

El Tamaño Importa? Influencia de Funcionales y Bases en Propiedades Electrónicas de Polipiridinas de Rutenio Calculadas por Teoría del Funcional de la Densidad

Juan P. Cavalieri,^{1,2} Luis M. Baraldo^{1,2} y German E. Pieslinger^{1,3}

¹ Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Buenos Aires, Argentina.

² CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Buenos Aires, Argentina.

³ CONICET – Universidad de Buenos Aires, Instituto de Química y Fisicoquímica Biológicas (IQUIFIB), Buenos Aires, Argentina.

e-mail: pieslinger@qi.fcen.uba.ar

Introducción

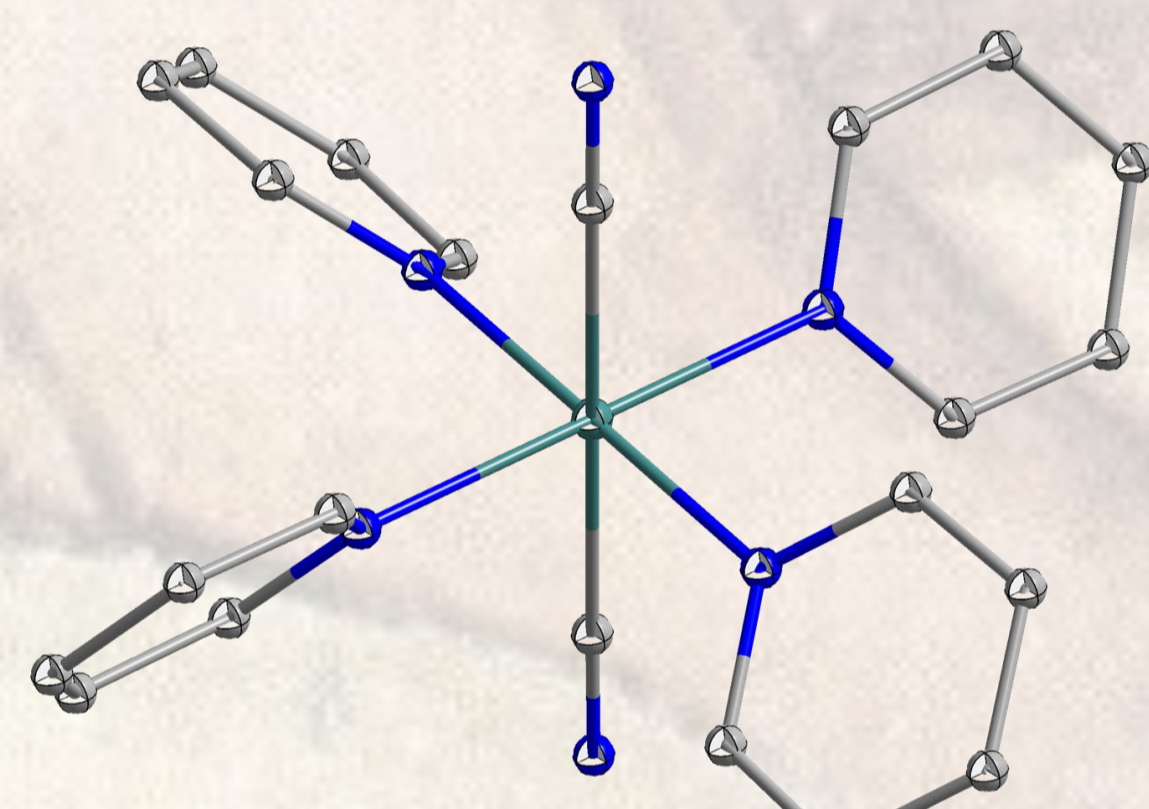
Durante las últimas cuatro décadas, se han desarrollado numerosas estrategias computacionales para la simulación de espectros electrónicos. En particular, las propiedades electrónicas de los complejos de metales de transición han sido de gran interés debido a la relevancia química de estos en diversos campos, desde la medicina hasta el diseño de materiales. Bajo esta perspectiva, los métodos químico-cuánticos presentan numerosas ventajas y han ayudado notablemente a asignar espectros experimentales. Sin embargo, las herramientas disponibles a menudo demandan mucho tiempo de cálculo y, en general, requieren una elección cuidadosa de los parámetros computacionales.^[1,2]

