)

As ideias que baseiam a DFT surgem dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn (HK), que mostram, em linhas gerais, que:

Teorema 1 - Um potencial externo ($V_{ext}(r)$) para os elétrons do sistema, ou seja, aquele que descreve a interação nuclear com os elétrons, é determinado unicamente pela densidade do estado fundamental, de modo que para descrever a dependência da energia do estado fundamental com relação a essa densidade, basta mostrar que essa densidade determina o operador Hamiltoniano (H) do sistema e que a sua integração fornece o número de elétrons do sistema (Equação 10) (DUARTE, 2001; NICOLETI, 2011).

$$\int \rho(r) = N \quad (10)$$

Esse teorema estabelece então que a energia pode ser descrita em função de um funcional de densidade eletrônica do estado fundamental. Para corroborar com esse resultado de que uma determinada densidade é a densidade no estado fundamental o Teorema 2 estabelece que:

Teorema 2 - A densidade eletrônica do estado fundamental pode ser calculada, a princípio, usando o método variacional, onde a energia total calculada desta densidade ($E[\rho(r)]$) não pode ser menor do que a energia real do estado fundamental (E_0), como mostrado na

Equação 11. O nome “funcional” vem do fato de que a energia depende de uma função, que na DFT é a densidade, que por sua vez depende das variáveis espaciais, *i.e.*, $E[\rho(\mathbf{r})]$. No caso dos métodos baseados em função de onda, a energia é um funcional da função de onda ($E[\psi(\mathbf{r})]$) (DUARTE, 2001; NICOLETI, 2011).

$$E[\rho(r)] \geq E_0 \quad (11)$$

Tanto no método HF quanto na DFT, o hamiltoniano (H) é independente do tempo e não relativístico. Esse operador contém os termos de energia cinética dos núcleos e dos elétrons e os termos de suas interações eletrostáticas (Equação 12).

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad (12)$$

onde o índice N, corresponde ao núcleo, e e corresponde aos elétrons. Todos os termos da equação descrevem uma parte das interações físicas existentes no sistema, apresentadas nas equações 13 a 17.

- Energia cinética nuclear:

$$T_N = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \bar{V}_A^2 \quad (13)$$

- Energia potencial entre os núcleos:

$$V_{NN} = \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (14)$$

- Energia cinética eletrônica:

$$T_e = - \sum_i \frac{1}{2} \bar{V}_i^2 \quad (15)$$

- Energia potencial entre os elétrons:

$$V_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (16)$$

- Energia potencial elétron-núcleo:

$$V_{Ne} = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (17)$$

Nos dois métodos é aplicada a aproximação de Born-Oppenheimer, que separa o movimento nuclear do movimento eletrônico. Isso só é possível devido a grande diferença de massa entre elétrons e núcleo, proporcionando uma adaptação quase imediata a diferentes disposições nucleares. Sendo assim, o termo energia cinética nuclear do H é nulo e o termo energia potencial elétron-núcleo é uma constante (JENSEN, 2017).

Podemos expressar a energia do estado eletrônico fundamental de acordo com a equação 18, aplicando os teoremas HK.

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = T_e[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (18)$$

Entretanto, os teoremas de HK não fornecem informações suficientes para a construção dos funcionais de densidade citados acima. Somente o funcional $E_{Ne}[\rho_0]$ é conhecido totalmente. Com isso, há o desenvolvimento do método Kohn-Sham (KS), que torna viável a aplicação direta desses teoremas em sistemas atômicos e moleculares (DUARTE, 2001; KOHN, 1965).

Nesse método, a densidade de um sistema fictício com elétrons que não interagem pode ser considerada como uma representação da densidade do estado fundamental de um sistema real. A parte cinética do sistema fictício é similar a parte cinética do método HF, assim um termo de correção é adicionado ao funcional da energia cinética (Equação 19).

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (19)$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética do um sistema fictício e $T_c[\rho]$ é a correção cinética devido a interação elétron-elétron. A contribuição de $T_c[\rho]$ é pequena, quando comparado a $T_s[\rho]$.

O funcional de densidade exato para parte clássica de Coulomb da interação de dois elétrons (Equação 20), entretanto é necessário conhecer as interações elétron-elétron não clássicas, frequentemente conhecidas como interações de troca e correlação.

$$J[\rho] = \iint \frac{\rho x_1 + \rho x_2}{r_{12}} \delta x_1 \delta x_2 \quad (20)$$

No método KS, as interações de troca e correlação são inseridas em um funcional aproximado, chamado de funcional de troca e correlação (Equação 21).

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] + T_c[\rho] \quad (21)$$

Assim, a energia eletrônica total pode ser expressa de acordo com a equação 22.

$$E_{elect}[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{ext}\rho(x) + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (22)$$

Não é conhecida a expressão exata para o funcional de troca e correlação, com isso para a utilização do método KS é necessária uma determinação adequada do termo de troca e correlação. Esse termo apresenta a mais difícil interpretação física da DFT. Para realizar as aproximações são usualmente utilizadas a aproximação da densidade local (*Local Density Approximation* – LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized gradient approximation* - GGA) (DUARTE, 2001; SILVA, 2018).

O desenvolvimento desse funcional de troca e correlação tem sido estudado para o avanço da DFT. O primeiro passo para tal é a total compreensão das características químicas do sistema a ser investigado. Uma vez que existem vários funcionais disponíveis para os cálculos DFT, essa compreensão proporciona uma melhor escolha para o funcional a ser empregado (JENSEN, 2017).

Apesar da grande quantidade de funcionais disponíveis, ainda existem problemas e conhecê-los é importante para melhorar as investigações computacionais. O primeiro problema é conhecido como comportamento assintótico, onde propriedades químicas envolvendo as diferenças de energias orbitais, energia de ionização, eletroafinidade, entre outras não são adequadamente descritas, em sistemas moleculares contendo um elétron localizado longe do núcleo, que sofrerá blindagem dos demais elétrons, quando comparadas os valores experimentais (JENSEN, 2017).

Outro problema conhecido da DFT é chamado de descontinuidade derivada. Nenhum dos funcionais disponíveis são capazes de descrever o potencial de troca e correlação em relação a variação do número de elétrons, um fenômeno que reflete o potencial químico para a transferência de carga entre dois sistemas (JENSEN, 2017).

O último problema é chamado de auto interação do elétron, que ocorre quando não há o cancelamento total da parte de auto interação do funcional de troca e correlação com a parte correspondente das interações de Coulomb, fazendo com que erros apareçam quando aplicados em sistemas paramagnéticos (JENSEN, 2017).

