

Avaliação Estrutural, Vibracional e Eletrônica de Complexos $[\text{Zn}(\text{L})_2]^{-2}$, $(\text{L}=\text{CS}_3^- \text{ and } \text{CS}_4^-)$ and $\text{Cu}(\text{L})^-$, $(\text{L}=\text{CS}_3^- \text{ and } \text{CS}_4^-)$.

Paes, P.C. (IC), Bavier, O.C. (IC), Ferreira, G.B. (PQ)

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

*e-mail: glaucio@vm.uff.br

Palavras Chave: pertiocardonato, tritiocardonato, DFT, Infravermelho, Raman

Introdução

A síntese e caracterização de compostos de coordenação com ligantes heterocíclicos de enxofre têm sido objeto de intensos estudos nas últimas décadas¹. Os principais representantes desta classe de compostos são os complexos de ligantes ditiolenos. Podemos destacar o interesse nas propriedades de condução elétrica e óptica não linear, obtida para os complexos aniônicos de níquel com o ligante dmit² (1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato). Entretanto, outros polissulfurados como pertiocardonato (CS_4^-) e tritiocardonato (CS_3^-) também se destacam em outras áreas como intermediários de diversas reações químicas, além de atuar como aditivo anticorrosivo e antioxidante para óleos lubrificantes e graxas³.

Assim, o objetivo é estabelecer uma metodologia teórica adequada para a análise desta classe de compostos. Alguns resultados experimentais obtidos na literatura foram usados como referência⁴. Os cálculos empregados na análise dos espectros eletrônicos envolveram a otimização prévia da geometria e a análise vibracional na região do infravermelho e Raman, definindo as estruturas com mínimo de energia global.

Resultados e Discussão

Os compostos $[\text{Zn}(\text{L})_2]^{-2}$ e $[\text{Cu}(\text{L})]^-$ ($\text{L} = \text{CS}_4^-$ ou CS_3^-) foram avaliados teoricamente pelo método DFT-B3LYP com bases double zeta, 6-31G** e 6-31+G** presentes no pacote Gaussian 03W. A otimização foi realizada sem especificação de simetria. Entretanto, ao final da otimização verificaram-se as seguintes estruturas: $[\text{Zn}(\text{CS}_3)_2]^{-2}$ (D_{2d}) e $[\text{Zn}(\text{CS}_4)_2]^{-2}$ (C_2), $[\text{Cu}(\text{CS}_3)]^-$ (C_{2v}) e $[\text{Cu}(\text{CS}_4)]^-$ (C_s) como apresentado na **Figura 1**. Não foram encontrados modos de vibração imaginária. Os dados vibracionais experimentais descrevem um envelope de bandas entre 1100 e 800 cm^{-1} , descrito como $\nu\text{C}=\text{S}$ e νCS_2 . Os orbitais moleculares foram analisados através da análise populacional de Mulliken e c^2 utilizando o programa Gaussun e QM-Forge.

As distâncias de ligação Zn-S calculadas apresentaram variação entre 2,373 e 2,411 Å. Os valores cristalográficos publicados apresentam valores entre 2,319 e 2,323 Å, segundo a geometria do $[\text{Zn}(\text{CS}_4)_2]^{-2}$. Outros ditiolatos apresentam as ligações Zn-S entre 2,352 e 2,379 Å^{1,2}. A análise dos

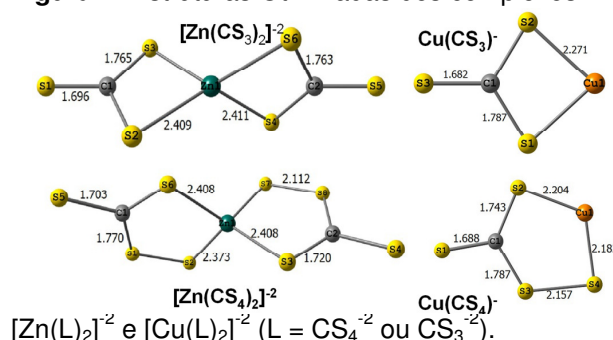
espectros eletrônicos simulados com resultados TD-CIS confirmou a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 340 e 400 nm, diferente do observado para complexos ditiolatos, como dmit que apresenta transições entre 450 - 500 nm^1 .

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

$\nu(\text{cm}^{-1})$ UV-Vis (nm)	$[\text{Zn}(\text{L})_2]^{-2}$	$[\text{Zn}(\text{LL})_2]^{-2}$	$\text{Cu}(\text{L})^-$	$\text{Cu}(\text{LL})^-$
$\nu\text{C}=\text{S}$	972	985 - 988	972	983
$\nu\text{X}-\text{S}$	381	362	385	341- 393
$\pi \rightarrow \pi^*$	367	388	358	393

$\text{L} = \text{CS}_3^{-2}$, $\text{LL} = \text{CS}_4^{-2}$, $\text{X} = \text{Zn}$ ou Cu

Figura 1: Estruturas Otimizadas dos complexos



Conclusões

A combinação das observações experimentais unidas ao acompanhamento por métodos teóricos adequados permite uma caracterização consistente para o composto estudado, sendo estes resultados os primeiros encontrados para esta classe de compostos.

Agradecimentos

Ao prof. Jose Walkimar M. Carneiro pelo apoio na LQC-UFF, ao apoio financeiro da PROPPi e FAPERJ.

1- Olk, R.M., Olk, B., Dietzsch, W., Kirmse, R., Hoyer, E., *Coord. Chem. Rev.*, 117, 99, 1999. 2- Pullen, A.E., Olk, R.M. *Coord. Chem. Rev.* 1999, 188, 211. 3- Vicent, J., Chicote, M.T., Herrero, P.G., Jones, P.G., *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 5735. 4- Muller, A., Krickemeyer, E., El-Katri, F., Rehder, D., Stammler, A., Bogge, H., Hellweg, F., 1995, 621, 1160.