En este trabajo, evaluamos la performance de dos populares funcionales (B3LYP y PBE0) combinados con distintos sets de bases (LanL2DZ, SDD, 6-31G**/LanL2DZ(Ru), def2-SVP y def2-TZVP) en el cálculo de las propiedades electrónicas de la familia de polipiridinas de rutenio *trans*-[Ru^{II}L₄(CN)₂] con L = piridina (py), 4-metoxipiridina (MeOpy) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP), utilizando métodos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT).

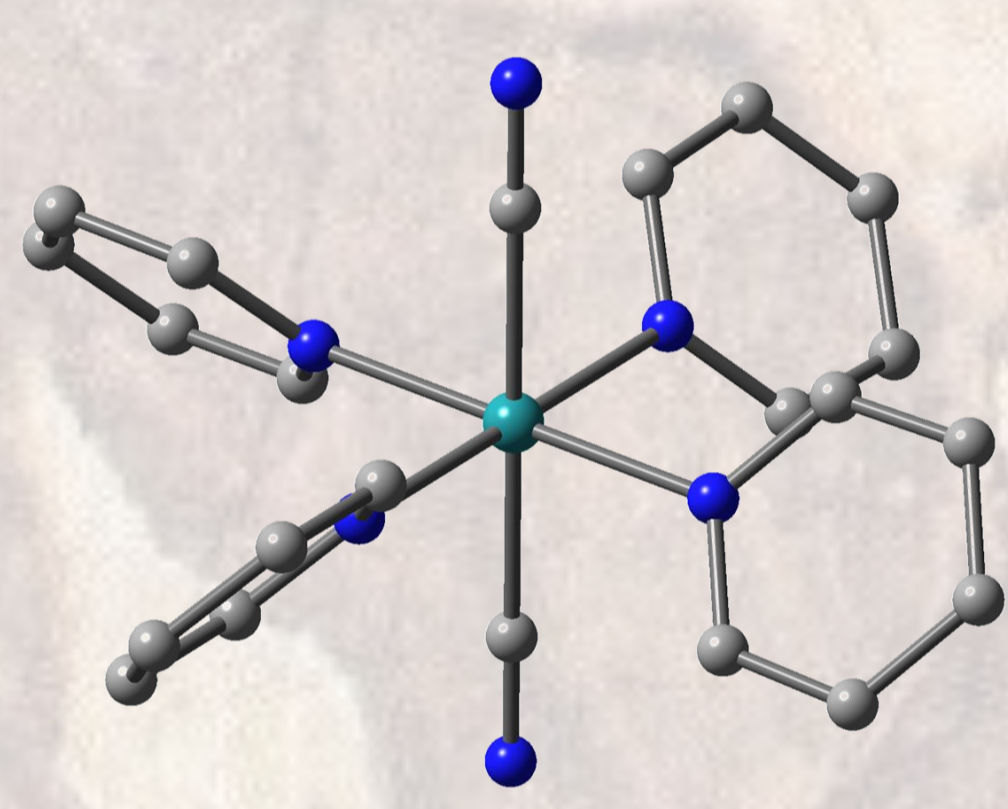
Todos los cálculos se realizaron empleando el paquete *Gaussian09*. Los efectos de solvatación se modelaron mediante el formalismo IEF-PCM usando acetonitrilo como solvente implícito.

Parámetros estructurales

Se optimizaron las geometrías de los tres complejos en CH₃CN utilizando cada combinación de funcional y base. Para los casos donde L = py y MeOpy, se emplearon las estructuras de rayos X como geometría inicial mientras que para L = DMAP, al no existir información experimental, se generó una a partir de la modificación de las anteriores usando *GaussView*. Todas las geometrías optimizadas se confirmaron como mínimo local analizando sus frecuencias vibracionales armónicas y muestran la característica disposición en forma de hélice del fragmento *trans*-tetrapiridina.^[3]

