

Estudo do primeiro estado eletrônico excitado do ligante estendido dpq-QX por espectroscopia Raman ressonante.

Norberto S. Gonçalves^{*1,2} (PQ), Felipe Z. V. Assad¹ (IC), Renata S. Tomilheiro¹ (IC), Fabio da S. Miranda³ (PQ), (e-mail: 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, (3) Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA, USA, 92697.

Palavras Chave: ligante estendido, efeito Raman ressonante, dpq-QX, fenantrolina, quinoxalina, tetraaza.

Introdução

Os ligantes de conjugação estendida derivados da fenantrolina tem se mostrado como sistemas promissores no campo da Química Supramolecular. A possibilidade de exibir vários estados excitados eletrônicos próximos entre si, aliada à presença de estrutura vibrônica ou não, torna tais sistemas interessantes para fotoquímica e efeito Raman ressonante. Este é uma ferramenta versátil no estudo dos estados excitados por sua capacidade de identificar os modos vibracionais do grupo cromóforo. Neste trabalho, relatamos os estudos prévios com a molécula dipirido[3,2-a:2',3'-c] quinoxalino [2,3-b] quinoxalina, ou dpq-QX.

Resultados e Discussão

O dpq-QX foi preparado de acordo com Miranda et al [1]. Foram obtidos espectros Raman da mistura finamente triturada do dpq-QX e KNO₃ (padrão interno) nas linhas 514,5; 488,0; 457,9 nm (laser de Ar⁺) e 413,1 nm (laser de Kr⁺), os quais encontram-se representados na Figura 1:

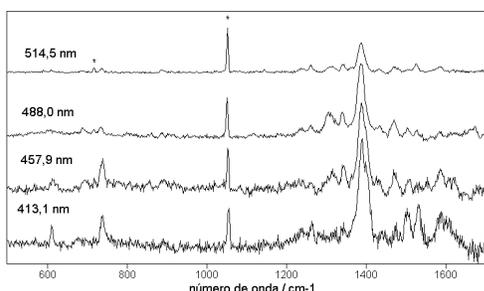


Figura 1. Espectros Raman do dpq-QX em KNO₃, nas radiações indicadas. (*) bandas do KNO₃.

Destes espectros, foram obtidos os perfis de excitação, os quais foram sobrepostos ao espectro de absorção experimental em acetonitrila e ao espectro calculado pelo método TD-DFT (Gaussian 2003, B3LYP/6-31+G(d,p)). O espectro eletrônico calculado aponta apenas uma transição, em ca 392 nm, no local próximo onde se visualizam duas bandas (427 e 404 nm) no espectro experimental, vide a Figura 2:

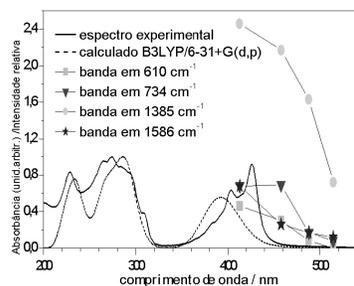


Figura 2. Espectros eletrônicos experimental e calculado e perfis de excitação do dpq-QX.

A diferença entre elas é de ca. 1350 cm⁻¹, muito similar ao provável número de onda do modo em 1385 cm⁻¹, quando o dpq-QX está no primeiro estado excitado, lembrando que a diferença entre os componentes de uma progressão vibrônica no espectro de absorção exibe os números de onda do estado excitado. O fato de a progressão vibrônica ser baseada neste modo deve-se ao seu grande fator de Franck-Condon, o que é substanciado pela grande intensificação no perfil de excitação Raman deste modo. A razão para isto é que este modo envolve movimentos de estiramento dos átomos da porção tetraaza [cál. vibracional ab initio, Gaussian 2003, B3LYP/6-31+G(d,p)], a qual concentra grande parte da densidade eletrônica do LUMO, vide Figura 3:

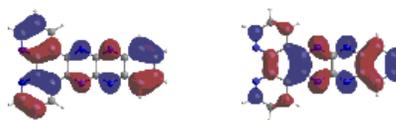


Figura 3. HOMO e LUMO do dpq-QX.

Conclusões

O efeito Raman ressonante pode identificar o modo vibracional com fator de Franck-Condon mais favorável, o que contribui para o entendimento do espectro eletrônico deste tipo de sistemas.

Agradecimentos

LEM-IQUSP, CNPq: PDE (201970/2007-4), E.Un. 2007 (485697/2007-6).

¹ Miranda, F.S.; Signori, A.M.; Vicente, J.; de Souza, B.; Priebe, J.P.; Szpoganicz, B.; Gonçalves, N.S.; Neves, A.; Tetrahedron, **2008**, *64*, 5410.