



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica

**Estudo de Complexos de Ferro-Cyclam com Ligantes
Carboxilados e Polinitrilados**

Daniel de Lima Pontes

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Ícaro de Sousa Moreira

Fortaleza

2008

À minha mãe Francisca, pelo incentivo, dedicação, amor e pela educação que me proporcionou.

Ao meu pai Antonio Aurim (in memorium).

Aos meus irmãos João, Antônio, Valdo e irmãs Liduina e Helena, pela ajuda constante e pela maravilhosa família que formamos, e em especial a Liduína pela dedicação e incentivo.

Dedico este trabalho a todos vocês.

A minha esposa Ana Cristina, por compreender os momentos que tive que ficar ausente em prol da conclusão desta tese, pelo incentivo e principalmente pelo grande amor, carinho e felicidade que tem me proporcionado.

Agradecimentos

Eis que chegou o momento de expressar meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram com este trabalho.

Inicialmente quero agradecer ao Professor Ícaro de Sousa Moreira, a quem devo a orientação neste trabalho, pela oportunidade de fazer parte do Laboratório de Bioinorgânica, pela oportunidade de fazer o Doutorado sem a finalização do Mestrado, pelos conhecimentos transmitidos durante a execução deste trabalho, e acima de tudo, pelo exemplo de dedicação à ciência e a Universidade Federal do Ceará.

Ao Professor Luizinho, que considero também como um orientador deste trabalho, pelas grandes discussões científicas e pela presença sempre constante, principalmente as sextas-feiras.

Ao amigo Eduardo Henrique, pelos ótimos momentos e discussões, sempre bastante entusiasmadas e que sempre geraram bons resultados e principalmente pelo exemplo de dedicação à pesquisa.

A Alda Karine pelos momentos de descontração e muito estudo.

Aos amigos que fizeram parte do laboratório de Bioinorgânica: Érica Juliana, Milena, Filipe, Werbson, Janete, Pierre e Erivaldo.

Aos amigos que fazem parte do laboratório de Bioinorgânica hoje: Ordelei, Pedro Hermano, Marcelo, Adilson, Ana Lucia, Hemerson, Solange, José Carlos, Régia e Sergio, pelos ótimos momentos que passamos na nossa segunda casa que é o laboratório.

Aos professores do grupo de Bioinorgânica: Elisane, Jackson, Izaura e Idalina.

À todos os professores do Departamento que colaboraram direta ou indiretamente no desenvolvimento da minha pesquisa.

Ao Instituto de Física de São Carlos, USP, pelas análises de Raios X.

À Universidade Federal de Brasília pela obtenção dos Espectros Mossbauer.

Aos amigos do laboratório de Polímeros: Carlos, Junior, Célio, Helder, Neto, e em especial aos que tive maior convivência: Jeanny, Durcilene, Leônia, Pablyana e Draúlio.

Aos professores Sandro Gouveia e Helena Becker do Departamento de Química Analítica e Físico-Química, meus primeiros orientadores no curso de Química, pelos conhecimentos transmitidos e pelo incentivo.

Aos funcionários da Secretaria da Pós-graduação, Orlando e Célia pela colaboração e por estarem sempre dispostos a ajudar.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta com este trabalho.

A CAPES pela ajuda financeira através da concessão da minha bolsa.

“A química é talvez a Ciência que mais necessita de amigos.
Para fazê-los, tê-los e mantê-los basta a humildade
de perceber que você nunca vai conseguir saber
tudo de Química e que eles sempre poderão
lhe ensinar alguma coisa”.

Flávio Leite

Índice

1. Introdução	1
1.1. Química dos ligantes macrocíclicos	1
1.2. Química do íon oxalato	3
1.3. Química dos ligantes polinitrilados TCNQ e TCNE	7
2. Objetivos	19
3. Parte Experimental	22
3.1. Síntese dos complexos	22
3.1.1. Síntese do complexo de partida <i>cis</i> - [Fe(cyclam)Cl ₂]Cl	22
3.1.2. Síntese do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)ox]PF ₆	22
3.1.3. Síntese do complexo <i>trans</i> - [Fe(cyclam)(acet) ₂]PF ₆	22
3.1.4. Síntese do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl	23
3.1.5. Síntese do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl	23
3.2. Reagentes e Soluções	24
3.2.1. Argônio	24
3.2.2. Água	25
3.2.3. Amálgama de Zinco	25
3.2.4. Ácido Trifluoroacético	25
3.2.5. Cloreto Ferroso	25
3.2.6. Solventes Orgânicos	25
3.2.7. Ligantes	26
a) 1,4,8,11 - tetraazacicotetradecano (cyclam)	26
b) Ácido oxálico Dihidratado	26
c) Tetracianoetileno (TCNE)	26
d) 7,7,8,8 - Tetracianoquinodimetano (TCNQ)	26
3.3. Procedimentos Utilizados para a Fotólise do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)ox]PF ₆	26
3.4. Equipamentos e Técnicas Experimentais	27

3.4.1. Análise Elementar	27
3.4.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	27
3.4.3. Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (Uv/Vis)	27
3.4.4. Medidas Eletroquímicas	28
3.4.5. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	29
3.4.6. Espectroscopia Mossbauer	30
3.4.7. Experimentos fotoquímicos	30
3.4.8. Difração de Raio X	30
4. Resultados	33
4.1. Caracterização do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)Cl₂]Cl	33
4.1.1. Análise Elementar	33
4.1.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	34
4.1.3. Espectroscopia Eletrônica	36
4.1.4. Eletroquímica	37
4.2. Caracterização do complexo <i>cis</i>-[Fe(cyclam)ox]PF₆	40
4.2.1. Análise Elementar	40
4.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	41
4.2.3. Espectroscopia Eletrônica	48
4.2.4. Eletroquímica	52
4.2.5. Espectroscopia Mossbauer	55
4.2.6. Estudo Fotoquímico	60
4.2.6.1. Acompanhamento fotoquímico do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ por infravermelho	60
4.2.6.2. Acompanhamento Espectrofotométrico	67
4.2.6.3. Acompanhamento cromatográfico da reação fotoquímica	69
4.3. Caracterização do complexo <i>trans</i>-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆	75
4.3.1. Análise Elementar	75
4.3.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	75

4.3.3. Espectroscopia Eletrônica	81
4.3.4. Eletroquímica	82
4.3.5. Difração de Raio X	89
4.4. Estudo dos ligantes polinitrilados TCNQ e TCNE	93
4.4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	93
4.4.2. Espectroscopia Eletrônica	98
4.4.3. Eletroquímica	101
4.5. Caracterização do complexo <i>cis</i>-[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl	105
4.5.1. Análise Elementar	105
4.5.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	106
4.5.3. Espectroscopia Eletrônica	110
4.5.4. Eletroquímica	112
4.6. Caracterização do complexo <i>cis</i>-[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl	115
4.6.1. Análise Elementar	115
4.6.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	116
4.6.3. Espectroscopia Eletrônica	119
4.6.4. Eletroquímica	121
5. Considerações Finais	124
6. Bibliografia	128
7. Apêndice	137
7.1. Dados cristalográficos do complexo <i>trans</i>-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆	137

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura do ligante macrocíclico cyclam	2
Figura 2 - Estrutura do íon oxalato	3
Figura 3 – Modos de coordenação possíveis para o ligante oxalato	4
Figura 4 – Acompanhamento da evolução dos processos de miniaturização (top-down) e desenvolvimento dos sistemas moleculares (botton-up)	11
Figura 5 – Estrutura do ligante 7,7,8,8- tetracianoquinodimetano (TCNQ)	12
Figura 6 - Estrutura dos ligantes TCNQ, TCNE e TCNB	14
Figura 7 – Mecanismos de transferência de elétrons envolvendo ligantes TCNX e centros metálicos	16
Figura 8 – Formas de coordenação da molécula de TCNQ. a) Coordenação σ via nitrila; b) ligação iônica entre o ligante o centro metálico; c) ligação π via anel quinonóide; d) via ligação do sistema π	17
Figura 9 – Esquema do sistema de argônio	24
Figura 10 – Estrutura do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)Cl ₂]Cl	33
Figura 11 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)Cl ₂]Cl na região de 4000 – 400 cm ⁻¹	35
Figura 12 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)Cl ₂]Cl na região de 900 a 750 cm ⁻¹	35
Figura 13 - Espectro eletrônico em meio aquoso do complexo de partida <i>cis</i> -[Fe(cyclam)Cl ₂]Cl	36
Figura 14 - Voltamograma Cíclico do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)Cl ₂]Cl em NaTFA, pH=3,2, 100mV.s ⁻¹ (vs Ag/AgCl)	37
Figura 15 - Voltamograma de pulso diferencial do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)Cl ₂]Cl em NaTFA pH=3,2 (vs Ag/AgCl)	38
Figura 16 – Estrutura do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆	40
Figura 17 – Possíveis estruturas e simetrias para o íon oxalato livre	41
Figura 18 – Modos vibracionais para uma molécula do tipo X ₂ Y ₄ do grupo pontual D _{2h}	42

Figura 19 - Espectro de infravermelho do oxalato de potássio	44
Figura 20 - Espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ na região entre 400 e 4000	45
Figura 21 - Espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ região entre 1200 e 1900 cm ⁻¹	45
Figura 22 - Espectro eletrônico em meio aquoso do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ em meio aquoso	48
Figura 23 - Acompanhamento em meio aquoso da redução do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)ox]PF ₆ com amálgama de zinco.	49
Figura 24 – Espectro eletrônico do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)ox]PF ₆ em diferentes solventes	50
Figura 25 - Voltamograma cíclico do complexo [Fe(cyclam)ox]PF ₆ em meio aquoso NaTFA pH=7,0, $\mu = 0,1$ mol/L, T = 25°, versus Ag/AgCl	53
Figura 26 - Voltametria de pulso diferencial do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ em meio aquoso NaTFA pH=7,0, $\mu = 0,1$ mol/L, T = 25°, versus Ag/AgCl.	53
Figura 27 – Representação esquemática efeito Mossbauer - (A) sem desdobramento dos níveis de energia do estado excitado devido à interação de quadrupolo elétrico (B) Com desdobramento dos níveis de energia.	55
Figura 28 - Espectro Mossbauer do complexo precursor <i>cis</i> - [Fe(cyclam)Cl ₂]Cl a 298 K, tendo o nitroprussiato de sódio como referência.	58
Figura 29 - Espectro Mossbauer do complexo <i>trans</i> -[Fe(cyclam)Cl ₂]Cl 298 K, tendo o nitroprussiato de sódio como referência	58
Figura 30 - Espectro Mossbauer do complexo precursor <i>cis</i> – [Fe(cyclam)ox]PF ₆ 298 K, tendo o nitroprussiato de sódio como referência	59
Figura 31 - Espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ sem a presença de luz (linha preta) e depois da exposição à luz (linha vermelha).	61
Figura 32 - Acompanhamento da irradiação do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ na região dos estiramentos assimétrico e simétrico OCO, de 1250 a 1850cm ⁻¹ .	62

Figura 33 - Acompanhamento vibracional da irradiação do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ na região de estiramento assimétrico OCO, de 1500 a 1850cm ⁻¹	63
Figura 34 - Acompanhamento vibracional da irradiação do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ na região de estiramento de CO ₂ , entre 2200 a 2500cm ⁻¹ .	64
Figura 35 - Acompanhamento vibracional da irradiação do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ na região de 2000 a 4000cm ⁻¹	65
Figura 36 – Espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ antes e após exposição à luz e do ligante cyclam.	66
Figura 37 - Acompanhamento espectrofotométrico da reação fotoquímica do complexo <i>cis</i> – [Fe (cyclam)ox]PF ₆ em acetonitrila	67
Figura 38 – Cromatograma do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ , monitorando em 250nm, fase móvel = acetonitrila 15%, fluxo 1,0mL/min, coluna C-18 μ-Bondapak waters (10μm; 3,9 x 300mm)	69
Figura 39 – Cromatograma do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆ fotolisado no estado sólido e dissolvido em acetonitrila	70
Figura 40 – Espectros correspondentes aos sinais com tempo de retenção de 4,88 e 6,26 min.	71
Figura 41 – Cromatograma do complexo [Fe(cyclam)ox]PF ₆ após fotólise em acetonitrila. 250nm, fase móvel = CH ₃ CN 15%, fluxo 1,0mL/min, coluna C-18 μ-Bondapak waters	72
Figura 42 – Formas de coordenação do ligante acetato.(a) monodentado, (b) bidentado e (c) ponte.	76
Figura 43 – Espectro Vibracional no infravermelho do complexo <i>trans</i> -[Fe(cyclam)(acet) ₂]PF ₆	79
Figura 44 – Espectro eletrônico em meio aquoso do complexo <i>trans</i> -[Fe(cyclam)(acet) ₂]PF ₆	81
Figura 45 – Voltamograma cíclico do complexo <i>trans</i> -[Fe(cyclam)(acet) ₂]PF ₆ em tampão acetato 0,1M com pH = 3,0.	82
Figura 46 – Voltamograma cíclico do complexo <i>cis</i> – [Fe(cyclam)ox]PF ₆ em tampão acetato, pH=3.	84

Figura 47 – Voltamograma de Pulso Diferencial do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)ox]PF ₆ em tampão acetato, pH=3, sem a presença de luz. (a) Varredura anódica (b) Varredura catódica	85
Figura 48 – Acompanhamento eletroquímico por voltametria diferencial de pulso do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)ox]PF ₆ com diferentes tempos de exposição à luz.	86
Figura 49 – Voltamograma do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)ox]PF ₆ após 30min de exposição a luz.	87
Figura 50 – Voltametria Diferencial de Pulso do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)ox]PF ₆ fotolisado em tampão acetato e posterior adição de KCN	88
Figure 51 – Diagrama <i>ORTEP</i> ⁸ da unidade assimétrica do complexo <i>trans</i> – [C ₁₄ H ₃₀ N ₄ O ₄ Fe].PF ₆ .H ₂ O.	89
Figura 52 – Configurações possíveis para o macrocíclico cyclam	91
Figura 53 – Espectro vibracional do ligante TCNE	94
Figura 54 – Espectro vibracional no infravermelho do ligante TCNQ	96
Figura 55 – Espectro infravermelho do composto LiTCNQ	97
Figura 56 - Espectro eletrônico do ligante TCNQ em acetonitrila	98
Figura 57 – (a) Acompanhamento da redução do ligante TCNQ com amálgama de Zinco em acetonitrila (b) Espectro do ligante TCNQ reduzido (LiTCNQ) em acetonitrila	99
Figura 58 – Espectro do ligante TCNE em acetonitrila	100
Figura 59 - Voltametria cíclica do ligante TCNQ em acetonitrila com tetrabutilamônio 0,1M	102
Figura 60 - Voltametria cíclica do ligante TCNE em acetonitrila com tetrabutilamônio 0,1M	103
Figura 61 – Estrutura do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl	105
Figura 62 – Espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> – [Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl na região entre 400 e 4000 cm ⁻¹	108
Figura 63 – Espectro vibracional do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl, na região entre 1900 e 2400 cm ⁻¹	108
Figura 64 – Espectro do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl em	111

acetonitrila

Figura 65 – Voltamograma de pulso diferencial para o complexo [Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl, obtido em solução aquosa de NaTFA pH=3,0.	113
Figura 66 – Estrutura do complexo <i>cis</i> – [Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl	115
Figura 67 – Espectro vibracional do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl	116
Figura 68 – Espectro vibracional do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl na região de estiramento das nitrilas	117
Figura 69 - Espectro eletrônico em meio aquoso complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl	119
Figura 70 – Voltametria Cíclica eletroquímica do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl	122

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Nanomateriais e suas possíveis aplicações	8
Tabela 2 - Resultado da análise elementar	33
Tabela 3 – Freqüências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)Cl ₂]Cl	36
Tabela 4 – Resultado da análise elementar	40
Tabela 5 – Freqüências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do oxalato de potássio	43
Tabela 6 - Freqüências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆	45
Tabela 7 – Comparativo entre as freqüências referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico (O-C-O) em diferentes complexos contendo o ligante oxalato.	46
Tabela 8 – Transições eletrônicas do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)ox]PF ₆ em diferentes solventes	51
Tabela 9 – Valores dos potenciais redox do complexo precursor e do <i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆	52
Tabela 10 - Valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar a temperatura ambiente, para complexos do sistema Fe-cyclam.	57
Tabela 11 – Resultado da análise elementar	75
Tabela 12 - Bandas referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos (O-C-O) em diferentes complexos com acetato, bem como o de valor de $\Delta(\nu_{\text{ass}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{s}}(\text{OCO}))$ e suas formas de coordenação.	78
Tabela 13 – Freqüências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do complexo <i>trans</i> -[Fe(cyclam)(acet) ₂]PF ₆	80
Tabela 14–Freqüências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do ligante TCNE	94
Tabela 15 – Freqüência e tentativa de atribuição das principais bandas do	96

espectro de infravermelho do ligante TCNQ no estado livre	
Tabela 16 – Variação das frequências de $\nu_{C\equiv N}$ e $\nu_{C=C}$ para as formas reduzidas dos ligantes TCNX	97
Tabela 17 – Resultados da análise elementar	105
Tabela 18 – Frequências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl	109
Tabela 19 – Comparação entre os estiramentos CN do complexo <i>cis</i> – [Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl e outros complexos contendo o ligante TCNQ encontrados na literatura.	109
Tabela 20 – Comprimentos de onda e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro eletrônico do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)TCNQ]Cl ₂	111
Tabela 21 – Resultados da análise elementar	115
Tabela 22 – Frequências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl	117
Tabela 23 - Comparação entre os estiramentos CN do complexo <i>cis</i> – [Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl e outros complexos contendo o ligante TCNQ encontrados na literatura.	117
Tabela 24 - Atribuições das bandas do espectro eletrônico do complexo <i>cis</i> - [Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl	120
Tabela 25 – Comparação das bandas encontradas nos dois complexos Fe – TCNX	121
Tabela 26 - Dados do cristal do complexo <i>trans</i> - [Fe(cyclam)(acet) ₂]PF ₆ e refinamento da estrutura	137
Tabela 27 - Comprimentos [Å] e ângulos [°] das ligações do complexo <i>trans</i> – [Fe(cyclam)(acet) ₂]PF ₆	138

Lista de Abreviaturas

Abpt	4-amino-3,5-bis(piridin-2-il)-1,2,4-triazol
Acet	Acetato
Bipy	2,2-Bipiridina
Cp	Cilcopentano
Cyclam	1,4,8,11 – tetraazaciclotetradecano
Dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
En	Etilenodiamina
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio
hexacyclam	3,10-bis(2-hydroxyethyl) - 1,3,5,8,10,12-hexaazacyclotetradecane
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IV	Infravermelho
LMCT	Transferência de carga do ligante para o metal
LUMO	Orbital molecular vazio de menor energia
MLCT	Transferência de carga do metal para o ligante
NaTFA	Trifluoroacetato de Sódio
nia	Nicotinamide
nm	Nanômetro
Ox	Oxalato
Phen	1,10 – Fenantrolina
Py	Piridina
TAA	$N(CH_2-CH_2-NH_2)_3$
Tc	Temperatura crítica
TCNB	Tetracianobenzeno
TCNE	Tetracianoetileno
TCNQ	7,7,8,8 – tetracianoquinodimetano
TCNX	Ligantes polinitrilados TCNQ, TCNE ou TCNB
TE	Transferência de elétrons

TTF	Teatratiofulvaleno
UV/Vis	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta / Visível
vs	Versus
ϵ	Coefficiente de extinção molar
γ	Vibração de deformação (Infravermelho)
ν	Vibração de estiramento (Infravermelho)
μ	Representa um ligante bidentado

Resumo

O objetivo deste trabalho é contribuir com o desenvolvimento da química do sistema Fe-cyclam, através da síntese e caracterização de novos complexos metálicos deste sistema com duas classes de ligantes: carboxilados (oxalato e acetato) e ligantes polinitrilados (7,7,8,8 –tetracianoquinodimetano e tetracianoetileno).

Através da caracterização do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ por infravermelho foi possível identificar que o ligante oxalato encontra-se coordenado ao centro metálico de forma bidentada, bem como garantir que o ligante macrocíclico cyclam continua na esfera de coordenação do metal.

O potencial formal de meia onda do processo redox Fe^{3+/2+} do complexo foi observado em -39mV vs Ag/AgCl. O potencial observado encontra-se deslocado 240mV para menores valores em relação ao complexo precursor, favorecendo ao estado de oxidação Fe³⁺ do metal, devido ao maior efeito σ doador do ligante oxalato frente aos cloretos.

O espectro UV-Vis do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆, em meio aquoso, apresentou três bandas: 229nm, atribuída a uma transição intraligante do cyclam, 293nm e 357nm, atribuídas à transferência de carga de orbitais π do ligante para o orbitais $d\pi^*$ do metal.

Os experimentos fotoquímicos demonstraram a grande sensibilidade do complexo à luz, sendo observado a labilização do ligante oxalato da esfera de coordenação do metal, e a reatividade da espécie formada através da obtenção do complexo *trans*-[Fe(cyclam)acet₂]PF₆,

Através do estudo de Raio-X, obtido a partir do cristal do complexo *trans*-[Fe(cyclam)acet₂]PF₆, foi possível comprovar o modo de coordenação das duas moléculas de acetato na posição *trans*, bem como a identificação da disposição do cyclam no plano da molécula através de um arranjo conformacional *trans*-III.

Os espectros no infravermelho dos complexos *cis* - [Fe(cyclam)(TCNX)Cl]Cl, onde TCNX representa os ligantes TCNQ ou TCNE, apresentaram um maior número de bandas referentes aos estiramentos CN, comparativamente aos ligantes livres, confirmando a alteração da simetria do ligante causada pela coordenação do metal.

Com base nos deslocamentos destas frequências para menores valores, comparativamente ao ligante livre, foi possível identificar que os ligantes TCNQ e TCNE estão coordenados em sua forma radicalar, estado de oxidação -1 , sugerindo assim a ocorrência de um processo de transferência de elétrons do centro metálico, previamente reduzido (Fe^{2+}), para os ligantes TCNX.

Os potenciais redox dos átomos de ferro, nos complexos com os ligantes polinitrialados TCNQ (693mV vs ENH) e TCNE (854mV vs ENH), foram deslocados para potenciais mais positivos, comparativamente ao observado no complexo precursor *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl (405mV vs ENH), indicando assim um forte deslocamento de densidade eletrônica $d\pi$ para os orbitais de simetria π dos ligantes TCNX. Os processos centrados nos ligantes coordenados ficaram mais próximos do que nos ligantes livres, indicando uma diminuição na barreira de transferência de elétrons, que segundos dados da literatura leva a uma melhor condução elétrica.

Os espectros eletrônicos dos complexos, em meio aquoso, apresentaram uma banda localizada em baixa energia, atribuída a transferências de carga do tipo LMCT dos orbitais $p\pi$ das moléculas de TCNX, para os orbitais $d\pi^*$ do íon Fe^{3+} . No complexo com o ligante TCNQ, esta banda aparece em 764nm e no complexo com o ligante TCNE, em 861nm. Observa-se ainda nos dois complexos a presença das bandas referentes às transições LMCT dos cloretos para o íon Fe^{3+} em regiões muito próximas, em 557 no complexo com TCNE e em 568nm no complexo com TCNQ. A presença desta banda novamente sugere a presença do Ferro no estado oxidado (Fe^{+3}).

Abstract

The main objective of this work is to contribute with the chemistry of the system Fe-Cyclam through the synthesis and characterization of complexes with carboxylate ligands, acetate and oxalate, and polinitrilate ligands, 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) and tetracyanoethylene (TCNE).

The infrared spectra of the *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ complex allowed to identify the coordination of the oxalate ligand to the iron metal in a bidentate mode as well as to suggest the presence of the macrocycle in the coordination sphere of the metal.

The redox potential of the complex was observed at -39mV vs Ag/AgCl. The potential is dislocated 240mV for more positive potential when compared to that observed for the precursor complex *cis*-[Fe(cyclamCl₂)Cl]. This effect can be attributed to the stronger σ effect of the oxalate ligand when compared to the chlorine.

The UV-Vis spectra of the complex, presented three bands: 229nm, attributed to a cyclam intraligand transition and the bands 293nm and 357nm, referring to ligand to metal electronic transfer from π orbitals of the oxalate to $d\pi^*$ of the metal.

The photochemical experiments proved the great sensibility of the complex to the light presence, being observed the reactivity effect of the complex formed after the light exposition by the formation of the *trans*-[Fe(cyclam)acet₂]PF₆ complex.

Through the Ray-X obtained of the crystal of the *trans*-[Fe(cyclam)acet₂]PF₆ complex was possible to identify the coordination of two molecules of acetate at the *trans* position, as well as to identify the disposition of the cyclam ligand on the plane in a *trans*-III arrange.

The infrared spectrum of the complexes *cis* - [Fe(cyclam)(TCNX)Cl]Cl, where the TCNX represent the ligands TCNQ and TCNE, present a great number of bands referring to the ν CN, when compared with the ligands not coordinated, confirming the symmetry changed induced by the metal coordination. Through the wavenumber variation of these bands was possible to identify that the TCNQ and TCNE ligands are coordinated in your radical way, oxidation state -1, suggestion this way the occurrence of a electron transfer from the iron, previously reduced (Fe⁺²), to the TCNX ligands.

The redox potentials of the iron metals in the complexes with the polinitrilate ligands TCNQ (693mV vs ENH) and TCNE (854mV vs ENH) were dislocated for more positive potentials, when compared to the *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl precursor complex (405mV vs ENH), indicating the occurrence of an electronic density transfer to the TCNX molecules. The two potentials of the ligands on the complexes were closer than the ligands not coordinated, this approximation of the potential indicate a decrease of the inner electron transfer.

The electronic spectra of the complexes, showed bands in the low energy region, attributed to a charge transfer LMCT, from the TCNX $p\pi$ orbital to the metal $d\pi^*$ orbital. In the *cis*-[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl complex, the band was observed at 764nm while in the complex with the TCNE ligand this band was observed at 861nm. Also, the complexes presented bands at 557nm (TCNE complex) and 568nm (TCNQ complex) referring to the LMCT transitions from the chlorine atoms to the iron metal reinforcing the assignment of the (Fe⁺³) oxidation state for the metal center.

1. Introdução

1.1. Química dos ligantes macrocíclicos

A classe dos ligantes macrocíclicos e seus complexos tem se estabelecido como um contínuo e promissor campo de pesquisa dentro da química de coordenação, sendo tratada atualmente como uma área distinta da tradicional química de coordenação de moléculas acíclicas¹.

A partir da observação de Curtis², em 1968, da elevada estabilidade do produto da condensação de acetona com $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, a pesquisa envolvendo ligantes macrocíclicos e suas interações com sistemas metálicos têm se expandido consideravelmente³. Isto se deve a vários fatores, dentre os quais podemos citar: a facilidade sintética destes ligantes, a síntese de novas moléculas e o interesse crescente na preparação de compostos metálicos de baixo peso molecular com relevância bioinorgânica^{4,5}. Pode-se citar como exemplo, a obtenção de espécies que possam mimetizar compostos desenvolvidos pela natureza, tais como as porfirinas, que compõem o grupo prostético de diversas metaloproteínas.

Complexos de metais de transição envolvendo ligantes macrocíclicos se destacam por representarem sistemas cineticamente inertes, estáveis do ponto de vista termodinâmico por apresentarem elevada seletividade. Quando comparado com ligantes lineares multidentados, ligantes cíclicos são menos flexíveis e formam espécies mais estáveis⁶.

A elevada estabilidade dos complexos formados, a partir de ligantes macrocíclicos pode ser atribuída a dois efeitos: o efeito quelato e o efeito macrocíclico. O efeito quelato está relacionado ao número de átomos doadores do ligante coordenado ao centro metálico e o efeito macrocíclico está relacionado à natureza cíclica destes ligantes. Uma outra característica destes ligantes macrocíclicos consiste no fato de não completarem a esfera de coordenação da maioria dos íons metálicos¹.

Os complexos metálicos com ligantes macrocíclicos são alvos de muitos estudos em face de suas potenciais aplicações. Os complexos de níquel com o macrocíclico cyclam têm sido bastante estudados na área de catálise, devido a sua capacidade de reduzir o CO_2 ⁷⁻⁹ a outras espécies como, por exemplo, o metanol¹⁰. Na área biomédica,

tanto os complexos metálicos como o ligante livre e seus derivados orgânicos vêm sendo estudados para o desenvolvimento de novas terapias para o Câncer^{11,12}, Aids^{13,14} e aplicações em técnicas médicas, como por exemplo radioimunoterapia¹⁵⁻¹⁷.

Historicamente, tetraazamacrocíclicos com variados tamanhos de anel e graus de insaturação estão entre os primeiros azamacrocíclicos sintetizados, seguidos pelos triaza e mais recentemente, pelos pentaaza e uma vasta literatura pode ser encontrada envolvendo estes macrocíclicos e centros metálicos^{2,18,19,20}. Particularmente o ligante 1,4,8,11 – tetraazaciclotetradecano, [14]aneN4, cyclam, tem obtido uma importante função em diferentes áreas na química inorgânica.

Esta molécula foi sintetizada pela primeira vez em 1937 por Van Alphen e teve seu primeiro complexo metálico sintetizado há 40 anos²⁰. A partir de então muitos complexos envolvendo esta molécula e vários centros metálicos foram desenvolvidos.

O ligante cyclam, cuja estrutura é mostrada na Figura 1, é constituído por um anel macrocíclico saturado contendo quatro átomos de nitrogênio doadores, formando um anel de 14 membros. Por ser um ligante quelante, o cyclam confere uma grande estabilização ao centro metálico.

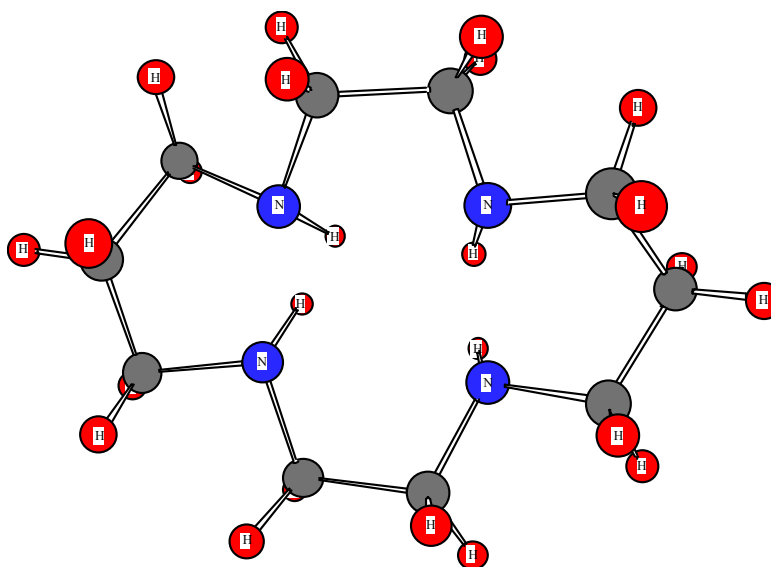


Figura 1 - Estrutura do ligante macrocíclico cyclam

O ligante cyclam coordena-se a centros metálicos através dos quatro átomos de nitrogênio presentes em sua molécula. Assim, em complexos com número de coordenação seis, como por exemplo, os átomos de ferro, a coordenação do ligante cyclam disponibiliza apenas duas posições lábeis na esfera de coordenação do metal, possibilitando desta forma a síntese de complexos com duas formas isoméricas, *cis* e *trans*.

