

Estudo experimental e teórico dos espectros eletrônicos de $[\text{NEt}_4][\text{M}(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{Sb}$ e Bi ; $\text{L} = \text{dmit}$ e dmio).

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@kabir.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 com 1,2-ditiolatos têm sido estudados intensivamente nas últimas duas décadas. Contudo, em contraste com o largo número de estruturas estudadas, poucos estudos espectroscópicos foram realizados, sendo os trabalhos relacionados principalmente as propriedades não usuais, como condutividade elétrica, ferromagnetismo e ótica não linear de complexos de transição do grupo do níquel¹. O nosso grupo de trabalho tem se dedicado ao estudo da espectroscopia vibracional e eletrônica destes ligantes com elementos representativos a nível teórico experimental²⁻⁴. Entretanto, estudos da estrutura eletrônica de complexos com elementos representativos ainda não foram realizados a nível teórico, o que gera atribuições dúbias. 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 $[\text{NEt}_4][\text{M}(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{Sb}$ e Bi ; $\text{L} = \text{dmit}$ e dmio).

Resultados e Discussão

Os compostos $[\text{NEt}_4][\text{M}(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{Sb}$ e Bi ; $\text{L} = \text{dmit}$ e dmio) foram sintetizados segundo a literatura^{5,6}. Os mesmos foram recristalizados e suas propriedades físicas foram concordantes com os valores da literatura. Os espectros UV-vis dos sais complexos e do cátion Et_4NBr foram obtidos entre 900 e 190 nm em solução de concentração de 10^{-5} a 10^{-4} M em acetonitrila e DMSO, 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 e DFT-B3LYP com bases double zeta, 6-31G para C, S e O e SBK-ECP para Sb e Bi presentes nos pacotes Gamess/Gaussian. Os orbitais moleculares foram analisados através da análise populacional de Mulliken. Finalmente, a

avaliação das energias de transição e forças do oscilador destas estruturas otimizadas foi realizada a partir de cálculos CIS, TD, CISD e TD-DFT, que consistem de metodologias de interação de configuração muito utilizadas para este fim. Algumas

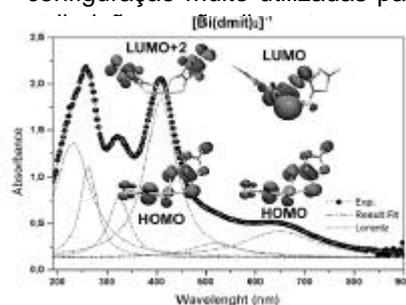


Figura 1.
Espectro UV-vis desconvoluído do

Tabela 1. Atribuição das transições eletrônicas dos ânions $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{-1}$ e $[\text{M}(\text{dmio})_2]^{-1}$.

Sb dmit	Sb dmio	Bi dmit	Bi dmio
406 nm	545 nm	649 nm	480 nm
$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \pi^* \text{C}=\text{S}$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Sb}-\text{S}_m$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Bi}-\text{S}_m$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Bi}-\text{S}_m$
364 nm	317 nm	520 nm	366 nm
$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Sb}-\text{S}_m$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Sb}-\text{S}_m$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Bi}-\text{S}_m$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Bi}-\text{S}_m$
328 nm	271 nm	409 nm	253 nm
$\text{ns Sb} \rightarrow \sigma^* \text{Sb}-\text{S}_m$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \pi^* \text{C}=\text{O}$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \pi^* \text{C}=\text{S}$	$\sigma \text{Bi}-\text{S}_m \rightarrow \sigma^* \text{Bi}-\text{S}_m$

Conclusões

A partir da combinação de observações experimentais dos 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-se uma atribuição consistente para estes compostos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERJ

¹ Pullen, A. E.; Olk, 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.* **2005**, *61*, 2663. ⁴ Ferreira, G. B.; Comerlato, N. M.; Wardell, J. L. e Hollauer, E. *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 1239. ⁵ Comerlato, N.M.; Costa, L.A.S.; Howie,

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

R.A.; Pereira, R.P.; Rocco, A.M.; Silvino, A.C.; Wardell, J.L.;
Wardell, S.M.S.V.; Polyhedron **2001**,20 , 415. ⁶ Aupers, J.H.;
Chohan, Z.H.; Comerlato, N.M.; Howie, R.A.; Silvino, A.C.;
Wardell, J.L.; Wardell, S.M.S.V.; Polyhedron **2002**, 21, 2107.