Cálculos DFT de efeitos estruturais na distribuição de spin em radicais nitronil-nitróxido.

Guilherme Pereira Guedes* [1](IC), Diano Albernaz Massarani[1] (IC), Maria das Graças Fialho Vaz[1] (PQ), José Walkimar de Mesquita Carneiro[1](PQ). *guilherme_uff@hotmail.com*

[1] *Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense.*

Outeiro de São João Batista s/n, Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, RJ.

Palavras Chave: *Modelagem Molecular, DFT, radicais nitronil-nitróxido.*

Introdução

A previsão da estrutura e da densidade de spin (DS) em radicais nitronil-nitróxido (NIT) é um passo importante na compreensão das propriedades de compostos de coordenação com esse ligante. Compostos com NIT têm sido amplamente estudados em magnetismo molecular. Estes radicais possuem dois centros de coordenação equivalentes (Figura 1) e diferentes derivados deste radical podem ser obtidos variando o grupo ***R***. Esta variação influencia na disposição espacial dos átomos e, portanto, na DS do conjunto ONCNO. Em compostos de coordenação contendo estes grupos, isso leva a mudanças na estrutura cristalina e variações nas interações entre o centro metálico e o radical NIT[1,2], resultando em diferentes propriedades magnéticas. O objetivo do presente trabalho foi estudar os efeitos do substituinte ***R*** na estrutura e na DS do radical NIT.

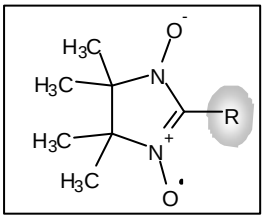

Figura 1*: Radical do tipo Nitronil-nitróxido.*

Resultados e Discussão

Para os cálculos DFT [B3LYP/6-31G(d)], foram utilizados grupamentos ***R*** aril-*o,m,p* monossubstituídos, com R=*o,m,p*-piridil e *o,m,p*-nitrofenil e fenil. Foram analisadas as DS do grupamento ONCNO, assim como os ângulos diedros (α,β) entre os dois anéis (Figura 2). Substituintes ***G*** nas posições *meta* e *para* não influenciam significativamente na DS do grupamento ONCNO quando comparados com os substituintes *orto*, onde as diferenças mais marcantes nas densidades de *spin* e nas estruturas foram constatadas. (Tabela 1).

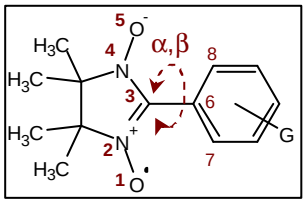

Figura 2: *Influência da posição de G em NIT*

Tabela 1. Densidade de spin e ângulo diedro entre os anéis em radicais NIT substituídos.

R	Fenil	o-piridil	o-NO_2-Ph
Átomo	Densidade de Spin (DS)		
O(1)	0,349	0,386	0,355
N(2)	0,277	0,257	0,266
C(3)	-0,221	-0,229	-0,231
N(4)	0,277	0,274	0,273
O(5)	0,349	0,332	0,348
α (2,3,6,7)	7,4	26,4	43,0
β (3,4,6,8)	7,4	25,8	41,6

A presença de um grupamento funcional ***G***) mais volumoso na posição *orto* contribui para menor co-planaridade entre os anéis. Entretanto, DS parece ser dependente, principalmente de efeitos eletrônicos, visto que no derivado o-piridil observou-se as maiores mudanças de DS, embora menor coplanaridade seja calculada para o derivado o-NO_2-Ph. Em adição aos resultados teóricos, foram realizadas sínteses dos radicais com ***R***=fenil e *o*-piridil, segundo os métodos descritos na literatura[3]. Posteriormente, estes ligantes serão utilizados para sínteses de compostos de coordenação, objetivando verificar, experimentalmente, a influência do substituintes ***R*** nas propriedades magnéticas e estruturais dos mesmos.

Conclusões

Os resultados indicam que o elétron desemparelhado no radical NIT-R encontra-se deslocalizado no sistema conjugado ONCNO, com mais DS nos oxigênios. Substituintes afetam a DS no conjunto ONCNO. Entretanto, efeitos eletrônicos através do espaço parecem ser mais relevantes que os efeitos geométricos associado ao ângulo de torção entre os anéis.

Agradecimentos

Ao CNPq, PIBIC, CAPES e FAPERJ.

[1] Caneschi, A., Gatteschi, D., Renard, J.P., Rey, P., Sessoli, R., *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1976.

[2] Caneschi, A.*et.al.*J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 2795.

[3] J.H. Osiecki, E.F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc*. 1968, 90, 1078.