1.2. Química do íon oxalato

A química de coordenação do ligante oxalato vem ganhando bastante destaque devido à grande variedade estrutural de seus compostos^{21,22}, e ao seu vasto campo de aplicações, tanto na parte acadêmica, no estudo da interação deste ligante com centros metálicos, bem como das propriedades apresentadas por seus complexos metálicos, para os quais podem ser encontrados trabalhos de aplicação em diversas áreas como biologia^{23,24}, magnetismo^{24,25}, catálise²⁶ e fotoquímica^{27,28}.

A estrutura simples (Figura 2) e a presença de quatro átomos de oxigênio doadores possibilitam a formação de complexos com uma grande variedade de modos de coordenação, podendo ocorrer desde a formação de espécies mononucleares até tetranucleares²⁹.

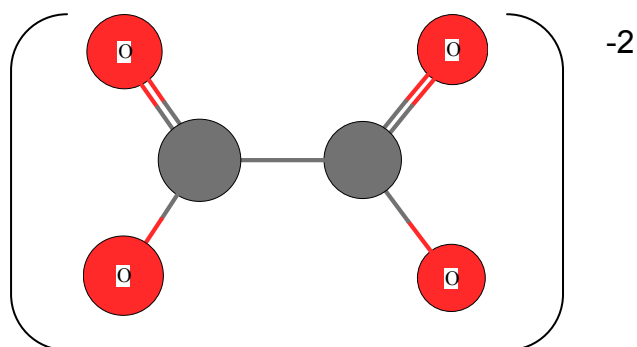


Figura 2 - Estrutura do íon oxalato

Entre as estruturas possíveis (Figura 3) para complexos envolvendo o ligante oxalato, temos a formação de arranjos estruturais onde o metal está coordenado a apenas um dos átomos de oxigênio do íon oxalato (Figura 3a), neste caso, podendo originar assim espécies polinucleares³⁰. A grande distância entre as carboxilas presentes na molécula proporciona um ambiente com baixo impedimento estérico necessário para a formação de espécies polinucleares.

É possível ainda ocorrer a coordenação de um centro metálico a dois átomos de oxigênio do íon oxalato simultaneamente, formando uma estrutura quelante (Figura 3)^{31,32}. Complexos bidentados envolvendo o ligante oxalato podem apresentar duas possíveis estruturas, conforme apresentado nas Figuras 3b e 3c. Dentre estas, a que apresenta maior estabilidade, sendo normalmente observada na literatura, é a estrutura 3c. Isto se deve ao fato da coordenação ao centro metálico levar a formação de um anel com cinco átomos, enquanto que a estrutura 3b apresenta uma configuração mais energética, envolvendo apenas quatro átomos³². A possibilidade de formação de complexos bidentados pode ainda originar complexos binucleares conforme estrutura apresentada na Figura 3d, com o oxalato atuando como ligante ponte entre os dois centros metálicos³³⁻³⁵.

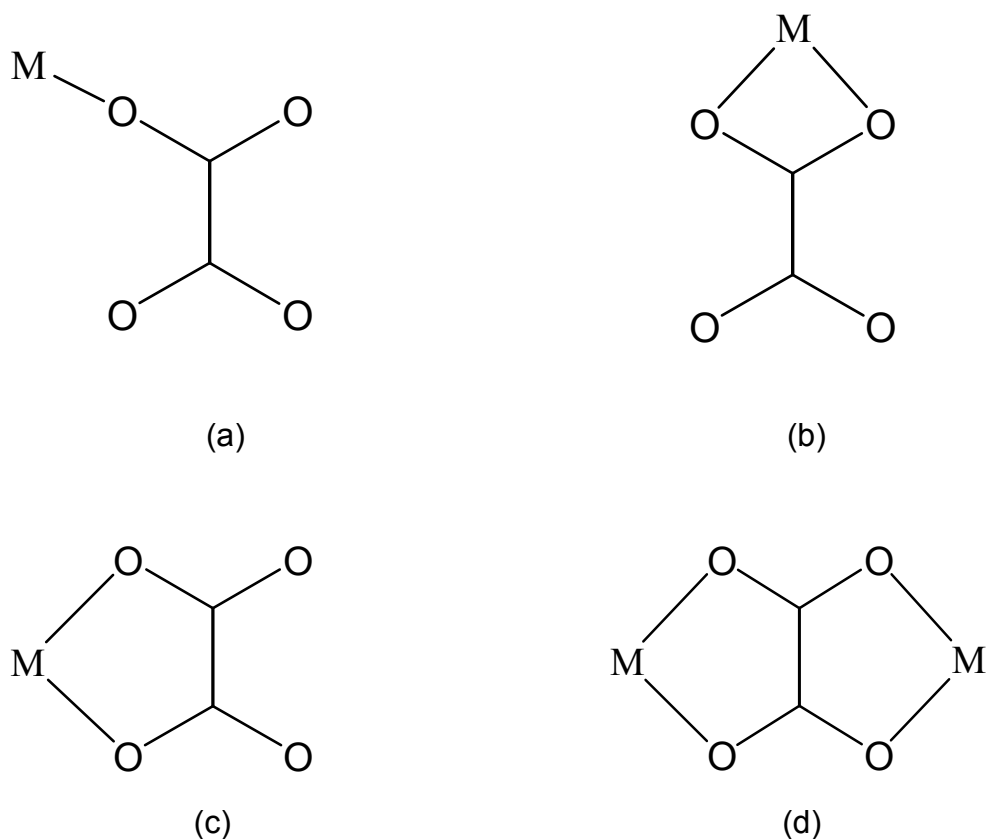
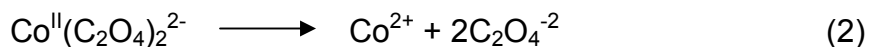
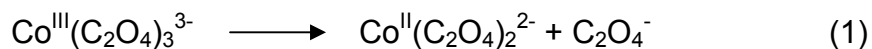


Figura 3 – Modos de coordenação possíveis para o ligante oxalato

Dentre as propriedades normalmente apresentadas por complexos metálicos tendo o íon oxalato como ligante, a que apresenta maior destaque é a fotosensibilidade destes compostos^{28,36}, estando entre os complexos metálicos que apresentam maior sensibilidade à luz³⁷. A fotoquímica deste ligante já é conhecida desde 1910 quando foram iniciados os estudos das propriedades fotoquímicas dos complexos do tipo $[M(ox)_3]^{3-}$, sendo o complexo de ferro o mais conhecido e aplicado atualmente. O complexo ferrioxalato, $[Fe(ox)_3]^{3-}$, é bastante utilizado como actinômetro no estudo de reações fotoquímicas, devido à sua elevada sensibilidade à luz, fácil manuseio e reprodutividade³⁵.

Apesar de suas propriedades fotoquímicas serem conhecidas já há bastante tempo ainda não se conhece o mecanismo exato pelo qual a fotoredução destes complexos se processa. Sabe-se que a reação fotoquímica é acompanhada por um processo de transferência de elétrons intramolecular do oxalato para o centro metálico dando origem ao radical $C_2O_4^-$ que por sua vez experimenta um processo de degradação resultando na formação de CO_2 e oxalato livre³⁸.

Não existe ainda consenso por parte da comunidade científica sobre qual o mecanismo que leva a saída do íon oxalato da esfera de coordenação. Alguns pesquisadores acreditam que ocorra inicialmente o processo de transferência de elétrons intramolecular do oxalato para o metal. Posteriormente este ligante oxidado abandona a esfera de coordenação, gerando assim o radical ox^{-1} . A partir deste radical podem se processar reações de quebra da ligação C-C do próprio radical dando origem ao CO_2 ou ainda este radical pode reagir com o complexo precursor $Co(C_2O_4)_3^{3-}$ levando a saída dos ligantes oxalato coordenados, como é demonstrado no esquema abaixo.



1.3. Química dos ligantes polinitrilados TCNQ e TCNE

É crescente o interesse por um novo ramo tecnológico e científico denominado de nanotecnologia. Em sua essência, esta nova ciência consiste na habilidade de manipulação da matéria na escala atômica com a finalidade de criar estruturas com uma organização molecular diferenciada, de forma a desempenharem determinadas funções³⁹. As bases desta nova ciência foram tornadas públicas em 1959, durante uma palestra do americano Richard Feynman, ganhador do prêmio Nobel de Física de 1965, por suas contribuições ao avanço da teoria quântica, onde ele faz alusões às futuras aplicações e inovações tecnológicas envolvendo materiais com estruturas moleculares³⁹.

Os termos nanociência e nanotecnologia se referem, respectivamente, ao estudo e às aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menores que, ou da ordem de algumas dezenas de nanômetros³⁹.

A nanotecnologia não atua em uma área científica específica, mas sim em todo um conjunto de técnicas, baseadas na Física, Química, Biologia, Engenharia de Materiais e na Computação, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo⁴⁰⁻⁴².

As aplicações possíveis para esta nova área incluem: aumento na capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; criação de novos mecanismos para suprimento de medicamentos, mais seguros e menos prejudiciais ao paciente dos que os disponíveis hoje; desenvolvimento de materiais mais leves e mais resistentes do que metais e plásticos, e muito outras inovações que estão em desenvolvimento ou que ainda não foram sequer imaginadas. Economia de energia, proteção ao meio ambiente, menor uso de matérias primas escassas, são possibilidades muito concretas dos desenvolvimentos em nanotecnologia que estão ocorrendo hoje. Alguns exemplos de materiais em escala nanométrica que estão em pauta em quase todas as pesquisas nesta área, suas propriedades e potenciais aplicações são apresentados na Tabela 1⁽⁴³⁾.

Tabela 1 – Nanomateriais e suas possíveis aplicações ⁴³

Material	Propriedades	Aplicações
	Átomos	
Poços quânticos (Quantum wells)	Camadas ultrafinas de materiais semicondutores, crescidas entre barreiras. As grades aprisionam os elétrons nas camadas ultra-finas, conferindo algumas propriedades que levaram, por exemplo, ao desenvolvimento de eficientes dispositivos a laser.	Aparelhos de CD (compact disc). Telecomunicações. Ótica.
Pontos quânticos (Quantum dots)	Nanopartículas fluorescentes. Dependendo de sua composição, estas partículas podem exibir várias cores.	Telecomunicações Ótica, medicina.
Polímeros	Alguns materiais orgânicos emitem luz sob ação de corrente elétrica.	Informática.
	Partículas com menos de 100 nm de tamanho	
Nanocápsulas	Buckminsterfullerenos são os mais conhecidos. Descobertos em 1985, estas partículas tem 1 nm de largura.	Lubrificante nanoparticulado a seco
Nanopartículas catalíticas	Na faixa de 1-10 nm, estas partículas, quando manipuladas, apresentam uma área superficial grande, melhorando sua reatividade	Entre outras, produção de materiais, combustíveis e alimentos. Saúde, agricultura e produção de energia.
	Fibras com menos de 100 nm de diâmetro	
Nanotubos de carbono	Existem dois tipos: nanotubos de única camada, chamados de 'buckytubes', e nanotubos de múltiplas camadas. Podem	Espacial e aviação. Automóveis. Construção

	conferir uma resistência 50-100 vezes maior que o aço em um sexto do seu peso.	Eletroanalítica
	Filmes com menos de 100 nm de espessura	
Monocamadas auto-montadas	Substâncias orgânicas ou inorgânicas que, espontaneamente, formam uma camada da espessura de uma molécula.	Várias aplicações baseadas nas propriedades químicas e físicas, como por exemplo, modificação de eletrodos.
Coberturas nanoparticuladas	Camadas de aço inoxidável aplicada por pós nanocristalinos conferem maior dureza em comparação com aplicações convencionais.	Sensores. Fabricação de cristal líquido. Fios moleculares. Camadas de lubrificação, de proteção e anticorrosivas. Ferramentas de corte mais fortes e duras
	Materiais nanoestruturados	
Nanocompósitos	Combinações de metais, cerâmicas, polímeros e materiais biológicos, que permitem comportamento funcional. A dureza, transparência e a porosidade são alteradas.	Microeletrônica. Indústria de pneus (negro de fumo).
Têxteis	Incorporação de nanopartículas e cápsulas em roupas conferem leveza e durabilidade, e mudam as propriedades físicas dos tecidos (tecidos inteligentes).	Indústria têxtil (civil e militar).

Há menos de cinquenta anos, a maioria dos instrumentos eletrônicos ainda funcionava a utilização de válvulas, objetos parecidos com lâmpadas, geralmente barulhentos, e bastante complexos. A introdução dos transistores contribuiu consideravelmente para o melhor funcionamento dos computadores, mas mesmo assim, na década de 70 os computadores ainda apresentavam uma estrutura enorme, ocupando salas inteiras. Hoje, além de caberem na palma da mão, são muito mais eficientes e confiáveis. Com a redução de tamanho e avanços na integração, um processador convencional, como o Pentium IV, já trabalha com 40 milhões de transistores em um espaço mínimo.

Com o avanço tecnológico e a diminuição gradativa no tamanho dos equipamentos eletrônicos tornou-se necessário o desenvolvimento de componentes elétricos cada vez mais miniaturizados, conduzindo ao surgimento de um novo campo de interesse dentro da nanotecnologia, a eletrônica molecular⁴⁰⁻⁴².

A eletrônica molecular em sua mais ampla definição engloba todas as reais e potenciais aplicações de moléculas em equipamentos eletrônicos, no qual o material molecular (fios moleculares) é a unidade fundamental. Por razões operacionais deve ser constituído de uma unidade molecular conectada a um artefato metálico³⁹.

Um dos grandes desafios da química sintética, na área de eletrônica molecular é a obtenção de moléculas com elevada condutividade elétrica, que possam ser utilizados como fios moleculares com potencial utilização em equipamentos eletrônicos de tamanho molecular, arranjadas em estruturas especiais que permitam a construção de sofisticados equipamentos na escala nanométrica.

A construção destes sistemas eletrônicos em escala nanométrica pode ser originada por duas rotas distintas conhecidas como “top-down” e “bottom-up”. A rota top-down (de cima para baixo) é baseada na miniaturização gradativa dos equipamentos eletrônicos existentes hoje, através do aprimoramento das tecnologias de miniaturização. Já o processo bottom-down segue o caminho inverso baseado na criação de estruturas e dispositivos, a partir de um nível atômico ou molecular até atingir uma escala passível de ser utilizado em sistemas eletrônicos.

No gráfico abaixo temos um estudo comparativo da evolução dos processos top-down e bottom-up desde a invenção do circuito integrado em 1950 e a sua projeção

para o futuro⁴⁴. Através do gráfico podemos observar o comportamento de miniaturização dos equipamentos eletrônicos e o desenvolvimento da química nanomolecular. Avaliando o desenvolvimento dos dois processos é possível estimar que nos próximos 5 anos teríamos o desenvolvimento de sistemas eletrônicos baseados em sistemas moleculares.

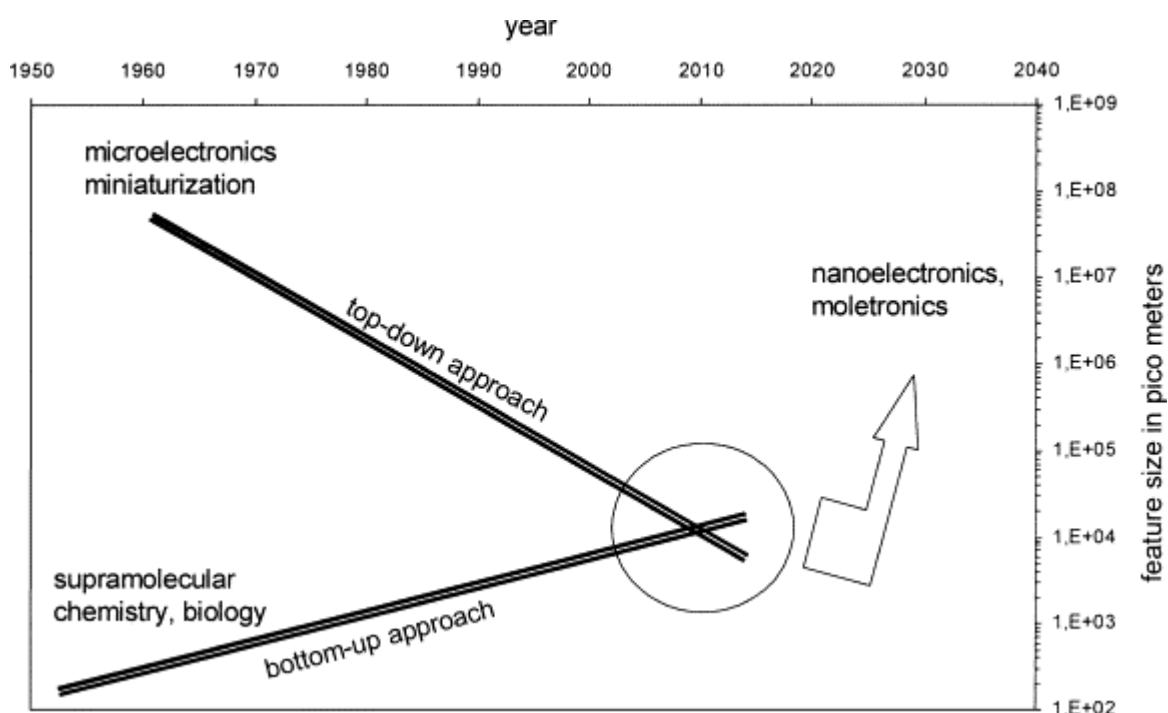


Figura 4 – Acompanhamento da evolução dos processos de miniaturização (top-down) e desenvolvimento dos sistemas moleculares (bottom-up) ⁽⁴⁴⁾

O que parecia ser mais um sonho de Feynman em 1959, hoje se configura em realidade. São notáveis os avanços observados no campo de eletrônica molecular, em muitos casos financiados por grandes empresas do setor de informática. Empresas como a HP Company possuem laboratórios destinados exclusivamente para o estudo e desenvolvimento de sistemas envolvendo eletrônica molecular.⁴⁵

Entre as espécies químicas que vêm ganhando grande destaque dentro do contexto de nanomateriais com aplicações diretas no campo da eletrônica molecular

temos o 7,7,8,8 - Tetracianoquinodimetano, também conhecido pela sigla TCNQ e cuja estrutura é apresentada na Figura 5.

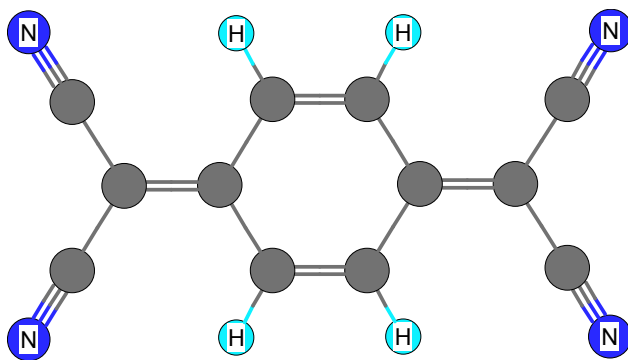


Figura 5 – Estrutura do ligante 7,7,8,8- tetracianoquinodimetano (TCNQ)

Esta molécula foi sintetizada pela primeira vez em 1960 por Acker e colaboradores⁴⁶. Acker observou o forte caráter receptor de elétrons apresentado por esta substância, o que tornava possível a formação de espécies aniônicas radiculares (TCNQ⁻). Os compostos iônicos formados pela interação do TCNQ com espécies orgânicas com características doadoras de elétrons originaram compostos iônicos com as mais baixas resistividades elétricas até então observadas em compostos completamente orgânicos⁴⁷.

Os valores de condutividade elétrica de espécies orgânicas puras são normalmente extremamente baixos (menores que 10^{-10} S/cm à temperatura ambiente). Entretanto, espécies fortemente π doadores (D) ou π receptores (R), como por exemplo, o TCNQ, podem reagir formando sais D^+A^- , que por sua vez apresentam elevados valores de condutividade (aproximadamente 10^{-2} S/cm). Estes materiais constituem a base do campo de semicondutores orgânicos os quais têm sido bastante estudados, a partir da década de 50⁴⁸⁻⁵⁰.

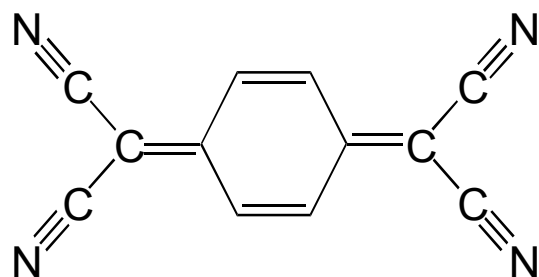
Em 1973, Ferraris e colaboradores⁵¹ sintetizam a primeira molécula orgânica com relevantes propriedades condutoras: TTF-TCNQ, onde TTF refere-se ao tetrathiofulvaleno. Este composto apresenta condutividade igual à 10^4 S/cm a temperatura de 60K. O valor encontrado para este composto é próximo da condutividade encontrado para condutores metálicos como, por exemplo, o cobre (10^6 S/cm à temperatura ambiente). A partir desta molécula deu-se início a uma nova classe de espécies condutoras denominada de metais-orgânicos, fazendo menção à condutividade próxima a dos metais, porém sendo completamente orgânicos. A partir de então diversos trabalhos⁵²⁻⁶⁰ e patentes⁶¹ vem sendo desenvolvidos com esta substância.

Entre os mais recentes avanços referentes à utilização do TCNQ em nanotecnologia, e mais precisamente na eletrônica molecular, temos os estudos realizados pelo pesquisador norte americano Richard Potember^{62,63}. Em 2001 ele patenteou uma nova maneira de armazenagem de dados utilizando um microscópio eletrônico de tunelamento STM (Scanning Tunneling Microscope). No processo descrito por ele é utilizado o 7,7,8,8 - tetracianoquinodimetano (TCNQ), que alterna de estados elétricos de alta para baixa impedância em nível atômico, mediante estímulos do próprio microscópio STM, da mesma forma como o campo magnético de um drive altera os dados no sistema de armazenagem de informação em um computador.

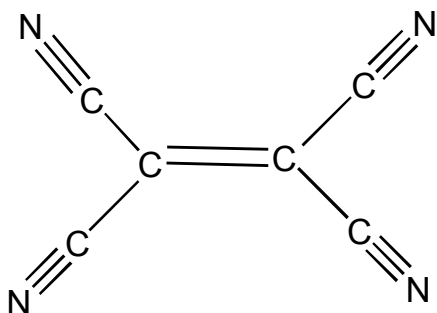
Desta forma, tem condições de armazenar o equivalente ao conteúdo dos livros de uma biblioteca num espaço super-reduzido. Enquanto a nova tecnologia de DVD permite colocar num disco até 20 gibabytes de dados (usando os dois lados do disco, em camada dupla), o sistema proposto por Potember, utilizando o microscópio STM, permitiria armazenar centenas de terabytes de informação no mesmo espaço. Porém, a tecnologia envolvida ainda é muito cara, para o desenvolvimento de um chip de 64 MB de memória utilizando esta tecnologia seria necessário um investimento de cerca de 1 bilhão de dólares⁶³.

As propriedades condutoras apresentadas pelo TCNQ motivaram o interesse por outras espécies polinitriladas com estruturas similares e características químicas próximas como, por exemplo, o Tetracianoetileno (TCNE) e o Tetracianobenzene (TCNB). Dentre estas substâncias a que vem ganhando maior destaque é o TCNE,

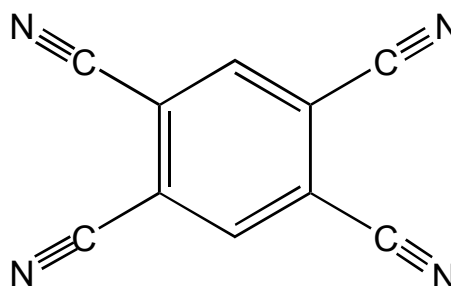
principalmente devido às relevantes propriedades magnéticas apresentadas por seus compostos.



TCNQ



TCNE



TCNB

Figura 6 - Estrutura dos ligantes TCNQ, TCNE e TCNB

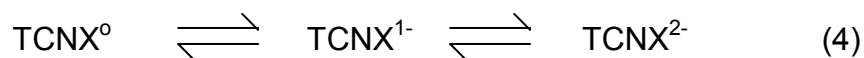
O marco principal na química e desenvolvimento do TCNE foi a síntese em 1987, por Miller e colaboradores, do complexo metálico $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]$ o qual apresentava relevantes características magnéticas espontâneas a temperatura de $4.8\text{K}^{64,65}$. Da mesma forma como a síntese do TTF-TCNQ, esta descoberta foi um

marco também dentro da química de materiais, pois até então não se tinha observado tais propriedades em espécies orgânicas, sendo que até então o magnetismo era uma característica próprio dos metais do bloco d e em alguns casos f e seus óxidos⁶⁴.

Apesar do excelente resultado, as características magnéticas só podiam ser observadas a temperaturas muito baixas, o que não permitia sua utilização do ponto de vista prático. O próximo passo seria a síntese de espécies que apresentassem esta mesma característica, só que na temperatura ambiente. Três anos após a identificação das propriedades magnéticas dos compostos de TCNE, Miller e Epstein sintetizaram o composto ainda não completamente caracterizado $V(\text{TCNE})_x \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, onde $x \sim 2$ e $y \sim 1/2$, o qual foi a primeira molécula orgânica a apresentar propriedades magnéticas a temperatura ambiente, com temperatura crítica (T_c) igual a 400 K.⁶⁴

Além das características magnéticas e condutoras, que por si só já tornam a classe dos compostos polinitrilados muito interessantes do ponto de vista de aplicação prática e tecnológica, estas moléculas apresentam ainda certas características que as tornam de grande interesse dentro da química de coordenação, tais como: a alta simetria (D_{2h}), estrutura simples, e elevada afinidade eletrônica (3 eV)⁵².

As espécies TCNX (denominação normalmente utilizada para referir-se às espécies polinitriladas de uma forma geral, tais como TCNQ e TCNE) apresentam três possíveis estados de oxidação, conforme apresentado no esquema 4, onde a espécie reduzida TCNX^{-1} é um radical estável.



A possibilidade da presença de três diferentes estados de oxidação e o elevado valor de potencial para os processos de redução torna possível a ocorrência de processos de transferência de elétrons envolvendo um centro metálico M^n e os ligantes TCNX. Estes processos de transferência de elétrons (TE) podem ocorrer através de dois possíveis mecanismos: transferência de elétrons por esfera externa, sem a coordenação efetiva do ligante ao centro metálico, ou por esfera interna onde o processo de transferência se dá após a coordenação. Este mecanismos podem ser observados na figura abaixo 7.

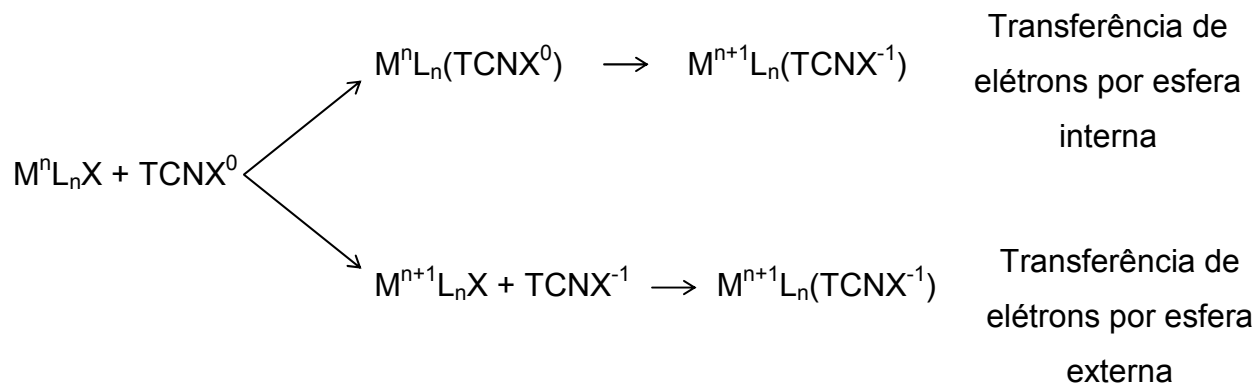


Figura 7 – Mecanismos de transferência de elétrons envolvendo ligantes TCNX e centros metálicos.

As moléculas neutras de TCNX apresentam uma estrutura planar e à medida que são reduzidas experimentam alterações conformacionais em sua estrutura, chegando a perder o caráter planar na forma completamente reduzida ($TCNX^{-2}$). A estrutura planar destas moléculas contribui para a formação de espécies díméricas, as quais são formadas a partir da interação dos orbitais π do anel quinonóide, no caso do TCNQ, ou através da insaturação C=C, no caso do TCNE.

A química de coordenação dos ligantes polinitrilados é bastante complexa, sendo observadas na literatura diversas formas de coordenação à centros metálicos. Os ligantes podem coordenar-se via ligações σ , envolvendo um centro metálico e as nitrilas dos ligantes $TCNX^{52,66,67}$. Como os ligantes TCNX apresentam 4 nitrilas em sua estrutura é possível a obtenção de espécies mononucleares, bi, tri ou até tetranucleares^{68,69} (Figura 8a). A grande distância entre os grupos nitrila favorece para a diminuição do impedimento estérico no caso de complexo polinucleares.

Na sua forma reduzida $TCNX^{-n}$, onde n pode ser 1 ou 2, estas espécies podem interagir com complexos metálicos carregados positivamente ou com moléculas em geral que apresentem carga positiva, atuando apenas como um contra-íon⁵². Na Figura 8b temos uma representação deste tipo de interação.

A interação metal – TCNX pode ainda se processar através da interação π , via anel quinonóide, no caso do TCNQ^{70,71}, ou via insaturação C=C no caso do ligante TCNE⁷⁰. Tal interação é esquematizada na Figura 8c.

Outra possibilidade é a formação de compostos de transferência de carga receptor / doador via o sistema π de duas moléculas⁶⁹ (Figura 8d).

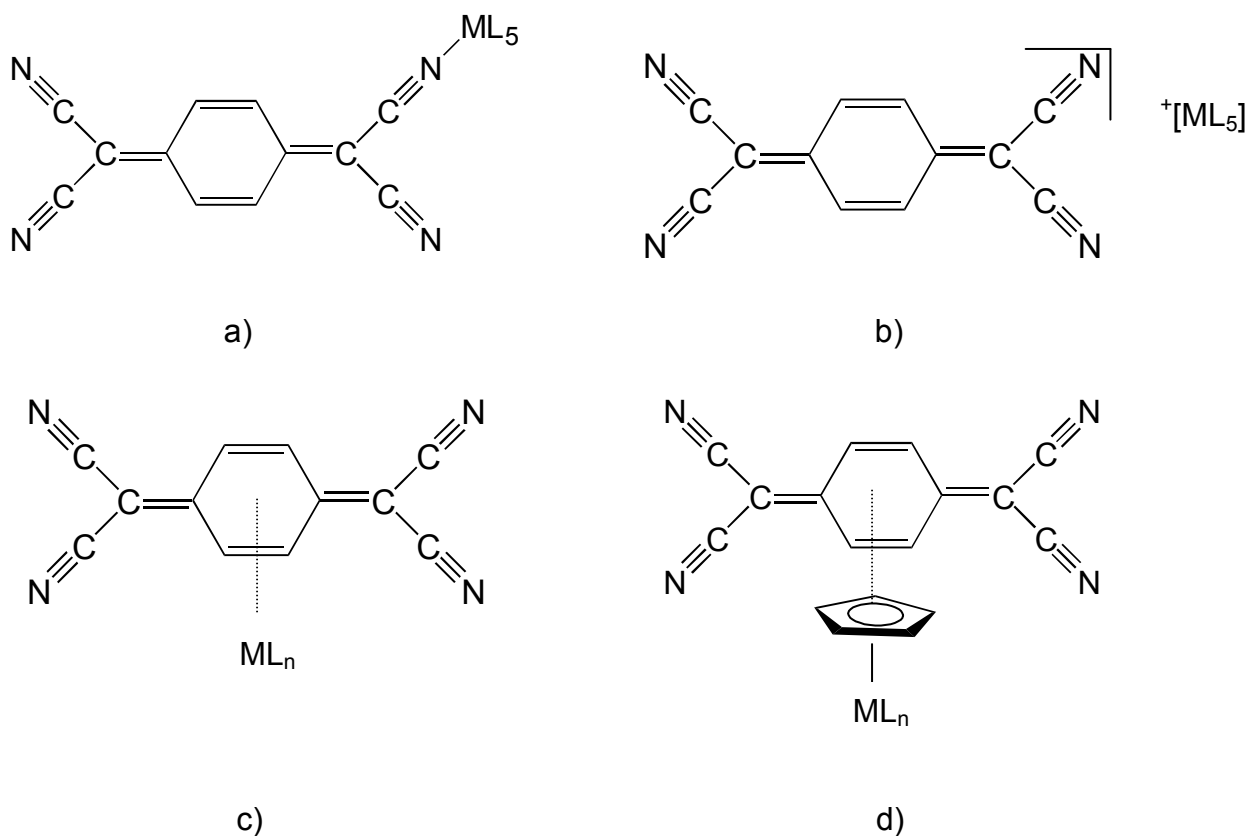


Figura 8 – Formas de coordenação da molécula de TCNQ. a) Coordenação σ via nitrila; b) ligação iônica entre o ligante o centro metálico; c) ligação π via anel quinonóide; d) via ligação do sistema π

Objetivos

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal contribuir para o desenvolvimento da química de complexos metálicos contendo o ligante macrocíclico cyclam e tendo o Ferro como átomo central, bem como estudar a interação deste sistema com ligantes pertencentes a duas classes principais: espécies carboxiladas e espécies polinitriladas.

