

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

**Glaucio B. Ferreira**<sup>1\*</sup> (PQ), **Nadia M. Comerlato**<sup>2</sup> (PQ), **Cássia C. Turci**<sup>2</sup> (PQ), **Antonio C.O. Guerra**<sup>2</sup> (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.

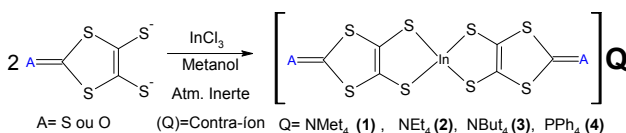
Palavras Chave: dmio, UV-Vis, Infravermelho, Raman

## 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 linear<sup>1</sup>. Nas últimas décadas, diversos complexos foram sintetizados<sup>2</sup>. Entretanto, poucos elementos do bloco p foram completamente caracterizados, sendo os estudos cristalográficos o foco principal<sup>3</sup>. 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

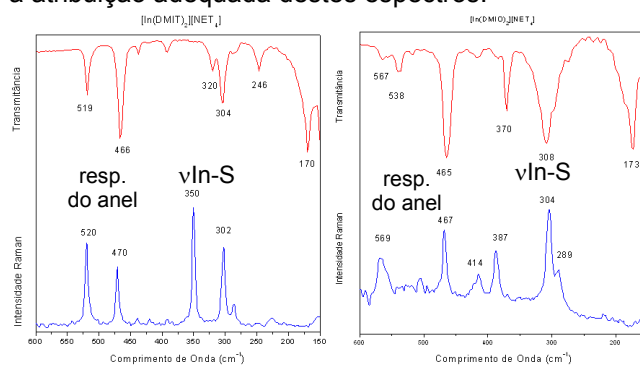
Os sais complexos  $[\text{In}(\text{dmio})_2][\text{Q}]$  ( $\text{Q} = \text{NMe}_4$ ,  $\text{NEt}_4$ ,  $\text{NBut}_4$  e  $\text{PPh}_4$ ) e seu análogo  $[\text{In}(\text{dmit})_2][\text{NEt}_4]$  foram sintetizados baseando-se no procedimento descrito na literatura<sup>2</sup>. As reações são descritas a seguir:



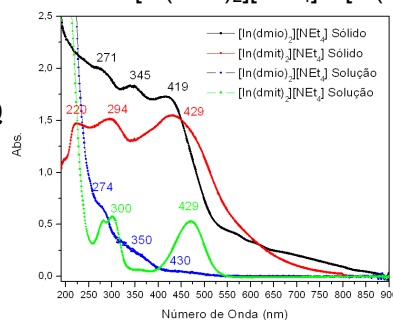
Os compostos **1-4** foram obtidos com rendimentos de 70 a 80% e purificados em Acetona/EtOH. Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos com dmio e com dmit foram obtidos em pastilha de CsI entre 4000 a 150  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros Raman na fase sólida foram obtidos num FT-Raman com laser de 1064 nm de 4000 a 70  $\text{cm}^{-1}$ . 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 fotoelétrons 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 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

decomposição de energia (EDA) para auxiliar na análise da geometria preferencial conhecida<sup>2,3</sup>.

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

<sup>1</sup>Picciari, P.H.S.; Souza Jr., F.G.; Comerlato N.M.; Soares, B.G. *Synthetic Metals*, **2007**, 157(24), 1074. <sup>2</sup>Comerlato, N.M.; Ferreira, G.B.; Paula, V.C.; Wardell, J.L.; Wardell, S.M.S.V. *Inorganica Chimica Acta*, **2014**, 423, 225. <sup>3</sup>Lopes, 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. <sup>4</sup>Ávila, B.M.F.; Comerlato, N.M.; Howie, R.A.; Wardell, J.L. *Inorganica Chimica Acta*, **2004**, 357(5), 1487.