Esses três problemas não ocorrem no método HF, com isso, a utilização de funcionais híbridos, que consideram o método HF para a correção dos problemas da DFT, tem sido uma solução largamente utilizada (JENSEN, 2017).

Sendo assim, esses funcionais híbridos serão utilizados para o estudo do efeito da substituição dos ligantes R do grupo fosfina no complexo sob investigação para sua aplicação como catalisador na redução de CO₂ da fotossíntese artificial.

4. METODOLOGIA

Para se avaliar os efeitos da substituição dos ligantes (R) no grupo PR₃ axial (Figura 2 – Pág. 15) nas propriedades eletrônicas e geométricas do complexo *fac*-[Re(bpy)CO₃PR₃]⁺, cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory – DFT*) foram utilizados, com o funcional híbrido, desenvolvido por Lin e colaboradores, corrigido por efeitos de dispersão, ωB97X-D3 (LIN; LI; MAO; CHAI, 2013). Para os átomos de C, O, N, F, P e H foi utilizado adicionalmente o conjunto de bases atômicas ZORA-Def2-TZVPP (SARC/J) (PANTAZIS; CHEN; LANDIS; NEESE, 2008). Já para o centro metálico de Re(I) foi utilizado o conjunto de bases atômicas SARC-ZORA-TZVP (PANTAZIS; CHEN; LANDIS; NEESE, 2008).

Posteriormente, as estruturas termodinamicamente estáveis foram usadas na obtenção dos espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos estudados. Para tal, foram realizados cálculos utilizando como base a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (*Time-Dependent Density Functional Theory – TD-DFT*). Primeiramente, foi realizado um estudo para o complexo *fac*-[Re(bpy)CO₃P(OEt)₃]⁺, que apresenta o melhor rendimento quântico reportado, com os funcionais M06 (ZHAO; TRUHLAR, 2008), com o conjunto de bases atômicas def2-SVP-def2/J (WEIGEND, 2006), e M06L (ZHAO; TRUHLAR, 2006), com os conjuntos de bases atômicas def2-SVP-def2/J e def2-TZVPP-def2/J (WEIGEND, 2006). Para o centro metálico Re(I) foi utilizado o conjunto de bases atômicas def2-TZVP para ambos os funcionais (WEIGEND; AHLRICHS, 2005). O funcional que melhor se ajustou aos espectros experimentais foi utilizado para a obtenção dos espectros UV-Vis dos outros complexos substituídos.

Os 60 estados fundamentais eletrônicos (singleto) foram obtidos usando as equações de autovalores não hermitianos para obter as energias com a aproximação vertical (Princípio Franck Condon) (LUIS; BISHOP; KIRTMAN, 2004). As forças do oscilador foram calculadas usando cálculos de elementos de matriz do dipolo elétrico para o mesmo estado eletrônico de spin fundamental (singleto) dos complexos sob investigação.

Todos os cálculos de otimização de geometria e espectros de UV-Vis foram realizados no programa Orca 4.1.2 (NEESE, 2012). Para a visualização das moléculas e obtenção de algumas ilustrações presentes nesse trabalho foi utilizada a visualização do programa de modelagem molecular Molden. Ainda, para a obtenção dos espectros UV-Vis, além da superposição dos mesmos foram utilizados os programas Gabedit 2.4.8 e Grace.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Geometrias: Validação da Metodologia

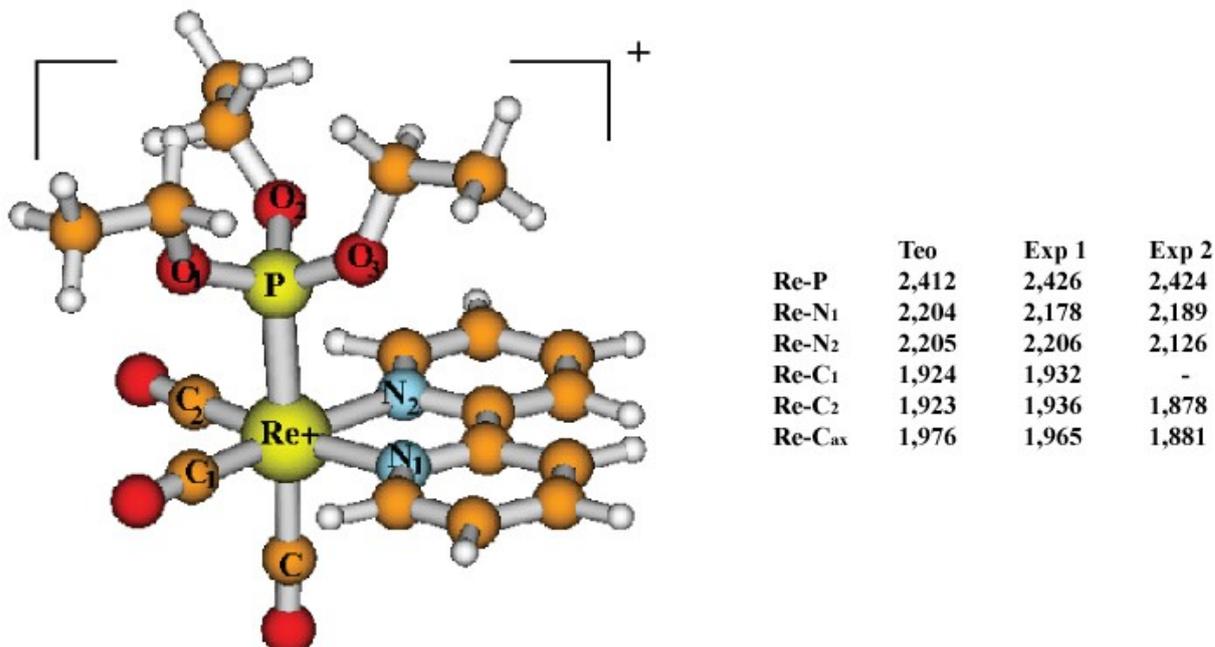
Para a investigação do papel dos efeitos dos substituintes (R) do grupo PR₃ axial do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃PR₃]⁺ (Figura 1 – Pág. 11) nas propriedades eletrônicas e geométricas, é necessário a obtenção dos espectros de absorção eletrônica na região UV-Vis do espectro eletromagnético, uma vez que a propriedade de redução fotoquímica do CO₂, para a FA, está relacionada com as transições MLCT e LLCT que ocorrem nas regiões do visível e do ultravioleta, respectivamente. Cabe ressaltar que o objetivo principal de investigar diferentes tipos de ligantes axiais está no fato de deslocar a banda de alta intensidade LLCT para a região do visível ou aumentar as intensidades das transições MLCT na região do visível.