O estudo terá como base a síntese e posterior caracterização de complexos metálicos do sistema Fe-Cyclam, onde as espécies carboxiladas serão representadas pelos ligantes Oxalato (ox) e Acetato (acet), enquanto que as espécies polinitriladas serão representadas pelos ligantes 7,7,8,8 - Tetracianoquinodimetano (TCNQ) e Tetracianoetileno (TCNE). Estes últimos serão identificados de forma geral neste estudo como TCNX.

Estas classes de ligantes apresentam características peculiares que os tornam muito interessantes para a química de coordenação. Estas características estão relacionadas não apenas as suas especificidades químicas e diversidades estruturais, originadas a partir da interação de centros metálicos com estes ligantes, mas também devido às características físicas dos materiais formados a partir destas espécies, normalmente relacionados a efeitos magnéticos e de condução elétrica o que os torna muito interessantes dentro da nanotecnologia.

Complementarmente será avaliado o comportamento fotoquímico do complexo formado a partir da interação entre o sistema Fe-cyclam e o ligante oxalato. Será verificada também possibilidade de utilização desta característica própria do ligante como uma ferramenta para a síntese de novos complexos metálicos contendo o cyclam. Neste estudo será verificado o comportamento fotoquímico do complexo metálico tanto em estado sólido quanto em solução, onde a espectroscopia vibracional na região de infravermelho, espectroscopia eletrônica e HPLC serão utilizadas como ferramentas fundamentais para verificação das características fotoquímicas deste complexo.

2. Objetivos

Os objetivos específicos são:

- ↪ Sintetizar, caracterizar e verificar o comportamento fotoquímico do complexo *cis* - $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{ox}]\text{PF}_6$;
- ↪ Explorar o comportamento fotoquímico do complexo *cis* - $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{ox}]\text{PF}_6$ como precursor para a síntese do complexo *trans* - $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{acet})_2]\text{PF}_6$;
- ↪ Sintetizar e caracterizar o complexo *cis*- $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{TCNQ})\text{Cl}]\text{Cl}$;
- ↪ Sintetizar e caracterizar o complexo *cis*- $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{TCNE})\text{Cl}]\text{Cl}$;

Parte
Experimental

3. Parte Experimental

3.1. Síntese dos complexos

3.1.1. Síntese do complexo de partida *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl

O complexo de partida *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl foi sintetizado utilizando o procedimento descrito Vasconcellos e colaboradores⁷². Inicialmente dissolveu-se 300mg (1,5 mmol) de cyclam em metanol, e em seguida acrescentou-se 190 mg (1,5 mmol) de FeCl₂.4H₂O. Após 5 horas de aeração, 3,0 mL de HCl concentrado foram adicionados ao meio reacional como agente precipitante. Após 30 minutos foi feita à filtração em funil de placa porosa, obtendo-se um sólido de cor amarela. Rendimento: 80%.

3.1.2. Síntese do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆

O complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ foi sintetizado a partir da reação de 26,10 mg (0,21 mmol) de ácido oxálico dihidratado e 50mg (0,14 mmol) de *cis*-[(Fe(cyclam)Cl₂]Cl. Inicialmente dissolveu-se o ácido oxálico dihidratado em 3mL de água destilada e posteriormente foi feita a adição do complexo precursor *cis*-[(Fe(cyclam)Cl₂]Cl. Foi observada a mudança de cor da solução de amarelo para laranja logo após a adição do complexo precursor de ferro. Após duas horas de reação, sob agitação constante e ao abrigo da luz, foi feita a precipitação utilizando-se uma solução saturada de NH₄PF₆. O sólido formado apresentou uma coloração alaranjada. Rendimento: 90%

3.1.3. Síntese do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆

O complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆ foi sintetizado a partir de 50,00 mg (0,14 mmol) do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]Cl dissolvidos em 5mL de solução tampão ácido acético/acetato de sódio 0,04mol L⁻¹, pH 3,0. A solução foi exposta à presença de luz branca por três horas. Após este período, foi observada a precipitação de um sólido

laranja e a formação de alguns cristais de coloração vermelha. O precipitado foi então filtrado e seco sob vácuo. A síntese foi realizada em tampão acetato pH 3,0 para evitar a elevação do pH no meio proveniente da reação fotoquímica, evitando assim a formação de hidróxido férrico.

3.1.4. Síntese do complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl

A síntese foi realizada a partir de 50,00 mg (0,14 mmol) de *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl e 28,56 mg (0,14 mmol) do ligante 7,7,8,8- Tetracianoquinodimetano (TCNQ). Inicialmente o complexo de partida foi dissolvido em 6 mL de metanol e então reduzido com amalgama de zinco em atmosfera de argônio. Após redução a solução foi transferida um balão reacional contendo o ligante TCNQ previamente dissolvido em 4 mL de acetona. Permitiu-se que a reação se processasse, sob agitação e atmosfera de argônio por aproximadamente 2 horas, e posteriormente, fez-se à precipitação pela adição de éter etílico previamente tratado. O precipitado obtido apresentou coloração marrom. Rendimento: 90%.

3.1.5. Síntese do complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl

A síntese foi realizada a partir de 50,00 mg (0,14 mmol) de *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl e 17,66 mg (0,14 mmol) do ligante Tetracianoetileno (TCNE). Inicialmente o complexo de partida foi dissolvido em 6 mL de metanol e posteriormente reduzido com amalgama de zinco em atmosfera de argônio. Após a redução a solução foi transferida para um outro balão reacional contendo o ligante previamente dissolvido em 4 mL de metanol. Deixou-se reagir sob agitação e atmosfera de argônio por aproximadamente 2 horas, e posteriormente fez-se à precipitação pela adição de éter etílico, previamente tratado. Rendimento: 92%

3.2. Reagentes e Soluções

3.2.1. Argônio

Argônio de procedência da White Martins foi utilizado nos experimentos onde era necessária uma atmosfera livre de oxigênio. O gás foi previamente tratado através da passagem por uma solução ácida de Cromo (II), visando com isto à retenção de traços de oxigênio que poderiam eventualmente estar presente no gás. A solução redutora foi mantida na presença de amálgama de Zn para a sua constante regeneração. Posteriormente o gás foi lavado através da passagem por um frasco lavador contendo água destilada e assim eliminar possíveis resíduos de cromo, ou de ácido que possam ter sido carreados. O esquema do sistema de utilizado é apresentado na figura abaixo.

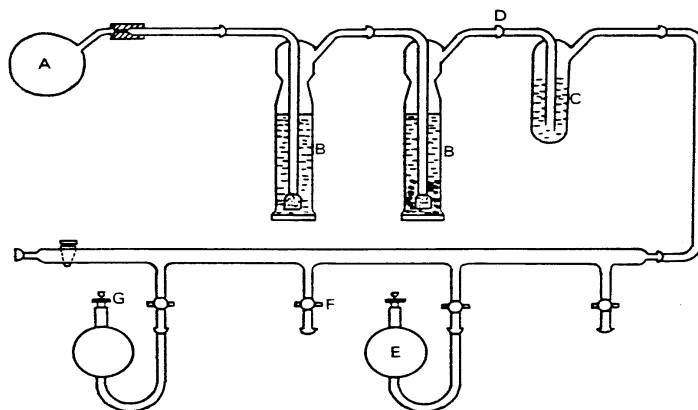


Figura 9 – Esquema do sistema de argônio

- A- Cilindro e válvula reguladora de fluxo de argônio
- B- Frascos de lavagem contendo $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$, HClO_4 e amálgama de zinco.
- C- Coluna lavadora contendo água destilada
- D- Juntas esféricas
- E- Balão borbulhador
- F- Torneiras com juntas esféricas
- G- Septo de borracha com agulha hipodérmica

3.2.2. Água

Utilizou-se água bidestilada nas sínteses dos complexos, e na preparação das soluções empregadas nos experimentos eletroquímicos e cromatográficos.

3.2.3. Amálgama de Zinco

Grânulos de Zinco foram previamente tratados com uma solução de ácido clorídrico 2M, lavado e tratado em seguida com solução saturada de cloreto mercurioso em 0,5M de ácido perclórico. Após alguns minutos, o amálgama foi exaustivamente lavado com água destilada e então utilizado.

3.2.4. Ácido Trifluoroacético

O ácido Trifluoroacético (CF_3COOH), com 99% de pureza, de procedência Merck, foi utilizado nas soluções utilizadas para a retirada de traços de oxigênio do argônio, no ajuste dos valores de pH das soluções empregadas nos experimentos eletroquímicos e cromatográficos.

3.2.5. Cloreto Ferroso

Cloreto ferroso de procedência Merck foi utilizado na síntese do complexo precursor *cis*- $[(\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Cl}_2)\text{Cl}]$.

3.2.6. Solventes Orgânicos

Metanol e acetonitrila, utilizados nos procedimentos de síntese foram adquiridos junto ao fornecedor Merck e foram utilizados sem tratamento prévio. O éter etílico de procedência Reagen foi tratado previamente com sulfato ferroso em meio ácido, destilado e estocado em refrigerador.

3.2.7. Ligantes

a) 1,4,8,11 - tetraazaciclotetradecano (cyclam)

O cyclam, de procedência Aldrich, foi utilizado sem qualquer purificação prévia.

b) Ácido oxálico Dihidratado

O Ácido oxálico Dihidratado utilizado nas sínteses do *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ foi de procedência Merck, apresentando 99,5 % de pureza e foi utilizado sem tratamento prévio.

c) Tetracianoetileno (TCNE)

O ligante TCNE utilizado foi de procedência da Aldrich com 99% de pureza. O ligante foi utilizado após recristalização em clorobenzeno.

d) 7,7,8,8 - Tetracianoquinodimetano (TCNQ)

O ligante TCNQ utilizado foi de procedência da Aldrich com 99% de pureza. O ligante na forma radicalar, LiTCNQ foi preparado a partir de procedimentos descritos na literatura³⁵.

3.3. Procedimentos Utilizados para a Fotólise do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆

Os experimentos de fotólise do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ foram realizados, tanto no estado sólido como em solução, utilizando como fonte luminosa uma lâmpada de vapor de mercúrio, E40 de 250W da marca OSRAM e sem a presença de filtros.

A fotólise no estado sólido foi realizada colocando o complexo em uma cubeta de quartzo normalmente utilizada para obtenção de espectros eletrônicos em suspensão e em seguida expondo o composto a presença da luz.

A fotólise em solução foi conduzida dissolvendo o complexo em acetonitrila ou em tampão de acetato e então colocado na presença de luz.

3.4. Equipamentos e Técnicas Experimentais

3.4.1. Análise Elementar

As determinações dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizados em um analisador CHN modelo EA 1108 da FISOONS, no Laboratório de Microanálise do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.4.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos compostos sintetizados foram obtidos no estado sólido a partir de amostras dispersas em pastilhas de KBr, utilizando-se um Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu, modelo FTIR-8300. A janela espectral utilizada foi de 400 a 4000 cm^{-1} . Os valores das frequências foram obtidos através da leitura direta nos espectros vibracionais, fazendo-se as devidas correções das linhas de base.

Esta técnica foi também utilizada para o acompanhamento da reação fotoquímica do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ no estado sólido, onde a pastilha do composto disperso em KBr foi submetido a diferentes tempos de exposição à luz branca.

Como a reação fotoquímica com de compostos metálicos com o ligante oxalato pode levar a formação de CO₂, as medidas foram realizadas tomando-se o cuidado de se fazer uma medida do branco antes da obtenção de cada espectro do composto.

3.4.3. Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV/Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlet-Packard, Diode-Array, modelo 8453. As

amostras foram analisadas a temperatura ambiente utilizando uma cubeta de quartzo retangular com 1 cm de caminho óptico.

Os máximos de absorção foram obtidos através da leitura direta dos espectros eletrônicos, fazendo-se as devidas correções pela linha de base, nas mesmas condições utilizadas para as amostras. Os valores dos coeficientes de absorvidade molar foram determinados com base na Lei de Lambert-Beer, através de medidas das absorbâncias de amostras em diferentes concentrações.

O acompanhamento fotoquímico foi realizado utilizando uma solução do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ na concentração de 2x10⁻⁴M utilizando acetonitrila como solvente. Inicialmente foi feito um espectro da solução sem exposição à luz e posteriores medidas com diferentes tempos de exposição à luz.

3.4.4. Medidas Eletroquímicas

Os experimentos voltamétricos (voltametria cíclica e de pulso diferencial) foram realizados em meio aquoso e em meio orgânico.

Os experimentos em meio aquoso foram realizados utilizando eletrólito suporte, $\mu = 1,0$ mol/L, pH = 3,0, NaTFA, enquanto os experimentos em meio orgânico foram realizados em solução metanólica de Tetrabutilamônio 0,1M, através de um analisador eletroquímico, modelo BAS 100w, à temperatura ambiente, acoplado a uma célula convencional de três eletrodos carbono vítrio, Ag/AgCl e platina como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar respectivamente.

Os parâmetros eletroquímicos foram determinados através da leitura direta dos voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial dos processos reversíveis, ou seja, das curvas de corrente (*i*) versus potencial (*E*).

Os valores dos potenciais de meia onda foram obtidos pelas médias aritméticas dos potenciais de pico anódico e catódico, conforme equação 5.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (5)$$

As reversibilidades dos sistemas foram avaliadas pela separação dos sinais de potenciais de pico anódico e catódico, bem como pela obtenção dos voltamogramas a variadas velocidades de varredura.

Há algumas condições básicas para a existência de voltamogramas cíclicos de processos reversíveis:

- 1 – A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico.
- 2 – Os potenciais de pico são independentes da velocidade de varredura.
- 3 – O valor da razão $|i_{pa} / i_{pc}|$ próximo à unidade.
- 4 – A corrente de pico ser diretamente proporcional à velocidade de varredura ao quadrado ($i_p \propto v^{1/2}$).

A voltametria de pulso diferencial caracteriza-se por ser uma técnica mais sensível que a voltametria cíclica. Os valores dos potenciais característicos dos processos reversíveis são obtidos através da varredura nos sentidos catódicos e, depois, anódico, aplicando-se a equação 5.

3.4.5. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Os cromatogramas foram obtidos através de um sistema cromatográfico, HPLC da marca Shimadzu, consistindo de duas bombas modelo LC-10AD, operando de forma isocrática, acoplado a um detector Diode Array modelo SPD – M10A, conectado a um computador.

Os experimentos foram conduzidos utilizando uma coluna C18 de fase reversa μ - Bondapak, fabricante Waters. A fase móvel utilizada foi 15% de acetonitrila e 85% de água com fluxo de 1mL/min.

Para as determinações fotoquímicas do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ foram utilizados dois procedimentos diferentes. No primeiro procedimento o complexo foi dissolvido em acetonitrila e exposto a presença de luz branca de onde foram retiradas alíquotas de 5 μ L e injetadas no HPLC nas condições experimentais apresentadas

acima. No segundo procedimento o complexo foi fotolisado no estado sólido, dissolvido em acetona e em seguida injetado no HPLC.

3.4.6. Espectroscopia Mossbauer

Os espectros Mossbauer foram obtidos na Universidade Federal de Brasília, através de um equipamento constituído por uma fonte de ^{57}Co , em uma matriz de ródio, um transdutor MWE, modelo MR 20 e Analisador ELSCINT, modelo CAV-N-1 e microcomputador acoplado.

3.4.7. Experimentos fotoquímicos

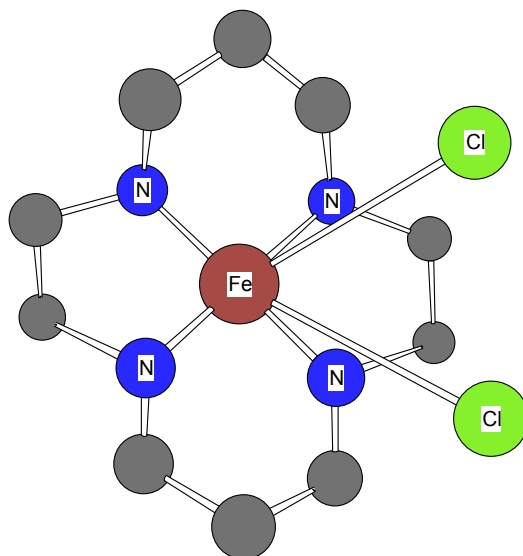
Todos os experimentos fotoquímicos foram realizados utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio, E40 de 250W da marca OSRAM e sem a presença de filtro.

3.4.8. Difração de Raios-X

A estrutura cristalográfica do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆ foi resolvida no Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos/USP pelos professores doutores Eduardo Ernesto Castellano e Javier Ellena.

Resultados e Discussões

Caracterização do complexo



4. Resultados

4.1. Caracterização do complexo *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl

4.1.1. Análise Elementar

Os resultados obtidos através da análise elementar do complexo sintetizado, apresentados na Tabela 2 são consistentes com a formulação proposta para o complexo *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl. Fórmula Molecular: FeC₁₀H₂₄N₄Cl₃.

Tabela 2 - Análise elementar

Elemento	% Teórica	% Experimental
C	33,12	32,95
N	15,45	15,58
H	6,62	6,57

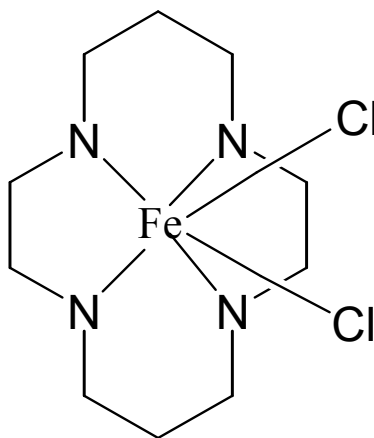


Figura 10 – Estrutura do complexo *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl

4.1.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho tem sido bastante estudada e utilizada como ferramenta para a caracterização e diferenciação das duas possíveis formas de isomerismo, *cis* e *trans*, em complexos contendo o ligante macrocíclico cyclam^{29,30,73}. Estudos comparativos entre vários complexos contendo o ligante cyclam nas duas formas isoméricas mostraram que as regiões que mais se prestam à caracterização da forma isomérica são as regiões de deformação NH₂ e de rocking CH₂, observadas entre 750 e 910cm⁻¹.

Complexos com isomeria *cis* apresentam normalmente 5 bandas nesta região, sendo três bandas referentes a deformações NH₂ e 2 bandas na região de rocking CH₂. Já complexos com simetria *trans* apresentam apenas 3 bandas na região entre 750 e 910 cm⁻¹, sendo que duas bandas são referentes às deformações NH₂, e uma banda referente ao rocking CH₂.

O espectro do complexo *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl, mostrado na Figura 11, apresenta bandas características do ligante macrocíclico, como por exemplo, as bandas de estiramento N-H observadas em 3446 e 3103 cm⁻¹, os estiramentos νCH₂, observados 2925 e 2862 e a banda em 1456 cm⁻¹, referente à deformação CH₂. As presenças destas bandas indicam a presença do ligante macrocíclico cyclam no complexo sintetizado.

O espectro do complexo na região utilizada para a caracterização da forma isomérica, mostrado na Figura 12, apresentou três bandas referentes à deformação N-H em 864, 856 e 850 cm⁻¹ e bandas em 806 e 794 e 767 cm⁻¹ referentes ao rocking CH₂, caracterizando assim o complexo sintetizado na forma isomérica *cis*⁷³. As frequências e a tentativa de atribuição das principais bandas observadas no espectro de infravermelho do complexo *cis*-[Fe(cyclam)Cl]Cl são apresentadas na Tabela 3.

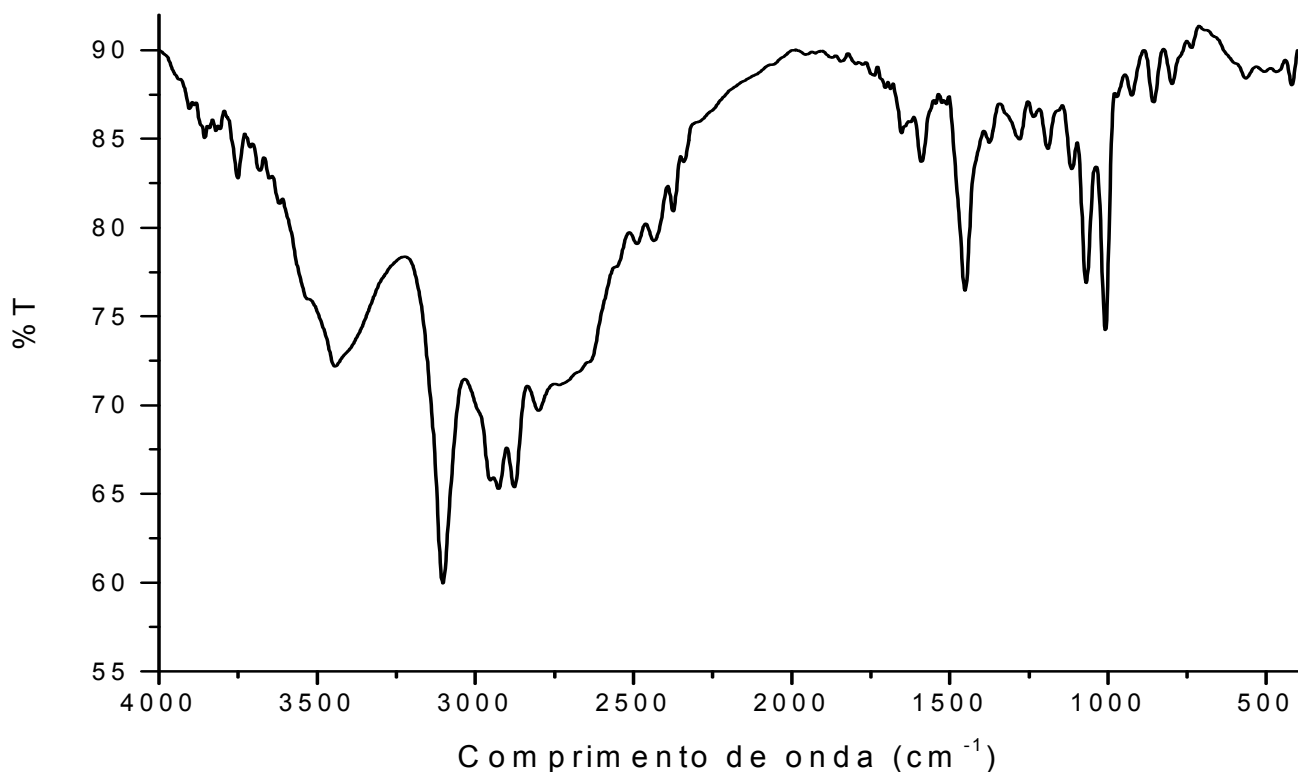


Figura 11 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl na região de 4000 – 400 cm⁻¹

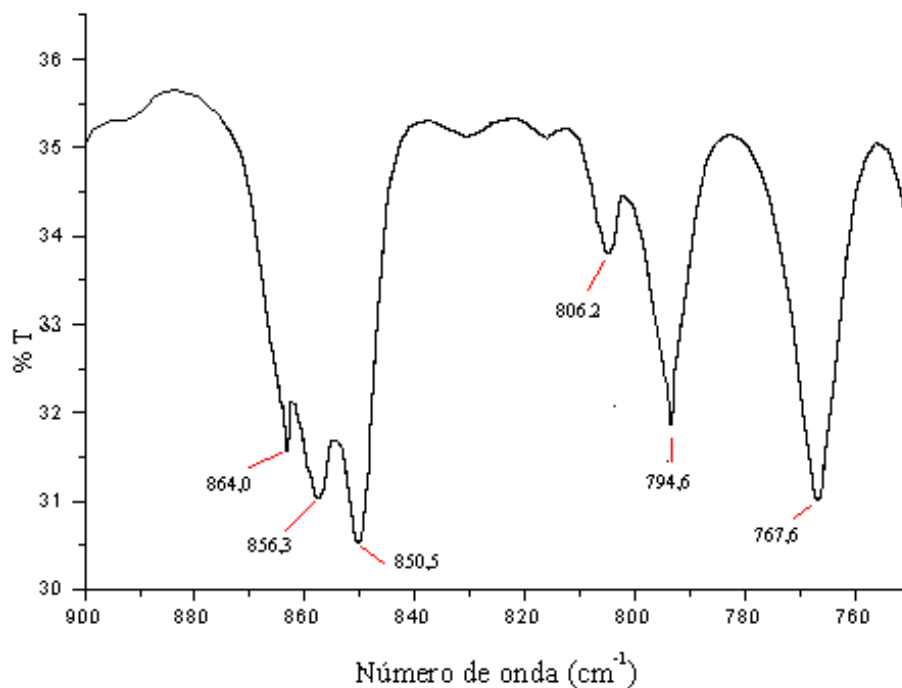


Figura 12 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl na região de 900 a 750 cm⁻¹

Tabela 3 – Freqüências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do complexo *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl

Bandas	Número de onda (cm ⁻¹)
ν N-H	3446 e 3103
ν CH ₂	2925 e 2862
δ CH ₂	1456
ν C-N	1280

4.1.3. Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico em meio aquoso do complexo *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl, conforme mostrado na Figura 13, apresenta duas bandas, sendo uma das bandas observada em 230 nm ($\epsilon = 5,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a qual é atribuída a uma transição intraligante do cyclam. Já a banda em 334 nm ($\epsilon = 1,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é atribuída a uma transferência de carga do ligante para o metal (LMCT), dos orbitais preenchidos com características $p\pi$ do cloreto para orbitais com características $d\pi^*$ do ferro⁷².

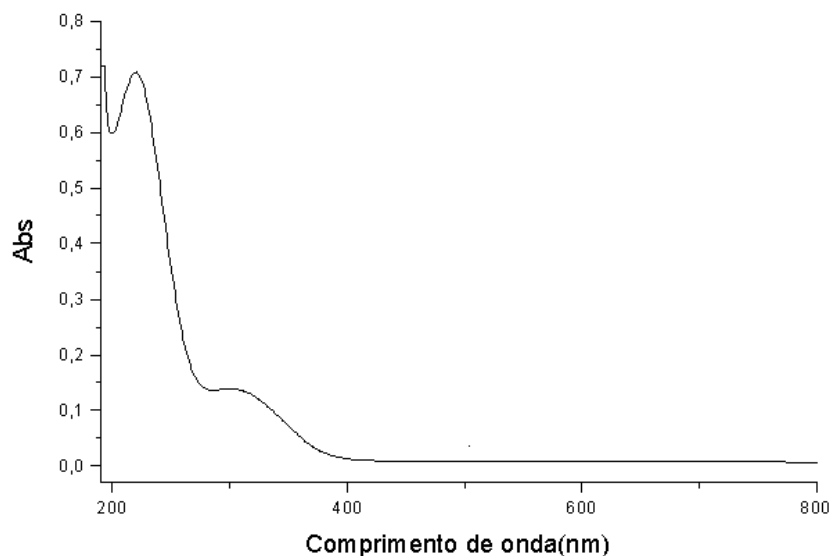


Figura 13 - Espectro eletrônico do complexo de partida *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl, em meio aquoso

4.1.4. Eletroquímica

O potencial redox é normalmente utilizado como um meio para se avaliar a natureza das ligações metal-ligante. O potencial de meia onda ($E_{1/2}$) do centro metálico em um dado complexo é deslocado para maiores ou menores valores de potencial dependendo do caráter doador ou receptor dos ligantes coordenados. Ligantes que apresentam um forte caráter receptor tendem a deslocar o potencial redox dos centros metálicos para maiores valores de devido ao deslocamento de densidade eletrônica do metal para o ligante. Já ligantes que apresentam caráter doador tendem a deslocar o potencial de redução do metal para menores valores, indicando assim uma maior densidade eletrônica sob o metal.

O voltamograma cíclico do complexo *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl, mostrado na Figura 14, apresentou um processo reversível com potencial de meia onda igual a 200 mV *versus* Ag/AgCl, o qual é referente ao processo redox do centro metálico (Fe²⁺/Fe³⁺). O mesmo valor foi também obtido por voltametria diferencial de pulso, apresentado na Figura 15, varredura anódica, conduzido no mesmo eletrólito utilizado para a obtenção do voltamograma cíclico.

