

Estudo experimental e teórico dos espectros eletrônicos de $[\text{NEt}_4]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ e $[\text{NEt}_4]_2[\text{Zn}(\text{dmio})_2]$

Glauco B. Ferreira (PG)¹, Nadia M. Comerlato (PQ)^{1*}, James L. Wardell (PQ)¹, Eduardo Hollauer (PQ)^{2*} nadia@iq.ufri.br e edu@kabor.gqt.uff.br

1-Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro,

2- Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

Palavras Chave: *dmit*, *dmio*, UV-VIS.

Introdução

Os compostos de coordenação do *dmit* (1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiotolato) e seus análogos têm sido objeto de inúmeros estudos nos últimos anos, principalmente, devido as suas propriedades não usuais, como condutividade elétrica, ferromagnetismo e ótica não linear¹. Ultimamente, o nosso grupo de pesquisa realizou trabalhos teórico-experimentais de espectroscopia vibracional no infravermelho e Raman de complexos do *dmit* e *dmio* com elementos representativos^{2,3}. No entanto, até o momento, não foi realizada nenhuma avaliação, a nível teórico, da estrutura eletrônica destes sistemas, gerando atribuições dúbias de seus espectros. Assim, o objetivo deste trabalho foi o de avaliar metodologias para a caracterização dos espectros UV-VIS de complexos de *dmit* e *dmio*, utilizando os compostos $[\text{NEt}_4]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ e $[\text{NEt}_4]_2[\text{Zn}(\text{dmio})_2]$ como modelos iniciais.

Resultados e Discussão

Os compostos $[\text{NEt}_4]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ e $[\text{NEt}_4]_2[\text{Zn}(\text{dmio})_2]$ foram sintetizados e purificados segundo a literatura⁴. Os mesmos foram recristalizados e suas propriedades físicas foram concordantes com os valores publicados. Os espectros UV-VIS dos sais complexos e do cátion Et_4NBr foram obtidos na região de 900 a 190 nm em solução de concentração $\sim 2,0 \times 10^{-4}$ M em acetonitrila, utilizando celas de quartzo de 1,0 cm, em um espectrômetro Varian-Cary 1E. Os espectros foram desconvoluídos usando múltiplas gaussianas com o programa Origin 5.0 e não indicaram interferência do cátion nesta faixa espectral. Assim os estudos teóricos consideraram as unidades aniônicas independentes. Os cálculos empregados na análise dos espectros eletrônicos envolveram a otimização prévia das geometrias, análise vibracional, definindo as estruturas com mínimo de energia global. Foram utilizados métodos RHF com bases double zeta, 6-31G para C, S e O e SBK-ECP para Zn presente no pacote Gamess. Os orbitais moleculares foram analisados através da análise populacional de Mulliken. Finalmente, a avaliação das energias de transição e forças do oscilador destas estruturas foi realizada para estados singletos, a partir de cálculos ZINDO-S, CIS, TD e CISD, que consistem de metodologias de interação

de configuração muito utilizadas atualmente. As atribuições finais aparecem de forma resumida na tabela 1. As informações adicionais poderão ser encontradas em um trabalho recentemente publicado pelo nosso grupo de pesquisa⁵.

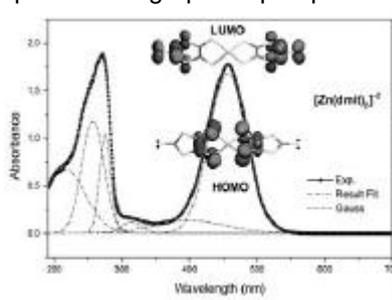


Figura 1. Espectro UV-VIS desconvoluído do $[\text{NEt}_4]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$.

Tabela 1. Atribuição das transições eletrônicas dos ânions $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{dmio})_2]$ entre 190 e 900 nm.

nm	Est.	Ab initio	ZINDO
$[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$			
1	457	${}^1\text{B}_2$	$\pi(\text{p S}_m) \rightarrow {}^*\pi\text{C}=\text{S}$
3	314	${}^1\text{E}$	$\pi(\text{p S}_m) \rightarrow {}^*\sigma\text{C}-\text{S}$
4	275	${}^1\text{B}_2$	$\pi(\text{p S}_i) \rightarrow {}^*\pi\text{C}=\text{S}$
5	256	${}^1\text{E}$	$\pi(\text{p S}_m) \rightarrow {}^*\pi\text{C}=\text{S}$
$[\text{Zn}(\text{dmio})_2]^{2-}$			
1	393	${}^1\text{E}$	$\pi(\text{p S}_m) \rightarrow {}^*\sigma\text{C}-\text{S}$
2	332	${}^1\text{B}_2$	$\pi(\text{p S}_m) \rightarrow {}^*\pi\text{C}=\text{O}$
3	298	${}^1\text{E}$	$\pi(\text{p S}_m) \rightarrow \text{Zn } 4\text{p}z/s$
4	259	${}^1\text{E}$	$\pi(\text{p S}_m) \rightarrow {}^*\pi\text{C}=\text{C}$

Conclusões

A partir da combinação de observações experimentais de dois ânions com estruturas semelhantes, da alteração do cromóforo $\text{C}=\text{S}/\text{C}=\text{O}$ e do acompanhamento por métodos teóricos adequados foi possível obter uma atribuição consistente dos espectros eletrônicos destes sais complexos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FUJB

¹ Pullen, A. E.; Oik, R. M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 211.
² Ferreira, G. B.; Comerlato, N. M.; Wardell, J. L. e Hollauer, E. *JBCS*. **2004**, *15*, 951.
³ Ferreira, G. B.; Comerlato, N. M.; Wardell, J. L. e Hollauer, E. *Spec. Chim. Acta A*. **2005**, *61*, 2663.
⁴ Svenstrup, N.; Becher, J. *Synthesis*. **1995**, 215.
⁵ Ferreira, G. B.; Comerlato, N. M.; Wardell, J. L. e Hollauer,

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

E.Inorg.Chim.Acta.2006,InPress.<http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2005.11.041>