A Fig. 9 apresenta a geometria otimizada do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃P(OEt)₃]⁺, para o qual o maior rendimento de redução de CO₂ foi reportado experimentalmente como sendo 38% (HORI; JOHNSON; KOIKE; ISHITANI *et al.*, 1996) e resultados de raio-X são disponíveis. Nesta figura então apresentados os comprimentos de ligação Metal-Ligante, em Ångström (Å). Esse procedimento foi adotado devido ao interesse particular desses comprimentos, uma vez que eles são importantes para determinar as características fotoquímicas desse complexo frente a redução do gás carbônico. As interações entre os ligantes diretamente coordenados ao centro metálico são, de acordo com a Teoria do Campo Cristalino (TCC) e Teoria do Orbital Molecular (TOM), as mais importantes para determinar os desdobramentos dos níveis de energia eletrônico que podem ser observados em espectroscopias de absorção UV-Vis, emissão, fluorescência ou fosforescência, as mais utilizadas para explorar as características de interesse desse trabalho.

Como pode ser visto, a diferença média dos comprimentos de ligação obtidos e dos experimentais é de 0,0122 Å, o que mostra que as geometrias encontradas estão de acordo com as geometrias experimentais 1, sendo a maior diferença encontrada no experimento 2 na ligação Re-C_{ax}, de 0,0950 Å. Isso pode ter ocorrido, devido ao fato da diferença dos ligantes equatoriais no ligantes do experimento 2, uma vez que esse complexo considerado por Sato e colaboradores, apresenta uma acetonitrila nessa posição, o que afeta as outras ligações do complexo.

Podemos observar também que as diferenças na ligação Re-P foram ligeiras, com uma diferença média de 0,01300 Å. Isso ajuda a inferir que a diferença nas ligações, principalmente na ligação entre o metal e o monóxido de carbono axial, são afetadas pela mudança do meio e o efeito de matriz e o fato que nosso cálculo considera o complexo isolado em fase gasosa.

Figura 9-Estrutura otimizada ω B97X-D3/def2-TZVPP do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃P(OEt)₃]⁺ com comprimentos de ligação teóricos e experimentais em Å.



Teo – Parâmetros obtidos como o nível de cálculo ω B97X-D3/def2-TZVPP. Exp 1 - Parâmetros obtidos para o complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃P(OEt)₃]⁺ obtidos de (TSUBAKI; TOHYAMA; KOIKE; SAITOH *et al.*, 2005). Exp 2 – Parâmetros obtidos para o complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₂(MeCN)P(OEt)₃]⁺ obtidos de (SATO; SEKINE; OHASHI; ISHITANI *et al.*, 2007).

Fonte: Do autor (2019).

Logo podemos concluir que, de modo geral, a presente metodologia foi eficiente para reproduzir bem os resultados de comprimento de ligação M-L do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃P(OEt)₃]⁺. Podemos, então, afirmar que o nível de cálculo utilizado para a determinação da geometria do complexo de Rênio(I) investigados se mostra capaz de ser aplicado para as outras estruturas substituídas PR₃ nessa monografia. Além disso, uma comparação dos espectro UV-Vis do *fac*-[Re(bpy)(CO)₃P(OEt)₃]⁺ calculado com os experimentais disponíveis nos darão uma melhor visão de quanto essas pequenas diferenças geométricas podem afetar e/ou modificar as características espectrais desse complexos.

5.2.Geometria dos Complexos Substituídos

Os comprimentos de ligação entre metal e ligante (M-L) das otimizações dos complexos de Re(I) estudados são apresentados na Tabela 1. Antes de discutirmos as diferenças observadas nesses resultados é importante lembrar quais os efeitos possíveis dos ligantes R no grupo PR₃. Como sabemos, esses ligantes atuam como bases de Lewis na formação do composto de coordenação, doando um par de elétrons para o metal. Logo, os ligantes R, dependendo da sua natureza química podem doar ou retirar densidade eletrônica do átomo de P tornando-o mais susceptível ou não para a doação do par de elétrons. A doação ou retirada de densidade eletrônica pode ocorrer via efeito indutivo positivo ou negativo, que depende da diferença de

eletronegatividade do átomo diretamente ligado ao fósforo no grupo PR₃. Outra possibilidade é doação ou retirada de densidade eletrônica via efeito de conjugação ou efeito de hiperconjugação.

Podemos perceber uma diferença considerável no comprimento da ligação Re-P para os complexos não oxigenados, apresentando uma variação de aproximadamente 0,2 Å, sendo menor no complexo com o elemento mais eletronegativo como substituinte, o Flúor, e a maior distância para o composto de coordenação com o grupo Pr como substituinte, sendo que esse apresenta o maior efeito doador de densidade eletrônica. Já nos complexos com o oxigênio presente no substituinte ligado ao fósforo não são notadas grandes diferenças de distâncias nos comprimentos das ligações entorno do Metal.

Podemos destacar também as variações desses comprimentos de ligação quando comparamos o complexo estudado com o substituinte mais simples, *fac*-[Re(bpy)(CO)₃PH₃]⁺, com o composto da família do *fac*-[ReCl(bpy)(CO)₃], que já foram largamente estudados, percebemos uma diminuição considerável do comprimento da ligação M-C_{ax}.

Assim, após a confirmação que as geometrias otimizadas são estruturas de mínimo, por meio das suas frequências vibracionais, que apresentaram valores reais e positivos, foram realizados os cálculos do espectro de absorção eletrônica na região do UV-Vis do espectro eletromagnético, seguindo a metodologia já apresentada anteriormente.

Tabela 1 – Comprimentos de ligação (Å) das geometrias otimizadas ω B97X-D3/def2-TZVP do complexo *fac*-[Re(CO)₃(bpy)PR₃]⁺.