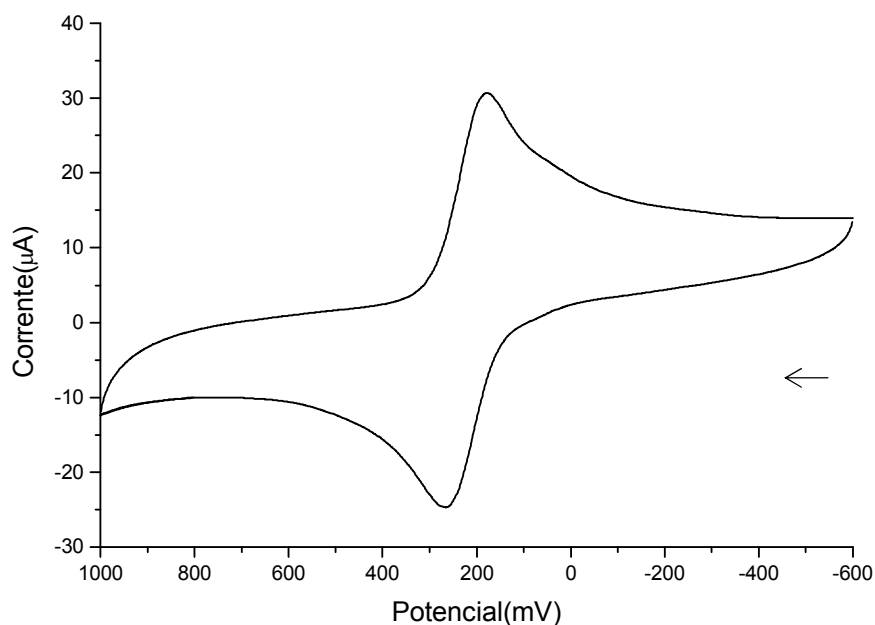


Figura 14 - Voltamograma Cíclico do complexo *cis* - [Fe(cyclam)Cl₂]Cl em NaTFA pH=3,2, 100mV.s⁻¹ (vs Ag/AgCl)

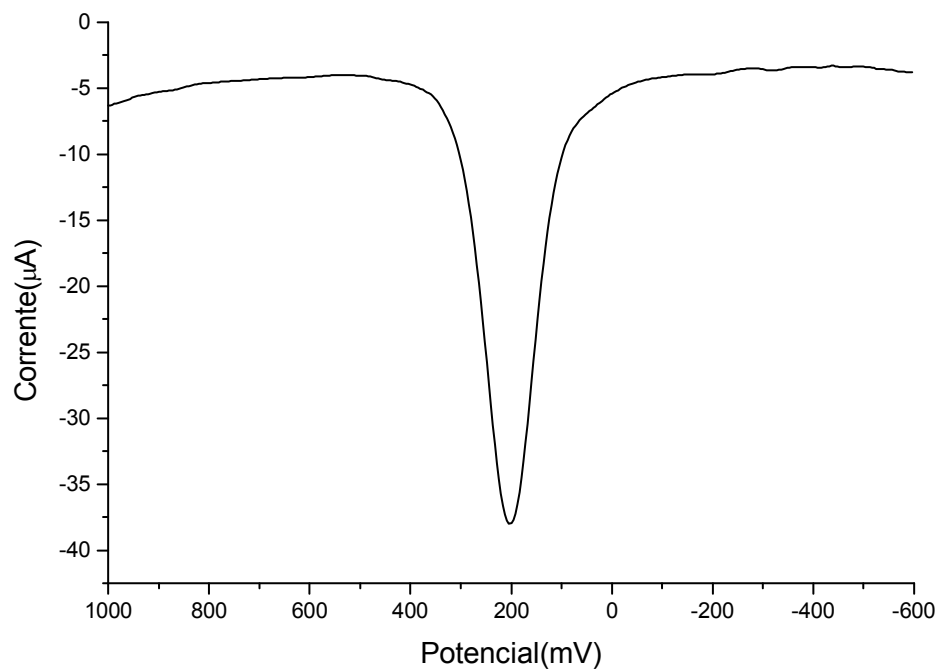
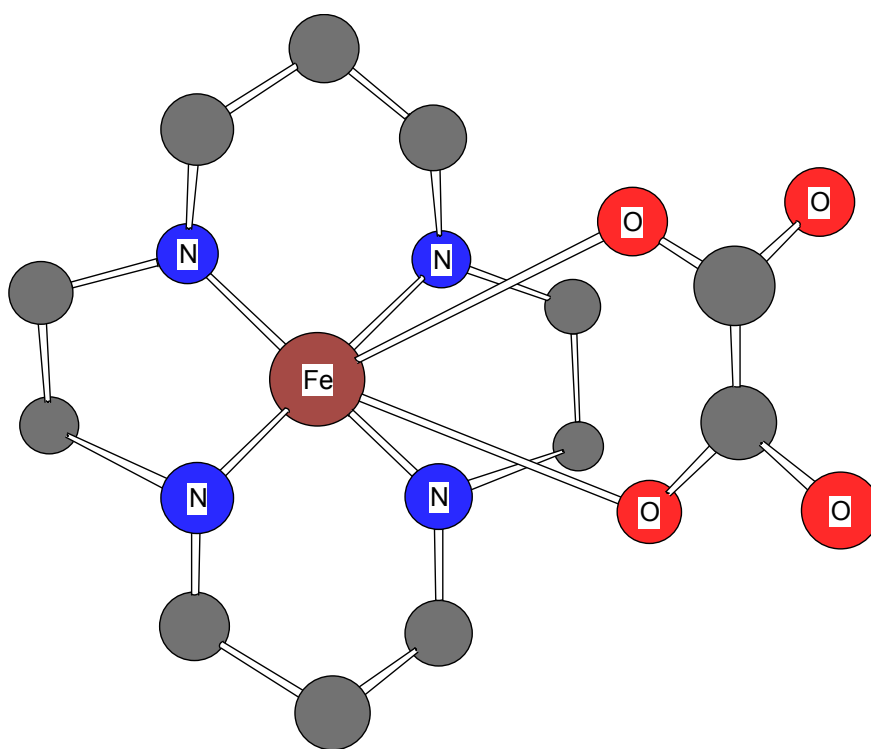


Figura 15 - Voltamograma de pulso diferencial do complexo *cis* - [Fe(cyclam)Cl₂]Cl em NaTFA pH=3,2, (vs Ag/AgCl)

Caracterização do complexo



4.2. Caracterização do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆

4.2.1. Análise Elementar

Os resultados obtidos através da análise elementar do complexo sintetizado, apresentados na Tabela 4, são consistentes com a formulação proposta para o complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆. Fórmula Molecular: FeC₁₂H₂₄N₄O₄PF₆

Tabela 4 – Análise elementar

Elemento	% Teórica	% Experimental
C	29,46	29,67
N	11,46	11,35
H	4,91	4,58

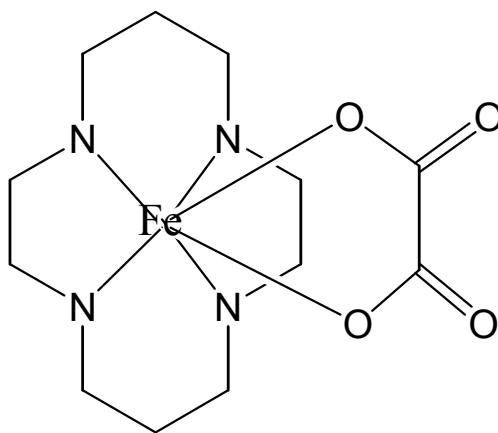


Figura 16 - Estrutura do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆

4.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A caracterização de complexos metálicos onde o sítio de coordenação é um grupo carboxilato é realizada principalmente com base nos estiramentos assimétrico e simétrico O-C-O. Através da análise detalhada destas bandas é possível atribuir o modo de coordenação de ligantes carboxílicos^{32,75,76}.

O íon oxalato, $C_2O_4^{2-}$, consiste de dois grupos CO_2^- unidos através de uma ligação simples C-C. Devido à possibilidade de rotação desta ligação podemos ter a formação de duas estruturas diferentes como apresentado na Figura 17 e que por sua vez é dependente do estado físico em que se encontra a molécula⁷⁷.

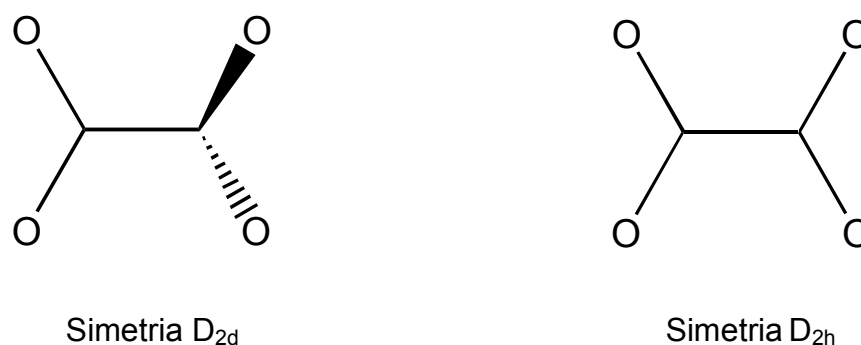


Figura 17 – Possíveis estruturas e simetrias para o íon oxalato livre

A conformação com simetria D_{2d} é normalmente observada em meio aquoso, onde os grupos carboxílicos estão organizados formando um ângulo de 90° . Neste caso todos os quatro átomos de oxigênio são simetricamente equivalentes, originando assim apenas um modo vibracional simétrico $\nu(CO)$ no espectro de infravermelho.

Na outra conformação possível, normalmente observada no estado sólido, os quatro átomos de oxigênio estão localizados no mesmo plano, originando uma estrutura com simetria D_{2h} . Para esta simetria é esperada a presença das bandas de estiramento simétrico e assimétrico O-C-O⁷⁸. O estudo teórico deste íon através da teoria de grupo, mostra que o oxalato apresenta 12 modos vibracionais, os quais são mostrados na Figura 18, sendo que para a simetria D_{2h} , 5 modos são ativos apenas no

infravermelho ($1b_{1u} + 2b_{2u} + 2b_{3u}$), e 6 modos são ativos apenas no Raman ($3a_g + 2b_{1g} + 1b_{2g}$)⁷⁹.

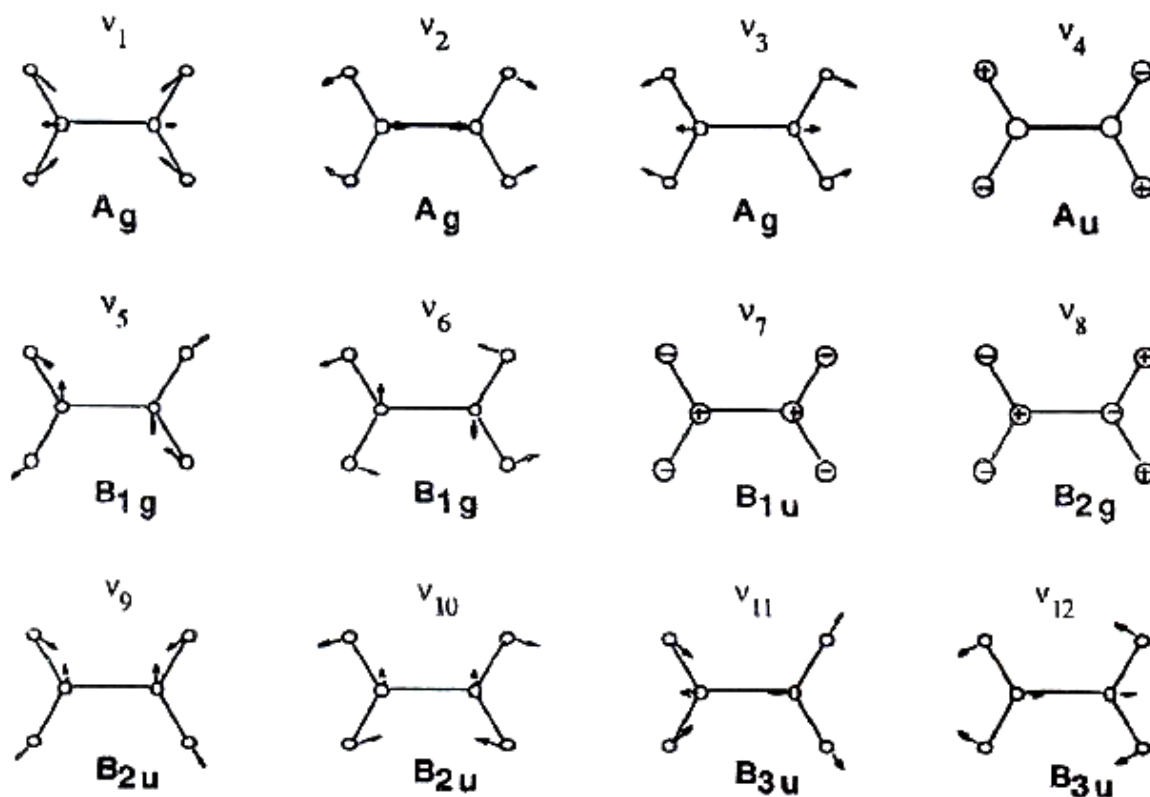


Figura 18 - Modos vibracionais para uma molécula do tipo X_2Y_4 do grupo pontual D_{2h} ⁽⁷⁹⁾

Dentre os modos vibracionais ativos no infravermelho, três são mais facilmente identificados devido a sua forte intensidade, como pode ser observado no espectro vibracional do sal $K_2C_2O_4$, (Figura 19) e desta forma são freqüentemente utilizados na caracterização destas espécies. Estes três modos são: o estiramento assimétrico (v_9) e simétrico (v_{11}) do grupo O-C-O e a deformação angular no plano O-C-O (v_{12})^{79,80}.

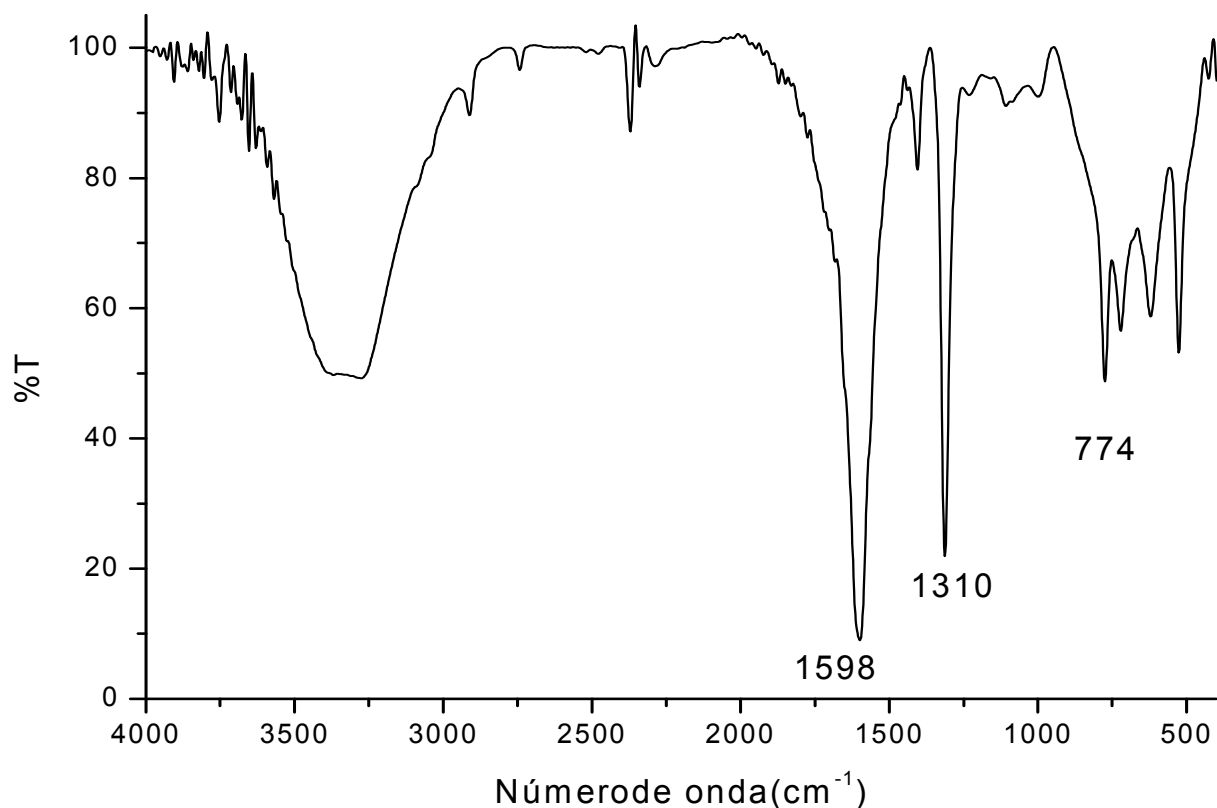


Figura 19 - Espectro Vibracional no infravermelho do oxalato de potássio

Tabela 5 – Frequências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do oxalato de potássio

Atribuições ⁸⁰	Número de onda (cm ⁻¹) ⁸⁰
$\nu_{\text{ass}}(\text{OCO})$	1598
$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	1310
$\delta(\text{OCO})$	774, 520

O espectro no infravermelho do complexo sintetizado, *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆, mostrado na Figura 20, apresentou duas bandas referentes aos estiramentos assimétrico (O-C-O), observadas em 1705 e 1681cm⁻¹ e uma banda referente ao estiramento simétrico (O-C-O), em 1363cm⁻¹.

O desdobramento da banda de estiramento assimétrico O-C-O, observado no espectro do complexo quando comparado ao espectro do sal de potássio, é atribuído à perda da degenerescência das quatro ligações C-O, ocasionada pela coordenação do centro metálico a dois átomos de oxigênio do ligante oxalato, originando assim um complexo com simetria C_{2v} .

O deslocamento de uma das bandas de estiramento assimétrico (O-C-O) para uma região de maiores frequências (1705 cm^{-1}), comparativamente ao observado para o ligante oxalato na forma de sal de potássio (1598 cm^{-1}), é atribuído à variação no comprimento da ligação C-O ocasionado pela coordenação do oxalato ao centro metálico. Já a outra banda também referente ao estiramento (O-C-O), cuja frequência experimental apresenta menores variações em relação ao ligante na forma livre, é referente ao estiramento (C-O) envolvendo os átomos de oxigênios não coordenados. Na tabela 6 apresentamos as frequências e a tentativa de atribuição das principais bandas observadas no espectro do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆.

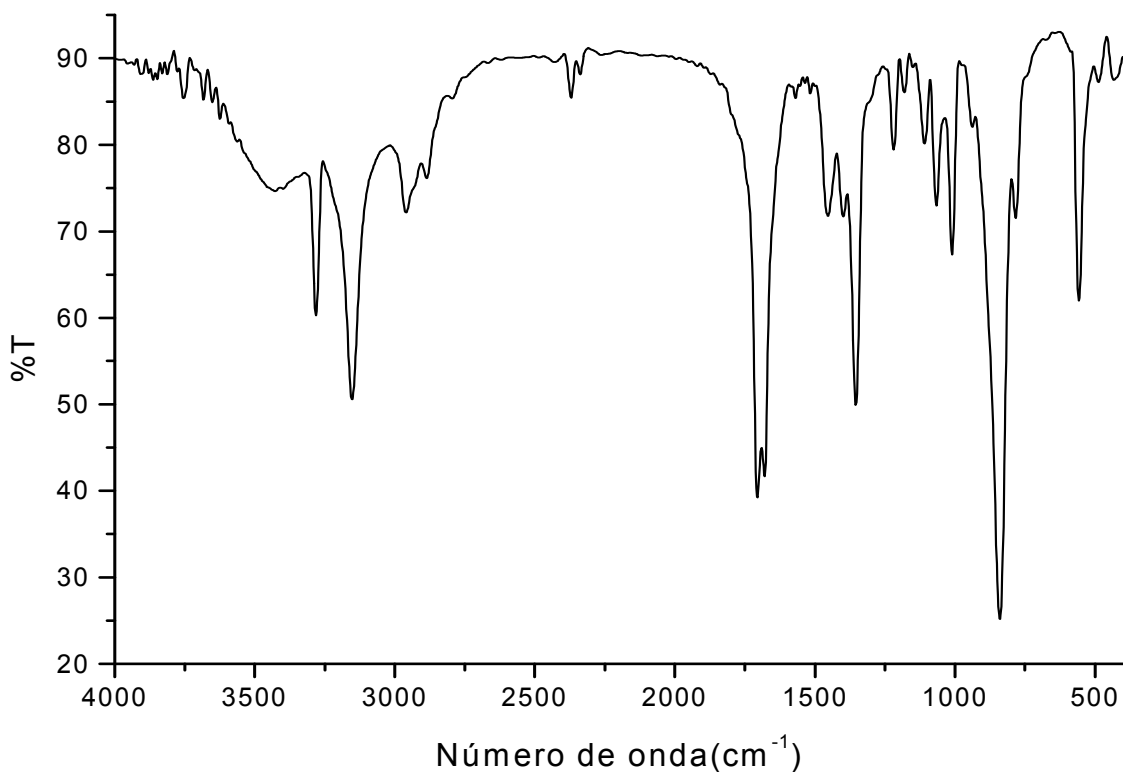


Figura 20 - Espectro Vibracional no infravermelho do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ na região entre 400 a 4000 cm^{-1}

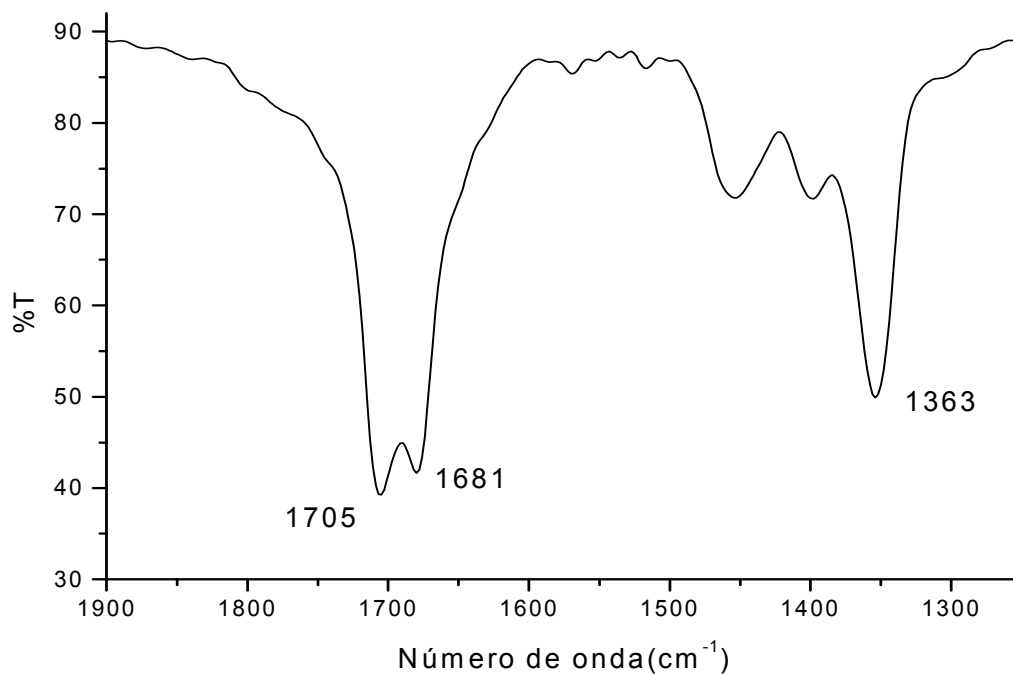


Figura 21 - Espectro Vibracional no infravermelho do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ na região de 1200 a 1900 cm⁻¹

Tabela 6 - Freqüências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆

Bandas	Número de onda (cm ⁻¹)
$\nu(\text{N-H})$	3273
$\nu(\text{N-H})$	3155
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2947
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2885
$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$	1705
$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$	1681
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1452
$\nu_{\text{s}}(\text{C-N})$	1230
$\nu(\text{C-C})$	1112, 1066, 1006
$\nu(\text{PF}_6)$	840
$\delta(\text{PF}_6)$	555

4. Resultados e Discussões

A Tabela 7 mostra um comparativo entre as freqüências dos estiramentos assimétrico e simétrico (O-C-O), observados no espectro do complexo sintetizado *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆, e outros complexos bidentados, mono e binucleares de oxalato presentes na literatura.

Verificando a tabela 7, podemos observar que complexos com simetria C_{2v}, onde o centro metálico está ligado a dois átomos de oxigênio de carboxilas diferentes, ou seja, onde o oxalato encontra-se coordenado de forma bidentada, apresentam no espectro vibracional duas bandas referentes ao estiramento assimétrico OCO, na região entre 1705 e 1677 cm⁻¹. Já em complexos binucleares é observada a presença de apenas uma banda referente a este estiramento.

Tabela 7 – Dados comparativos entre as freqüências referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico (O-C-O) em diferentes complexos contendo o ligante oxalato.

Complexo	v _{assim} (cm ⁻¹)	v _{sim} (cm ⁻¹)	Referências
Na ₂ C ₂ O ₄	1598	1310	Este trabalho
<i>Cis</i> - [Fe(cyclam)ox]PF ₆	1705 e 1681	1363	Este trabalho
[Co(cyclam)ox]NO ₃	1705 e 1677	1407	33
[Cr(cyclam)ox]ClO ₄	1705 e 1676	1450	81
[Cr(NH ₃) ₄ ox]	1704 e 1668	1393	29
[ReO(OCH ₃)(ox)(bipy)]	1723 e 1680	1334	82
[ReO(OCH ₃)(ox)(dppe)]	1713 e 1682	1344	82
[Cu(ox)(phen) ₂].5H ₂ O	1715, 1670 e 1635	1425 e 1280	83
K ₃ [Fe(ox) ₃].3H ₂ O	1712, 1675 e 1641	1389	29
[Cu ₂ (DACO) ₂ (μ-ox)Br ₂]	1648	1342	84
[Ni ₂ (TAA) ₂ (μ-ox)](ClO ₄) ₂	1644	1350,1312	85
[(Ni(hexacyclam)) ₂ (μ-ox)](ClO ₄) ₂	1644	1356	86
[Ni(cyclam-Me)] ₂ (μ-ox)]ClO ₄	1650	1311	33

A comparação entre as bandas observadas no espectro infravermelho do complexo em estudo, e das espécies similares relacionadas na Tabela 7, sugere a formação de um complexo onde o ligante oxalato está coordenado ao centro metálico por dois átomos de oxigênio simultaneamente, ou seja, na sua forma bidentada. Conseqüentemente, o ligante macrocíclico cyclam estaria por sua vez coordenado ao centro metálico na sua forma isomérica *cis*.

Outra região que se presta à caracterização do modo de coordenação do íon oxalato é a região referente à deformação (O-C-O), onde para complexos com o oxalato ligado de forma bidentada esta banda aparece na região entre 785 e 825 cm^{-1} (80,29,87). O complexo sintetizado apresentou uma banda em 788 cm^{-1} , dentro da faixa observada para complexos bidentados, o que mais uma vez comprova este modo de coordenação.

A caracterização da forma isomérica do ligante macrocíclico cyclam com base no estudo da região entre 750 e 910 cm^{-1} referente à deformação NH_2 e rocking CH_2 , não pôde ser utilizado devido à presença de uma forte banda em 840 cm^{-1} , atribuída ao precipitante contra íon PF_6^- .

Como já observado na literatura^{88,89}, as bandas de estiramento CH, encontradas no espectro do ligante cyclam livre entre 2650 e 3000 cm^{-1} são bastante afetadas pelo efeito da coordenação ao centro metálico. O espectro vibracional de complexos contendo o ligante cyclam apresenta na maioria das vezes apenas duas bandas nesta região, como pode ser observado no espectro do complexo precursor *cis*- $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ e do complexo em estudo *cis*- $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{ox}]\text{PF}_6$, bem como em outras espécies.

O espectro de infravermelho do complexo *cis*- $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{ox}]\text{PF}_6$ apresentou bandas referentes ao ligante cyclam, atribuídas aos estiramentos N-H em 3273 e 3155 cm^{-1} . Estes estiramentos foram também observados no espectro de infravermelho do complexo de partida em 3446 e 3103 cm^{-1} . A presença destas bandas sugere que a coordenação ao centro metálico não provoca a desprotonação dos nitrogênios do anel macrocíclico.

4.2.3. Espectroscopia Eletrônica

O espectro eletrônico em meio aquoso do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆, mostrado na Figura 22, apresentou três bandas. Uma banda intensa em 230 nm ($\epsilon = 8,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), atribuída a uma transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ do cyclam, normalmente observada em outros complexos contendo este ligante, como por exemplo, o complexo precursor *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl. Além desta transição são observadas ainda bandas em 293 nm ($\epsilon = 1,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 357 nm ($\epsilon = 770 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

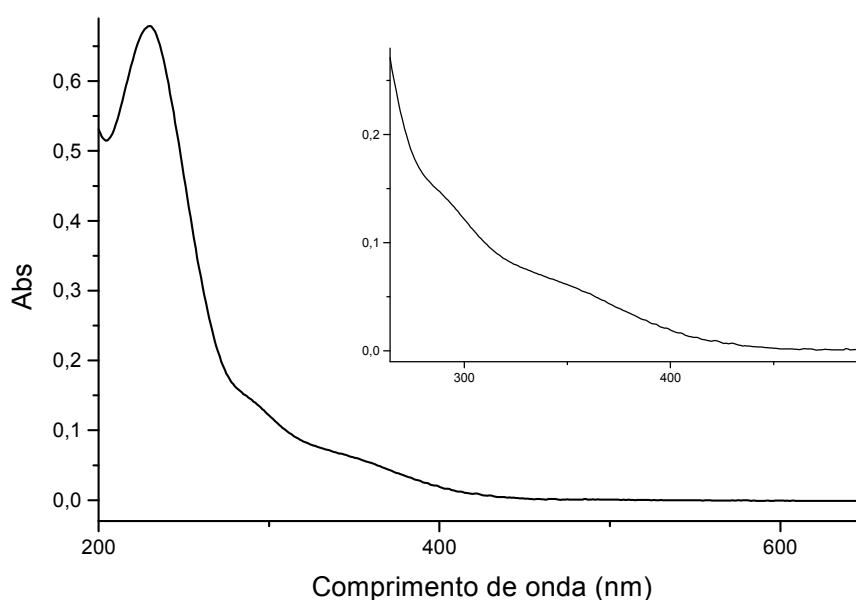


Figura 22 - Espectro eletrônico do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ em meio aquoso

Para a caracterização das bandas em 293 e 357 nm foram realizados dois experimentos: a redução do complexo em meio aquoso, uma vez que bandas de transferência de carga são muito sensíveis ao estado de oxidação do metal, e também a avaliação do comportamento espectral com a variação do solvente, uma vez que é conhecida da literatura que bandas de transferência de carga experimentam variação de energia com a variação do momento de dipolo do solvente utilizado^{90,91}.

4. Resultados e Discussões

A partir dos espectros de absorção obtidos através do acompanhamento da redução do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ em meio aquoso, mostrado na Figura 23, observou-se uma diminuição das intensidades das bandas em 293 e 357 nm. Esta diminuição pode ser atribuída ao aumento de densidade eletrônica sobre o metal causado pela redução do centro metálico, o que conseqüentemente, dificulta a ocorrência de transferências de carga do tipo LMCT, e em contra partida, favorece a transferência de densidade eletrônica do metal para o ligante (MLCT).

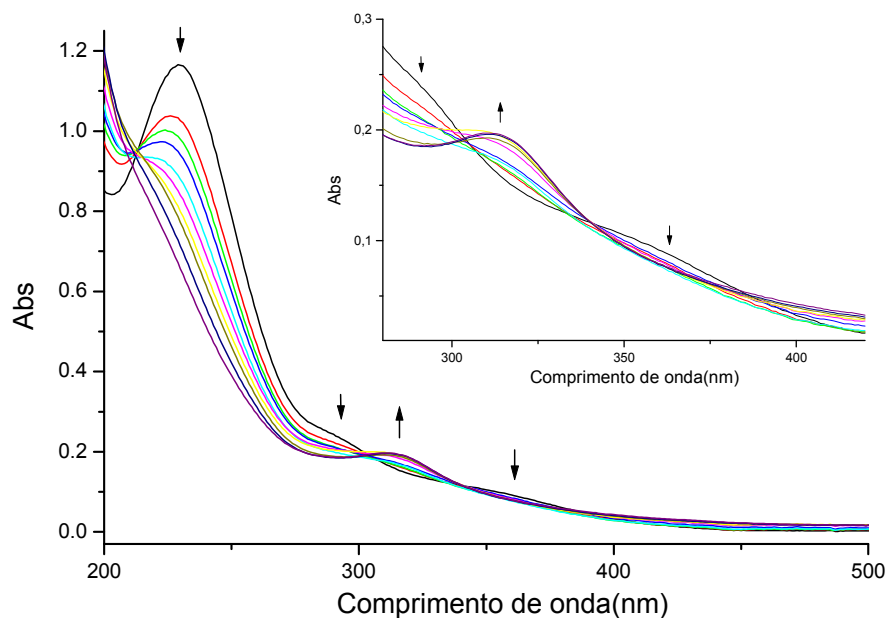


Figura 23 - Acompanhamento da redução do complexo *cis* - [Fe(cyclam)ox]PF₆ com amálgama de zinco em meio aquoso.

O experimento sugere que as bandas em 293 e 357 nm seriam referentes a bandas de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT). A presença de duas bandas LMCT não seria esperada, uma vez que para este ligante normalmente é observada a presença de apenas uma banda de transferência de carga.

