

Caracterização espectroscópica vibracional e eletrônica de complexos de dmit com cobre, cobalto e níquel.

Laura Joana Silva Lopes^{*} (IC), Glaucio B. Ferreira (PQ), Nadia M. Comerlato (PQ), Cássia C. Turci (PQ). laurajoana@terra.com.br

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Palavras Chave: dmit, IV, UV, Hartree-Fock, DFT-B3LYP, ZINDO-S

Introdução

Os compostos de coordenação do 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (dmit) têm despertado grande interesse devido às propriedades de condução elétrica, ferromagnetismo e óptica não-linear¹. Este trabalho tem como objetivo a atribuição dos modos vibracionais e das transições eletrônicas de complexos de cobre, cobalto e níquel com dmit, visando-se um estudo sistemático das propriedades espectroscópicas desses compostos. Foi realizada a atribuição dos modos harmônicos com base nos métodos Hartree-Fock e DFT-B3LYP, presentes no pacote Gamess, e cálculos dos estados de transição com o método ZINDO-S do pacote ORCA.

Resultados e Discussão

Os complexos do tipo $[M(dmit)_2][NEt_4]_2$ (M = Cu, Co e Ni) (**Figura 1**) foram sintetizados seguindo procedimento descrito na literatura^{2,4}. Todos foram isolados na forma sólida e mostraram-se estáveis ao ar. A caracterização espectroscópica dos produtos foi realizada utilizando-se as técnicas de espectroscopia de absorção nas regiões do infravermelho e ultravioleta-visível. A composição química dos complexos foi confirmada por análise elementar. **Figura 1.** Esquema estrutural dos $[M(dmit)_2]^{2-}$ (M = Cu, Co e Ni).

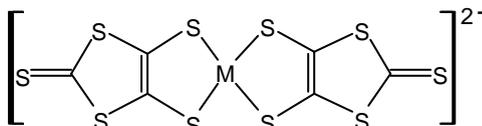


Tabela 1. Bandas características no IV dos complexos $[M(dmit)_2][NEt_4]_2$ (M = Cu, Co e Ni).

| M | C-H | C=C | C=S |
|----|------------------|------|-----------|
| Cu | 3000 – 2943 1479 | 1434 | 1057 1027 |
| Co | 3000 – 2940 1456 | 1378 | 1067 1026 |
| Ni | 3000 – 2944 1481 | 1435 | 1044 1024 |

Os espectros de IV dos três complexos, são muito semelhantes apresentando somente uma diferença marcante no valor da banda relativa ao grupamento C=C do complexo de cobalto. De acordo com dados da literatura¹, o deslocamento desta banda para regiões abaixo de 1400 cm^{-1} podem ser atribuídas a

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

formação de espécies oxidadas. Aliando-se o resultado do espectro de IV do complexo $[Co(dmit)_2][NEt_4]$ aos valores obtidos na análise elementar sugere-se a formação de um complexo de Co(III).

Tabela 2. Análise elementar. dos complexos $[M(dmit)_2][NEt_4]_2$ (M = Cu, Co e Ni).

| M | experimental (calculado) |
|----|--|
| Cu | C 35,66% (36,86), H 5,84% (5,62), N 4,28% (3,91) |
| Co | C 25,41% (37,10), H 3,59% (5,66), N 2,19% (3,93) |
| Ni | C 36,08% (37,12), H 6,06% (5,66), N 4,31% (3,93) |

Para todos o compostos, nos espectros de UV-vis em DMSO (**Tabela 3**), foram visualizadas duas bandas acima de 400 nm. É possível identificar que estas bandas se referem às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ com a participação do orbital σ^*M-S .

Tabela 3. Bandas características no UV-vis dos complexos $[M(dmit)_2][NEt_4]_2$ (M = Cu, Co e Ni).

| M | bandas (nm) [e] |
|----|--|
| Cu | 239 [18316]; 307 [19794]; 407 [10605]; 541 [14250] |
| Co | 296 [17446]; 368 [14131]; 441 [9927]; 563 [4403] |
| Ni | 295 [25983]; 317 [27853]; 417 [15956]; 616 [8482] |

Conclusões

Neste trabalho realizou-se um estudo sistemático de caracterização espectroscópica dos complexos de níquel, cobalto e cobre com dmit. Foi possível observar alterações nos espectros decorrentes da substituição do íon metálico e sugere-se a formação de um complexo de Co(III).

Agradecimentos

CNPq (bolsa PIBIC).

¹ Cassoux, P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185, 213. ² Matsuda, F.; Tamura, H.; Matsubayashi, G. *Inorg. Chim. Acta.* **1999**, 295, 239.

³ Wang, X. Q.; Yu, W. T.; Xu, D.; Wang, Y. L.; Li, T. B.; Zhang, G. H.; Sun, X. B.; Ren, Q. *Acta Cryst. E.* **2005**, 61, M717.

⁴ Steimecke, G.; Sieler, H. -J.; Hoyer, E. *Phosphorus Sulfur* **1979**, 7, 49.