Parâmetros	Re-PR ₃									
	H	Cl ¹	F	Me	Et	Pr	Ph	OMe	OPr	O-iso-Pr
Re-P	2,455	2,463 ²	2,339	2,477	2,506	2,521	2,519	2,410	2,416	2,437
Re-N ₁	2,209	2,178	2,206	2,206	2,210	2,213	2,204	2,204	2,207	2,205
Re-N ₂	2,208	2,178	2,206	2,207	2,208	2,208	2,207	2,206	2,206	2,207
Re-C ₁	1,927	1,914	1,936	1,920	1,919	1,919	1,921	1,924	1,924	1,925
Re-C ₂	1,927	1,914	1,936	1,920	1,919	1,917	1,919	1,925	1,920	1,920
Re-C _{ax}	1,962	1,909	2,003	1,966	1,961	1,958	1,955	1,977	1,976	1,976

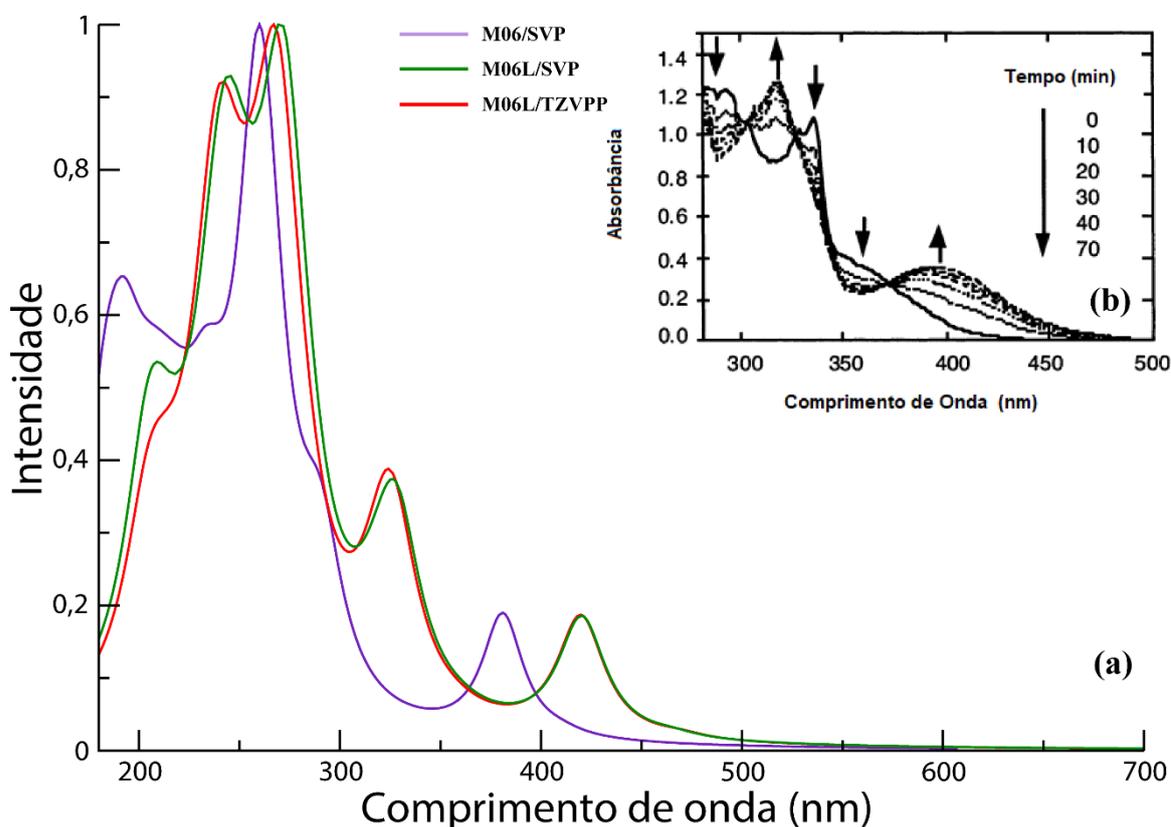
¹ Parâmetros obtidos pra o complexo *fac*-[ReCl(bpy)(CO)₂(MeCN)] obtidos de (SATO; SEKINE; OHASHI; ISHITANI *et al.*, 2007). ²Foi considerada a ligação Re-Cl.

Fonte: Do autor (2019)

5.3. Espectros: Validação da Metodologia

A Figura 10 mostra os espectros UV-Vis teóricos e experimental (em diferentes tempos de observação) do complexo $fac-[Re(bpy)(CO)_3P(OEt)_3]^+$. Níveis de cálculos diferentes (M06/SVP, M06L/SVP e M06L/TZVPP) foram utilizados para determinar qual metodologia seria mais adequada para reproduzir aos dados experimentais UV-Vis (Fig 10 (b)) no tempo zero. Como podemos ver, relativamente, diferentes perfis espectrais foram obtidos para os três níveis de cálculos investigados, sendo que os resultados M06L, praticamente, não modificam com o melhoramento do conjunto de base atômico de SVP para TZVPP. O melhor acordo observado ocorre para os cálculos M06/SVP quando comparados ao espectro experimental do complexo investigados.

Figura 10 – Espectros teóricos M06/SVP, M06L/SVP, M06L/TZVPP e experimental UV-Vis para o complexo $fac-[Re(bpy)(CO)_3P(OEt)_3]^+$.



(a) Espectros teóricos em fase gasosa com diferentes funcionais. (b) Espectro experimental dependente do tempo em solução de CH_3CN ($0,12 \text{ mmolL}^{-1}$).

Fonte: Do autor (2019); (KOIKE; OKOSHI; HORI; TAKEUCHI *et al.*, 2002))

Os picos máximos de absorção com as respectivas forças do oscilador estão mostrados na Tabela 2. A banda de absorção calculada em 381,0nm, mostra um deslocamento hipsocrômico em torno de 15nm em relação ao espectro experimental, que deve corresponder aos efeitos de solvente que não foram considerados nos cálculos espectros TD-DFT. Essa banda

é atribuída à uma transição envolvendo o orbital HOMO (com contribuições dos orbitais moleculares d_{xz} e d_{yz} do Re(I)) - LUMO (orbitais π do anel bpy).

Tabela 2. Comprimentos de onda (λ) e força do oscilado (F_{osc}) para os espectros teóricos M06/SVP, M06L/SVP, M06L/TZVPP do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃P(OEt)₃]⁺.

