

Síntese e Caracterização de Complexos de In(III) com DMIT e DMIO

Glauco B. Ferreira^{1*}(PQ), **Nadia M. Comerlato**²(PQ), **Cássia C. Turci**²(PQ), **Antonio C.O. Guerra**²(PQ)

*glauciob@vm.uff.br

1- Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, 24020-141 Niterói - RJ, Brasil.

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

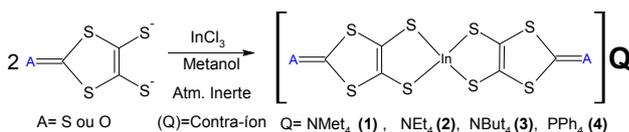
Palavras Chave: dmio, UV-Vis, Infravermelho, Raman

Introdução

Os ligantes polissulfurados da classe dos ditiolatos, como dmio e dmit, representam uma grande importância na química de coordenação devido as suas aplicações não usuais, tais como: condutividade elétrica, ferromagnetismo e ótica não linear¹. Nas últimas décadas, diversos complexos foram sintetizados². Entretanto, poucos elementos do bloco p foram completamente caracterizados, sendo os estudos cristalográficos o foco principal³. Assim, o objetivo deste trabalho foi a síntese de um conjunto inédito de sais complexos biscoordenados de dmio com In(III) para a comparação de suas propriedades espectroscópicas vibracionais e eletrônicas com os análogos de dmit e em conjunto com suporte de ferramentas teóricas, para permitir uma atribuição mais refinada das mesmas.

Resultados e Discussão

Os sais complexos $[\text{In}(\text{dmio})_2][\text{Q}]$ ($\text{Q}=\text{NMe}_4$, NEt_4 , NBut_4 e PPh_4) e seu análogo $[\text{In}(\text{dmit})_2][\text{NEt}_4]$ foram sintetizados baseando-se no procedimento descrito na literatura². As reações são descritas a seguir:



Os compostos **1-4** foram obtidos com rendimentos de 70 a 80% e purificados em Acetona/EtOH. Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos com dmio e com dmit foram obtidos em pastilha de CsI entre 4000 a 150 cm^{-1} . Os espectros Raman na fase sólida foram obtidos num FT-Raman com laser de 1064 nm de 4000 a 70 cm^{-1} . As transições eletrônicas foram avaliadas na fase sólida por refletância difusa e em solução com DMSO e acetonitrila de 900 a 190 nm. Espectros de fotoabsorção e fotoeltron de camada interna na borda do S 1s e região de baixa energia foram adquiridos na linha de raios-X moles (SXS) no LNLS (proposta SXS-5725). Os complexos (**2**) de dmit e dmio foram avaliados teoricamente utilizando o método DFT-M06L/6-31+G** presente no pacote Gaussian 09 e Gamess. Os cálculos envolveram a otimização, análise vibracional e estudo dos estados excitados. As interações intermoleculares também foram avaliadas através dos cálculos de

decomposição de energia (EDA) para auxiliar na análise da geometria preferencial conhecida^{2,3}.

Os espectros IV e Raman na região do far indicam uma elevada simetria que foi corroborada pela análise eletrônica em solução e estado sólido com bandas sendo observadas em ambos estados físicos, como apresentado nas figuras 1 e 2. O processo de otimização geométrica permitiu realizar a atribuição adequada destes espectros.

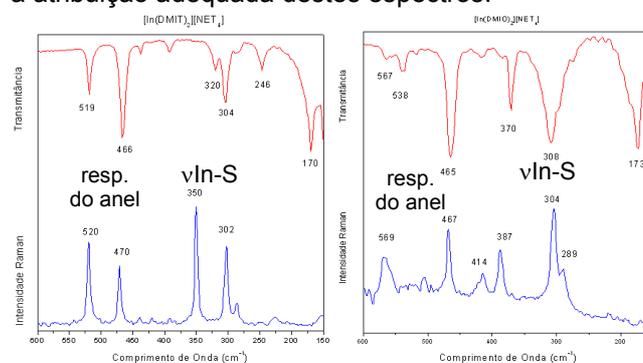


Figura 1. Espectros IV e Raman dos complexos $[\text{In}(\text{dmit})_2][\text{NEt}_4]$ e $[\text{In}(\text{dmio})_2][\text{NEt}_4]$.

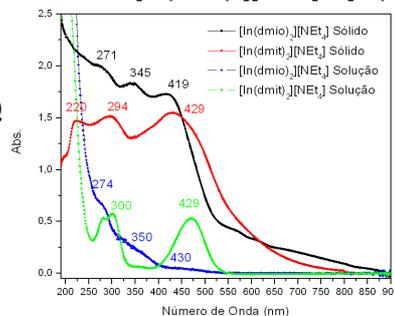


Figura 2. Espectros UV-Vis dos complexos $[\text{In}(\text{dmit})_2][\text{NEt}_4]$ e $[\text{In}(\text{dmio})_2][\text{NEt}_4]$.

Conclusões

Os resultados obtidos na caracterização dos novos complexos 1-4 dmio confirmaram a obtenção dos complexos de elevada simetria que foram corroboradas pelos estudos teóricos.

Agradecimentos

PROPPi-UFF, FAPERJ, CNPq, LAME-UFF e LNLS

¹Picciani, P.H.S.; Souza Jr., F.G.; Comerlato N.M.; Soares, B.G. *Synthetic Metals*, **2007**, 157(24), 1074. ²Comerlato, N.M.; Ferreira, G.B.; Paula, V.C.; Wardell, J.L.; Wardell, S.M.S.V. *Inorganica Chimica Acta*, **2014**, 423, 225. ³Lopes, L.J.S.; Guerra, A.C.O.; Comerlato, N.M.; Turci, C.C.; Ferreira, G.B. *The Journal of Physical Chemistry. A*, **2012**, 116, 2244. ⁴Ávila, B.M.F.; Comerlato, N.M.; Howie, R.A.; Wardell, J.L. *Inorganica Chimica Acta*, **2004**, 357(5), 1487.