4. Resultados e Discussões

Pode ser constatada ainda a presença de três pontos isobésticos no acompanhamento da redução do complexo em 212, 303 e 341 nm indicando assim que a redução do centro metálico ocorreu sem a formação de espécies intermediárias.

Nos espectros de absorção do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ em diferentes solventes, onde foram utilizados os solventes água, acetonitrila, metanol e DMF, é possível observamos a variação da energia das duas bandas em estudo, como mostrado na Tabela 9 e na Figura 24, novamente contribuindo para a atribuição destas transições como sendo referentes a duas bandas LMCT.

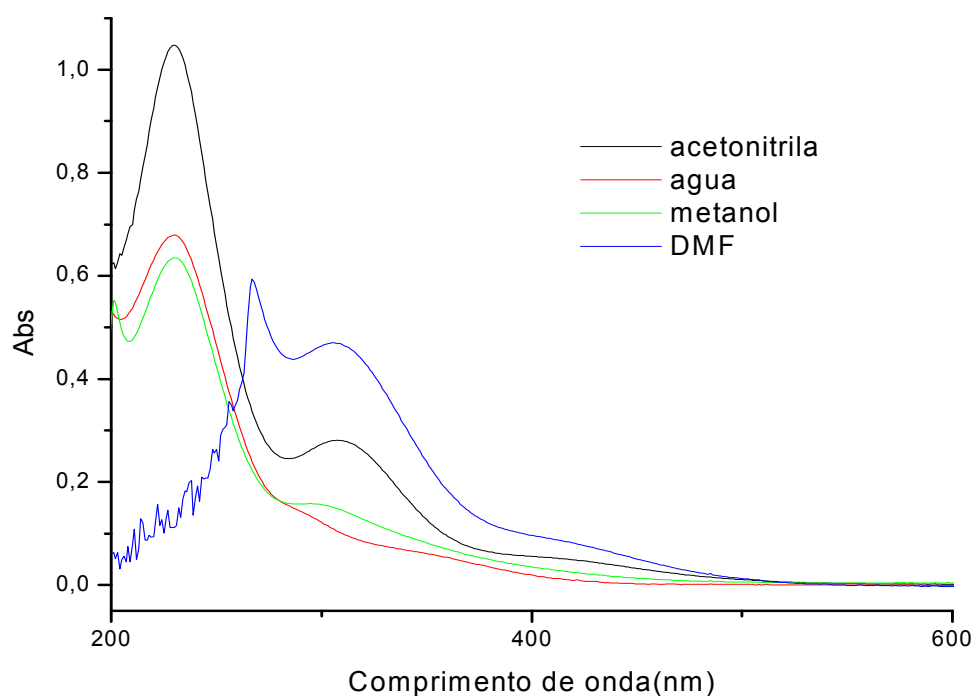


Figura 24 – Espectro eletrônico do complexo *cis* - [Fe(cyclam)ox]PF₆ em diferentes solventes

Tabela 8 – Transições eletrônicas do complexo *cis* - [Fe(cyclam)ox]PF₆ em diferentes solventes

Atribuição	Água	Acetonitrila	Metanol	DMF
Intraligante	230	231	230	-
LMCT ($p\pi$ Cl \rightarrow d π^* Fe)	293	309	300	306
LMCT ($p\pi$ Cl \rightarrow d π^* Fe)	357	415	-	425

A banda LMCT de mais alta energia (293 nm) experimentou variações de 16 nm comparativamente aos espectros obtidos em meio aquoso e acetonitrila. Entretanto, a transição de mais baixa energia foi a que apresentou a maior dependência com o solvente tendo uma variação de 68 nm quando comparado os espectros do complexo em água e DMF. Não foi observada ainda variação na banda em 230 nm caracterizando novamente uma banda intraligante do cyclam.

A variação da banda de transferência de carga do complexo *cis* – [Fe(cyclam)ox]PF₆ para região de maior energia em relação ao espectro do complexo precursor *cis* – [Fe(cyclam)Cl₂]Cl, pode ser atribuída às características π doadoras mais pronunciadas do ligante oxalato, deixando o centro metálico mais denso eletronicamente. O mesmo pode ser comprovado pela diminuição no potencial redox, comparativamente ao precursor, o que leva a necessidade de uma maior energia para a transferência de carga do ligante para o metal.

4.2.4. Eletroquímica

As voltametrias, cíclica e de pulso diferencial do complexo sintetizado, mostradas nas Figuras 25 e 26, apresentaram apenas um processo redox com valor de $E_{1/2} = -39$ mV referente ao par redox $Fe^{3+/2+}$. A substituição dos ligantes cloretos, presente no complexo precursor, pelo íon oxalato no sistema Fe-cyclam promoveu o deslocamento do potencial de meia onda de aproximadamente 240 mV para menores valores de potencial. O potencial de meia onda obtido para o complexo sintetizado indica portanto uma maior estabilização do centro metálico no seu estado oxidado (Fe^{3+}).

A variação no processo redox do centro metálico e sua estabilização na forma oxidada podem estar relacionadas a um maior caráter σ doador do oxalato comparativamente aos cloretos do complexo precursor e ao efeito de transferência de densidade eletrônica do ligante para o metal, tornando assim o centro metálico mais rico eletronicamente.

Tabela 9 – Valores dos potenciais redox do complexo precursor e do *cis*-
[Fe(cyclam)ox]PF₆

Complexo	$E_{1/2}$ (mV)
<i>cis</i> -[Fe(cyclam)Cl ₂]Cl	200
<i>cis</i> -[Fe(cyclam)ox]PF ₆	- 39

Com base no valor do potencial de meia onda do complexo sintetizado, podemos atribuir o estado oxidado (Fe^{3+}) para o íon metálico central do complexo sintetizado.

Com o intuito de comprovar a reversibilidade do processo redox do complexo sintetizado foram obtidos vários voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura. Os resultados obtidos indicaram que os potenciais formais de meia onda do complexo não variaram e que a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico, encontram-se dentro da faixa necessária e que a razão i_{pa}/i_{pc} é aproximadamente 1. Estes fatores são indicativos da reversibilidade do processo redox.

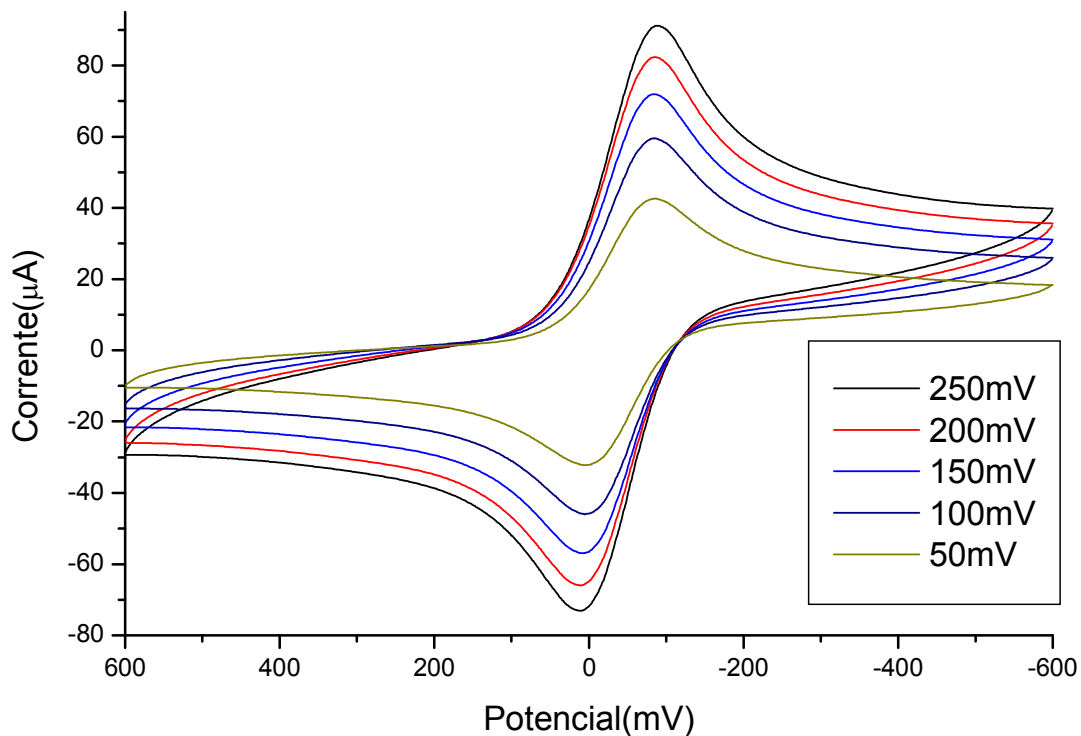


Figura 25 - Voltamogramas cíclicos do complexo [Fe(cyclam)ox]PF₆ em meio aquoso NaTFA pH=7,0, $\mu = 0,1$ mol/L, T = 25°, versus Ag/AgCl

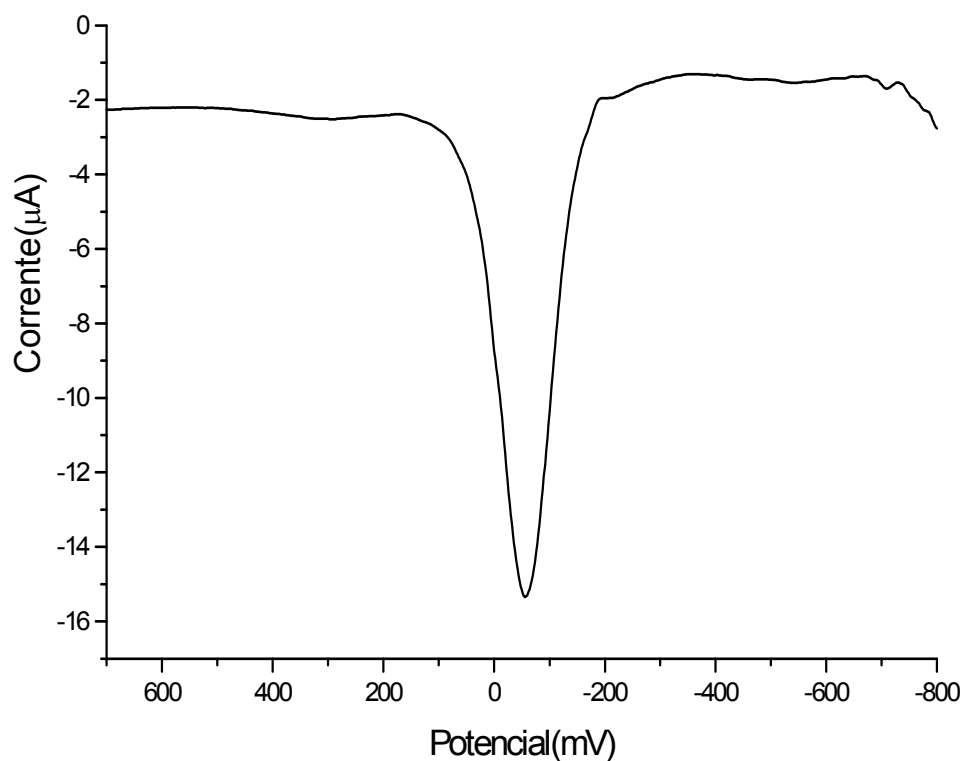


Figura 26 - Voltametria de pulso diferencial do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ em meio aquoso NaTFA pH=7,0, $\mu = 0,1$ mol/L, T = 25°, versus Ag/AgCl.

4.2.5. Espectroscopia Mossbauer

As aplicações em potencial do efeito Mossbauer do núcleo ^{57}Fe em química surgiram da observação de que a posição e estrutura das linhas do seu espectro dependiam do ambiente químico deste átomo⁹². Desta forma, essa técnica tem oferecido diversas informações interessantes quanto ao estado de oxidação-redução do metal, simetria molecular, estado de spin eletrônico, acoplamentos magnéticos e nucleares e natureza das ligações químicas⁹²⁻⁹⁴.

Os parâmetros mais importantes da espectroscopia Mossbauer são: o deslocamento isomérico (δ) e o desdobramento quadrupolar (Δ). Estes parâmetros estão diretamente associados com as interações entre as distribuições de cargas nucleares e os campos elétricos e magnéticos extranucleares^{95,96}, estes parâmetros são ilustrados abaixo.

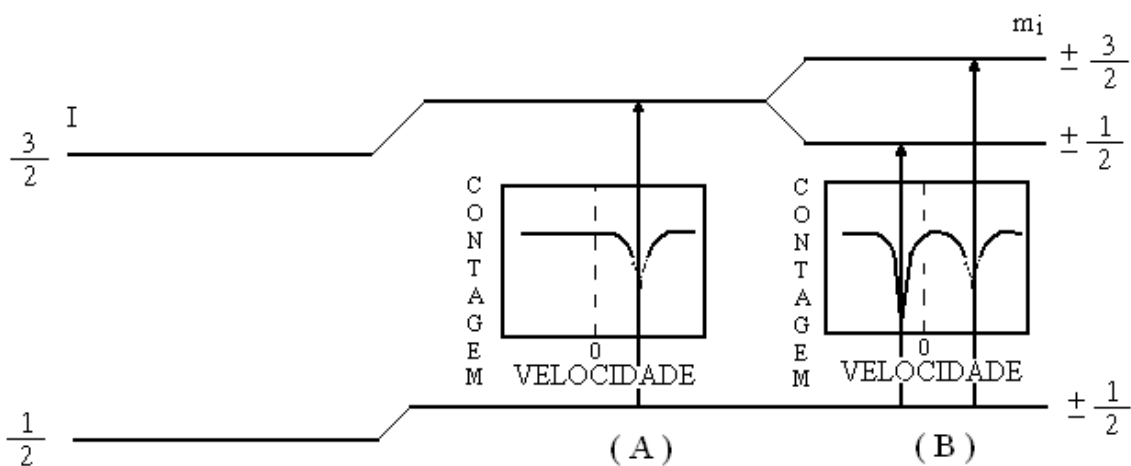


Figura 27 – Representação esquemática efeito Mossbauer - (A) sem desdobramento dos níveis de energia do estado excitado devido à interação de quadrupolo elétrico (B) Com desdobramento dos níveis de energia.

O espectro Mossbauer do complexo precursor *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl (Figura 28) apresentou apenas um singlete em 0,276 mm/s, enquanto que a conformação *trans* (Figura 29) apresentou um dublete com deslocamento isomérico de 0,208 mm/s e desdobramento quadrupolar igual a 2,495 mm/s. Comparando-se os espectros do complexo em suas diferentes formas isoméricas, podemos constatar que apesar das duas espécies apresentarem os mesmos ligantes coordenados a maneira como estes estão organizados em torno do centro metálico provoca grandes variações em seus espectros.

Levando-se em consideração a simetria dos complexos, seria esperado que a forma *cis* apresentasse maior gradiente de campo elétrico e conseqüentemente maior deslocamento quadrupolar devido a maior assimetria em sua estrutura, comparativamente a forma isomérica *trans*. Entretanto é observado nos espectros Mossbauer que apenas o complexo *trans* apresenta desdobramento quadrupolar.

A diferença espectral pode ser atribuída às diferenças no estado de spin entre os dois complexos. De acordo com experimentos de Susceptibilidade Magnética realizados por Poon e colaboradores⁹⁷, o complexo *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl apresenta configuração alto spin, o qual considerando uma simetria octaédrica origina a distribuição $(t_{2g})^3(e_g)^2$, onde os elétrons encontram-se uniformemente distribuídos nos orbitais. Já a espécie *trans* é baixo spin, tendo uma configuração $(t_{2g})^5(e_g)^0$.

A assimetria na distribuição dos elétrons no complexo *trans* ocasiona um maior gradiente de campo elétrico, originando assim o desdobramento quadrupolar observado no espectro Mossbauer deste complexo, enquanto a forma *cis* não apresenta desdobramento quadrupolar.

Diferentemente do comportamento observado em complexos de pentacianoferrato, onde a natureza de oxidação-redução do centro metálico é confirmada principalmente pelo desdobramento quadrupolar (Δ), em complexos contendo o ligante cyclam o estado redox é mais adequadamente determinado com base no deslocamento isomérico dos complexos (δ), como pode ser melhor observado na Tabela 10, onde existe maior concordância entre os valores de δ entre os complexos de cyclam com diferentes estados de oxidação. Os dados da Tabela 10 indicam que complexos de ferro II contendo o ligante cyclam apresentam valores de

4. Resultados e Discussões

deslocamento isomérico da ordem de 0,2mm/s, enquanto complexos de ferro III apresentaram valores variando de 0,6 a 0,8 mm/s.

O espectro Mossbauer do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆, mostrado na Figura 30, apresentou deslocamento isomérico de 0,247mm/s e desdobramento quadrupolar igual a 0,382mm/s. Comparando os valores de deslocamento isomérico obtido para este complexo com outras espécies contendo Fe(II) e Fe(III) podemos atribuir ao centro metálico o estado de oxidação +3.

Os resultados encontrados para o complexo sintetizado *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ estão próximos dos valores observados em outros sistemas contendo o ligante oxalato, como exemplo temos o complexo Sr₃[Fe^{III}(ox)₃] onde foram obtidos os valores de $\delta = 0,25$ e $\Delta = 0,40$ mm/s.

A assimetria do sinal no espectro do complexo pode ser atribuída a efeitos de textura da amostra o que é algumas vezes observada em complexos de pentacianoferrato.

Tabela 10 - Valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar a temperatura ambiente, para complexos do sistema Fe-cyclam.

Complexos	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Ref
<i>cis</i> -[Fe ^{III} (cyclam)Cl ₂]Cl	0,276	–	Este trabalho
<i>trans</i> -[Fe ^{III} (cyclam)Cl ₂]Cl	0,208	2,495	Este trabalho
<i>cis</i> -[Fe ^{III} (cyclam)ox]PF ₆	0,247	0,382	Este trabalho
Sr ₃ [Fe ^{III} (ox) ₃]	0,25	0,40	98
<i>trans</i> - [Fe ^{II} (cyclam)(MeCN) ₂](PF ₆)	0,73	0,82	97
<i>trans</i> - [Fe ^{II} (cyclam)(NCS) ₂]	0,78	0,51	97
<i>trans</i> - [Fe ^{II} (cyclam)(NO ₂) ₂]	0,65	0,83	97
<i>trans</i> - [Fe ^{II} (cyclam)(CN) ₂]	0,60	1,10	97

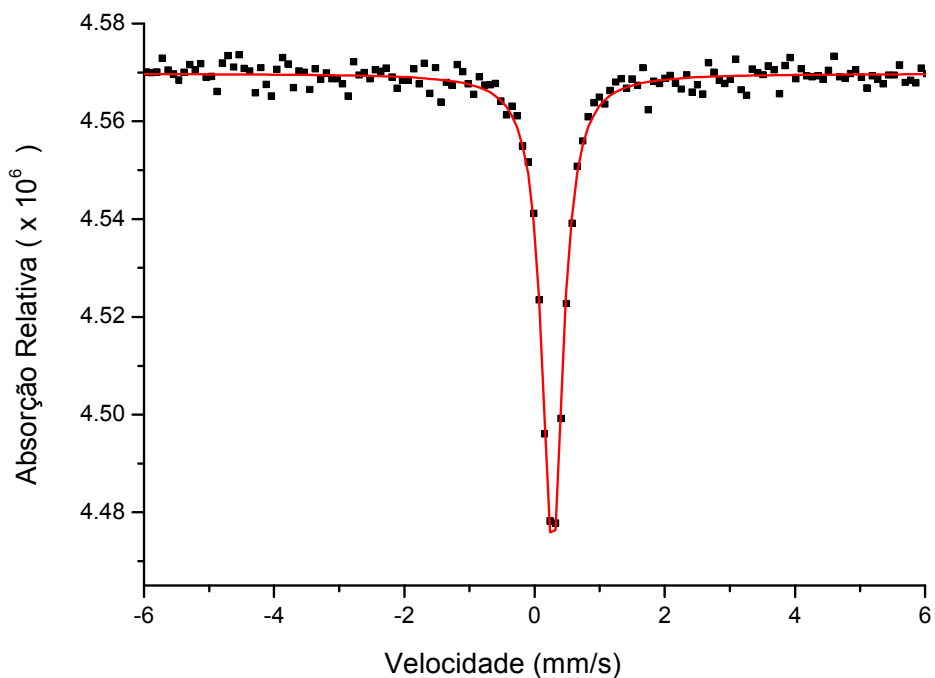


Figura 28 - Espectro Mossbauer do complexo precursor *cis* - $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ a 298 K, tendo o nitroprussiato de sódio como referência.

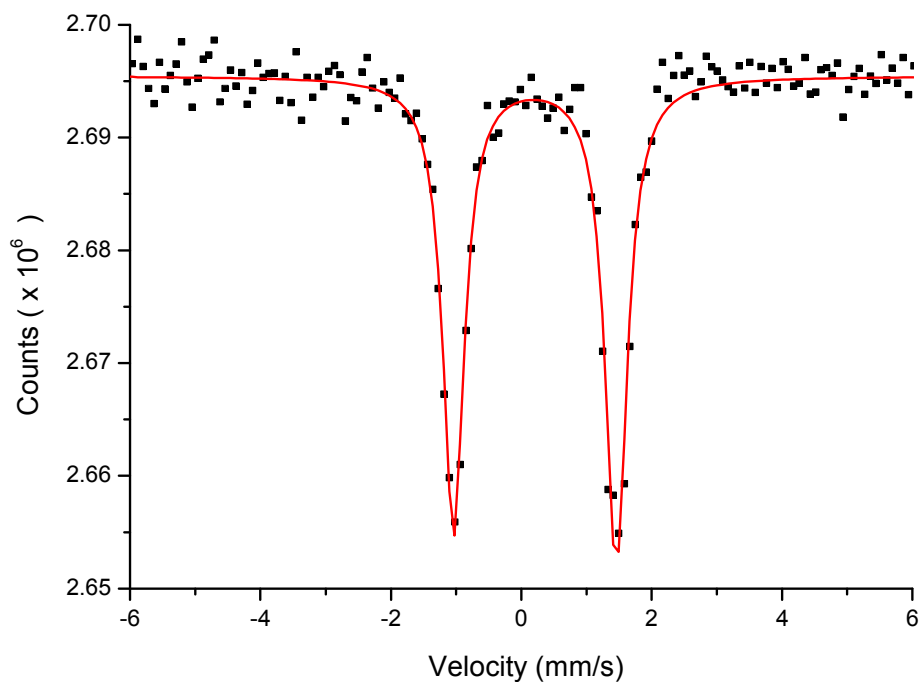


Figura 29 - Espectro Mossbauer do complexo *trans* - $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 298 K, tendo o nitroprussiato de sódio como referência.

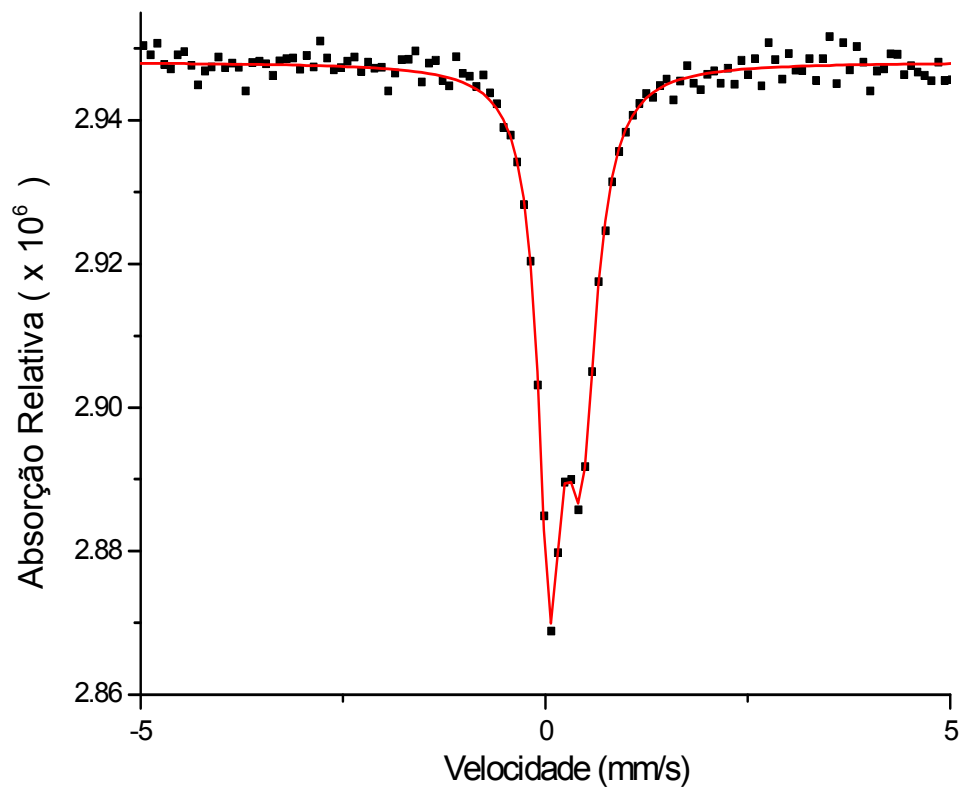
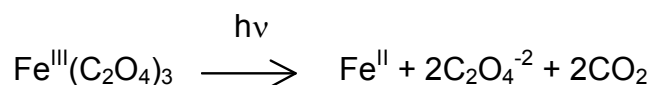


Figura 30 - Espectro Mossbauer do complexo precursor *cis* – [Fe(cyclam)ox]PF₆ 298 K, tendo o nitroprussiato de sódio como referência

4.2.6. Estudo Fotoquímico

Complexos metálicos envolvendo o ligante oxalato vem sendo objeto de muitos estudos devido principalmente as suas características fotoquímicas^{99,100}. O mecanismo comumente aceito e que tem melhores concordâncias experimentais para a fotólise do oxalato, é o que sugere que a radiação luminosa provoca um processo de transferência de elétrons intramolecular entre o ligante oxalato e o metal, normalmente encontrado na forma oxidada, no caso Fe(III), originando CO₂ e oxalato livre, conforme a reação geral mostrada abaixo, para o caso do tris oxalato de ferro.



4.2.6.1. Acompanhamento fotoquímico do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ por infravermelho

Foi realizado o acompanhamento da fotólise do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ no estado sólido utilizando a técnica de infravermelho, com intuito de visualizar as mudanças estruturais no complexo quando da exposição à luz. O experimento foi realizado submetendo-se uma pastilha de KBr contendo o complexo à radiação luminosa por um tempo definido e em seguida obtendo-se o espectro vibracional desta amostra. Os espectros obtidos com diferentes tempos de fotólise podem ser visualizados na Figura 31.

Após 2 horas e 20 minutos de fotólise podemos observar grandes mudanças no espectro de infravermelho indicando a grande sensibilidade do complexo à luz.

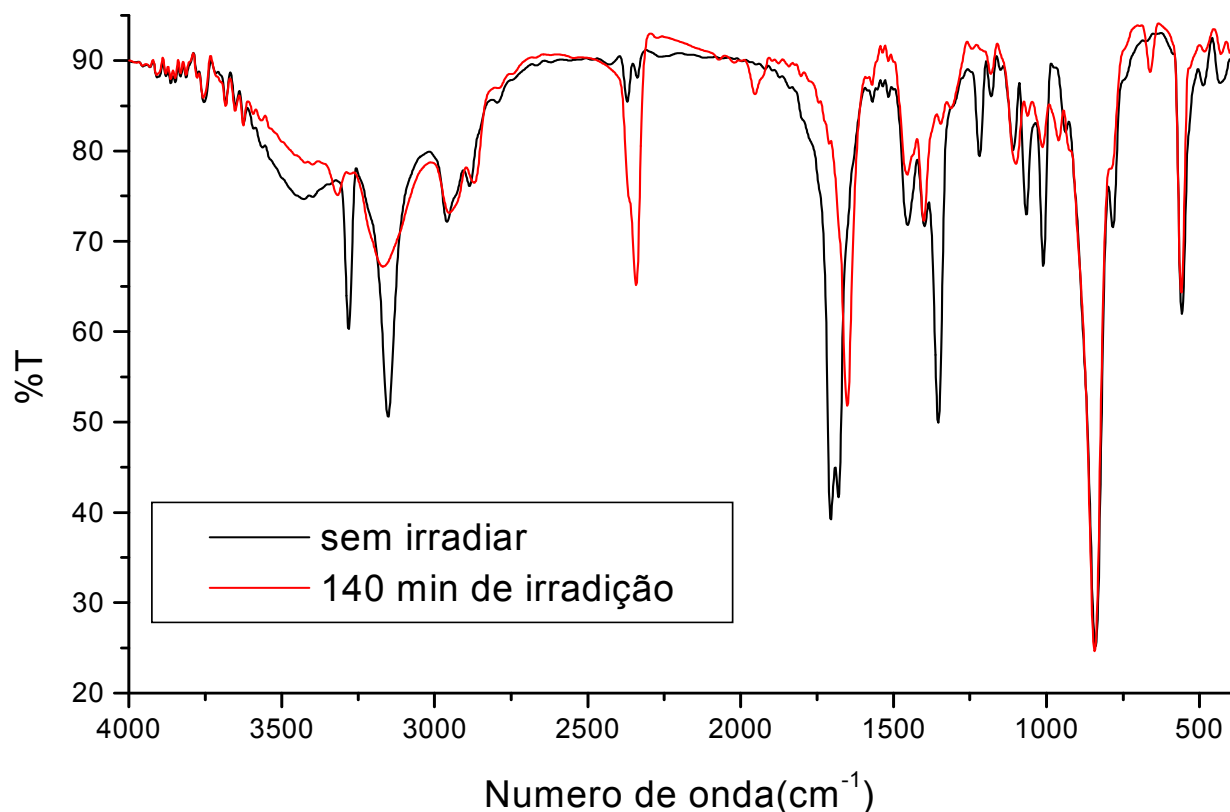


Figura 31 – Acompanhamento por espectroscopia vibracional do processo de fotólise no estado sólido do complexo *cis* - [Fe(cyclam)ox]PF₆ - sem exposição à luz (linha preta) e após 140 min de exposição à luz (linha vermelha).

As maiores variações espectrais, como era esperado, ocorreram nas regiões referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico das carboxilas, como pode ser observado mais detalhadamente no espectro apresentado na Figura 32. Foi observada a diminuição das bandas em 1705 cm⁻¹, referente ao estiramento assimétrico da carboxila coordenado ao centro metálico e 1679 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico da ligação C-O não coordenada ao metal. A diminuição destas duas bandas sugere a saída do ligante oxalato da esfera de coordenação, o que é comprovada pelo aparecimento da banda referente ao estiramento assimétrico OCO do ligante livre, observada em 1650 cm⁻¹. Adicionalmente ocorre o desaparecimento gradativo da banda em 1353 cm⁻¹, referente ao estiramento simétrico OCO da carboxila

4. Resultados e Discussões

coordenada ao metal. Pode ser observado ainda um ponto isobéstico em 1664 cm^{-1} , o que indica que o processo fotoquímico no estado sólido ocorre sem a formação de um intermediário (Figura 33).