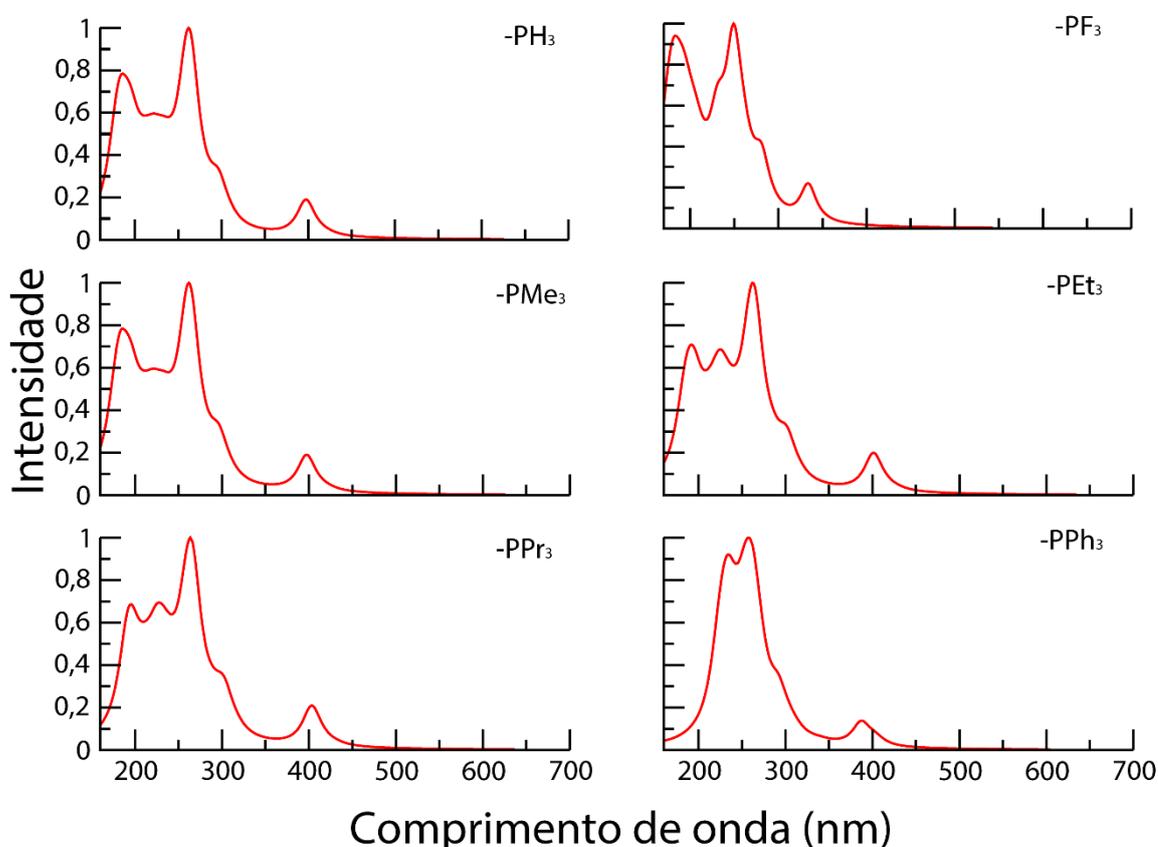
Pico		1	2	3	4	5
Funcional	Parâmetro					
M06/SVP	λ (nm)	181,5	232,6	259,9	282,3	381,0
	F_{osc}	0,020289	0,01006	0,005777	0,01691	0,01759
M06L/SVP	λ	203,5	238,2	276,0	321,2	419,8
	F_{osc}	0,002577	0,002237	0,006960	0,004937	0,02585
M06L/TZVPP	λ	202,0	223,0	260,7	327,9	420,3
	F_{osc}	0,004239	0,003761	0,008184	0,006440	0,02986

Fonte: Do autor (2019)

5.4. Espectros dos Complexos Substituídos

Os espectros M06/def2-SVP de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos *fac*-[Re(bpy)(CO)₃PR₃]⁺ substituídos (R = H, F, CH₃, C₂H₅, C₃H₇ e Ph) bem como (R = OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇ e O-iso-C₃H₇) estão mostrados nas Figuras 11 e 12, respectivamente. De modo geral, pode ser visto nas Fig. 11 e 12, que os cálculos M06/SVP produziram perfis espectrais semelhantes ao do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃P(OEt)₃]⁺ (Figura 10), sendo que mudanças mais significativas foram observadas apenas nos espectros dos complexos com R= F e Ph. Interessante notar que esses grupos tem efeito de retirada e doação, respectivamente, de densidade eletrônica sobre o :P, promovendo, dessa maneira, ao grupo fosfina substituído :PR₃ (Base de Lewis) um carácter menos e mais básico acentuado, respectivamente, quando comparados aos demais grupos substituintes. No caso do F, esse efeito negativo tem natureza indutiva, devido à diferença de eletronegatividade entre o P e F, enquanto no caso do Ph, o efeito positivo é devido a conjugação eletrônica do anel benzeno sobre o :P. Os grupos oxigenados, em particular o grupo OEt, mostram o melhor efeito catalítico frente à redução fotoquímica de CO₂ (HORI; JOHNSON; KOIKE; ISHITANI *et al.*, 1996), apresentando um efeito indutivo negativo, que é, de certa forma, contrabalanceado pela cadeia carbônica, permitindo esses grupos apresentarem um caráter doador de densidade eletrônica. Análises mais aprofundas estão sendo ainda realizadas sobre esses diferentes efeitos.

Figura 11 – Espectros M06/def2-SVP UV-Vis do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃PR₃]⁺ substituídos em R com ligantes não-oxigenados.

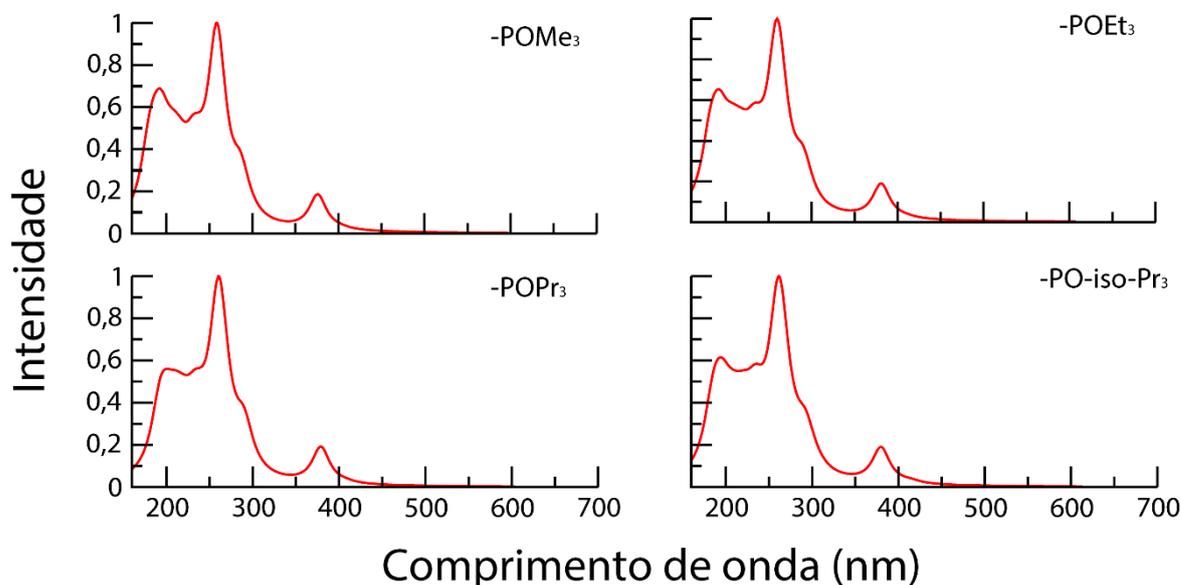


Fonte: Do autor (2019)