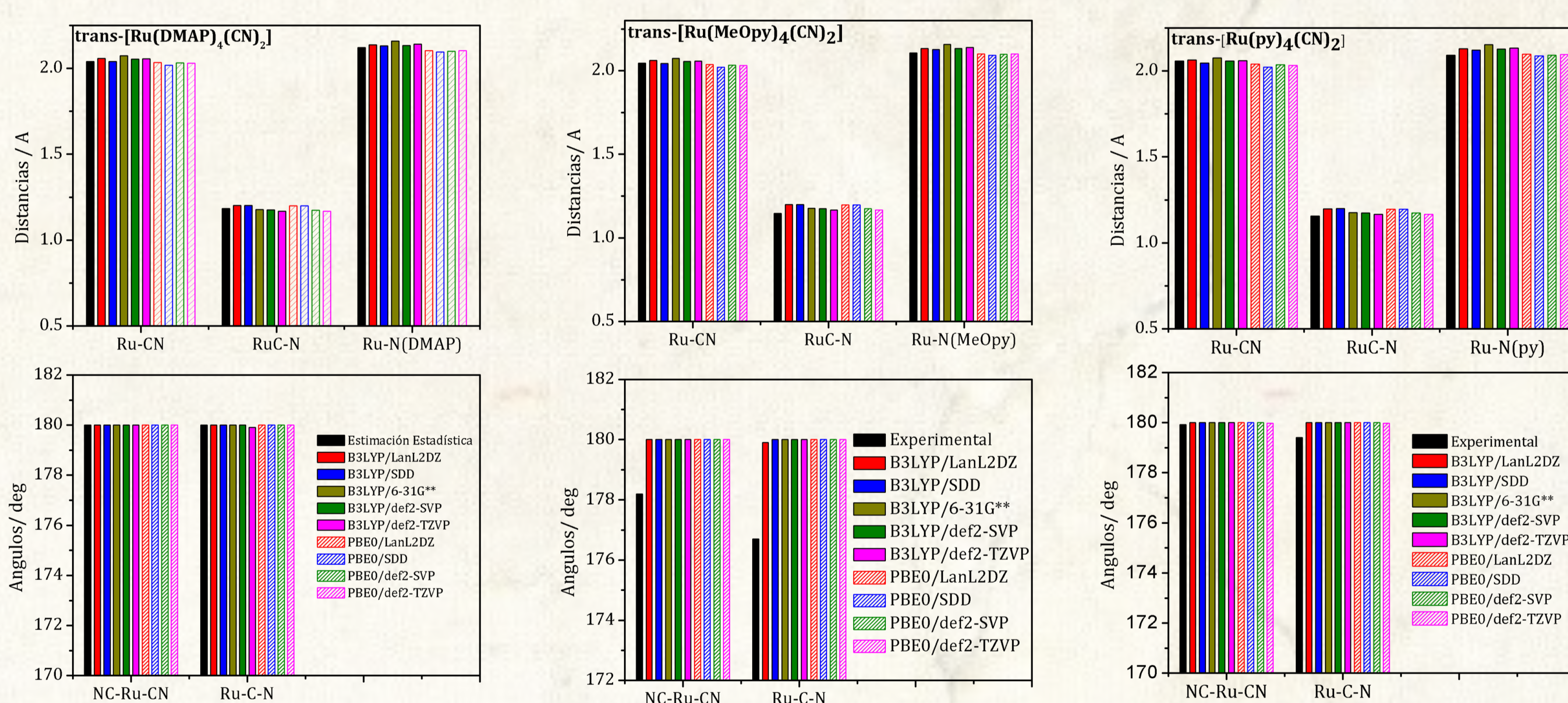


Estructura de Rayos X para *trans*-[Ru(py)₄(CN)₂]



Geometría optimizada para *trans*-[Ru(py)₄(CN)₂] (B3LYP/LanL2DZ)

Al analizar detalladamente los parámetros estructurales obtenidos a través de cada método, se evidencia que no existen variaciones significativas y que en todos los casos los valores resultan similares a los experimentales.



Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que en estos sistemas, los parámetros estructurales son consistentes y prácticamente insensibles al cambio de funcional y set de bases. Por lo tanto, no se justifica el uso de bases grandes a la hora de optimizar la geometría de este tipo de sistemas.

