

Estudo Teórico-Experimental dos Espectros Eletrônico e Vibracional do Complexo $[\text{NEt}_4][\text{In}(\text{MNT})_2]$.

Guilherme C. Almeida^{1*}(PG), Glaucio B. Ferreira²(PQ), Cássia C. Turci¹(PQ), Nadia M. 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 Fluminense , RJ , Brasil, 24020-150.

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

Introdução

Complexos de ligantes polissulfurados representam uma importante classe de compostos de coordenação, devido às suas aplicações na área de ciência dos materiais, como sais de transferência de carga, na composição de dispositivos ópticos e eletrônicos de alta tecnologia e também na química bioinorgânica como miméticos enzimáticos. Na literatura aparecem alguns dados espectroscópicos de camada de valência para complexos desta classe com metais de transição. No entanto, informações para os complexos com elementos representativos são praticamente inexistentes¹.

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-ditiolato (MNT) com In(III), visando um estudo sistemático de suas propriedades eletrônicas e vibracionais com auxílio de métodos ab initio presente no pacote Gamess.

Resultados e Discussão

O ligante, em sua forma de sal de sódio (Na_2MNT), e o complexo foram sintetizados conforme literatura.^{2,3,4} A composição química do complexo foi confirmada por análise elementar de C, H e N, Tabela 1. O complexo foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho. Foram empregados os métodos RHF e DFT-B3LYP com bases double zeta, 6-31G** para C e S e SBK-ECP(d) para o metal. A otimização foi realizada com duas simetrias possíveis: D_{2h} (quadrática plana) e D_{2d} (tetraédrica), Figura 1. A geometria tetraédrica apresentou-se energeticamente mais favorável por 9,2kcal/mol em relação a estrutura quadrática plana.

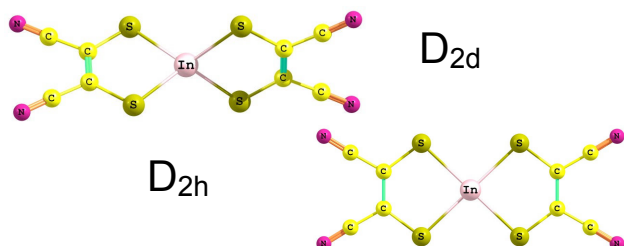


Figura 1. Otimização geométrica estrutural do composto $[\text{NEt}_4][\text{In}(\text{MNT})_2]$.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Resultados Experimentais e Teóricos Obtidos para o complexo $[\text{NEt}_4][\text{In}(\text{MNT})_2]$

IV(cm^{-1}):KBr	IV(cm^{-1}) Calc. D_{2d}	IV(cm^{-1}) Calc. D_{2h}	CHN (%)
2201(C≡N)	2324 (C≡N)	2322 (C≡N)	Calc:
1457 ν_1 (C=C)	1510 ν_1 (C=C)	1507 ν_1 (C=C)	C:36,57%
1148 ν_2 (C-S)	1163 ν_2 (C-S)	1167 ν_2 (C-S)	H: 3,84%
1002 ν_3 (C-S)	1039 ν_3 (C-S)	1044 ν_3 (C-S)	N:13,33%
860 ν_4 (ν C-S + ν C-C)	866 ν_4 (ν C-S + ν C-C)	879 ν_4 (ν C-S + ν C-C)	Exp:
513 ν_5 (σ CCN)	518 ν_5 (σ CCN)	524 ν_5 (σ CCN)	C: 34,97%
316 ν_6 (In-S)	356 ν_6 (In-S)	337 ν_6 (In-S)	H: 3,77%
			N: 11,25%

As distâncias de ligação In-S calculadas apresentaram variação entre 2,50 e 2,53Å. Os valores cristalográficos publicados apresentam valores entre 2,51 e 2,63Å, segundo a geometria dos complexos^{5,6}. A análise dos espectros eletrônicos, utilizando o solvente acetonitrila foi comparada aos resultados do método TD-CIS. A transição de $\pi(\text{Sm})/\pi(\text{C-C}) \rightarrow \sigma^*\text{In-S}$ foi atribuída em 440 nm.

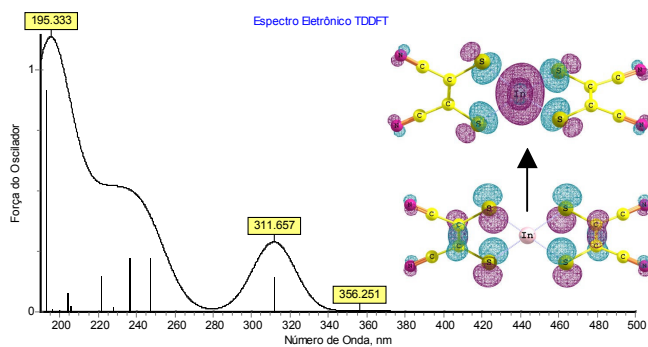


Figura 2: Espectro eletrônico teórico do $[\text{NEt}_4][\text{In}(\text{MNT})_2]$ com simetria D_{2d} .

Conclusões

A combinação das observações experimentais unidas ao acompanhamento por métodos teóricos adequados permite uma caracterização consistente para o composto estudado.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERJ, PGQu-IQ-UFRJ

¹Stiefel, E.I. Prog. Inorg. Chem. 52, 2004.

²Davidson, A., Holm R.H. Inorg. Syn. 10, 1964, 8-17.

³Hunter G., J.C.S Dalton,1496-1498, 1972,ress, 1988. 273p.

⁴Tuck D.G., Yang M.K. J. Chem. Soc. A, 1971, 214-219.

⁵Einstein, F.W.B., Jones R.D.G. J. Chem. Soc. A, 1971, 2762.

⁶Day R.O., Holmes R. R. Inorg. Chem., 1982, 21, 2379.