

Preparação e Caracterização Espectroscópica Vibracional e Eletrônica de Complexos Polissulfurados.

Ludmila C.A. de Azeredo ^{*(IC)}, Marcelo M. Marques (PG), Glaucio Braga Ferreira (PQ)
*azeredo_ludmila@yahoo.com

Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, Brasil, 24020-150.

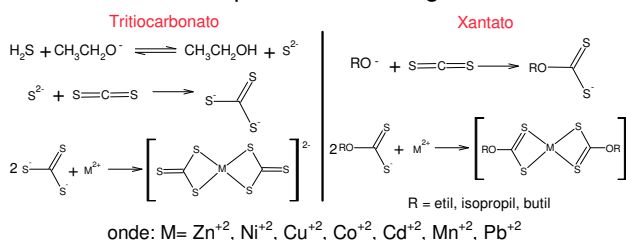
Palavras Chave: Tritiocarbonato, Xantato, Química de Coordenação

Introdução

Atualmente existe um interesse crescente na síntese e reatividade de complexos polissulfurados devido as diferentes aplicações em bioinorgânica, ciência dos materiais e catálise¹. Nesse cenário, ligantes do tipo: tritio-carbonato (CS_3^{2-}) e xantato ($RO-CS_2^-$) tornam-se imprescindíveis. O primeiro devido a sua aplicação como aditivo anticorrosivo e antioxidante para óleos lubrificantes e graxas². Já o segundo é utilizado como agentes de flotação para minerais tiófilos e metais de transição³. Assim, o objetivo deste trabalho foi à síntese e caracterização de complexos contendo os ligantes xantatos e tritio-carbonato, sendo alguns inéditos na literatura para avaliação de suas propriedades espectroscópicas vibracionais e eletrônicas ainda não elucidadas.

Resultados e Discussão

Os sais complexos $[M(CS_3)_2][PPh_4]_2$ e complexos neutros $M(RO-CS_2)_2$ foram sintetizados através de modificações nos procedimentos descritos na literatura^{3,4}, como apresentado a seguir:



Os sólidos obtidos apresentaram uma faixa de rendimento entre de 10 a 50%. Os espectros Raman na fase sólida foram obtidos num FT-Raman MultiRam Bruker de 4000 a 70 cm^{-1} e os espectros de infravermelho de 4000 a 375 cm^{-1} num FT-IR alfa Bruker por ATR. As transições eletrônicas foram avaliadas na fase sólida de 1100 a 190 nm por refletância difusa num espectrofotômetro Cary 5000. Também foram avaliados para alguns compostos a difração de Raios-X de pó num equipamento Bruker D8 Advance em temperatura ambiente (passo=0.02 / tempo=0.1s).

Alguns espectros na região do Infravermelho e Raman, além do UV-Vis são apresentados nas figuras 1 e 2 ao lado. A espectroscopia vibracional permitiu caracterizar as diferenças entre os ligantes, com bandas em 1200 cm^{-1} e 690-640 cm^{-1} para os xantatos⁵ enquanto para o CS_3 foi observado os $\nu C=S$ e $\nu C-S$ em 1000 e 855 cm^{-1} . Os espectros Raman permitiram mapear $\nu M-S$ abaixo de 400 cm^{-1} .

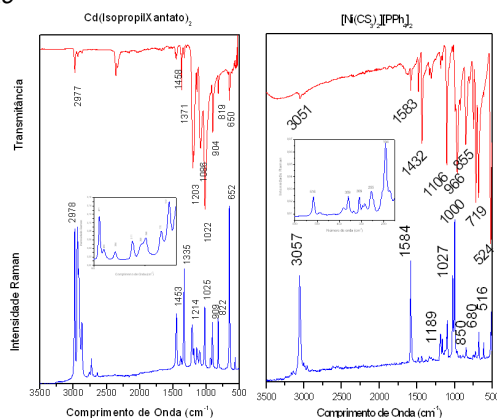


Figura 1. Espectros IV e Raman dos complexos $[Ni(CS_3)_2][PPh_4]_2$ e $Cd(C_4H_7OS_2)_2$.

Os espectros UV-Vis permitiram justificar claramente a cor dos complexos, com a absorvância em 513nm para o $[Ni(CS_3)_2][PPh_4]_2$ marrom, enquanto os xantatos de Zn, Cd e Pb apresentaram coloração amarela, indicando a mudança do cromóforo. A difração de polícristal foi utilizada para caracterização de sistemas cristalinos já existentes.

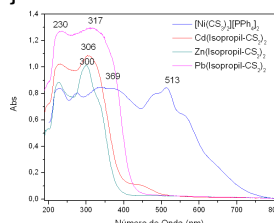


Figura 2. Espectros UV-Vis.

Conclusões

Unindo-se as metodologias de síntese e observações espectroscópicas foram preparados e caracterizados complexos de xantatos e (CS_3^{2-}) com êxito. Estes dados servirão de suporte para um futuro estudo teórico inédito de atribuições espectroscópicas com maior confiabilidade.

Agradecimentos

Prof. Jackson A.L.C. Resende (UFF), PROPPI-UFF, FAPERJ, CNPq, CAPES, LAME-UFF e LdrX-UFF

¹(a) Vicent, J., Chicote, M.T., Herrero, P.G., Jones, P.G. Inorg. Chem., 36, 5735, 1997. (b) Olk, R.M., Olk, B., Dietzsch, W., Kirmse, R., Hoyer, E., Coord. Chem. Rev., 117, 99, 1999. (c) Pullen, A.E., Olk, R.M. Coord. Chem. Rev. 1999, 188, 211. ²Coucovanis D., Patil P.R., Kanatzidis M. G., Detering B., Baenziger N. C., Inorg. Chem., 24, 24-31, June 26 1984. ³Coucovanis, D., Fackler, J-P., J. Am. Chem. Soc., 89, 1346, 1967 ⁴ (b) Han, K. N.; Meng, X. U.S Patent 5114687, 1992; 5 pp. (c) Wing, R. E.; Doane, W. M.U.S. Patent 695617, 1976; 37 pp. (d) Coucovanis, D. Prog. Inorg. Chem. 1979, 26,302. ⁵Bailey J. H. E., Drake J. E., Khasrou L. N., Yang J. Inorg. Chem 34, 124-133, July 6 1994.