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os comprimentos de onda e as suas respectivas forças do oscilador para os complexos com substituintes não-oxigenados e oxigenados, respectivamente. Podemos perceber que o $\lambda_{\text{máx}}$, que representa a transição HOMO-LUMO, desloca-se para a região do visível quando há um aumento da cadeia carbônica nos compostos não-oxigenados, estando em 393,9nm para R=H, ainda na região do UV, e em 403,2nm, já no visível, para R=Pr. Percebemos também, que a presença do grupo Ph como substituinte da fosfina não desloca o $\lambda_{\text{máx}}$ para a região do visível, estando em torno de 387,0nm, o mesmo ocorre para R=F, que apresenta $\lambda_{\text{máx}}$ em 295,0nm.

A transição HOMO-LUMO para os complexos oxigenados no substituinte se apresenta em torno de 380nm para todos os complexos estudados, indicando assim que a mudança desses substituintes na fosfina não provoca um deslocamento batocrômico.

Figura 12 – Espectros M06/def2-SVP UV-Vis do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃PR₃]⁺ substituídos em R com ligantes oxigenados.



Fonte: Do autor (2019)

Tabela 3. Comprimentos de onda (λ) e força do oscilado (F_{osc}) para os espectros teóricos M06/SVP dos complexos com substituintes não-oxigenados.

Pico		1	2	3	4	5
Substituinte (R)	Parâmetro					
H ₃	λ (nm)	177,5	231,0	265,7	283,6	393,9
	Fosc	0,02677	0,01487	0,01022	0,01620	0,00188
F ₃	λ	171,3	230,0	258,4	268,9	295,0
	Fosc	0,01218	0,01795	0,00244	0,00380	0,01816
Me ₃	λ	180,5	233,3	258,2	279,9	397,4
	Fosc	0,00192	0,01134	0,1180	0,01694	0,01429
Et ₃	λ (nm)	187,7	230,9	258,1	279,8	401,2
	Fosc	0,01188	0,00575	0,01627	0,01571	0,02083
Pr ₃	λ	189,6	230,0	258,5	302,3	403,2
	Fosc	0,00455	0,00368	0,01926	0,00770	0,02531
Ph ₃	λ	222,5	262,4	283,3	387,0	
	Fosc	0,01213	0,01314	0,00911	0,01893	

Fonte: Do autor (2019)

Os quatro complexos oxigenados apresentam um perfil espectral muito parecido, como pode ser observado na Fig. 12, não havendo significativas mudanças nos picos de máxima absorção. Já os complexos não-oxigenados apresentam um aumento no comprimento de onda dos picos de máxima absorção com o aumento da cadeia carbônica. Efeito esse não observado

quando temos o flúor como substituinte, que, apesar de apresentar um perfil espectral parecido com os demais complexos, está deslocado para a região do UV, o que é explicado seu efeito retirador de densidade eletrônica.

Tabela 4. Comprimentos de onda (λ) e força do oscilado (F_{osc}) para os espectros teóricos M06/SVP dos complexos com substituintes oxigenados.

Pico		1	2	3	4	5
Substituinte (R)	Parâmetro					
OMe ₃	λ	178,1	231,4	248,6	283,1	376,0
	Fosc	0,01283	0,01143	0,00624	0,01863	0,01195
OEt ₃	λ (nm)	181,5	232,6	259,9	282,3	381,0
	Fosc	0,020289	0,01006	0,005777	0,01691	0,01759
OPr ₃	λ	189,1	233,8	260,0	282,3	378,9
	Fosc	0,00134	0,00560	0,00644	0,01526	0,01749
O-isoPr ₃	λ	184,2	232,4	260,4	282,0	379,7
	Fosc	0,00778	0,00499	0,01142	0,01266	0,02071

Fonte: Do autor (2019)

A presença de substituintes doadores de densidade eletrônica no grupo fosfina causa um deslocamento da banda de absorção da transição HOMO-LUMO para a região do visível, enquanto os complexos substituídos com grupos retiradores de densidade eletrônica mantêm a banda de absorção de menor energia na região do UV, aumentando o valor de $10Dq$, desses complexos, tornando-os, dessa forma, menos reativos. Os complexos substituídos com ligantes oxigenados apresentam comportamento anômalo, uma vez que o efeito indutivo retirador de densidade eletrônica é contrabalanceado pelo efeito indutivo doador à medida que cadeia carbônica aumenta. Contudo, devemos ter em mente que nos casos de cadeias maiores o efeito estérico começa a prevalecer. Devemos, por análises mais aprofundadas perceber se essas características são interessantes do ponto de vista de absorção da luz solar, no processo de redução do CO₂.

6. CONCLUSÃO

Nesse trabalho uma análise computacional foi realizada para obter as estruturas moleculares de um conjunto de 10 complexos substituídos de Rênio (I) ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_6, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OC}_3\text{H}_7, \text{O-iso-C}_3\text{H}_7, \text{OC}_6\text{H}_6, \text{H}_3 \text{ e } \text{F}_3$), tendo como referência o complexo protótipo de *fac*-[Re(bpy)(CO)₃PR₃]⁺. As geometrias otimizadas no nível de cálculo $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVPP}$ foram então utilizadas para obtenção dos seus espectros de absorção UV-Vis M06/def2-SVP. Informações foram, então, obtidas para tentar desvendar o papel do efeito de substituição de ligantes (R) do grupo fosfina :PR₃. Os resultados mostram que as metodologias empregadas foram capaz de reproduzir com sucesso a estrutura molecular do complexo *fac*-[Re(bpy)(CO)₃P(OEt)₃]⁺ e seus espectros de absorção UV-Vis. Além disso, percebemos que grupos doadores de densidade eletrônica provocam um aumento do $\lambda_{\text{m\acute{a}s}}$, transição HOMO-LUMO, efeito esse interessante para a fotossíntese artificial.

