

Compostos de coordenação com ligantes de conjugação estendida: perfis de excitação Raman do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpq})_3]\text{SO}_4$

Fabio da S. Miranda¹(PQ), Rômulo A. Ando²(PQ), Andressa K. Nowai³(IC), Felipe Z.V. Assad³(IC) e Norberto S. Gonçalves^{*3}(PQ) (nsqgoncal@gmail.com).

(1) Universidade Federal Fluminense, (2) Instituto de Química da USP, (3) Universidade Federal de São Paulo.

Palavras Chave: espectroscopia Raman ressonante, fenantrolina estendida.

Introdução

Os compostos de coordenação de fenantrolinas com $\text{Fe}(\text{II})$ estendidas são sistemas interessantes por possuírem elevados valores de absorptividade molar, tornando seu estudo por espectroscopia Raman ressonante bastante atrativo. Em sequência aos estudos prévios [1], nosso objetivo é investigar as consequências da extensão do anel fenantrolínico no comportamento vibracional e eletrônico de tais compostos.

Resultados e Discussão

A dipiridoquinoxalina (dpq) foi obtida pela condensação entre a etilenodiamina e a fenantrolina-5,6-diona. O composto de coordenação $\text{Fe}(\text{dpq})_3\text{SO}_4$ foi obtido pela reação entre o ligante e sulfato de ferro(II) em meio metanólico, em atmosfera inerte. Os espectros Raman ressonante foram obtidos das amostras diluídas em sulfato de potássio na proporção 1:100 w/w, utilizando a técnica da cela rotatória em um Jobin-Yvon T64000 com detecção multicanal. Destes espectros foram originados os perfis de excitação Raman (Figura 1).

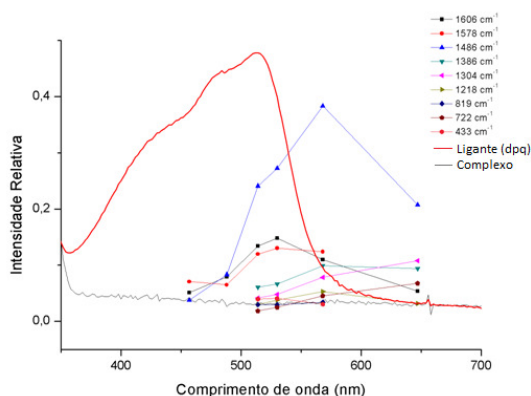


Figura 1. Perfis de excitação representados junto aos espectros eletrônicos do complexo metálico $\text{Fe}(\text{dpq})_3^{2+}$ e do ligante dpq.

O modo mais intensificado corresponde à banda em 1486 cm^{-1} , a qual corresponde a estiramentos CC dentro dos anéis fenantrolínicos. Uma provável explicação para a grande intensificação deste modo é a participação dos átomos da porção fenantrolíni-

ca (vide Figura 2), sendo que os orbitais moleculares LUMO (vide Figura 3) justamente envolvem os átomos desta porção.

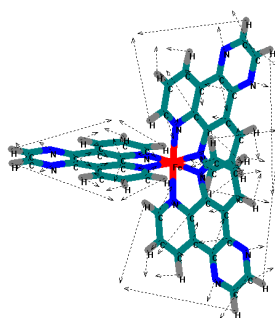


Figura 2. Representação do modo vibracional do $\text{Fe}(\text{dpq})_3^{2+}$ em 1485 cm^{-1} , calculado em 1507 cm^{-1} pelo método B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p).

O caráter de transição de transferência de carga metal-ligante deste tipo de complexo também é suportado pelo fato de o HOMO estar localizado no metal e o LUMO estar localizado no ligante.

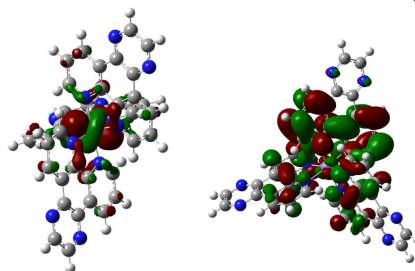


Figura 3. Orbitais moleculares calculados HOMO e LUMO do complexo metálico $\text{Fe}(\text{dpq})_3^{2+}$ (B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)).

Conclusões

A extensão da fenantrolina com uma porção aza não influenciou de maneira significativa o padrão de intensificação da transição HOMO-LUMO

Agradecimentos

FAP-UNIFESP pela bolsa de produtividade (N.S.G.) e CNPq pelas bolsas e auxílio (processos 302858/2008-3, 509046/2010-0 e 483039/2010-1).

¹ Gonçalves, N.S.; Vicente, J.; Signori, A.M.; Szpoganicz, B.; Neves, A.; Miranda, F.S., Resumos da 31ª. RASBQ, 2008, Águas de Lindóia.