Referencias: [1] P. Verma, D. G. Truhlar, *Trends Chem.* **2020**, *2*, 302–318. [2] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289–320. [3] G. E. Pieslinger, P. Alborés, L. D. Slep, B. J. Coe, C. J. Timpson, L. M. Baraldo, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2906–2917.

Conclusiones

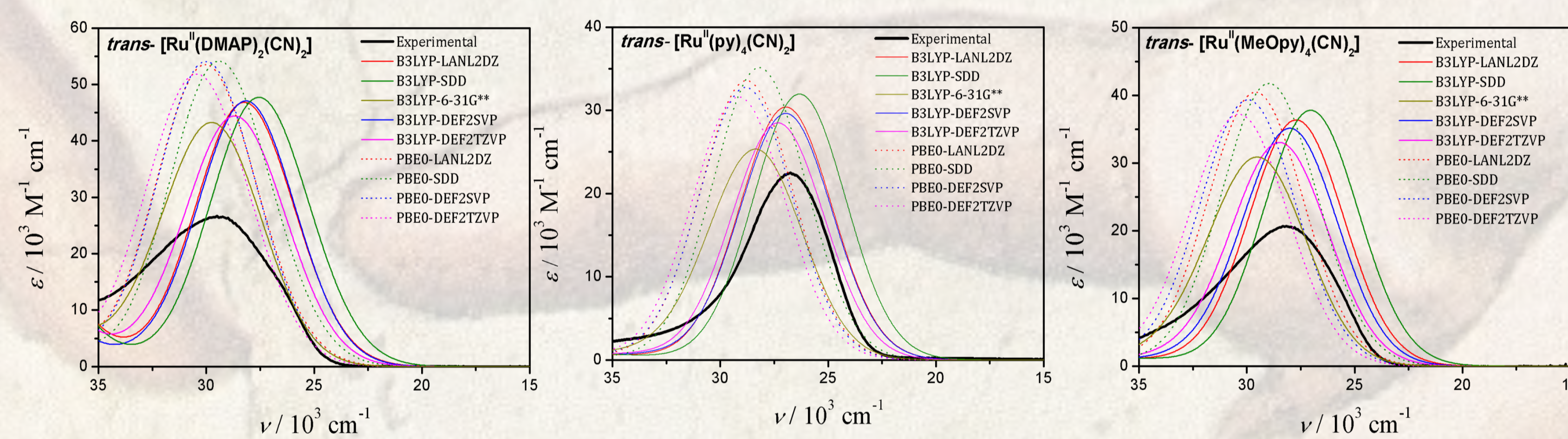
Queda en evidencia que B3LYP/LanL2DZ es el método con mejor relación precisión/costo computacional ya que utiliza el set de bases más pequeño de todos los explorados por lo que sugerimos su uso a la hora de estudiar las propiedades electrónicas en sistemas análogos.

Sorprendentemente, este método también resultó satisfactorio al modelar compuestos de mayor nuclearidad; tanto en sus estados fundamentales de valencia mixta como en los excitados (ver Pieslinger et al. *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, *31*, 2360–2370.).