Podemos então concluir que a utilização de técnicas computacionais é uma ferramenta eficiente para investigação sistemáticas de sistemas moleculares e suas reações e interações. Perspectivas futuras desse trabalho estão focadas em análises mais aprofundadas na interpretação e atribuições dos espectros UV-Vis de todos os complexos, bem como na investigação minuciosa das propriedades de ligação química e de orbitais moleculares desses compostos. Dessa maneira, poderemos apontar com mais segurança a mudança estrutural necessária para otimizar o papel do grupo fosfina e outros substituintes alternativos nas propriedades catalíticas desse complexo. Assim, acreditamos que essa investigação computacional poderá ser usada como um guia de estudos experimentais futuros, nos quais o foco principal estará voltado para o desenvolvimento racional de novos catalisadores cada vez mais eficientes e seletivos, economizando tempo e recursos econômicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAM, U. 5.3 - Rhenium. *In*: MCCLEVERTY, J. A. e MEYER, T. J. (Ed.). **Comprehensive Coordination Chemistry II**. Oxford: Pergamon, 2003.

AGBE, H.; NYANKSON, E.; RAZA, N.; DODOO-ARHIN, D. *et al.* Recent advances in photoinduced catalysis for water splitting and environmental applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 72, p. 31-49, 2019.

BAE, S.; JANG, J. E.; LEE, H. W.; RYU, J. Tailored Assembly of Molecular Water Oxidation Catalysts on Photoelectrodes for Artificial Photosynthesis. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 15, p. 2040-2057, 2019.

BARBOSA, M. I. F. **Complexos carbonílicos de rutênio. De um gás tóxico a uma droga com potencial agente citotóxico**. 2007. 129 p. Dissertação (Mestrado em Química) UFSCAR, São Carlos, 2007.

BARROS, H. L. C. Química Inorgânica: uma introdução. **Belo Horizonte: UFMG**, 1992.

BERARDI, S.; DROUET, S.; FRANCAS, L.; GIMBERT-SURIÑACH, C. *et al.* Molecular artificial photosynthesis. **Chemical Society Reviews**, 43, n. 22, p. 7501-7519, 2014.

BETHE, H. Termaufspaltung in kristallen. **Annalen der Physik**, 395, n. 2, p. 133-208, 1929.

CHING, H. Y. V.; WANG, X.; HE, M.; PERUJO HOLLAND, N. *et al.* Rhenium Complexes Based on 2-Pyridyl-1,2,3-triazole Ligands: A New Class of CO₂ Reduction Catalysts. **Inorganic Chemistry**, 56, n. 5, p. 2966-2976, 2017.

CI, C. G.; CARBO, J. J.; NEUMANN, R.; DE GRAAF, C. *et al.* Photoreduction Mechanism of CO₂ to CO Catalyzed by a Rhenium(I)- Polyoxometalate Hybrid Compound. **Acs Catalysis**, 6, n. 10, p. 6422-6428, 2016.

CRAMER, C. J. Molecular Mechanics. **Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models, 2nd ed., John Wiley and Sons Ltd., England**, p. 36-37, 2004.

DE ALMEIDA, K. J. **Optical and Magnetic Properties of Copper (II) compounds**. 2007. 43 p. (Doutorado em Biotecnologia) - Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2007.

DOHERTY, M. D.; GRILLS, D. C.; FUJITA, E. Synthesis of Fluorinated ReCl(4,4'-R₂-2,2'-bipyridine)(CO)₃ Complexes and Their Photophysical Characterization in CH₃CN and Supercritical CO₂. **Inorganic Chemistry**, 48, n. 5, p. 1796-1798, 2009.

DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. **Quim. Nova**, 24, n. 4, p. 501-508, 2001.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Elsevier, 2012.

HAWECKER, J.; LEHN, J.-M.; ZIESSEL, R. Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-Co²⁺ combinations as homogeneous catalysts. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 9, p. 536-538, 1983.

HORI, H.; JOHNSON, F. P. A.; KOIKE, K.; ISHITANI, O. *et al.* Efficient photocatalytic CO₂ reduction using [Re(bpy)(CO)₃{P(OEt)₃}]⁺. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 96, n. 1, p. 171-174, 1996.

HORI, H.; KOIKE, K.; ISHIZUKA, M.; TAKEUCHI, K. *et al.* Preparation and characterization of [Re(bpy)(CO)₃L][SbF₆] (L = phosphine, phosphite). **Journal of Organometallic Chemistry**, 530, n. 1, p. 169-176, 1997.

HUCKABA, A. J.; SHARPE, E. A.; DELCAMP, J. H. Photocatalytic Reduction of CO₂ with Re-Pyridyl-NHCs. **Inorganic chemistry**, 55, n. 2, p. 682-690, 2015.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Principles and applications of inorganic chemistry**. Harper Collins, New York 1993.

ITOKAZU, M. K.; POLO, A. S.; DE FARIA, D. L. A.; BIGNOZZI, C. A. *et al.* Syntheses and spectroscopic characterization of fac-[Re(CO)₃(phen)(L)]PF₆, L= trans-and cis-1, 2-bis(4-pyridyl) ethylene. **Inorganica Chimica Acta**, 313, n. 1-2, p. 149-155, 2001.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. John wiley & sons, 2017.

JOHN, D. A.; SEAL II, R. R.; POLYAK, D. E. **Rhenium**. Reston, VA, p. 62. 2017.

KOHN, W. Time-dependent Kohn-Sham density-functional theory. **Physical Review A**, 1133, p. 140-148, 1965.

KOIKE, K.; HORI, H.; ISHIZUKA, M.; WESTWELL, J. R. *et al.* Key Process of the Photocatalytic Reduction of CO₂ Using [Re(4,4'-X₂-bipyridine)(CO)₃PR₃]⁺ (X = CH₃, H, CF₃; PR₃ = Phosphorus Ligands): Dark Reaction of the One-Electron-Reduced Complexes with CO₂. **Organometallics**, 16, n. 26, p. 5724-5729, 1997.

KOIKE, K.; OKOSHI, N.; HORI, H.; TAKEUCHI, K. *et al.* Mechanism of the Photochemical Ligand Substitution Reactions of fac-[Re(bpy)(CO)₃(PR₃)]⁺ Complexes and the Properties of Their Triplet Ligand-Field Excited States. **Journal of the American Chemical Society**, 124, n. 38, p. 11448-11455, 2002.

KURAMOCHI, Y.; ISHITANI, O.; ISHIDA, H. Reaction mechanisms of catalytic photochemical CO₂ reduction using Re(I) and Ru(II) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 373, p. 333-356, 2018.

LI, T. T.; SHAN, B.; MEYER, T. J. Stable Molecular Photocathode for Solar-Driven CO₂ Reduction in Aqueous Solutions. **Acs Energy Letters**, 4, n. 3, p. 629-636, 2019.

LIN, Y.-S.; LI, G.-D.; MAO, S.-P.; CHAI, J.-D. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 9, n. 1, p. 263-272, 2013.

