

Novos ligantes α,α' -diiminas com grupos oxadiazóis substituídos. Um protótipo para supraestruturas em fase sólida e líquida.

Fabio da Silva Miranda^{1*}(PG), Norberto Sanches Gonçalves¹(PQ), Aline Maria Signori¹(IC), Rodrigo Cristiano²(PG), Adriano Martendal³(PG) miranda@qmc.ufsc.br.

¹Laboratório de Estrutura e Espectroscopia Molecular, ²Laboratório de Cristais Líquidos, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Cep-88040-900, CP.476. ³Universidade do Sul de Santa Catarina, Tubarão, SC, Brasil.

Palavras Chave: α,α' -diiminas, transferência de carga, B3LYP.

Introdução

Atualmente, há um grande apelo por moléculas que se auto-organizam e formem estruturas supramoleculares tais como nanoestruturas em estado sólido ou mesmo agregados em fase líquida [1,2]. Dessa maneira desenvolvemos dois ligantes semelhantes, mas com propriedades distintas. O primeiro ligante possui dois pontos de coordenação distintos que podem transferir carga de um sítio de coordenação ao outro da molécula, por se tratar de um ligante planar com diferentes anéis heterocíclicos ligados. Já o segundo possui somente um ponto de coordenação.

Resultados e Discussão

Sintetizamos os novos ligantes, a partir do também recém-sintetizado 5,6-ditetrazol-dipiridoquinoxalino, com os cloretos dos ácidos benzóico e 4-piridilcarboxílico em piridina seca (ver Fig. 1).

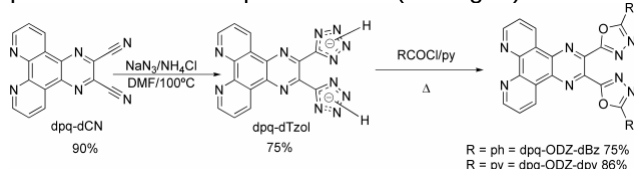


Figura 1. Procedimento sintético.

As estruturas foram confirmadas por RMN (¹H e ¹³C) e cálculos teóricos usando o funcional densidade B3LYP [6-31+G(d,p)], e espectroscopia FT-Raman (ver Fig. 2) onde se observa várias bandas coincidentes devido ao anel fenatrolínico, destacando-se alguns modos intensos e diferentes atribuídos aos grupos funcionais distintos.

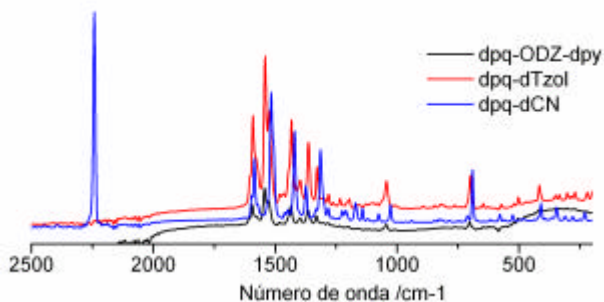


Figura 2. Espectros FT-Raman (excit.=1064 nm).

Os cálculos teóricos são o melhor caminho para entender a natureza eletrônica desses dois novos ligantes, que possuem forte característica receptora, o que favorece transferência de carga do tipo metal ligante (TCML). Os ligantes possuem dois orbitais vazios com energia próxima (ver Fig. 3), sendo o segundo mais apropriado para TCML por haver uma maior ocupação sobre os nitrogênios coordenantes.

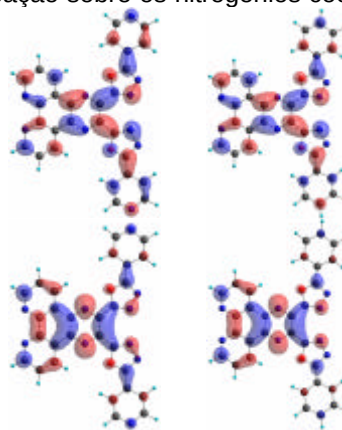


Figura 3. LUMO (em baixo) e LUMO₊₁ (em cima).

Testes preliminares de complexação com Fe(II) resultaram em complexos de cor vermelha de forte intensidade.

Conclusões

O ligante dpq-ODZ-dBz é apropriado para síntese de complexos com apenas um sítio metálico enquanto o ligante dpq-ODZ-dpy é um forte candidato a formar complexos tridimensionalmente ligados. Ambos ligantes estão sendo testados com RuL₂ (L – α,α' -diimina), RuL₃ e também com Fe(II) e os resultados ainda não estão finalizados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFSC, ao CNPq (processo 478999/2003-8), à Central de Análises, ao Msc. Ângelo Ruzza e ao LEM-IQUSP.

¹ Calderazzo, F.; Pampaloni, G.; Passarelli, V. *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, 330, 136.

² Bodige, S.; MacDonnell, F. M. *Tetrahedron Letters*. **1997**, 38, 8159.