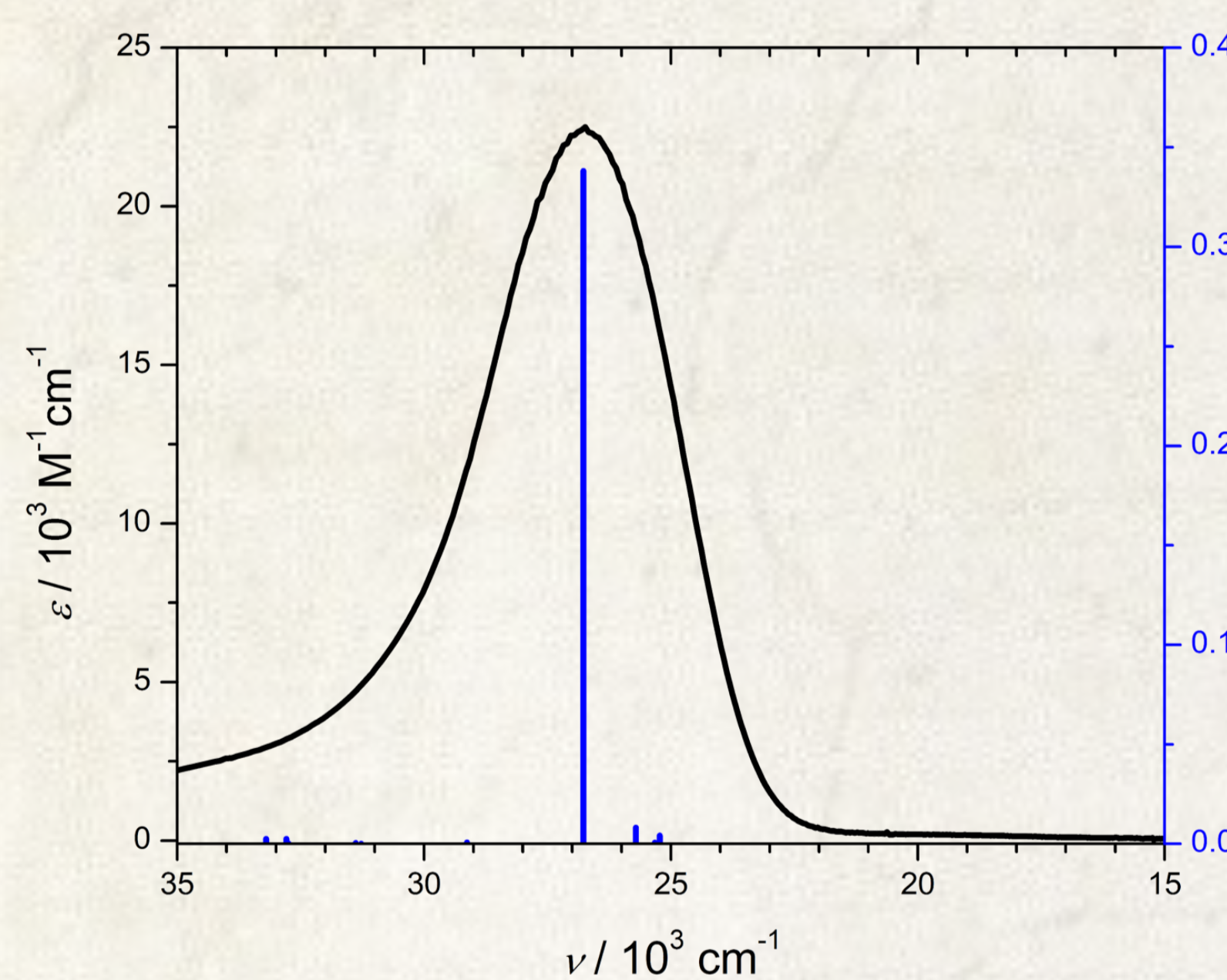
Espectroscopía Electrónica

Una vez cotejada la geometría, se utilizaron las estructuras optimizadas para calcular la espectroscopía electrónica usando su correspondiente combinación de funcional y base. Se empleó el formalismo TD-DFT para calcular las primeras 100 transiciones electrónicas de cada complejo.

