

# Evidência por NBO da ligação S-S de longa distância no complexo bis-dietilditiocarbamato de cobre (II).

Joanna M<sup>a</sup> Ramos (PQ)<sup>1,2\*</sup>, Grisset F. Ondar (PQ)<sup>2,3</sup>, Otávio Versiane (PQ)<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Depto. Química Inorgânica, Av. Athos da Silveira Ramos 149, Bloco A, 6º andar, Rio de Janeiro, RJ, CEP: 21941-909

<sup>2</sup> Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Depto de Química Inorgânica, Outeiro de São João Batista s/n - Campus do Valonguinho - Centro - Niterói - RJ, CEP: 24020-150.

<sup>3</sup> Instituto Federal do Rio de Janeiro, Rua Senador Furtado, 121 - Maracanã - Rio de Janeiro, RJ, CEP: 20270-021.

[jmramos@iq.ufrj.br](mailto:jmramos@iq.ufrj.br)

Palavras Chave: NBO, bis-dietilditiocarbamato de cobre (II), ligação S-S.

## Introdução

Este trabalho teve o intuito de sintetizar o complexo bis-dietilditiocarbamato cobre (II) – [Cu(ddcb)<sub>2</sub>] para determinação estrutural e análise dos orbitais naturais de ligação. A estrutura foi determinada através de CHN-O, termogravimetria, espectroscopia vibracional e cálculos teóricos DFT:B3LYP/6-311G (d, p). De posse da estrutura de equilíbrio se procedeu à análise dos NBO.

## Resultados e Discussão

Abordamos aqui os efeitos de deslocalização eletrônica devida à interação doador/aceptor entre orbitais de ligação e anti-ligantes, a qual pode aproximar-se através de um tratamento perturbativo da 2ª ordem da matriz de Fock na base NBO:  $\Delta E_{D \rightarrow A} \sim \frac{[\langle \varphi_D | F | \varphi_A \rangle]^2}{(\epsilon_A - \epsilon_D)}$ .<sup>1,2</sup> Essas interações e a obtenção dos coeficientes de polarização (CP) de diferentes ligações são elementos importantes de estudo da análise NBO para o complexo. Os resultados sugerem uma transferência eletrônica desde pares de elétrons solitários dos diferentes átomos de S para os orbitais antiligantes  $n_{Cu}$ ,  $\pi_{C2-N3}$ ,  $\pi_{C12-N13}^*$ ,  $\sigma_{Cu-S8}^*$ ,  $\sigma_{Cu-S9}^*$  e  $\sigma_{C12-N13}^*$ . Na Figura 1 apresentamos o orbital  $n(\alpha)_{S8}$ . A presença de orbitais de ligação  $\sigma_{S10-S11}$  (e dos orbitais  $\sigma_{S8-S9}$ ) se deriva da análise NBO considerando elétrons de spin beta. A distância longa entre os átomos S(8, 10) e S(9,11) é de 2.929 Å. O conjunto total de átomos complementa (aproximadamente) o octeto de Lewis. Para as ligações Cu(1)-S(8) o CP é de 24.23% sobre o Cu(1), e de 75.77% sobre o S(8), o que indica uma polarização dirigida ao átomo de S resultando num forte caráter iônico na ligação. Para a ligação C(2)-N(3) os CP são: 36.75% para C(2), e de 63,25% sobre o átomo de N(3) considerando a ligação  $\sigma$ , e para a ligação  $\pi$  os CP são: 26,72% sobre o C(2), e de 76,28% para o N(3), indicando caráter iônico na ligação. A ligação Co (1)-S(8) está formada pela interação entre um orbital  $sp^{0.01 1.05}_d$  (48.6% s, 0.37% p e 51.02% d) centrado sobre o átomo de Cu, e um orbital  $sp^{31.31 0.06}_d$  (3.09% s, 96.73% p e 0.18% d).

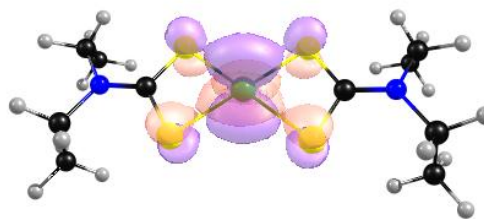


Figura 1. Orbital molecular de pares solitários sobre átomos de S.

Tabela 1. Energias de interação entre orbitais doadores e aceptores

NBO doador	NBO aceptor	Energia. Kcal/mol
$n(\alpha)_{S8}$	$n_{Cu}$	31.14
$n(\alpha)_{S8}$	$\pi_{C2-N3}^*$	24.97
$n(\alpha)_{S9}$	$\pi_{C2-N3}^*$	24.97
$n(\alpha)_{S10}$	$n_{Cu}$	31.15
$n(\alpha)_{S10}$	$\pi_{C12-N13}^*$	24.97
$n(\alpha)_{S11}$	$\pi_{C12-N13}^*$	24.97
$\sigma(\beta)_{S10-S11}$	$\sigma_{Cu-S8}^*$	26.75
$\sigma(\beta)_{S10-S11}$	$\sigma_{Cu-S9}^*$	26.75

## Conclusões

O íon  $Cu^{2+}$  apresenta coordenação quadrado plana no complexo do tipo  $ML_2$  sendo L o íon  $[(C_2H_5)_2NCS_2]^-$ . Obtiveram-se os CP e se identificaram transferências eletrônicas significativas entre diferentes OM. A estrutura proposta obedece à estrutura de Lewis, evidenciando uma ligação longa S-S de 2.929 Å.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelas bolsas concedidas.

<sup>1</sup> Reed, A. E.; Weinhold, F. A. *University of Wisconsin Theoretical Chemistry Institute Report* 1985; WIS-TC-1-697.

<sup>2</sup> Glendining, E. D.; Weinhold, F. A. *Ibid.*; 1988; WIS-TCI-733.