LUIS, J. M.; BISHOP, D. M.; KIRTMAN, B. A different approach for calculating Franck-Condon factors including anharmonicity. **The Journal of chemical physics**, 120, n. 2, p. 813-822, 2004.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

MÜLLER, A. V.; GONÇALVES, M. R.; RAMOS, L. D.; POLO, A. S. *et al.* The importance of the 3MLCT excited state of Ru (II), Re (I) and Ir (III) compounds on development of photosensors, oleds and CO₂ photoreduction. **Química Nova**, 40, n. 2, p. 200-213, 2017.

NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, 2, n. 1, p. 73-78, 2012.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger-7**. Artmed Editora, 2018.

NICOLETI, Nélio Henrique. **Modelagem computacional de óxidos da família das perovskitas**. 2011. 164 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

ORCHANIAN, N. M.; HONG, L. E.; SKRAINKA, J. A.; ESTERHUIZEN, J. A. *et al.* Surface-Immobilized Conjugated Polymers Incorporating Rhenium Bipyridine Motifs for Electrocatalytic and Photocatalytic CO₂ Reduction. **Acs Applied Energy Materials**, 2, n. 1, p. 110-123, 2019.

PANTAZIS, D.; CHEN, X.-Y.; LANDIS, C.; NEESE, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. **Journal of Chemical Theory and Computation - J CHEM THEORY COMPUT**, 4, p. 908-919, 2008.

PATROCINIO, A. O. T.; MURAKAMI IHA, N. Y. Photoswitches and luminescent rigidity sensors based on fac-[Re (CO)₃ (Me₄phen)(L)]⁺. **Inorganic chemistry**, 47, n. 23, p. 10851-10857, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PESSÔA, K. F.; CORREIA, J. C. G.; CARAUTA, A. N. M.; SILVA, F. B. D. **Revisão de alguns principais métodos utilizados em modelagem molecular**. Parte II-Métodos quânticos. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI 2018.

POPOV, D. A.; LUNA, J. M.; ORCHANIAN, N. M.; HAIGES, R. *et al.* A 2, 2'-bipyridine-containing covalent organic framework bearing rhenium (i) tricarbonyl moieties for CO₂ reduction. **Dalton Transactions**, 47, n. 48, p. 17450-17460, 2018.

POTOCNY, A. M.; TEESDALE, J. J.; MARANGOZ, A.; YAP, G. P. A. *et al.* Spectroscopic and 1O₂ Sensitization Characteristics of a Series of Isomeric Re (bpy)(CO)₃Cl Complexes Bearing Pendant BODIPY Chromophores. **Inorganic chemistry**, 58, n. 8, p. 5042-5050, 2019.

SATO, S.; MORIMOTO, T.; ISHITANI, O. Photochemical Synthesis of mer-[Re(bpy)(CO)₃Cl]. **Inorganic Chemistry**, 46, n. 22, p. 9051-9053, 2007.

SATO, S.; SEKINE, A.; OHASHI, Y.; ISHITANI, O. *et al.* Photochemical Ligand Substitution Reactions of fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl] and Derivatives. **Inorganic Chemistry**, 46, n. 9, p. 3531-3540, 2007.

SCERRI, E. Recognizing rhenium. **Nature Chemistry**, 2, n. 7, p. 598-598, 2010.

SIEH, D.; KUBIAK, C. P. A Series of Diamagnetic Pyridine Monoimine Rhenium Complexes with Different Degrees of Metal-to-Ligand Charge Transfer: Correlating ¹³C NMR Chemical Shifts with Bond Lengths in Redox-Active Ligands. **Chemistry – A European Journal**, 22, n. 30, p. 10638-10650, 2016.

SILVA, F. S. D. **Estudo teórico da interação entre hidrazina e complexos tetraazamacrociclos de Ferro e Manganês**. 2018. 70 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; CARACELLI, I. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, S. F.; PATROCINIO, A. O. A Química de Coordenação e a Produção de Combustíveis Solares. **Química Nova**, 37, n. 5, p. 886-895, 2014.

SULLIVAN, B. P.; MEYER, T. J. Photoinduced irreversible insertion of CO₂ into a metal-hydride bond. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 18, p. 1244-1245, 1984.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MØLLER, I. M.; MURPHY, A. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. Artmed Editora, 2017.

TAMAKI, Y.; WATANABE, K.; KOIKE, K.; INOUE, H. *et al.* Development of highly efficient supramolecular CO₂ reduction photocatalysts with high turnover frequency and durability. **Faraday Discussions**, 155, n. 0, p. 115-127, 2012.

TOLMAN, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, 77, n. 3, p. 313-348, 1977.

TSUBAKI, H.; TOHYAMA, S.; KOIKE, K.; SAITOH, H. *et al.* Effect of intramolecular π - π and CH- π interactions between ligands on structure, electrochemical and spectroscopic properties of fac-[Re (bpy)(CO)₃(PR₃)₃]⁺(bpy= 2, 2'-bipyridine; PR₃= trialkyl or triarylphosphines). **Dalton Transactions**, n. 2, p. 385-395, 2005.

VALLE, E. M. A.; NASCIMENTO, F. B. D.; FERREIRA, A. G.; BATISTA, A. A. *et al.* Sobre uma degenerescência acidental nos deslocamentos químicos de RMN de ³¹P{¹H} em complexos difosfínicos de rutênio. **Química Nova**, 31, p. 807-812, 2008.

VIEIRA, E. L.; DE SOUZA, G. S.; DOS SANTOS, A. R.; DOS SANTOS SILVA, J. **Manual de fisiologia vegetal**. Edufma, 2010.

VOGLER, A.; KUNKELY, H. Photochemistry induced by metal-to-ligand charge transfer excitation. **Coordination Chemistry Reviews**, 208, n. 1, p. 321-329, 2000.

VOGLER, A.; KUNKELY, H. Excited state properties of transition metal phosphine complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 230, n. 1, p. 243-251, 2002.

WEIGEND, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 8, n. 9, p. 1057-1065, 2006.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 7, n. 18, p. 3297-3305, 2005.

XIAO, M.; WANG, Z. L.; LYU, M. Q.; LUO, B. *et al.* Hollow Nanostructures for Photocatalysis: Advantages and Challenges. **Advanced Materials**, 31, n. 38, p. 23, 2019.

YUN, S. N.; VLACHOPOULOS, N.; QURASHI, A.; AHMAD, S. *et al.* Dye sensitized photoelectrolysis cells. **Chemical Society Reviews**, 48, n. 14, p. 3705-3722, 2019.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **The Journal of Chemical Physics**, 125, n. 19, p. 194101, 2006.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, 120, n. 1, p. 215-241, 2008.