

Avaliação teórica de propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas de Ni(dmit)₂ e Cu(dmit)

Bavier, O.C.¹ (IC), Paes, P.C.¹ (IC), Ferreira, G.B.¹ (PQ), Comerlato, N.M.² (PQ)

1- Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, 24020-141 Niterói - RJ, Brasil.

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

• e-mail: glauciob@vm.uff.br

Palavras Chave: dmit, complexo neutro, B3LYP, UV-Vis, Infravermelho, Raman

Introdução

Os ligantes ditiolatos têm sido estudados intensivamente nas últimas duas décadas. As propriedades não usuais, como condutividade elétrica, ferromagnetismo e ótica não linear, têm sido o principal foco nestes trabalhos.¹ Nos últimos anos o ligante dmit (1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato) coordenado com elementos de transição e representativos vem ganhando relevante espaço nas pesquisas de desenvolvimento de novos materiais.² Neste processo, nosso grupo vem realizando um trabalho promissor no desenvolvimento de novos compostos de coordenação contendo dmit e seus isólogos, realizando uma caracterização vibracional e eletrônica teórico-experimental.³

Assim, o objetivo deste trabalho é apresentar uma análise teórica para a caracterização estrutural, vibracional e eletrônica na região do UV-Vis de compostos neutros de Ni(dmit)₂ e Cu(dmit).

Resultados e Discussão

Os complexos Ni(dmit)₂ e Cu(dmit) foram avaliados teoricamente utilizando o método DFT-B3LYP com bases double zeta, 6-31G e 6-31+G* presente no pacote Gaussian 03W. Os cálculos de avaliação dos parâmetros geométricos envolveram a otimização do monômero, dímero e trímero das unidades moleculares, dos quais foram obtidos os modos vibracionais. Isto permitiu compreender melhor as interações intermoleculares destes sistemas. Os orbitais moleculares das unidades monoméricas foram analisados através da análise populacional de Mulliken (APM) e c² (APCQ) utilizando o programa Gaussun e QM-Forge.

A síntese destes complexos neutros não é usual, sendo necessária uma análise detalhada por diferentes técnicas de caracterização. Assim, os dados experimentais de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, 4000 à 150 cm⁻¹ em pastilha de CsI, e dos espectros UV-Vis, 2200 à 190 nm em solventes DMSO e acetonitrila, foram comparados aos resultados teóricos dos modos vibracionais e excitações eletrônicas TD-DFT no vácuo e com efeito solvente. Os resultados estão apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Dados de IV e UV-Vis*.

IV(cm ⁻¹) UV-vis (nm)	Ni(dmit) ₂	Cu(dmit)
vC=S	1050 – 1053 (1057 - 1019)	1079 (1057-1027)
vX-S	334 (350 - 334)	340 (358)
π→π*	1161 (1167)	443 (458)

#Teóricos (experimental.); X = Ni ou Cu

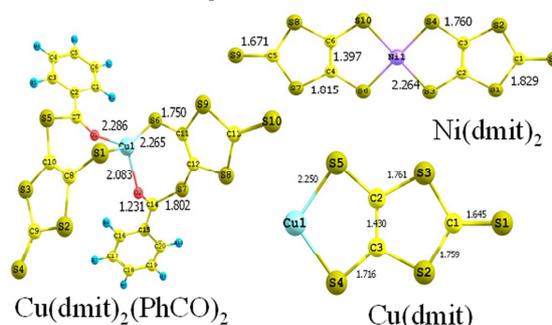


Figura 1. Estruturas otimizadas de Ni(dmit)₂ e Cu(dmit).

Avaliando os dados estruturais de compostos análogos desta classe de complexos, foi possível confirmar que as distâncias de ligação de Cu-S (2,260 – 2,294Å) e de Ni-S (2,141 – 2,171 Å) foram compatíveis com dados teóricos apresentados na **Figura 1**. Também foi possível definir pelas informações espectroscópicas que o complexo de níquel sintetizado foi compatível com o metal em um estado de oxidação +4 e que o Cu(dmit) preparado também apresenta grupamento benzila ligado ao complexo.

Conclusões

A combinação das observações experimentais unidas ao acompanhamento por métodos teóricos adequados permite uma caracterização consistente para os compostos estudados.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Química Computacional da UFF, a PROPPi e FAPERJ pelo apoio financeiro.

1- Cassoux, P. *Coord. Chem. Rev.* 185 (1999) 213. 2- P.H.S. Picciani, F.G. Souza Jr., N.M. Comerlato, B.G. Soares *Synthetic Metals* 157 (2007) 1074. 3- G.B. Ferreira, N.M. Comerlato, J.L. Wardell, E. Hollauer, *J. Braz. Chem. Soc.* 15(6) (2004) 951.