

Análise dos orbitais naturais de ligação (NBO) do complexo bis-dietilditiocarbamato de Co (II) – [Co(ddcb)₂].

Joanna M^a Ramos (PG)^{1*}, Otávio Versiane (PQ)², Grisset F. Ondar (PQ)¹, Claudio T. Soto (PQ)¹

¹ Departamento de Química Inorgânica – UFF – Morro do Valonguinho s/n – Centro – Niterói – RJ

joannamaria@uol.com.br

² Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia do Rio de Janeiro – Maracanã (IFRJ) – Rio de Janeiro

Palavras Chave: NBO, complexo de cobalto, DFT: B3LYP.

Introdução

A análise de NBO proporciona informações sobre a localização dos orbitais atômicos naturais (NAOs), do grau de deslocalização da estrutura eletrônica, balanço de cargas, ordem da ligação, dentre outras informações sobre a estrutura eletrônica de um complexo. Esse estudo baseia-se em um método para transformação otimizada de uma dada função de onda em uma forma localizada, correspondente a elementos de um centro (par isolado) e de dois centros (ligação) da estrutura de Lewis.¹ Aqui aplicamos a análise de NBO para elucidar algumas das características acima citadas no complexo de cobalto – [Co(ddcb)₂].

Resultados e Discussão

A estrutura foi pré-otimizada utilizando o funcional B3LYP com base 6-311G(d, p). A estrutura do complexo é ilustrada na Figura 1. A partir da geometria otimizada procedeu-se à análise dos orbitais naturais de ligação (NBO), usando o programa Gaussian03.² As energias de interação significativas entre orbitais doadores e aceptadores se apresentam na Tabela 1.

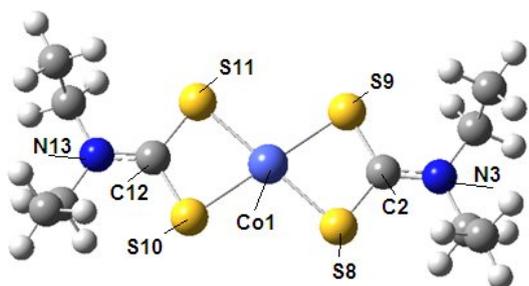


Figura 1. Estrutura geométrica do complexo [Co(ddcb)₂].

Os resultados sugerem uma transferência eletrônica dos pares de elétrons solitários dos diferentes átomos de S para os orbitais antiligantes π^*_{C2-N3} e $\sigma^*_{C12-N13}$. A presença de orbitais de ligação σ_{S8-S9} e $\sigma_{S10-S11}$ se deriva da análise NBO considerando orbitais de spin beta, apesar disso os orbitais de ligação σ_{S8-S9} e $\sigma_{S10-S11}$ apresentam o par eletrônico necessário para a ligação. A distância entre os átomos de S(8) e S(9), e entre S(10) e S(11) é de 2.885 Å, respectivamente, o que indica uma ligação

longa entre os átomos de S (para S₈²⁺ a distância de ligação S-S ponte é de 2.83Å)³. Frente a isso os átomos de S complementarizam aproximadamente o octeto de Lewis. Os resultados indicam a existência de uma carga de 0.826e sobre o átomo de Co, mostrando assim que o íon Co²⁺ ocupou 4 elétrons nas ligações σ com os átomos de S, compensando a carga residual pelo elétron remanescente. Os coeficientes de polarização (CP) da ligação Co(1)-S(8) é de: 18.64% para o Co(1), e 81.36% para o S(8), o que indica polarização elevada dirigida para o S (evidenciando um forte caráter iônico). Para a ligação σ C(2)=N(3) os CP são: 36.76% C(2) e 63.24% N(3); na ligação π os CP são: 26.78% C(2), e 73.13% N(3), o que indica a presença de caráter iônico na ligação. A ligação Co(1)-S(8) está formada pela interação entre um orbital $sp^{0.01}_d^{1.08}$ (47.8% s, 0.47% p e 51.72%d) centrado sobre o Co, e um orbital $sp^{15.87}_d^{0.02}$ (5.92% s, 93.93%p e 0.15% d) do S.

Tabela 1. Energia de interação entre orbitais

NBO doador	NBO aceitador	Energia. Kcal/mol
$n_{S9}; n_{S8}$	π_{C2-N3}	24.75 ; 25.53
$n_{S10}; n_{S11}$	$\sigma^*_{C12-N13}$	5.70 ; 5.86
n_{S8}	π_{C2-N3}	25.53
σ_{S8-S9}	π_{C2-N3}	59.11
$\sigma_{S10-S11}$	$\pi^*_{C12-N13}$	58.82

Conclusões

Obtiveram-se os CP para diferentes ligações no complexo e se identificaram transferências eletrônicas significativas entre diferentes OM. A estrutura proposta obedece a estrutura de Lewis, evidenciando uma ligação longa S-S.

Agradecimentos

Joanna M^a Ramos, Grisset F. Ondar e Claudio T. Soto agradecem a CAPES pelas bolsas concedidas.

¹ Reed, A.E; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.

² Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

³ Shriver, D.F; Atkins, P.W. Química Inorgânica, 4^{ed}, Porto Alegre, Bookman. **2008**.