

Estudo Teórico-Experimental dos Espectros Vibracionais e Eletrônicos do Complexo $[\text{NEt}_4][\text{Sb}(\text{mnt})_2]$.

Guilherme Camelier Almeida^{1*}(PG), Glaucio Braga Ferreira (PQ)², Cassia Curan Turci (PQ)¹, Nadia Maria Comerlato (PQ)¹. *gcalmeida@iq.ufrj.br

1- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 21910-900.

2- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro-Campus Macaé, Macaé, RJ, Brasil, 27930-560.

Palavras Chave: MNT, Antimônio, Espectroscopia, UV-Vis RHF, DFT-B3LYP

Introdução

Complexos de ligantes polissulfurados representam uma classe importante de compostos de coordenação, não apenas em função de suas aplicações na química analítica, mas principalmente devido as suas características como sais de transferência de carga, largamente utilizados na composição de materiais com propriedades ópticas e eletrônicas.

Este trabalho tem o objetivo de avaliar metodologias para a caracterização dos espectros de IV e UV-vis de complexos do ligante 1,2 dicianoeteno-1,2-ditolato (MNT) com o elemento representativo antimônio, utilizando o composto $[\text{NEt}_4][\text{Sb}(\text{MNT})_2]$, visando um estudo sistemático de suas propriedades eletrônicas em solução. A atribuição das transições vibracionais e eletrônicas foi realizada com base em métodos ab initio e comparado à outros complexos polissulfurados.

Resultados e Discussão

O ligante e o complexo foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV-TF), e por análise elemental do tipo (CHN).

Foram empregados os métodos RHF e DFT-B3LYP com bases double zeta, 6-31G** para C e S e SBK-ECP(d) para os metais presentes no pacote Gamess para otimizar as estruturas com mínimo de energia global e comparar os resultados obtidos com os resultados experimentais de difração de raios X^{4,5,6} e dos espectros de IV-TF.

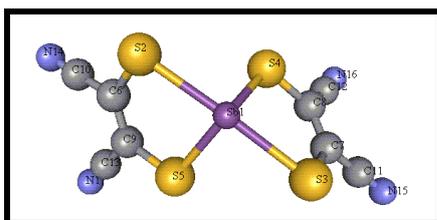


Figura 1: Estrutura molecular otimizada $[\text{NEt}_4][\text{Sb}(\text{MNT})_2]$.

IR(cm^{-1}) Exp.:KBr	IR(cm^{-1}) Calc.	CHN (%)	Dist.Lig. Cal/Exp (Å°)
2987 ν (C-H), 2202 ν (C=N)	2325 ν (C \equiv N) 1540 ν (C=C)	Calc: C:36.10% H:3.79% N:13.15%	(Sb-S) 2.51/2.48 (C-S) 1.77/ - (C-C) 1.43/ - (C=C) 1.37/ - (C-N) 1.17/ -
1482 ν (C=C), 1439 ν (C=C), 1172 ν (C-S), 1142 ν (C-S), 1109 ν (C-CN) 1000 ν (C-S)	1158 ν (C-CN) 1040 ν (C-S) 871 (ν C-S + ν C-C) 307 ν (Sb-S)	Exp: C:36.69% H:3.91% N:12.59%	
854 ν (C-S) + (C-C) ν_1 e ν_2 (Sb-S) 321, 304			

Tabela1. Resultados experimentais obtidos para o complexo $[\text{NEt}_4][\text{Sb}(\text{MNT})_2]$.

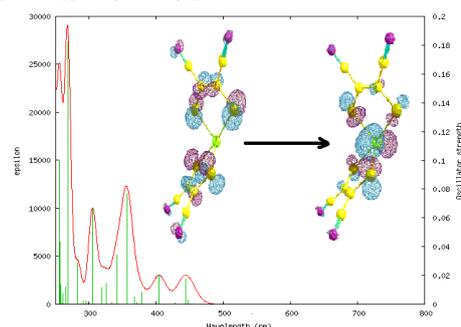


Figura 2: Espectro eletrônico teórico do $[\text{NEt}_4][\text{Sb}(\text{MNT})_2]$.

A análise dos espectros eletrônicos, utilizando os solventes metanol, acetonitrila e DMSO, constituiu-se de um estudo teórico envolvendo o método TD-CIS. A transição de $\pi(\text{S}_m)/\pi(\text{C-C}) \rightarrow \sigma^*\text{Sb-S}$ foi observada em 436 nm.

Conclusões

A combinação de observações experimentais e o acompanhamento por métodos teóricos adequados permitiram uma caracterização consistente para este composto.

Agradecimentos

CAPES, FAPERJ, FUNEMAC, PGQu-IQ-UFRJ

¹Davidson, A., Holm R.H. Inorg. Syn. **10**, 8-17.

²Hunter G., J.C.S Dalton, 1496-1498, 1972.ress, 1988. 273p.

³Tuck D.G.; Yang M.K. J. Chem. SOC.(A), 214-219, 1971.

⁴Day R.O., Holmes R.R., Inorg. Chem., **21**, 2379-2382, 1982.

⁵Hunter G., Weakley J.R. J.C.S Dalton, 1067-1070, 1973.

⁶Ma C., Han Y., Li D. Polyhedron, **23**, 1207-1216, 2004.