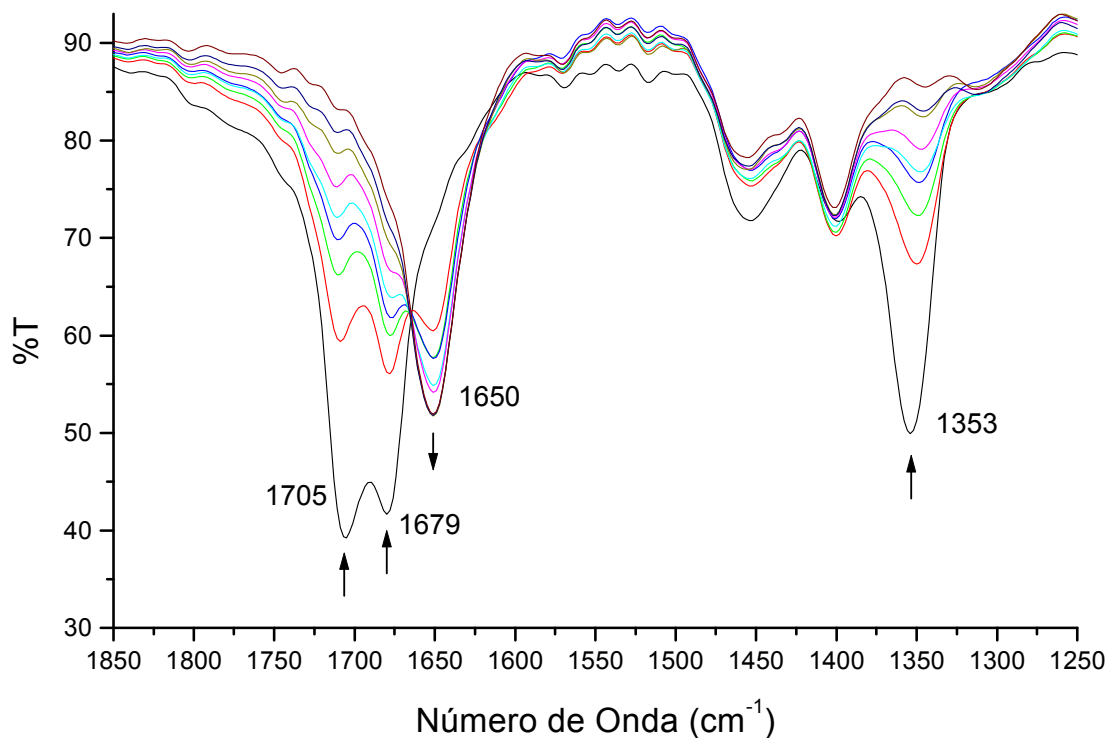


Figura 32 - Acompanhamento da irradiação do complexo $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{ox}]\text{PF}_6$ na região dos estiramentos assimétrico e simétrico OCO, de 1250 a 1850 cm^{-1} .

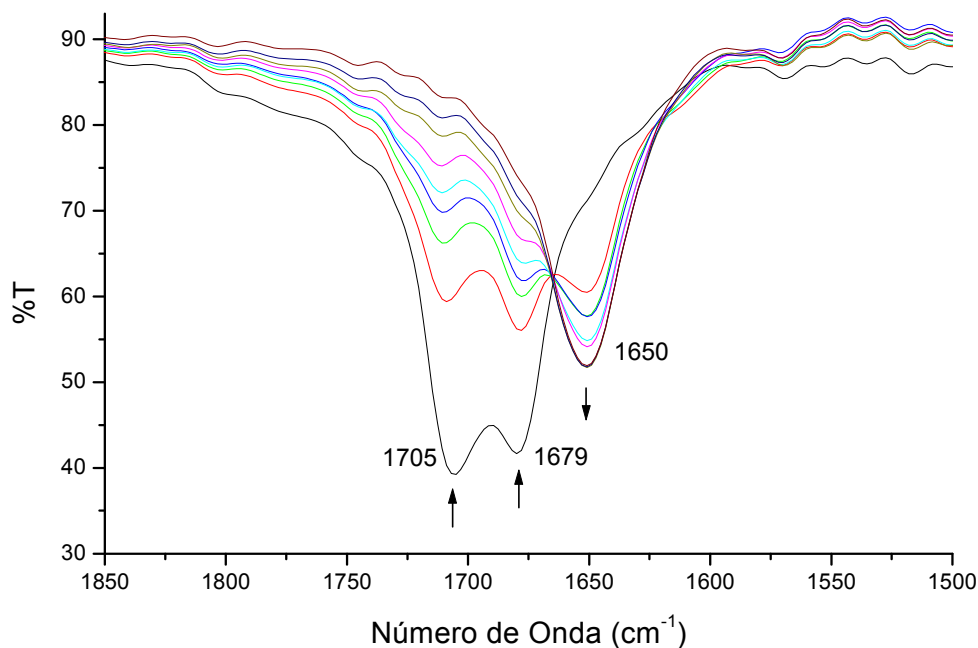


Figura 33 - Acompanhamento vibracional da irradiação do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ na região de estiramento assimétrico OCO, de 1500 a 1850 cm⁻¹.

Segundo dados os literatura¹⁰¹, processos fotoquímicos com o ligante oxalato são acompanhados pela liberação de CO₂ provocado provavelmente pela quebra da ligação C-C do ligante oxalato depois da oxidação desta molécula. No espectro vibracional do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ (na Figura 34), submetido à radiação luminosa podemos observar o aumento da banda referente aos estiramentos de CO₂ livre observado em 2363 e 2340 cm⁻¹, sendo constatado que ocorreu uma variação nas intensidades destas duas bandas depois da irradiação. Inicialmente a banda em 2363 cm⁻¹ apresentou maior intensidade comparativamente à banda em 2340cm⁻¹. Após a irradiação foi observado comportamento contrário. Para análise da região referente às bandas de CO₂ foi tomado o cuidado de fazer um branco antes de cada medida bem como o espectro de uma pastilha de KBr sem amostra para melhor controlar o nível de CO₂.

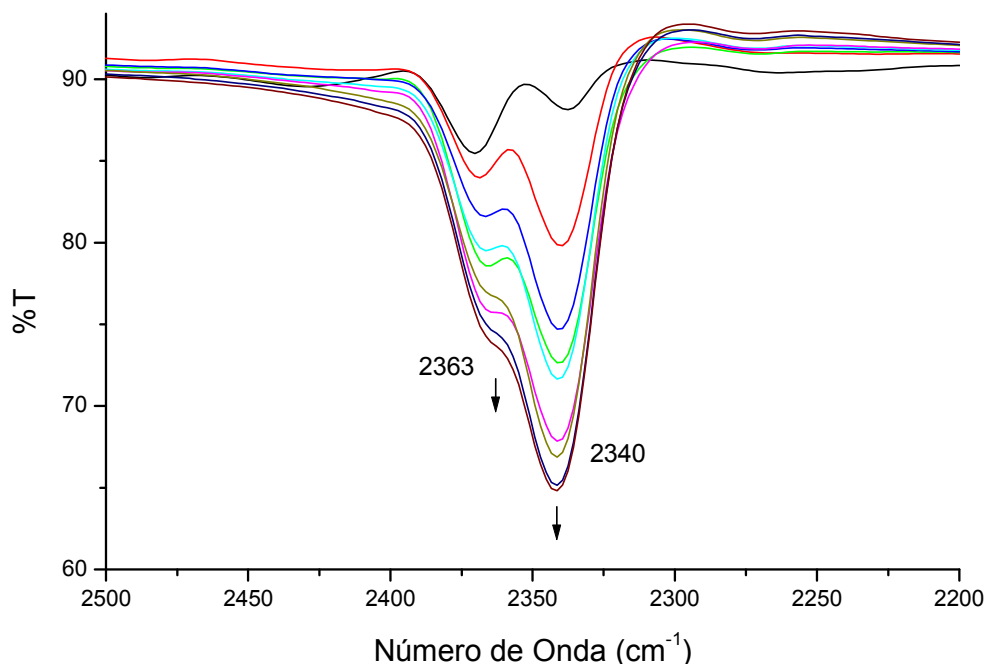


Figura 34 - Acompanhamento vibracional da irradiação do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ na região de estiramento de CO₂, entre 2200 a 2500cm⁻¹.

Alguns mecanismos encontrados na literatura sugerem que a saída da esfera de coordenação do ligante oxalato pode acontecer na forma de oxalato radicalar¹⁰², como CO₂, ou ainda como outro intermediário^{27,101}. No acompanhamento fotoquímico para o complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ podemos observar a formação da banda referente a oxalato livre em 1650cm⁻¹ e também de CO₂ em 2340cm⁻¹. A presença da banda referente ao estiramento OCO indica a saída do ligante oxalato na forma de oxalato radicalar, tendo em vista que a saída na forma de CO₂ não levaria a formação desta banda observada em 1650 cm⁻¹. O CO₂ formado é provavelmente resultado da decomposição do radical formado.

Foram observadas mudanças espectrais na região de estiramento simétricos N-H, onde as bandas em 3278 e 3152 cm⁻¹ sofreram uma grande diminuição na intensidade ao passo que houve o surgimento de uma banda em 3319 cm⁻¹. A variação

nestas bandas pode estar relacionada com o ambiente do metal, uma vez que a coordenação do macrocíclico cyclam é feita através dos átomos de nitrogênio, e qualquer variação na esfera de coordenação do metal pode provocar alterações na densidade de carga sobre o nitrogênio que conseqüentemente afeta a ligação N-H.

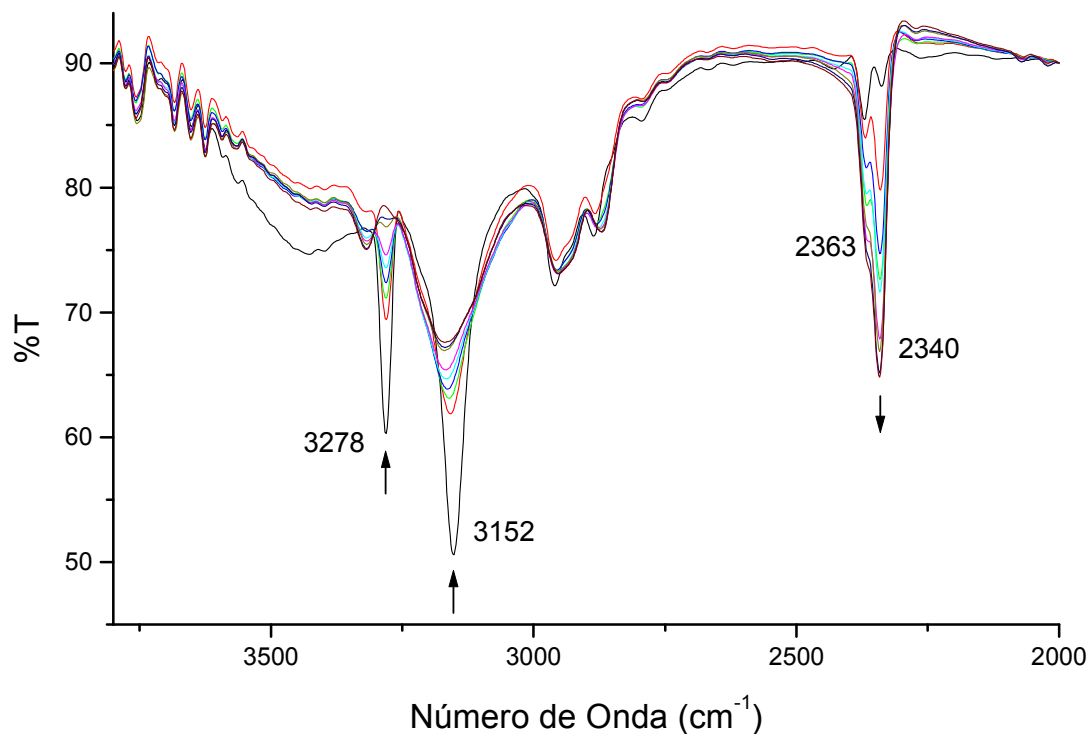


Figura 35 - Acompanhamento vibracional da irradiação do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ na região de 2000 a 4000 cm⁻¹

Através da análise comparativa entre os espectros vibracionais do cyclam livre e dos complexos metálicos com este macrocíclico, é possível identificar uma região espectral sensível à coordenação do ligante, possibilitando a confirmação da permanência do cyclam na esfera de coordenação do metal, mesmo após o processo de fotólise. A região estudada é referente aos modos vibracionais C-C e C-N observados na região entre 1180 e 950 cm⁻¹.

Observamos que o espectro do ligante livre, mostrado na Figura 36 (espectro em azul), apresenta três bandas em 1129, 1074 e 971 cm⁻¹. Com a coordenação do ligante

ao centro metálico estas bandas desaparecem, dando lugar a novas frequências localizadas em 1108, 1066 e 1010 cm^{-1} , como pode ser observado no espectro do complexo *cis*- $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{ox}]\text{PF}_6$ (linha de cor preta).

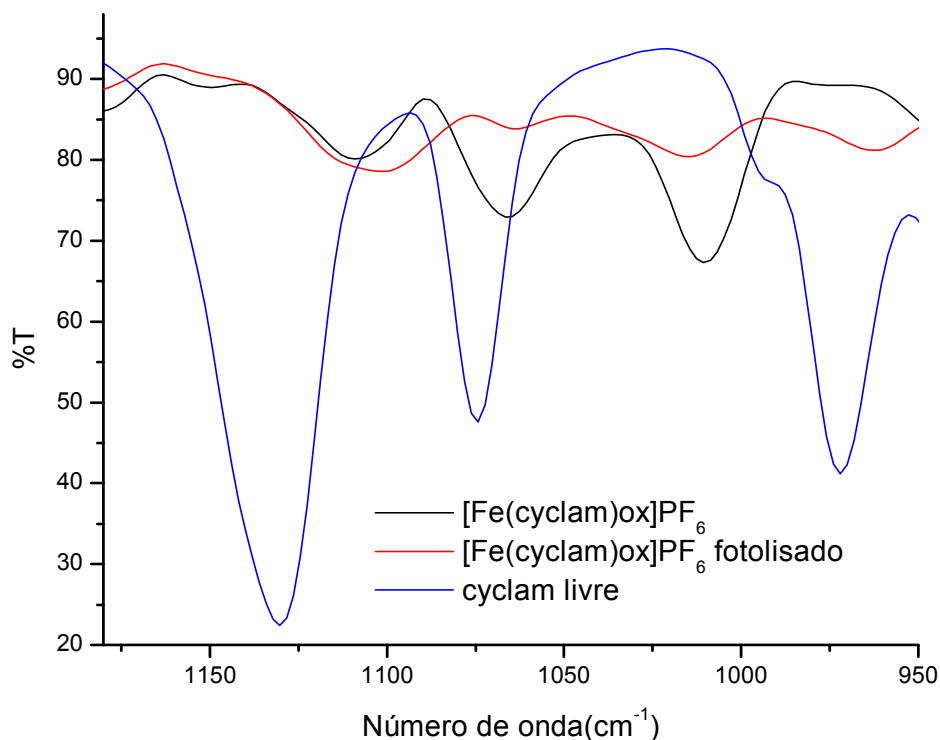


Figura 36 – Espectro infravermelho do complexo *cis* – $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{ox}]\text{PF}_6$ antes e após exposição à luz e do ligante cyclam.

O espectro do complexo obtido após a exposição à luz apresenta as mesmas três bandas observadas no complexo coordenado sem exposição, porém com uma considerável diminuição na intensidade das bandas localizadas em menores frequências e um leve aumento na intensidade da banda em 1108 cm^{-1} . O fato de não observarmos no espectro do composto fotolisado as três bandas presentes no ligante livre indica que a reação fotoquímica não causa a saída deste ligante da esfera de coordenação do metal.

4.2.6.2. Acompanhamento Espectrofotométrico

Com o objetivo de melhor visualizar a saída do ligante oxalato da esfera de coordenação, foi realizado o acompanhamento por espectroscopia de absorção na região do UV/Visível da reação fotoquímica do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆, utilizando acetonitrila como solvente.

Conforme apresentado na Figura 37, à medida que o complexo sintetizado é exposto à luz ocorrem significativas variações no seu espectro eletrônico, principalmente na região do visível, onde pode ser observado o surgimento de duas bandas localizadas em 557 e 718 nm. A saída do ligante oxalato forçado pelo processo fotoquímico, juntamente com a capacidade de coordenação do solvente utilizado no experimento, sugere a formação de um complexo onde o oxalato é substituído por duas moléculas de acetonitrila.

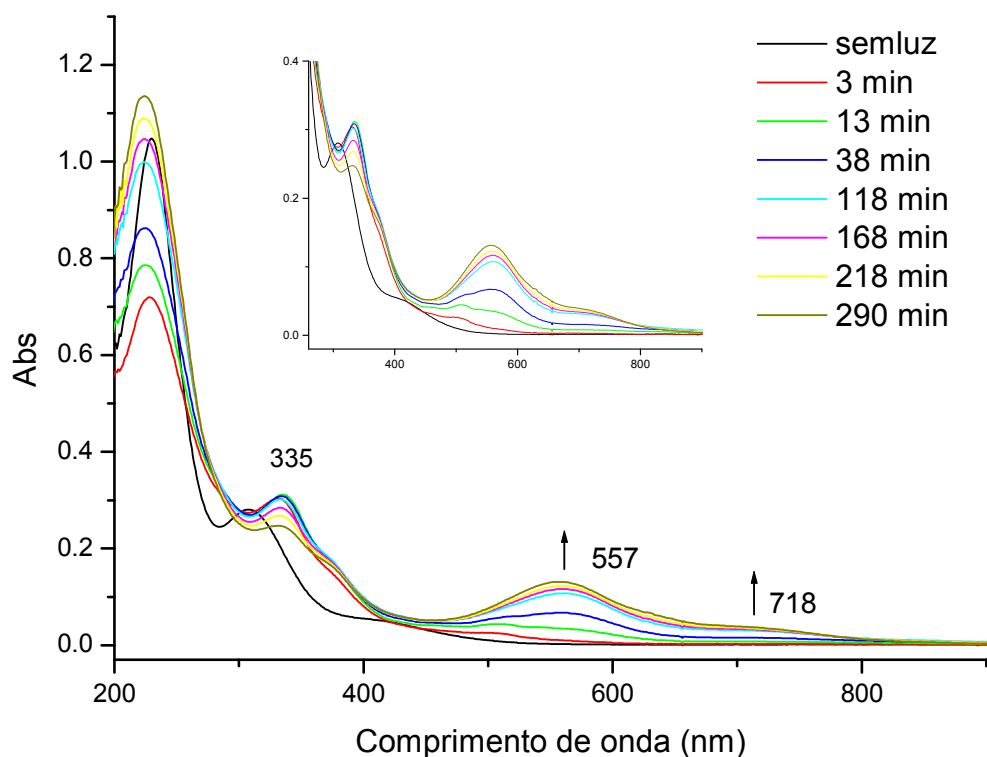


Figura 37 - Acompanhamento espectrofotométrico da reação fotoquímica do complexo *cis* - [Fe (cyclam)ox]PF₆ em acetonitrila

Pode ser observada ainda a diminuição da banda atribuída à transferência de carga do tipo LMCT, do ligante oxalato para o metal, que em acetonitrila é observada em 308 nm. A diminuição desta banda é um importante indicativo da saída do ligante da esfera de coordenação do metal.

Através de experimentos anteriores observou-se que a reação entre o complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ e acetonitrila não se processa quando o frasco reacional é mantido na ausência de luz mesmo após 24 horas de acompanhado, mostrando assim que a fotólise do complexo com oxalato pode ser utilizada também como ferramenta para a síntese de novos complexos do sistema Fe-cyclam.

Segundo Busch e colaboradores⁹⁸, o complexo *trans*-[Fe(cyclam)(MeCN)₂](PF₆)₂ apresenta uma banda em 540 nm que pode ser atribuída à transferência de carga do metal para o ligante. A proximidade entre as bandas de transferência de carga do complexo obtido na fotólise e o complexo com acetonitrila coordenada na forma *trans* encontrado na literatura sugere a coordenação do solvente acetonitrila.

4.2.6.3. Acompanhamento cromatográfico da reação fotoquímica

O cromatograma do complexo sintetizado, mostrado na Figura 38, apresentou apenas um pico com tempo de retenção igual a 3,42 min indicando assim a pureza do complexo sintetizado. Através do espectro eletrônico obtido pelo detector do sistema cromatográfico foi possível atribuir a identidade da substância eluída como sendo o complexo *cis* – [Fe(cyclam)ox]PF₆.

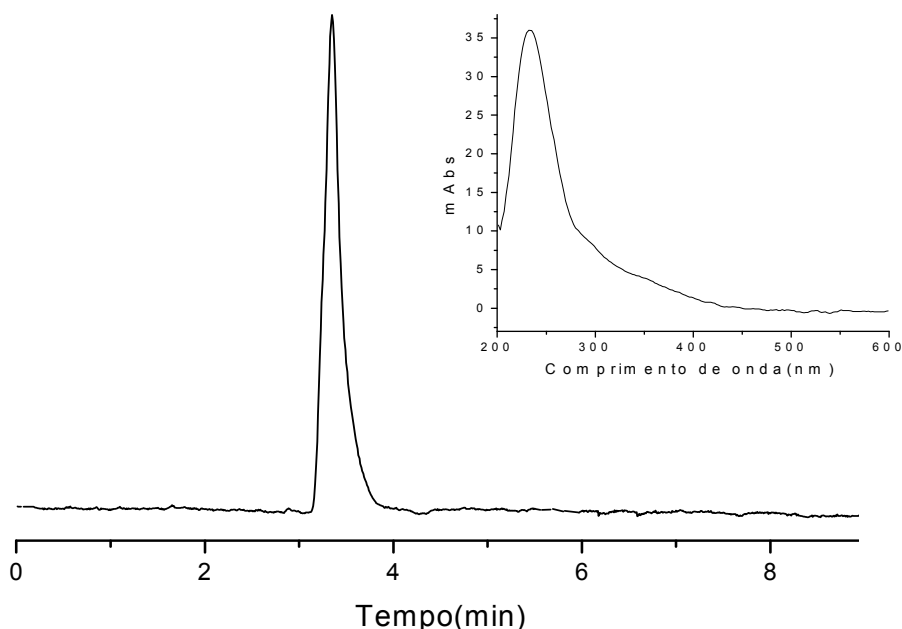


Figura 38 - Cromatograma do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆, monitorando em 250 nm, fase móvel = acetonitrila 15%, fluxo 1,0mL/min, coluna C-18 μ -Bondapak waters (10 μ m; 3,9 x 300mm). Em destaque o espectro eletrônico da espécie eluída.

O acompanhamento da reação fotoquímica do complexo sintetizado foi realizado através da exposição à luz do complexo no estado sólido como também em solução. Para os experimentos fotoquímicos do complexo no estado sólido foi utilizada uma cubeta de quartzo normalmente empregada para a obtenção de espectros eletrônicos em suspensão, devido a sua pequena espessura. Já os experimentos onde o complexo foi irradiado em solução foram realizados utilizando acetonitrila como solvente.

O complexo sólido foi submetido à presença de luz durante 180 min, dissolvido em acetonitrila e imediatamente injetado no HPLC. O cromatograma obtido apresentou apenas um pico com tempo de retenção na mesma região do complexo antes da fotólise. Logo após a injeção, a solução do complexo em acetonitrila foi mantida ao abrigo da luz por um período de 30 min e então injetada novamente no HPLC. O cromatograma obtido nestas condições apresentou perfil completamente diferente do cromatograma obtido logo após a dissolução do complexo fotolisado, como pode ser observado na Figura 39, sendo detectada agora a presença de quatro picos com tempos de retenção iguais a 3,49; 4,31; 4,88 e 6,26 min, onde o pico em 3,49 min é referente ao complexo $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{ox}]\text{PF}_6$ que não foi fotolisado e os outros três provenientes da interação entre o complexo fotolisado e moléculas de acetonitrila.

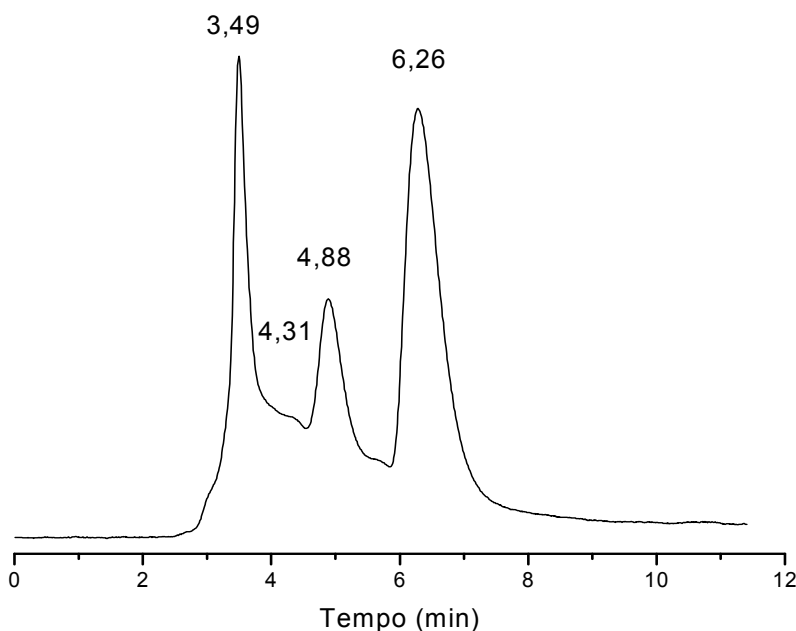


Figura 39 - Cromatograma do complexo $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{ox}]\text{PF}_6$ fotolisado no estado sólido e dissolvido em acetonitrila

Podem ser observados na Figura 40 os espectros obtidos pelo detector de Uv-Vis das substâncias detectadas em tempos de retenção 4,88 e 6,26 min. Os espectros eletrônicos obtidos para cada pico apresentaram apenas uma banda na região do visível. O espectro da substância detectada no cromatograma em 6,23 min apresentou uma transição em 542 nm, como pode ser observado no espectro em vermelho, enquanto que para o pico em 4,88 min (espectro preto) foi possível visualizar apenas uma parte da banda não sendo possível determinar seu comprimento de onda exato devido ao detector utilizado no experimento limitar a região de análise até 600 nm.

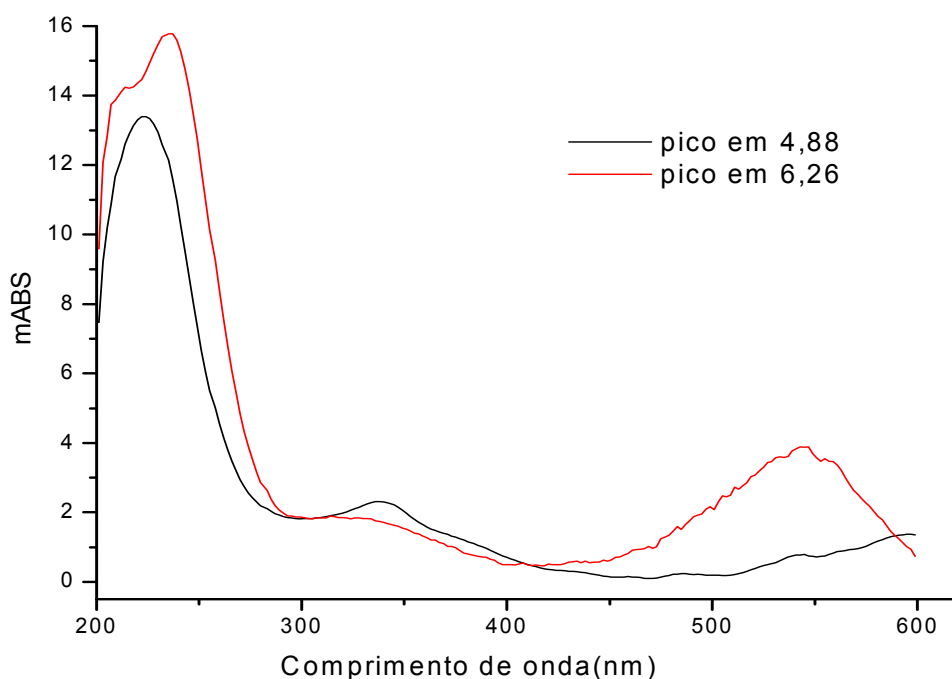


Figura 40 – Espectros correspondentes aos sinais com tempo de retenção de 4,88 e 6,26 min.

Busch e colaboradores⁹⁸ estudaram as características espectrais de vários complexos do sistema Fe-cyclam na forma isomérica *trans*, dentre eles o complexo *trans*-[Fe(cyclam)(MeCN)₂]Cl₂. Segundo Bush, o espectro eletrônico desta espécie apresenta uma banda na região de 540 nm, a mesma banda observada no espectro eletrônico do composto com maior tempo de retenção. Assim, podemos atribuir este pico como sendo referente ao complexo *trans*-[Fe(cyclam)(MeCN)₂]⁺², formado a partir

da reação entre o produto da fotólise do complexo no estado sólido com acetonitrila sendo esta banda atribuída a uma transição do tipo MLCT do ferro (II) para as duas moléculas acetonitrila coordenadas. A formação de um complexo onde o centro metálico encontra-se no estado reduzido (Fe^{II}) é esperada, uma vez que o processo fotoquímico do ligante oxalato ocorre inicialmente através da transferência de 1 elétron para o metal. Possivelmente o pico em 4,88 min é referente à forma isomérica *cis* do complexo com duas moléculas de acetonitrila coordenadas ao centro metálico. Esta espécie deve ser gerada inicialmente, uma vez que a espécie precursora apresenta-se na forma *cis* e a partir de então sofre mudança de isomeria para a forma *trans*.

O acompanhamento da reação fotoquímica em solução foi realizado com a dissolução do complexo em acetonitrila e posterior exposição à luz. Para este experimento foi observado o mesmo perfil cromatográfico obtido para o experimento anterior, com a formação de três picos além do referente ao complexo não fotolisado, como pode ser observado na Figura 41.

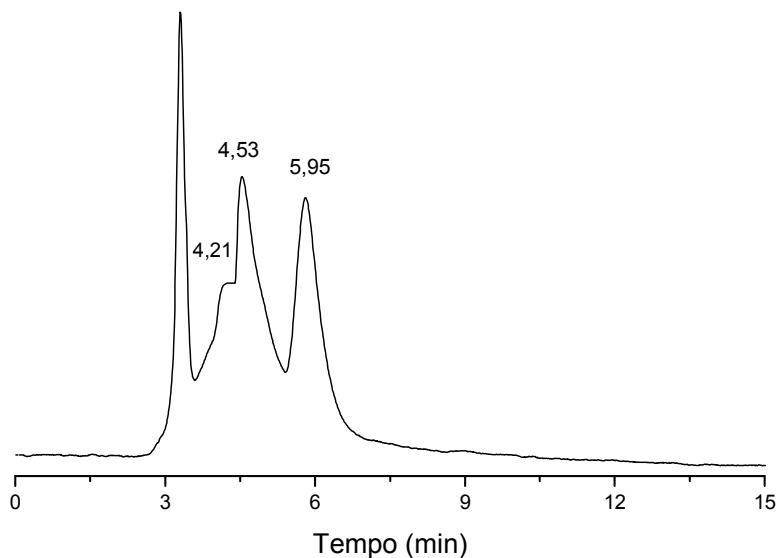


Figura 41 - Cromatograma do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ após fotólise em acetonitrila. 250 nm, CH₃CN 15%, fluxo 1,0 mL/min, coluna C-18 μ -Bondapak waters

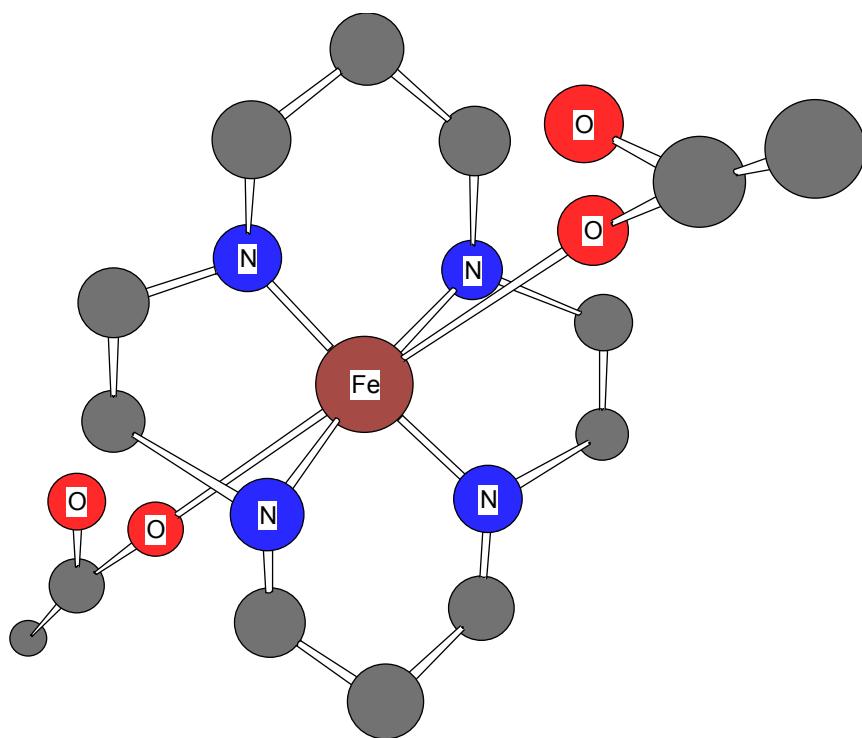
Através dos experimentos cromatográficos realizados podemos sugerir que o processo de fotólise, no estado sólido, conduz à formação de um complexo sucessor no qual as espécies geradas a partir da reação fotoquímica envolvendo o ligante

oxalato são bastante lábeis, e experimentam reações de substituição mais facilmente do que o ligante oxalato. Esta afirmação se faz pelo fato do cromatograma obtido imediatamente após a dissolução em acetonitrila apresentar apenas um pico, e após 30 min na ausência total de luz ocorrer à coordenação de moléculas do solvente gerando o mesmo perfil cromatográfico obtido quando a fotólise foi realizada no complexo dissolvido em acetonitrila. Através de experimentos anteriores observou-se que a reação entre o complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ e acetonitrila não se processa quando o frasco reacional é mantido na ausência de luz mesmo após 24 horas de acompanhamento, mostrando assim que a fotólise do complexo com o ligante oxalato pode ser utilizada também como ferramenta para a síntese de novos complexos do sistema Fe-cyclam.

