

# Análise teórico-experimental de complexos neutros de dmit com Bi(III) e Sb(III).

Glauco Braga Ferreira<sup>1</sup> (PQ)\*, Nadia Maria Comerlato<sup>2</sup> (PQ), James L. Wardell<sup>2</sup> (PQ)  
\*[glaucio@vm.uff.br](mailto:glaucio@vm.uff.br)

1- Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, RJ, Brasil, 24020-150.

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

Palavras Chave: dmit, IV, UV-vis, DFT-B3LYP, CPCM

## Introdução

Os ligantes polissulfurados são extensivamente estudados em diferentes campos da ciência, em função de suas propriedades pouco usuais. Podemos destacar o interesse nas propriedades de condução elétrica e óptica não linear obtidas para os complexos aniônicos de níquel com o ligante 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditilato, dmit<sup>1</sup>. A síntese e caracterização de diversos sais complexos com vários metais desta classe de ligantes tem sido realizada juntamente com uma avaliação teórica criteriosa por nosso grupo<sup>2,3</sup>, permitindo um estudo sistemático de suas propriedades moleculares.

Assim, o objetivo deste trabalho foi o de realizar o estudo teórico-experimental agora de complexos neutros com Sb(III) e Bi(III) do dmit, visando compreensão da energia de interação intermolecular no estado sólido e uma atribuição completa das transições eletrônicas e vibracionais destes compostos.

## Resultados e Discussão

Os compostos BrSbdmit (1), ISbdmit (2) e BrBidmit (3) foram avaliados teoricamente pelo método B3LYP com bases 6-31++G\*\* para C,S e Br e CEP-31G\* para Sb, Bi e I com os pacotes Gaussian 03 e Gamess-US. Os cálculos forneceram dados estruturais que foram comparados aos obtidos experimentalmente por difração de raios-X de monocristal<sup>4</sup>, Figura 1.

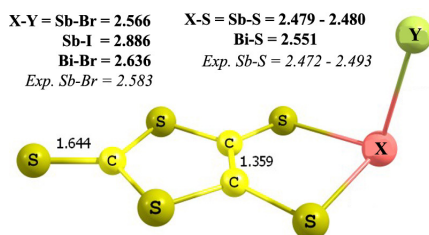


Figura 1. Parâmetros estruturais otimizados dos complexos (1), (2) e (3).

Os dados experimentais de espectroscopia vibracional na região do infravermelho de 4000 a 150 cm<sup>-1</sup> em pastilha de CsI e dos espectros UV-vis de 900 a 190 nm em solventes DMSO, THF e metanol foram comparados aos resultados teóricos dos modos vibracionais e excitações eletrônicas TD-DFT no vácuo e com efeito solvente e são apresentados na Tabela 1. Os orbitais moleculares foram analisados pela populacional de Mulliken

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

(APM) e c<sup>2</sup>.(APCQ). O solvatocromismo foi confirmado pela simulação teórica.

Tabela 1. Dados de IV e UV-vis<sup>#</sup>.

IV(cm <sup>-1</sup> ) UV-vis (nm)	BrSbdmit	ISbdmit	BrBidmit
vC=S	1091(1015)	1092(1013)	1090(1001)
vX-S	352 (328)	354 (325)	338 (311)
π→π*	392 - 351 (409-386)	392 - 348 (416-378)	397 - 349 (415-377)

#Teóricos (experimental.); X = Sb or Bi

A estrutura cristalográfica do BrSbdmit.THF apresenta o Sb com uma coordenação octaédrica distorcida devido às interações intermoleculares com as unidades vizinhas e uma molécula de THF. Estas interações e as ligações efetivas Sb-S e Sb-Br foram quantificadas energeticamente pela metodologia EDA<sup>5</sup> com a correção D3, onde foi possível confirmar a natureza destas ligações e interações no estado sólido. Os resultados estão apresentados na Figura 2.

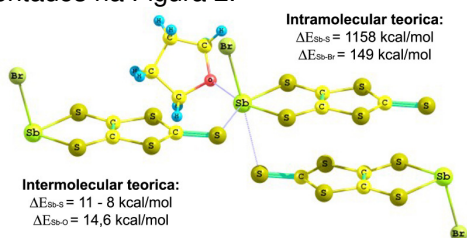


Figura 2. Energias de interação no BrSbdmit.THF.

## Conclusões

Através da análise dos resultados espectroscópicos e estruturais foi possível quantificar pela primeira vez a natureza da energia das interações intermoleculares no estado sólido desta importante classe de compostos, além da caracterização espectroscopia de sistemas neutros do dmit.

## Agradecimentos

Ao prof. Jose Walkimar M. Carneiro pelo apoio no LQC-UFF e apoio financeiro da FAPERJ.

<sup>1</sup> Pullen, A.E., Olk, R.M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 211. <sup>2</sup> Ferreira, G.B., Comerlato, N.M., Wardell, J.L. Hollauer, E. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 951. <sup>3</sup> Ferreira, G.B., Comerlato, N.M., Wardell, J.L. Hollauer, E. *Spectrochim. Acta Part A* **2008**, *71*, 215. <sup>4</sup> Abrantes, L.T., Comerlato, N.M., Ferreira, G.B., Howie, R.A. Wardell, J.L. *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, *9*, 522. <sup>5</sup> Su, P., Li, H. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 014102.