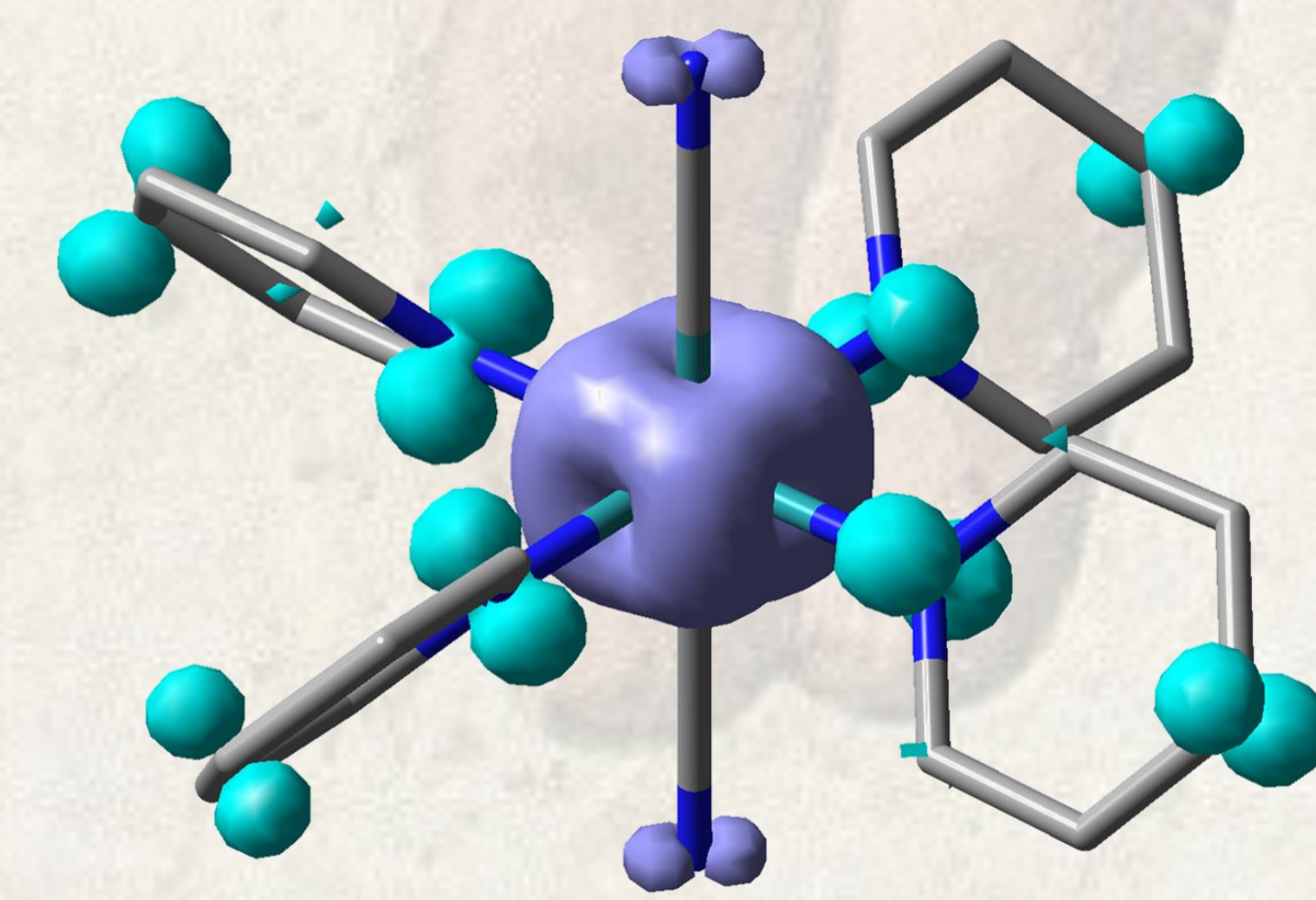
Con el fin de facilitar la comparación de los resultados computacionales con los experimentales, se empleó *GaussSum3.0* para simular los perfiles de absorción empleando un FMWH=5000 cm⁻¹.



En todos los cálculos realizados empleando el funcional PBE0 se observa que se sobreestima el máximo de absorción de la banda MLCT respecto al valor experimental. Para el caso de B3LYP, los resultados empleando la combinación de bases 6-31G**/LanL2DZ sobrestiman ligeramente la energía de dicha transición mientras que el uso de SDD las subestima. El resto de las bases no muestran cambios muy apreciables y reproducen bien la energía de la banda.



Espectro UV-vis experimental (línea negra) superpuesto con los resultados de TD-DFT/B3LYP/LanL2DZ (barras azules)



El mapa de diferencia de densidad electrónica para la transición más intensa confirma su carácter MLCT: las superficies indican zonas con pérdida (violeta) y ganancia (cian) de densidad electrónica al ocurrir la transición

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UBA y a ANPCyT por el financiamiento.

JPC agradece a UBACyT por la beca asignada.

Los autores agradecen a sus familias por su apoyo incondicional.