Comparando-se os espectros obtidos no acompanhamento do processo fotoquímico por espectroscopia eletrônica, discutido no item 4.2.6.2., e os espectros eletrônicos obtidos através do detector do sistema cromatográfico, podemos observar uma grande semelhança entre os espectros, principalmente nas bandas localizadas na região do visível.

No acompanhamento espectrofotométrico do processo fotoquímico observou-se a presença de duas bandas em 557 e 718 nm, porém não foi possível atribuir se as duas bandas eram referentes à apenas uma substância ou a vários compostos formados durante a fotólise, mas através dos experimentos cromatográficos podemos atribuir as duas bandas como sendo referentes a dois complexos diferentes: *trans*-[Fe(cyclam)(MeCN)₂]⁺² e muito possivelmente *cis*-[Fe(cyclam)(MeCN)₂]⁺².

Caracterização do complexo



4.3. Caracterização do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆

4.3.1. Análise Elementar

Os resultados da análise elementar do complexo sintetizado, apresentados na Tabela 11, são consistentes com a formulação proposta para o complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆. Fórmula Molecular: FeC₁₄H₃₀N₄O₄PF₆

Tabela 11 – Resultado da análise elementar

Elemento	% Teórica	% Experimental
C	32,38	32,76
N	10,79	10,98
H	5,78	6,02

4.3.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O íon acetato é uma molécula pequena, constituída por apenas 6 átomos distribuídos entre um grupo carboxílico e um grupo metílico. Apesar da sua simplicidade estrutural este ligante pode se coordenar à centros metálicos de três maneiras diferentes, gerando assim um grande número de compostos, o que faz deste íon um ligante de muito interesse dentro da química de coordenação. Na Figura 42 estão indicadas as formas de coordenação do íon acetato ²⁹.

Na estrutura (a) temos o íon acetato coordenado ao centro metálico na forma monodentada, onde o centro metálico está coordenado a apenas um dos oxigênios da carboxila ¹⁰³.

A estrutura (b) representa um complexo onde o ligante oxalato encontra-se coordenado na forma bidentado, onde um centro metálico encontra-se coordenado simultaneamente a dois átomos de oxigênio do mesmo ligante ^{104,105}.

Já a estrutura (c) representa um complexo binuclear formado a partir da coordenação simultânea de dois centros metálicos a uma única molécula de oxalato¹⁰⁶⁻¹⁰⁸.

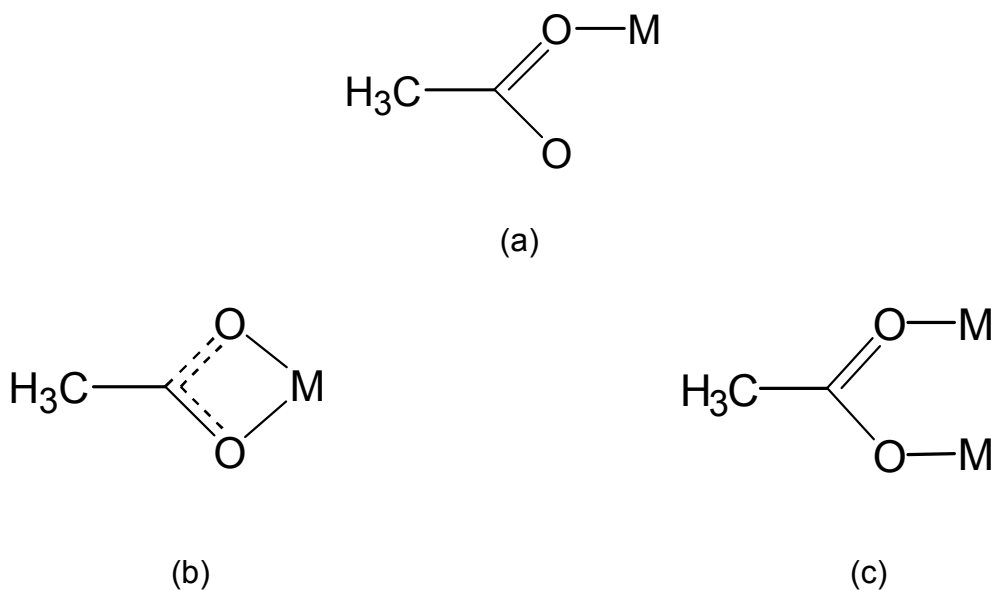


Figura 42 – Formas de coordenação do ligante acetato. (a) monodentado, (b) bidentado e (c) ponte.

A caracterização da forma de coordenação do íon acetato a centros metálicos é realizada normalmente através do estudo do espectro de vibracional no infravermelho, bem como através do emprego da técnica de Raio X.

A caracterização destes complexos por espectroscopia na região do infravermelho é realizada principalmente pelo estudo dos estiramentos simétrico e assimétrico C-O do grupo carboxílico, onde alguns autores correlacionam a frequência destas bandas ou ainda a diferença numérica entre estas bandas ($\Delta = (v_{\text{ass}}(\text{OCO}) - v_{\text{s}}(\text{OCO}))$) com o arranjo estrutural de coordenação do ligante acetato^{109,110}.

O espectro infravermelho do sal acetato de sódio, apresenta duas bandas referentes aos estiramentos (O-C-O), uma banda observada em 1578 cm⁻¹, referente ao estiramento assimétrico e a outra em 1410 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico¹¹¹.

Em complexos metálicos onde o ligante acetato encontra-se coordenado na forma monodentada, conforme a estrutura (a) da Figura 42, é normalmente observado um aumento na frequência da banda referente ao $\nu_{\text{ass}}(\text{OCO})$ assim como o deslocamento do estiramento $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ para menores frequências, comparativamente ao espectro do íon acetato livre na forma de uma sal de sódio¹⁰⁹.

Como resultado, a separação (Δ) entre as duas bandas de estiramento (OCO) tende a ser bem mais elevada no espectro de complexos metálicos do que no composto onde o acetato encontra-se na forma não coordenada.

O deslocamento da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{OCO})$ para frequências próximas ao estiramento C=O pode ser explicado pelo fato de que após a coordenação, o átomo de oxigênio que está ligado diretamente ao centro metálico fica empobrecido eletronicamente, devido à doação de densidade eletrônica sigma para o metal. Conseqüentemente, a densidade eletrônica π , anteriormente deslocalizada ao longo dos dois eixos das ligações C-O, tende a se localizar em apenas um destes.

Complexos onde o íon acetato está coordenado ao centro metálico de forma bidentada (estrutura b), normalmente apresentam uma tendência contrária à observada para espécies monodentadas. Nestes casos o valor de Δ é menor do que o encontrado para o íon livre.

Já em complexos onde o íon acetato atua como um ligante ponte (estrutura c), os valores de Δ são bem próximos daqueles observado para o sal de sódio. Neste caso, a coordenação não provoca grandes efeitos sobre a frequência, pois os dois átomos de oxigênio estão ligados ao metal não alterando consideravelmente a deslocalização da dupla ligação²⁹.

A Tabela 12 mostra as frequências referentes às bandas de estiramento assimétrico e simétrico (O-C-O), em complexos onde o ligante acetato está coordenado de forma monodentada, bidentada e em ponte, formando complexos mono e binucleares.

Tabela 12 - Bandas referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos (O-C-O) em diferentes complexos com acetato, valores de $\Delta(v_{\text{ass}}(\text{OCO}) - v_{\text{s}}(\text{OCO}))$ e suas formas de coordenação.

Composto	$v_{\text{ass}}(\text{OCO})$	$v_{\text{s}}(\text{OCO})$	Δ	Estrutura	Ref
NaCH ₃ CO ₂	1578 cm ⁻¹	1410 cm ⁻¹	168	-	111
Co(acet) ₂	1559 cm ⁻¹	1394 cm ⁻¹	165	-	112
<i>Trans</i> -[Fe(cyclam)(acet) ₂]PF ₆	1617 cm ⁻¹	1369 cm ⁻¹	248	monodentado	Este trabalho
<i>Trans</i> -[Pt ^{IV} (DACH)(acet) ₂ Cl ₂]	1650 cm ⁻¹	1390 cm ⁻¹	260	monodentado	29
Rh(acet)(CO)(PPh ₃) ₂	1604 cm ⁻¹	1376 cm ⁻¹	228	monodentado	29
RuCl(acet)(CO)(PPh ₃) ₂	1507 cm ⁻¹	1465 cm ⁻¹	42	bidentado	29
[Cu ₂ (acet) ₄ (nia)]	1616 cm ⁻¹	1430 cm ⁻¹	186	Bidentado	108
Rh ₂ (acet) ₂ (CO) ₃ (PPh ₂)	1580 cm ⁻¹	1440 cm ⁻¹	140	Ponte	29
[Ru(acet)(CO) ₂ py] ₂	1570 cm ⁻¹	1440 cm ⁻¹	130	ponte	109

O espectro vibracional no infravermelho do complexo sintetizado, *trans* - [Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆ (Figura 43) apresentou uma banda referente ao estiramento assimétrico (O-C-O), observada em 1617 cm⁻¹ e duas bandas referentes ao estiramento simétrico (O-C-O), observadas em 1369 e 1310 cm⁻¹. A presença das duas bandas de estiramento simétrico pode ser atribuída às diferentes conformações dos dois ligantes acetatos em posição *trans*.

A diferença entre os estiramentos assimétrico e simétrico resulta em dois valores de Δ iguais a 248 e 307 cm⁻¹, ambos bem maiores que o encontrado para o íon não coordenado 168 cm⁻¹, indicando o modo de coordenação monodentado, onde apenas um dos oxigênios está ligado ao metal, o que é reforçado pelos dados de difração de Raios X.

A atribuição da forma isomérica do ligante cyclam, com base no estudo da região entre 750 e 910 cm⁻¹ referente à deformação NH₂ e rocking CH₂, normalmente utilizada na caracterização do complexo precursor não pôde ser utilizado devido à presença de uma forte banda em 840 cm⁻¹, atribuída ao íon PF₆⁻.

4. Resultados e Discussões

Como já observado na literatura^{88,89}, as bandas de estiramento CH, observadas entre 2650 e 3000 cm^{-1} no ligante livre são bastante afetadas pela coordenação. O espectro vibracional de complexos contendo o ligante cyclam apresenta na maioria das vezes apenas duas bandas na região referente a este estiramento, como pode ser observado nos espectros do complexo precursor e do complexo estudado, bem como em outras espécies.

O espectro infravermelho do complexo apresentou bandas referentes ao cyclam atribuídas aos estiramentos N-H em 3273 e 3155 cm^{-1} que estão próximos dos valores observados no complexo de partida em 3446 e 3103 cm^{-1} . A presença destas bandas indica que a coordenação não provoca a desprotonação dos nitrogênios do anel macrocíclico.

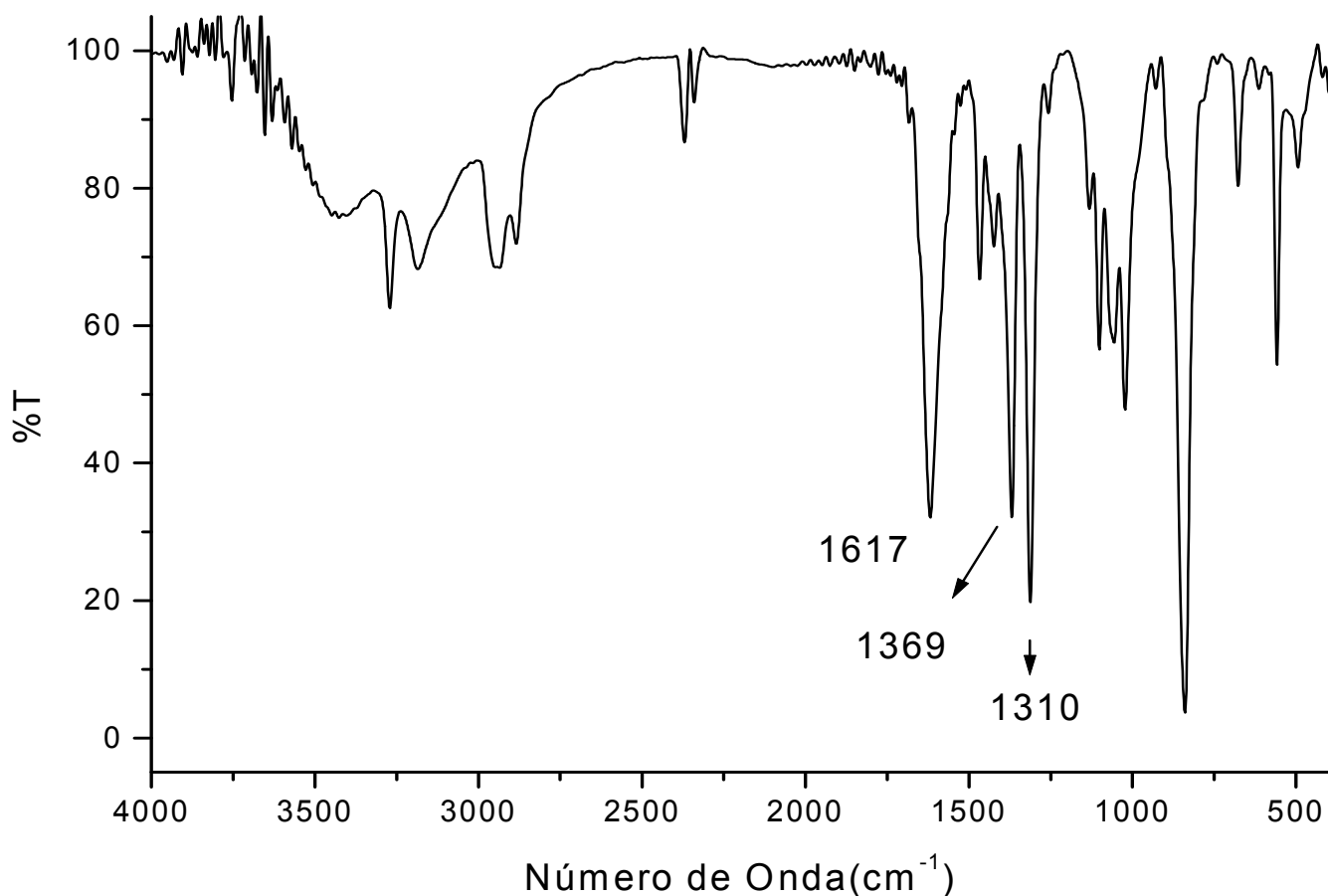


Figura 43 – Espectro Vibracional no infravermelho do complexo *trans*-
[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆

Tabela 13 – Freqüências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆

Atribuição	Número de onda (cm⁻¹)
v(N-H)	3273
v(N-H)	3177
v _{as} (CH ₂)	2934
v _s (CH ₂)	2883
v _{as} (O-C-O)	1617
v _s (O-C-O)	1369, 1310
δ _s (CH ₂)	1465
v _s (C-N)	1230
v(C-C)	1130, 1102, 1054, 1020
δ _s (OCO)	671
v(PF ₆)	834
δ(PF ₆)	556

4.3.3. Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico, obtido em meio aquoso, do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆ apresentou três bandas 220 ($\epsilon = 1,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 327 ($\epsilon = 1,1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 529 nm ($\epsilon = 320 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), conforme mostrado na Figura 44.

A banda em 216 nm foi atribuída à transição intraligante do macrocíclico, sendo esta banda também presente em outros complexos com o ligante cyclam, com pequenas variações no valor do comprimento de onda máximo, como observado no espectro do complexo precursor *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆, onde a banda intraligante do cyclam é encontrada em 230 nm.

O ligante acetato, como os ligantes carboxilados de uma forma geral, apresenta características doadoras de densidade eletrônica o que é caracterizado pela presença de bandas de transferência de carga LMCT. Desta forma a banda observada em 327 nm é atribuída à transferência de carga dos orbitais π do ligante acetato para os orbitais com características $d\pi^*$ do ferro. Devido ao baixo valor de absorvidade molar encontrado para a 529 nm, esta foi atribuída a uma transição de campo ligante entre os orbitais d do átomo de Fe⁺³.

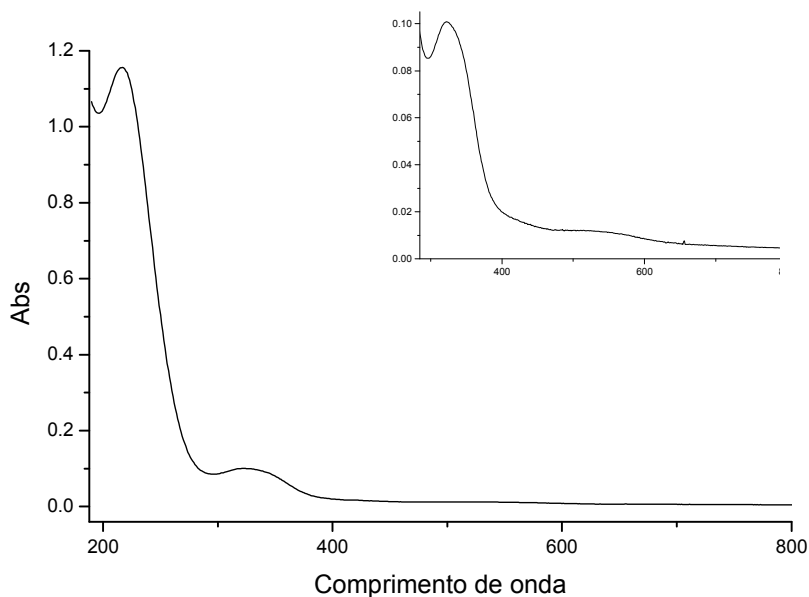


Figura 44 – Espectro eletrônico em meio aquoso do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆

4.3.4. Eletroquímica

O voltamograma cíclico do cristal do complexo sintetizado *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆, obtido após a reação fotoquímica do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ em tampão de acetato pH 3,0, apresentou apenas um processo centrado metal com potencial de redução igual a - 125 mV.

Este processo pode ser considerado irreversível devido a grande diferença numérica observada entre as correntes de pico catódico e de pico anódico. Processos considerados como reversíveis apresentam os valores de i_{pa} / i_{pc} próximos à unidade, enquanto para o complexo em estudo o valor encontrado foi bem inferior a 1, aproximadamente 0,48.

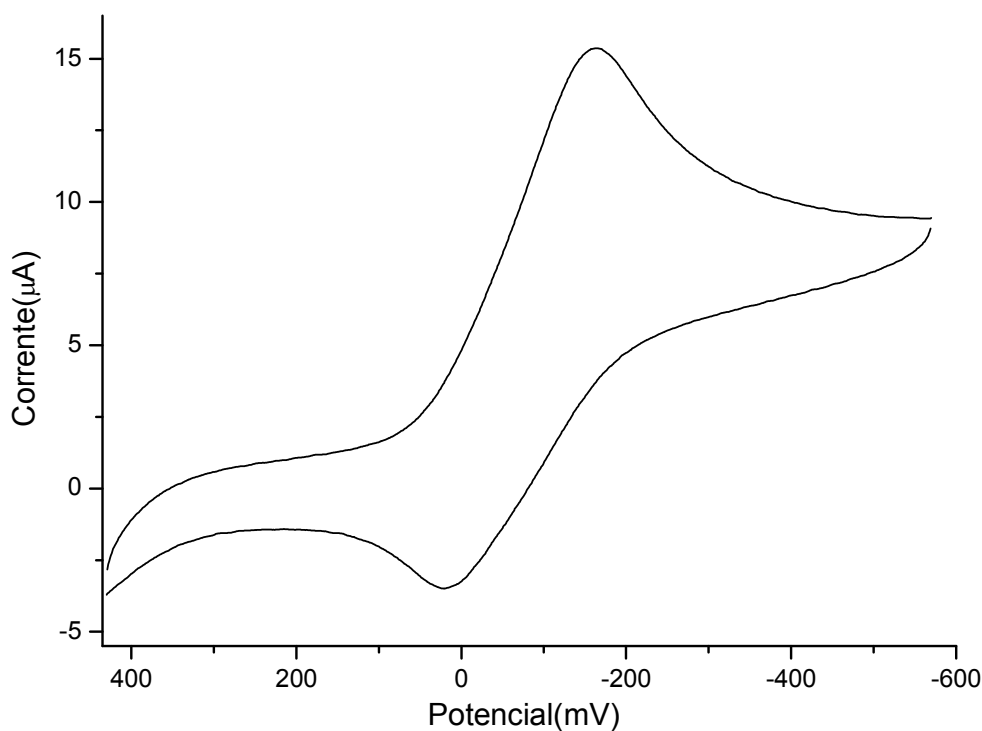


Figura 45 – Voltamograma cíclico do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆ em tampão acetato 0,1M com pH = 3,0.

Uma vez que técnicas eletroquímicas são muito sensíveis às alterações na esfera de coordenação de um centro metálico, elas foram também utilizadas como ferramenta no estudo da reatividade fotoquímica do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆, com o objetivo de investigar a labilização do ligante oxalato, bem como a coordenação dos ligantes acetatos.

O experimento foi realizado através da obtenção de voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial do complexo em tampão de acetato (pH 3,0), antes e após a exposição à luz.

O tampão de acetato foi utilizado tanto com a função de eletrólito suporte para os experimentos eletroquímicos, como também para garantir que o pH não variasse durante o experimento fotoquímico, uma vez que já tinha sido observado anteriormente que a reação fotoquímica provoca o aumento do pH para valores próximos a 9. Neste caso o controle do pH é estritamente necessário devido à possibilidade de formação de hidróxido de ferro.

Inicialmente foi determinado o potencial redox do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ por voltametria cíclica e voltametria diferencial de pulso em tampão acetato, uma vez que este ainda não tinha sido estudado neste eletrólito, mas sim em NaTFA 1M. O voltamograma cíclico do complexo na ausência de luz, mostrado na Figura 46, apresentou apenas um par redox com potencial de meia onda ($E_{1/2}$) igual a -61 mV.

Foi observado que neste eletrólito os valores dos potenciais de pico anódico e catódico apresentaram-se bem mais distantes ($\Delta_{\text{pico}} = 110$ mV), o que caracteriza que em tampão acetato este complexo apresenta-se com tendências de irreversibilidade, enquanto que no eletrólito NaTFA o valor de Δ_{pico} (80 mV) apresentou-se dentro da faixa considerada para processos reversíveis, mostrando assim uma forte dependência do meio sobre a reversibilidade dos processos redox do complexo.

O valor do potencial $\text{Fe}^{3+/2+}$ do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ em tampão acetato experimentou uma diminuição de potencial em 22 mV, comparativamente ao resultado obtido em NaTFA ($E_{1/2} = -39$ mV).

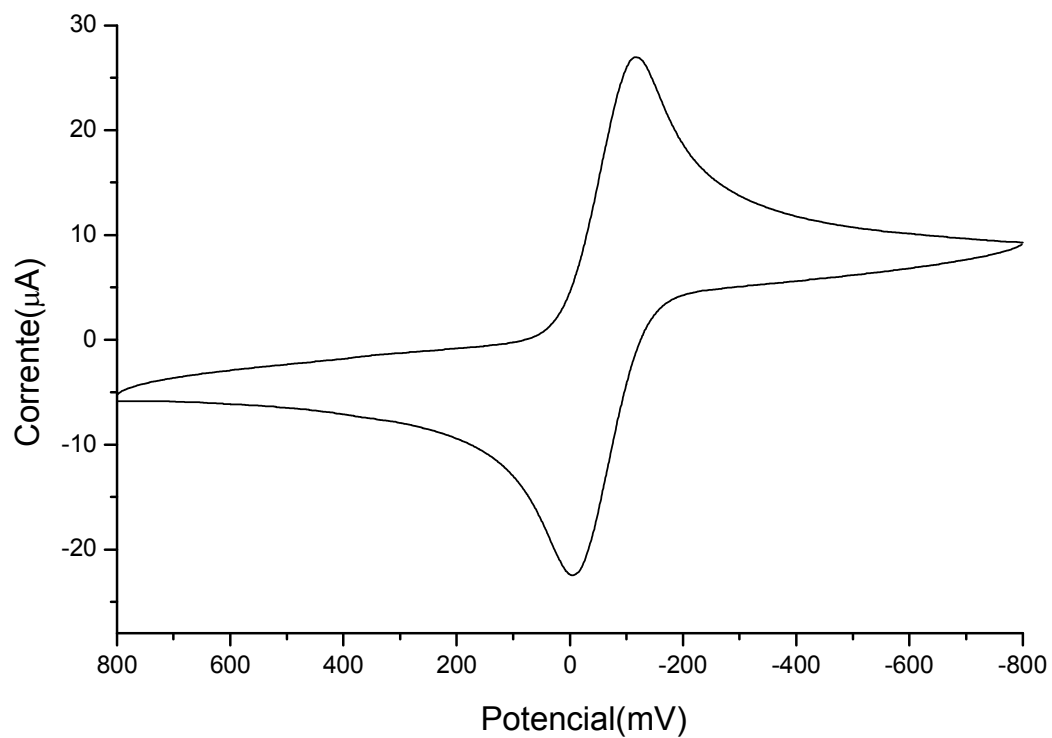


Figura 46 – Voltamograma cíclico do complexo *cis* – [Fe(cyclam)ox]PF₆ em tampão acetato, pH=3.

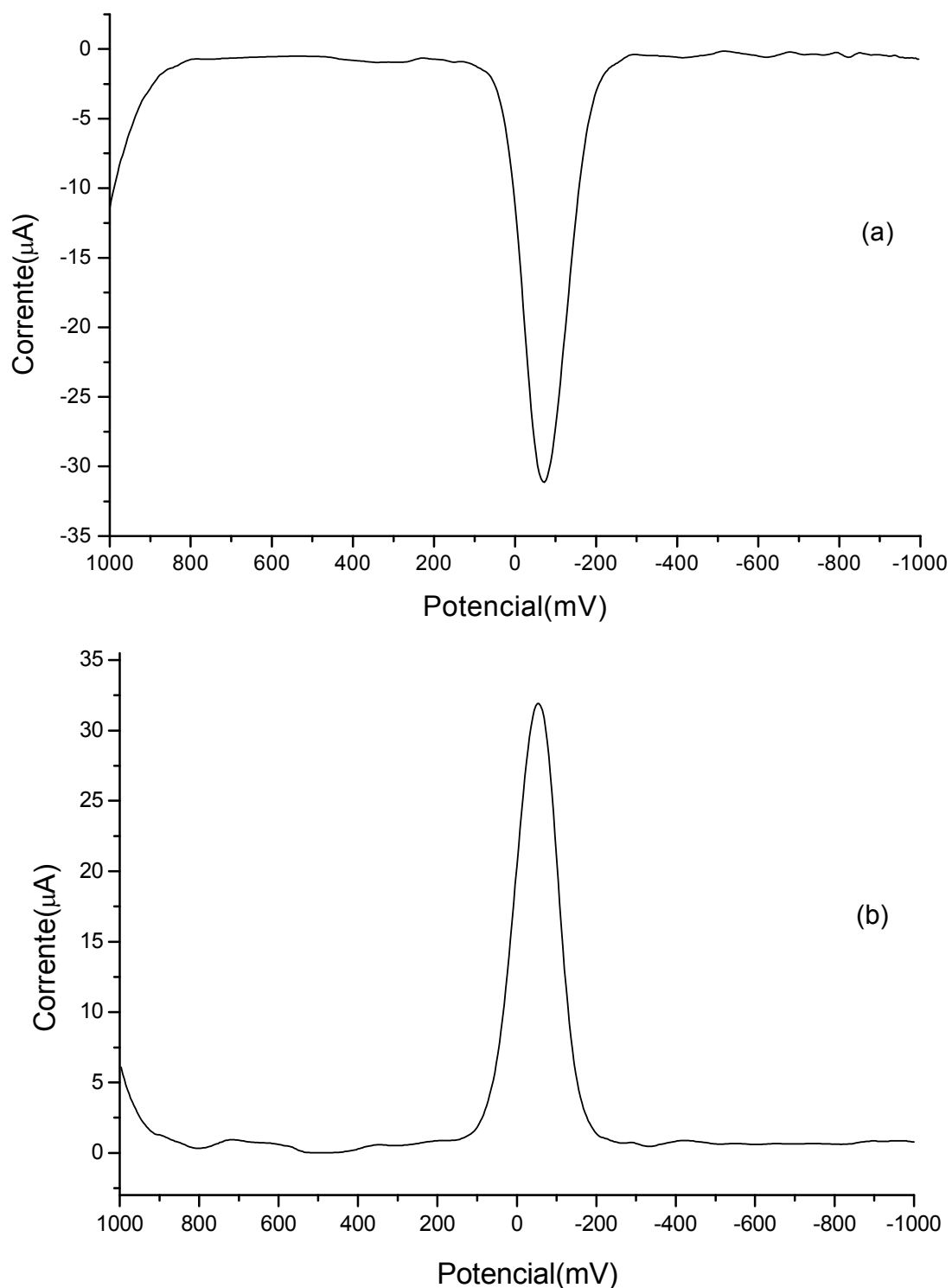


Figura 47 – Voltamograma de Pulso Diferencial do complexo *cis* - $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{ox}]\text{PF}_6$ em tampão acetato, $\text{pH}=3$, sem a presença de luz. (a) Varredura anódica (b) Varredura catódica

Após a exposição do complexo à luz, foi observada a diminuição do pico anódico na voltametria diferencial de pulso, chegando a praticamente desaparecer com 30 min de exposição à luz, como pode ser observado na Figura 48. Entretanto, o pico catódico não apresentou grandes variações como pode ser visualizado na Figura 49, onde é mostrado o voltamograma cíclico do complexo após 30 min de exposição à luz.

