

Ânion dietilditiocarbamato [ddcb]⁻: análise espectroscópica e determinação estrutural

Anilton Coelho (PG)^{1,2*}, Joanna M^a Ramos (PQ)^{2,3}, Otávio Versiane (PQ)², Claudio T. Soto (PQ)², Grisset F. Ondar (PQ)^{1,2}

¹ Instituto Federal do Rio de Janeiro, Rua Senador Furtado, 121 - Maracanã – Rio de Janeiro, RJ, CEP:20270-021.

² 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.

³ 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

aniltoncoelho@yahoo.com.br

Palavras Chave: dietilditiocarbamato, espectro infravermelho, estrutura.

Introdução

A análise do espectro infravermelho do ânion dietilditiocarbamato é útil já que ele se apresenta como um ligante potencial em compostos de coordenação. Quando um ânion coordena a um átomo central metálico de um complexo, o caráter e configuração do ânion livre se perdem. Nesse sentido, a atribuição vibracional completa do ânion proposto servirá como ponto de referência para o estudo vibracional de complexos metálicos que o contém como ligante, por exemplo: [Co(ddcb)₂], [Cu(ddcb)₂], [Ni(ddcb)₂], dentre outros. Podemos em princípio supor que a simetria do ânion livre [ddcb]⁻ se mantém essencialmente sem mudanças apreciáveis quando é coordenado a um centro metálico, a não serem as correspondentes às distâncias C=S e C-S⁻ e o ângulo S=C-S⁻, cujos átomos de S quando ligados podem deslocalizar a carga negativa e as distâncias e ângulos podem variar. A estrutura do ânion é ilustrada na figura 1.

Resultados e Discussão

A atribuição vibracional do ânion em estudo se comprovou através do procedimento teórico DFT, com o funcional híbrido B3LYP e com o conjunto de base 6-311G (d,p), utilizando para tanto o programa Gaussian03.¹ O espectro infravermelho (figura 2) pode ser analisado em quatro regiões : 1^a) entre 2850 – 3000 cm⁻¹: evidência de estiramentos C-H; 2^a) entre 1500 – 1100 cm⁻¹: modos vibracionais de deformação angular 3^a) entre 1100 – 600 cm⁻¹: modos de estiramento C-C, C-N e modos de balanço (CH₂ e CH₃) e por último região abaixo de 600 cm⁻¹ correspondente a torções estruturais.² Os modos normais de estiramento C-N, C-C e C-S se encontram em 1201, 997 e 985 cm⁻¹. Os 3n-6= 42 modos normais se atribuíram na sua totalidade. As distâncias interatômicas encontradas para C=S, C-S⁻ e C-N foram 1.758, 1.758 e 1.337Å, respectivamente, o que indica a estrutura

ressonante entre os átomos S-C-S. O ângulo S-C-S foi de 108.81°.

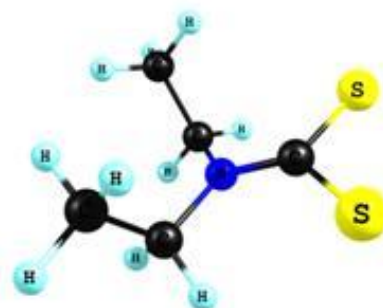


Figura 1. Estrutura do ânion dietilditiocarbamato

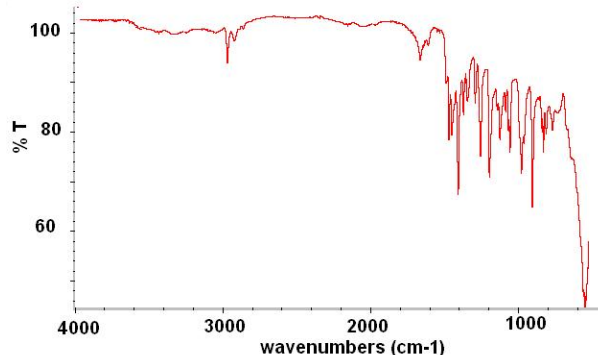


Figura 2. Espectro FT-IR

Conclusões

Os 3n-6=42 modos normais do ânion [ddcb]⁻ foram totalmente atribuídos do espectro infravermelho. A estrutura não apresentou simetria C_s porém C₁, o que indica uma pequena distorção rotacional do grupo C₂H₅.

Agradecimentos

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

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

² Mohan, N.; Cyvin, S.J.; Muller, A. *Coor. Chem. Rev.* 1976, 21, 221.