

Espectroscopia Raman da dpq {dipirido[3,2-f:2',3'-h]quinoxalina}, seu derivado 5,6-diciano (dpq-dCN) e de seus complexos de Ferro(II)

Norberto S. Gonçalves¹(PQ), Juliano Vicente²(PG), Aline M. Signori²(IC), Bruno Szpoganicz²(PQ), Ademir Neves²(PQ), Fabio da S. Miranda²(PG). (nsgoncal@gmail.com)

(1) Depto de Ciências Exata e da Terra, UNIFESP, Campus Diadema, Diadema, São Paulo

(2) Depto de Química da UFSC, Florianópolis, Santa Catarina.

Palavras Chave: espectroscopia Raman ressonante, transferência de carga, conjugação estendida.

Tabela 1. Modos selecionados dos complexos (cm⁻¹)

	porção phen	modos C-C	porção aza
dpq	1423	1486	1390
[Fe(dpq)₃]²⁺	1449	1482	1385
dpq-dCN	1420	1462	1373
[Fe(dpq-dCN)₃]²⁺	1451	1475	1374

Introdução

Atualmente, os ligantes de conjugação estendida derivados da fenantrolina tem se apresentado como interessantes sistemas dadas as possibilidades de aplicação em campos estratégicos como intercalação com DNA e nanotecnologia. Chama a atenção nestes sistemas os processos de transferência de carga metal-ligante, que ocorrem quando estão coordenados com metais de baixa valência. A espectroscopia Raman ressonante é uma ferramenta valiosa no estudo deste fenômeno por sua capacidade de identificar os modos vibracionais do grupo cromóforo. Neste trabalho, relatamos os estudos prévios de alguns compostos de coordenação formados entre os ligantes dpq e dpq-dCN e ferro(II).

Resultados e Discussão

As amostras investigadas foram os complexos de ferro(II) de fórmula ML₃ {L = dpq, dipirido[3,2-f:2',3'-h]quinoxalina e dpq-dCN seu derivado 5,6-diciano}. Foram obtidos espectros FT-Raman (1064 nm, Bruker RFS/100), e Raman no visível (632,8 nm, Renishaw). A comparação entre os espectros FT-Raman e Raman no visível, permitiu notar substancial diferença nas intensidades relativas das bandas Raman, levando a designar tais espectros como pré-ressonantes, tal se justificando ao se considerar as elevadas absorvidades molares (ϵ) na ordem de 10⁴, apresentadas pelas transições eletrônicas destes compostos de coordenação na região de 500 nm {dpq: 480 e 512 nm e dpq-dCN: 485 e 514 nm}. Utilizou-se a simulação teórica [(B3LYP/6-31+G(d,p)] na atribuição vibracional. Os espectros Raman mostraram diferenças entre os espectros dos ligantes e seus complexos, vide Figura 1. Foram encontrados deslocamentos acima de 20 cm⁻¹ para os modos ν (CN) do sítio fenantrolínico coordenado e não coordenado. Os demais modos sofreram deslocamentos em menor escala provavelmente devido à distância maior do sítio ligante. No caso do Fe(dpq)₃²⁺, na pré-ressonância (633 nm) observou-se tendência de intensificação dos modos ν (CC) do anel em ca. 1486 cm⁻¹ seguida pela intensificação de modos em 1578 e 1216 cm⁻¹. A Tabela 1 mostra os valores de alguns modos mais representativos dos complexos.

A intensificação dos modos anteriormente citados provavelmente é devida ao envolvimento do orbital LUMO que está localizado nessa região da molécula, contendo a C=C, entre outros grupos [1]. Porém, este padrão é similar ao reportado para complexos de Fe(II) com fenantrolina [2].

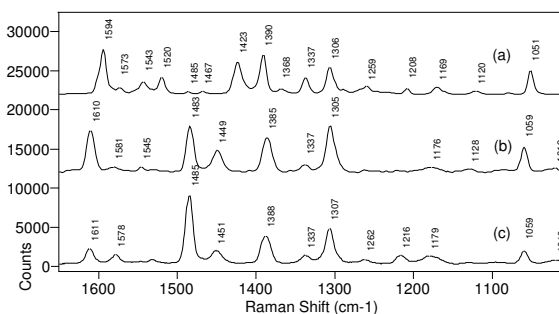


Figura 1. Espectros Raman: (a) dpq, FT-Raman; (b) Fe(dpq)₃, FT-Raman; (c) Fe(dpq)₃, 632,8 nm.

Conclusões

A extensão do anel fenantrolínico não levou a alterações significativas na estrutura eletrônica local da ligação metal-ligante dos complexos, havendo manutenção do padrão geral de intensificação Raman pré-ressonante desta classe de complexos de Fe(II).

Agradecimentos

CNPq e LEM-IQUSP pelo uso dos instrumentos.

¹Miranda, F. S.; Gonçalves, N.S.; Signori, A.M.; Meneses, F.G.; Um novo ligante estendido: dipiridoquinoxalinoquinoxalino (dpq-QX), 30th RASBQ, Águas de Lindóia, 2007, Resumos em CD-ROM, QI-038.

² Clark, R.J.H.; Dines, T.J.; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1986**, 25, 131-158.