

Avaliação Teórico-Experimental de complexos polissulfurados de Ni(II)

Ana Carolina H. Gonçalves (PG)¹, Glaucio B.Ferreira (PQ)¹, Jackson A.L.C. Resende (PQ)¹, Guilherme P. Guedes (PQ)²

*acalena@gmail.com

Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química Inorgânica, RJ, Brasil, 24020-150.
Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 23870-000.

Palavras Chave: Lligantes polissulfurados, Química de coordenação, Cristalografia.

Introdução

Complexos de ligantes polissulfurados tem sido reportados na literatura devido as suas potenciais aplicações na área de novos materiais, com propriedades de condução elétrica^{1,2}. A síntese e caracterização de sais complexos com estas classes de ligantes têm sido realizadas juntamente com a avaliação teórica das propriedades espectroscópicas por nosso grupo de pesquisa^{3,4}. Assim, este trabalho tem o objetivo de avaliar metodologias de cálculo para a caracterização dos espectros IV/Raman e UV-vis de complexos de níquel dos ligantes pertiocarbonato (CS₄), tritioarbonato (CS₃) e etilxantato (ROCS₂) para uma atribuição adequada de suas propriedades eletrônicas e vibracionais.

Resultados e Discussão

Os complexos (1), (2) e (3) apresentados na figura 1, foram sintetizados segundo a literatura^{5,6} e foram caracterizados por espectroscopia vibracional e eletrônica e difração raios-X para os dois últimos sais complexos. A abordagem teórica empregou a teoria do funcional de densidade, utilizando B3LYP e TPSSTPSS com funções de base double zeta com funções difusas e polarizadas, 6-31+G**. O pacote computacional utilizado foi o Gaussian09. Os modos vibracionais foram avaliados graficamente pelo programa Chemcraft com auxílio da análise da distribuição de energia vibracional (VEDA). Finalmente, a análise populacional foi aplicada com o programa GaussSum em conjunto com a análise dos estados excitados a partir do método TD-DFT.

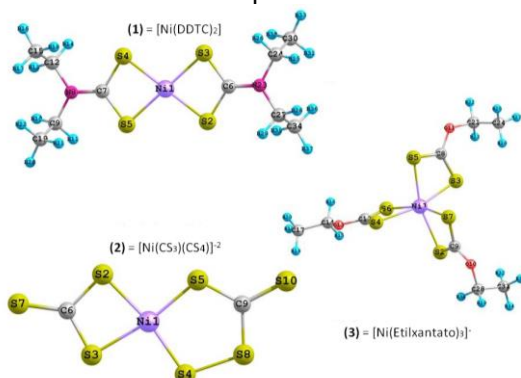


Figura 1. Complexos alvo sintetizados propostos para estudos teóricos e cristalográficos.

As distancias de ligação Ni-S calculadas apresentaram variação entre 2,22 e 2,25 Å para (1),

2,16 e 2,27Å para (2) e entre 2,44 e 2,52 Å para (3). Os valores cristalográficos obtidos encontram-se entre 2,14 e 2,18 Å para (2) e 2,41 e 2,44 para (3). As principais bandas no infravermelho do complexo (2) são observadas em 1014, 960, 875 e 851 cm⁻¹ onde o primeiro se refere νC=S e os demais são atribuídos ao νC-S dos ligante CS₄ e CS₃. Nos complexos (1) e (3), o ligante possui grupamentos com rotação livre e diversos modos vibracionais são acoplados sendo necessário o uso do VEDA. Em todas as espécies a vibração νNi-S é observada com bandas entre 400 e 300 cm⁻¹. A figura 2 apresenta uma análise comparativa dos espectros eletrônicos obtidos pelos métodos TD que permitiu atribuir as transições σ(Ni-S)→[ps+σ*Ni-S] na região de 280-320nm. As transições de menor energia acima de 500 nm foram atribuídas como [d(Ni)+pS]→[π*C=S].

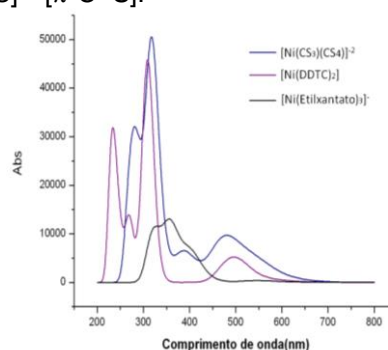


Figura 2. Espectro eletrônico teórico dos complexos obtidos com TPSSTPSS em estado gasoso.

Conclusões

Os resultados indicam uma boa correlação teórico-experimental permitindo caracterização mais completa dos presentes compostos.

Agradecimentos

PROPPi-UFF, CNPq, CAPES, LAME-UFF, LdrX-UFF e LabCri-UFMG.

¹ Cassoux, P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185, 213. ²Steimecke, G., Kirmse, R., Hoyer, E., *Zeitschrift Fur Chemie*, **15**, 28, 1975. ³Ferreira,G.B., Comerlato, N.M., Wardell, J.L. Hollauer, E. *J. Braz. Chem. Soc.***2004**, 15, 951. ⁴Ferreira, G.B., Comerlato, N.M., Wardell, J.L. Hollauer,E. *Spectrochim. Acta Part A* **2008**, 71, 215. ⁵Muller, A., Krickemeyer, E., El-Katri, F., Rehder, D., Stammner, A., Bogge, H., Hellweg, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1160. ⁶Coucovanis, D., Fackler, J-P., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1346, 1967.