Vale destacar ainda que o voltamograma obtido através da exposição do produto à luz por um período de 30 min resultou no voltamograma obtido do cristal do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆, confirmando assim a reatividade do complexo com o ligante oxalato.

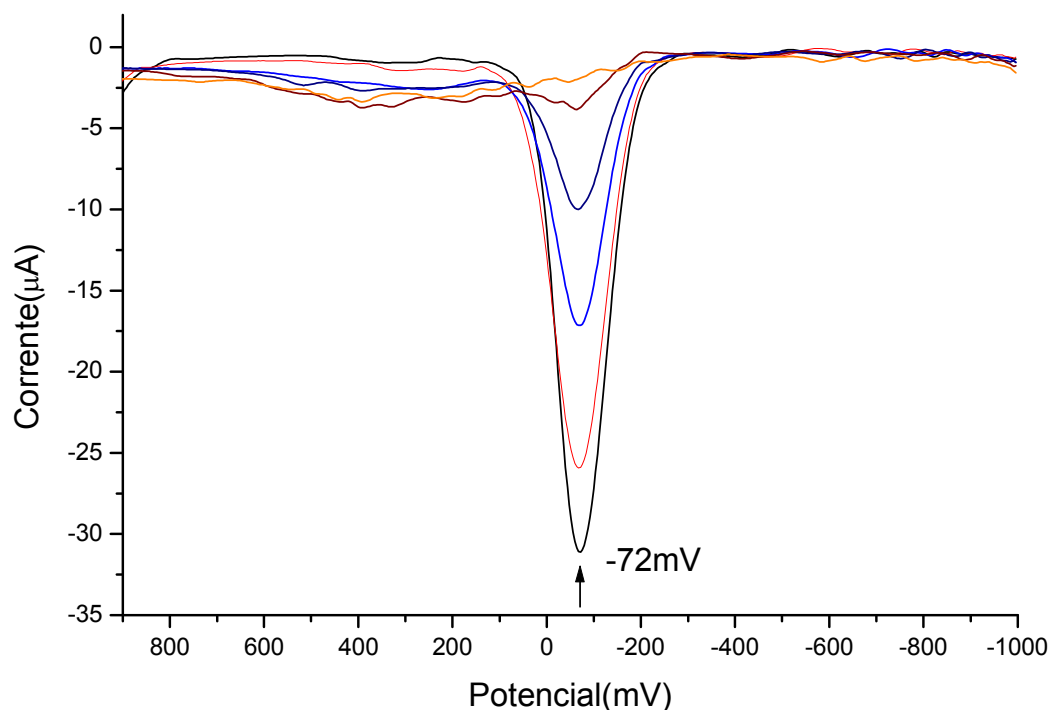


Figura 48 – Acompanhamento eletroquímico por voltametria diferencial de pulso do complexo *cis* - [Fe(cyclam)ox]PF₆ com diferentes tempos de exposição à luz.

Não foi observada a formação de nenhum outro pico durante o acompanhamento, indicando assim que as etapas de saída do ligante oxalato da esfera

de coordenação e a isomerização para a conformação *trans* são etapas rápidas do processo.

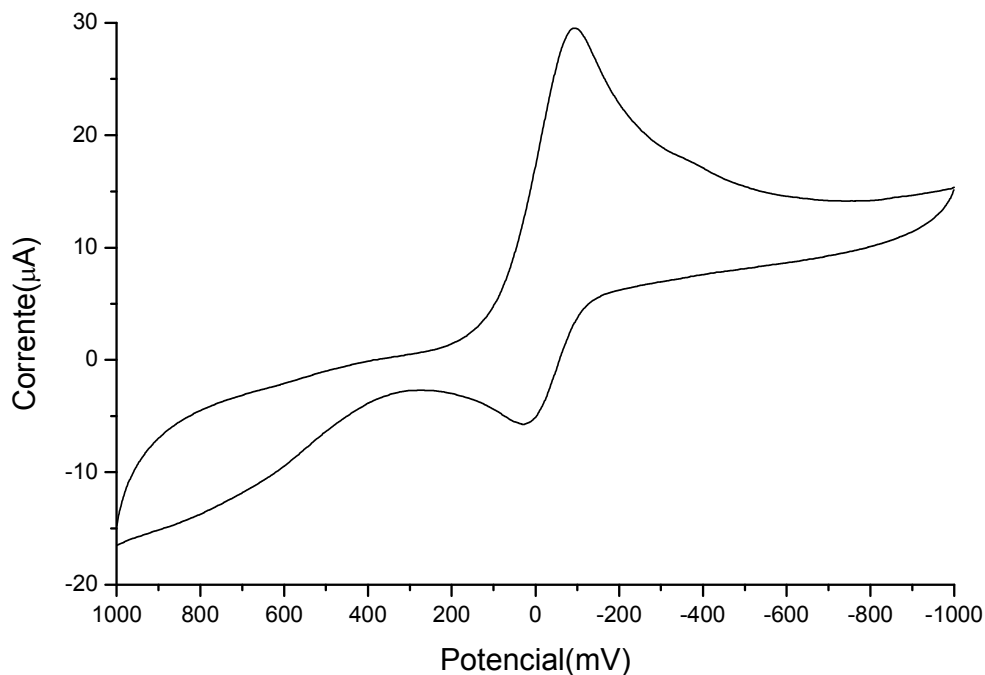


Figura 49 – Voltamograma do complexo *cis* - [Fe(cyclam)ox]PF₆ após 30 min de exposição à luz.

Após o período de exposição à luz no tampão acetato, foi adicionado KCN ao meio para testar a reatividade do complexo formado bem como avaliar a permanência do ligante cyclam na esfera de coordenação do metal. Foi observada uma reação rápida e o surgimento de um pico em 204 mV, conforme ilustrado na Figura 50, o que condiz com a formação de um complexo com dois cianetos coordenados em posição *trans*.

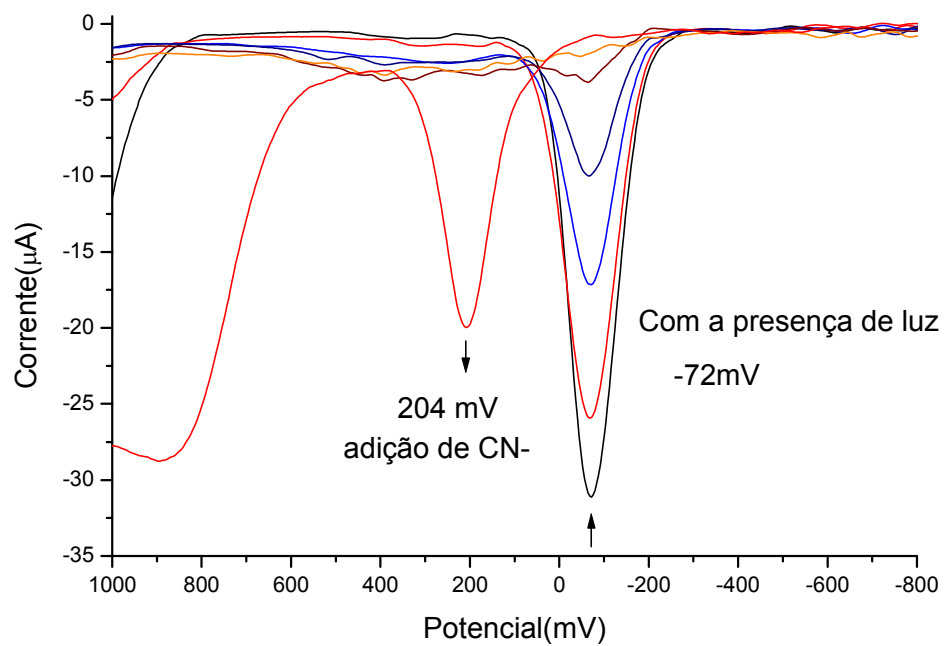


Figura 50 – Voltametria Diferencial de Pulso do complexo *cis* - [Fe(cyclam)ox]PF₆ fotolisado em tampão acetato e posterior adição de KCN

4.3.5. Difração de Raio X

Os dados obtidos por Raio X indicaram que o complexo sintetizado apresenta fórmula empírica $[C_{14}H_{30}N_4O_4Fe]PF_6 \cdot H_2O$. O cristal obtido apresentou estrutura cristalina monoclinica, onde $a = 12,2691(3)\text{\AA}$, $b = 12,3824(3)\text{\AA}$, $c = 15,0216(3)\text{\AA}$ com dimensões de $0.60 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}^3$ a temperatura de 120K.

O diagrama ORTEP¹¹³ do complexo com a identificação dos átomos é mostrado na Figura 51, já as distâncias e os ângulos entre os átomos selecionados são apresentados no apêndice. A unidade assimétrica do complexo contém um cátion $[Fe(cyclam)(CH_3COO)_2]^+$ e uma molécula de PF_6^- como contra-íon. Segundo a estrutura de obtida por Raio X, as quatro posições equatoriais do complexo são ocupados pelos quatro átomos de N do ligante macrocíclico enquanto nas duas posições axiais temos a presença de átomos de oxigênio dos ligantes acetatos, o que caracteriza a forma isomérica *trans* do complexo.

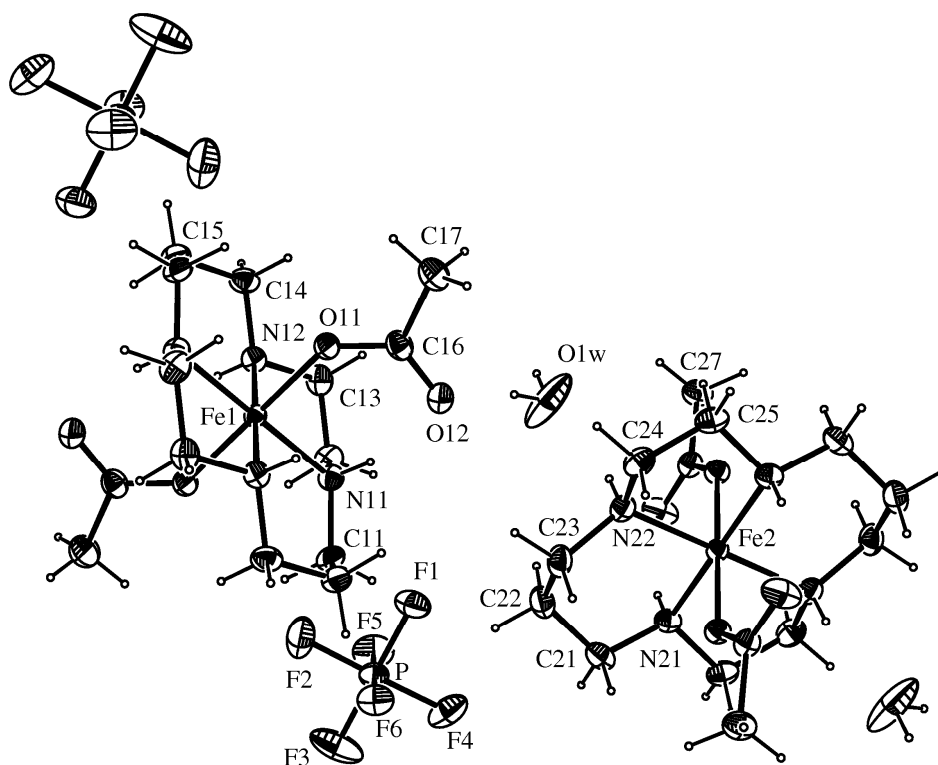


Figure 51 - Diagrama ORTEP⁸ da unidade assimétrica do complexo *trans* - $[C_{14}H_{30}N_4O_4Fe].PF_6 \cdot H_2O$

A distância da ligação Fe – N(cyclam) média para o complexo sintetizado [1,9994Å], mostrou-se bem próxima do valor médio encontrado para o complexo de estrutura similar *trans*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl [2,0006 Å]¹¹⁴ e apresentou um valor intermediário entre as distâncias M-N dos complexos *trans* -[Ni(cyclam)Cl₂]ClO₄ [1,970(4)]¹¹⁵ e *trans*-[Cr(cyclam)OCONH₂]ClO₄ .1,5H₂O [2,059(2)]¹¹⁶.

Segundo dados da literatura¹¹⁷, o comprimento da ligação Fe - N_{amina}, apresentado pelo complexo sintetizado (1,9994 Å), é característico de ligações onde o íon metálico ferro encontra-se na configuração d⁵ de baixo spin. Já foi observada na literatura a forte dependência do estado de spin de complexos contendo o ligante cyclam com sua forma isomérica, sendo observado normalmente, que a forma *trans* apresenta configuração de baixo spin enquanto a forma *cis* apresenta configuração de alto spin, como pode ser observado para o complexo [Fe(cyclam)Cl₂]Cl.¹¹⁷

Tetraminas macrocíclicas como o ligante cyclam e seus derivados podem apresentar cinco conformações distintas para a forma isomérica *trans* e uma conformação para a forma isomérica *cis*, os quais diferem na quiralidade dos átomos de nitrogênio, como podem ser observadas na Figura 52. As energias destas diferentes configurações foram estimadas com base em modelos moleculares e calculadas usando mecanismos moleculares e através da teoria de densidade funcional¹¹⁸.

As estruturas para os complexos com configuração *trans* são normalmente designadas como *trans* – I (RSRS,++++), *trans* - II (RSRR,+--+), *trans* – III (RRSS,+--+), *trans* - IV (RSSR,+--+) e *trans* – V (RRRR,+--+). Análises estruturais semi-quantitativas de energia indicam que a forma *trans* – III é a mais estável. Entretanto, observa-se que a espécie *trans* – I é a mais favorecida para complexos quadrados planares enquanto complexos octaédricos normalmente apresentam-se na forma *trans* - III.

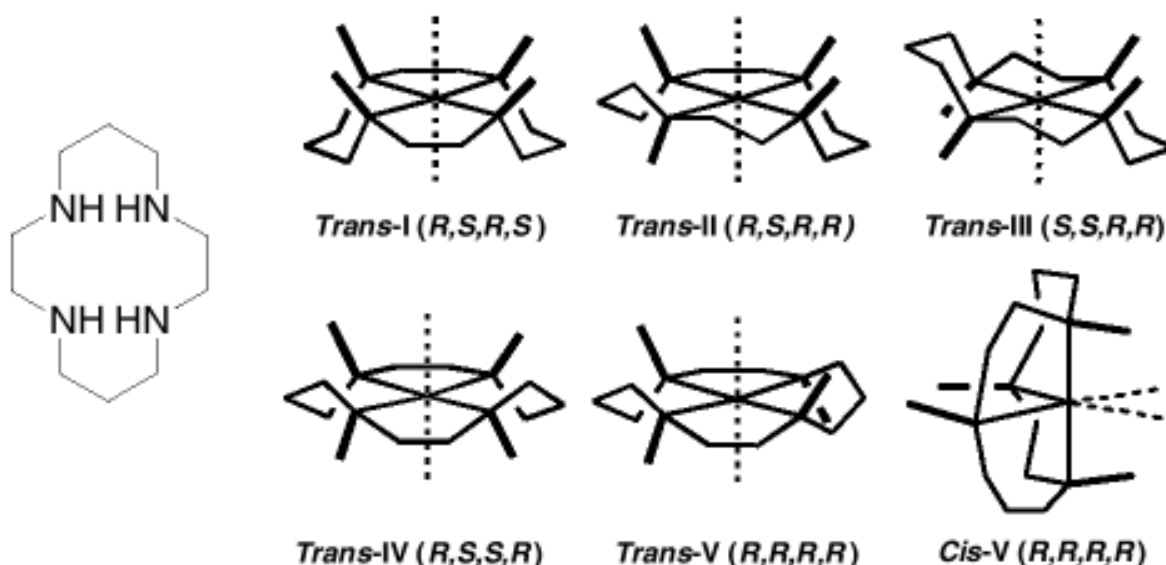


Figura 52 – Configurações possíveis para o macrocíclico cyclam

Para o complexo sintetizado *trans*-[Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆, a estrutura indicada por difratometria de Raio X indica a formação de um complexo onde o ligante cyclam apresenta a conformação *trans* - III o qual é normalmente encontrada para complexos octaédricos¹¹⁸.

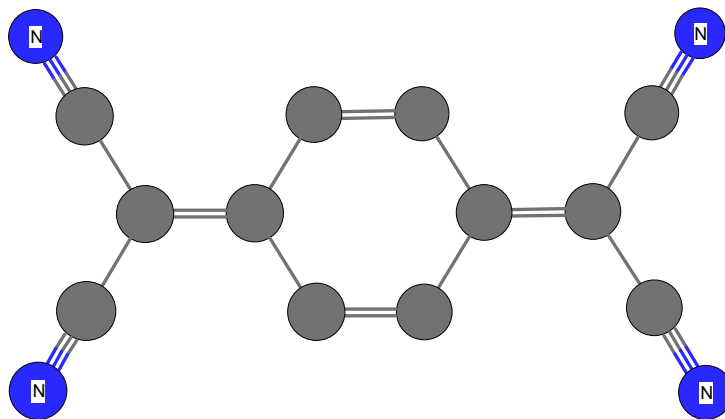
No macrocíclico o comprimento da ligação C–N [média 1.48(2) Å] e a distância C–C [média 1.51(3) Å] e a distância C–C–N [média 1.51(3) Å] e o ângulo C–C–N [113(2)°] são normais para este tipo de anel¹¹⁹.

A distância média das ligações Fe–N(cyclam) [1,9994 Å] no plano equatorial apresentou maiores valores do que a distância média das ligações Fe–O (acetato) [1,9183Å] localizadas no plano axial o que caracteriza o complexo obtido como octaédrico tetragonalmente comprimido.

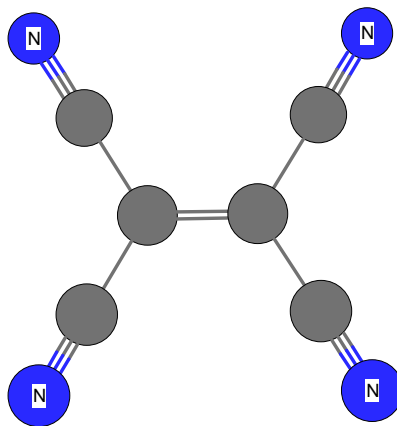
Muitos complexos *trans*-[M(cyclam)X]Y₂ apresentam geometria de um octaédrico tetragonalmente alongado como M=Fe(III), Co(II), Ni(II), Ni(III), Cu(II) e Ag(II); enquanto complexos tetragonalmente comprimidos são difíceis de serem encontrados, sendo reportado apenas para um pequeno número de complexos na literatura¹²⁰.

Caracterização dos ligantes polinitrilados

7,7,8,8 – Tetracianoquinodimetano



Tetracianoetileno



4.4. Estudo dos ligantes polinitrilados TCNQ e TCNE

4.4.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os ligantes TCNQ e TCNE podem ser encontrados em três estados de oxidação⁵²: espécie neutra (TCNX^0), forma radicalar (TCNX^{-1}), ou ainda na forma completamente reduzida (TCNX^{-2}), podendo assim, dar origem a complexos metálicos nos três estados de oxidação. A técnica mais empregada para a identificação do estado de oxidação destas espécies orgânicas é a espectroscopia vibracional no infravermelho⁵².

As espécies polinitriladas apresentam quatro nitrilas em sua estrutura, tornando os estiramentos $\text{C}\equiv\text{N}$ muito importantes na caracterização de seus compostos por espectroscopia na região do infravermelho. Adicionalmente o modo vibracional $\text{C}=\text{C}$ também pode ser utilizado como um indicativo do estado de oxidação desta classe de ligantes⁵².

Os ligantes livres TCNX apresentam uma estrutura completamente planar, como pode ser observada em estudos de Difração de Raio X destas moléculas, é altamente simétrica, apresentando grupo pontual D_{2h} ¹²¹. Por apresentar quatro nitrilas em sua estrutura, seria esperada a presença de quatro bandas referentes aos estiramentos $\text{C}\equiv\text{N}$ no espectro de infravermelho destas espécies. Entretanto, devido à simetria D_{2h} , apenas dois modos vibracionais são ativos no infravermelho $\nu_9(\text{B}_{1u})$ e $\nu_{15}(\text{B}_{2u})$, enquanto que os outros os modos $\nu_1(\text{A}_g)$ e $\nu_{16}(\text{B}_{3g})$ são ativos apenas no Raman¹²².

Da mesma forma existem quatro modos de estiramento $\text{C}-\text{C}$: ativas no infravermelho $\nu_{10}(\text{B}_{1u})$ e $\nu_{16}(\text{B}_{2u})$ e ativos no Raman $\nu_3(\text{A}_g)$ e $\nu_{21}(\text{B}_{3g})$ ¹²².

Como podemos observar na Figura 53, os dois modos vibracionais CN ativos no infravermelho na molécula de TCNE são observados em 2258 e 2221 cm^{-1} .

O espectro do TCNE livre não apresenta a banda referente ao estiramento $\text{C}=\text{C}$, devido a este modo vibracional ser inativo no infravermelho neste estado de oxidação, sendo observada apenas no espectro Raman, que segunda a literatura^{52,91} é encontrada em 1526 cm^{-1} . A presença desta banda em complexos metálicos com este ligante é um indício da mudança na simetria da molécula, provocado pela coordenação de a um centro metálico.

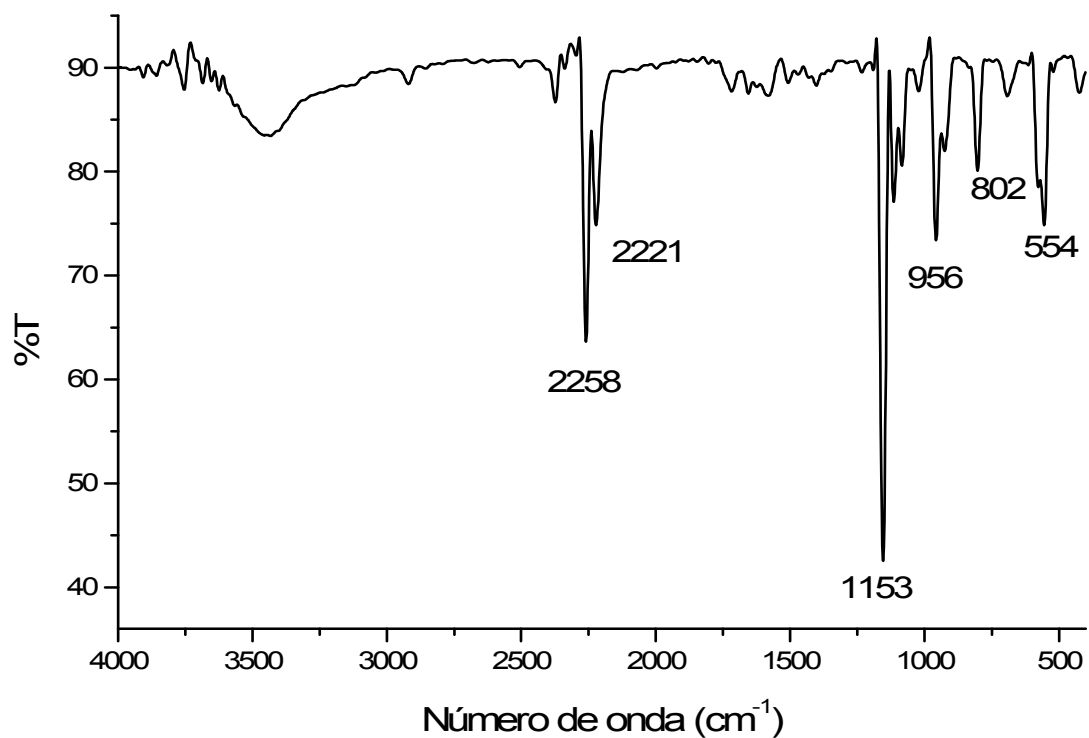


Figura 53 – Espectro vibracional do ligante TCNE

Tabela 14 – Frequências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do ligante TCNE

Atribuição	Nº de onda (cm ⁻¹)
$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2258
$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2221
$\nu\text{C-C}$	1153
$\nu\text{C-C}$	956

O espectro do ligante TCNQ em sua forma neutra, mostrado na Figura 54, apresentou apenas uma banda referente ao estiramento $C\equiv N$ em 2221 cm^{-1} . Entretanto, como comentado anteriormente devido à simetria da molécula seriam esperados pelo menos duas bandas ativas no infravermelho referentes a este estiramento. A presença de apenas uma banda, referente ao estiramento CN, no espectro do TCNQ é ocasionado pela sobreposição das duas bandas ativas no infravermelho.

As bandas referentes aos estiramentos CN são muito sensíveis ao estado de oxidação destes ligantes^{52,123}, sendo observado uma diminuição em suas frequências com a redução da molécula, como pode ser observado comparando os espectros do ligante neutro, e o espectro do composto LiTCNQ, mostrado na Figura 55.

No espectro do TCNQ⁰ observa-se apenas uma banda em 2221 cm^{-1} , enquanto que na espécie reduzida esta banda experimenta um deslocamento para menores frequências, sendo então observadas em 2197 e 2168 cm^{-1} . É interessante observar que o espectro da espécie reduzida apresenta as duas bandas referentes ao estiramento CN ativos no infravermelho.

O deslocamento desta banda é explicado pelo fato das espécies TCNX apresentarem em seu estado neutro, os orbitais ligantes completamente preenchidos, desta forma o orbital desocupado de menor energia (LUMO), é um orbital π^* . Assim os dois elétrons que podem ser adicionados à molécula para formarem as espécies TCNX¹⁻ e TCNX²⁻ ocuparão orbitais antiligantes, o que provoca uma diminuição na ordem de ligação CN e conseqüentemente ocasiona o deslocamento destas bandas para menores valores de número de onda, comparativamente ao ligante neutro.

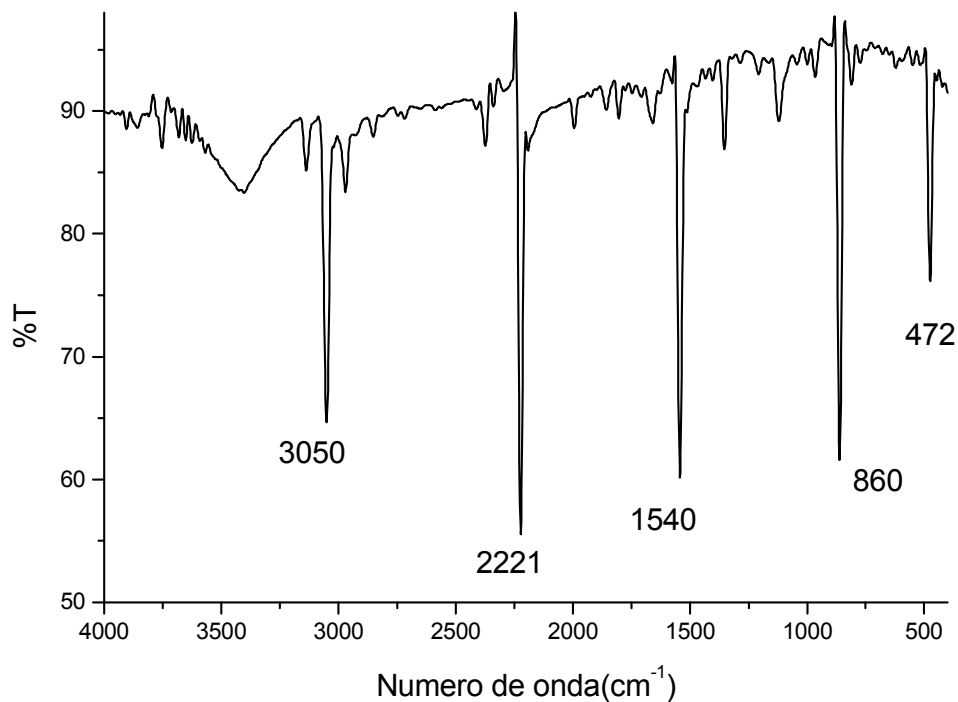


Figura 54 – Espectro vibracional no infravermelho do ligante TCNQ

Tabela 15 – Frequência e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do ligante TCNQ no estado livre

Bandas	Número de onda (cm ⁻¹)
$\nu(\text{C-H})$	3050
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2221
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1540
$\delta(\text{C-H})$	860
$\delta(\text{C}=\text{C})$	472

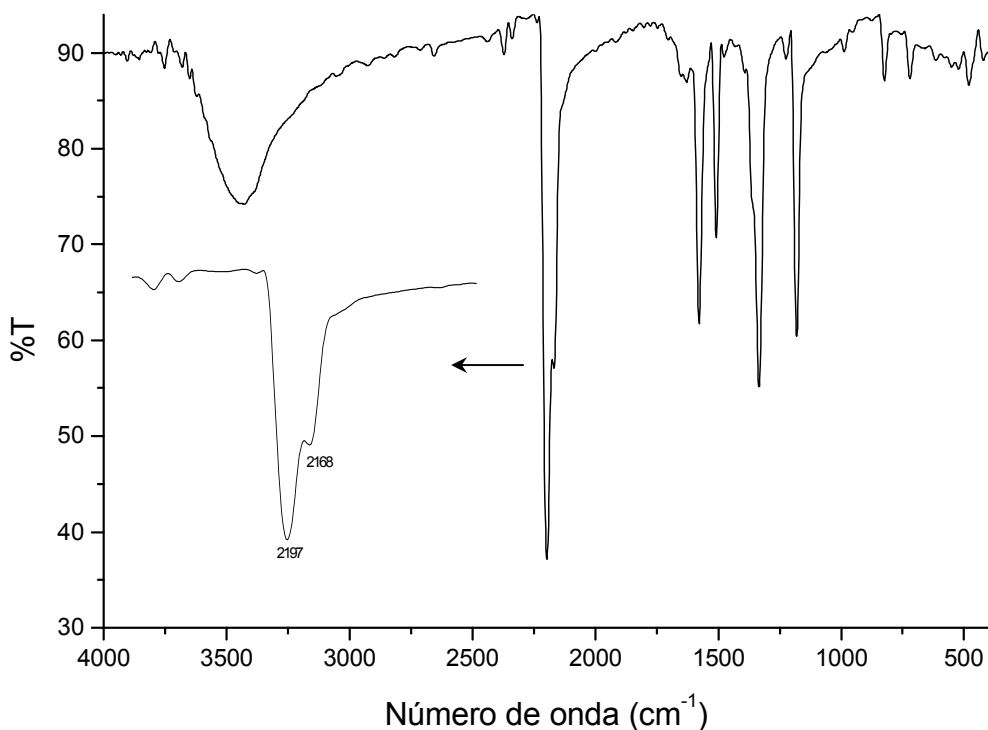


Figura 55 – Espectro infravermelho do composto LiTCNQ

Outra frequência que pode ser utilizada na caracterização do estado de oxidação do ligante é o estiramento C=C, que apresenta o mesmo comportamento observado para o estiramento CN. Com a redução, observa-se uma diminuição nas frequências referentes a este modo vibracional, como pode ser observado na Tabela 16, juntamente com os valores encontrados para as frequências CN para os três possíveis estados de oxidação dos ligantes TCNX^{52,124}.

Tabela 16 – Variação das frequências de ν C \equiv N e ν C=C para as formas reduzidas dos ligantes TCNX

Estado de oxidação	ν C \equiv N (cm ⁻¹)	ν C=C (cm ⁻¹)
TCNX ⁰	2200	1490
TCNX ⁻¹	2220-2110	1400
TCNX ⁻²	2100	1300

4.4.2. Espectroscopia Eletrônica

O espectro eletrônico em acetonitrila, do ligante TCNQ, Figura 56, apresentou duas bandas com elevados valores de absorvidades molares, observadas em 375 ($\epsilon = 3,9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 394 nm ($\epsilon = 6,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), referentes às transições intraligantes ($\pi - \pi^*$) do TCNQ.

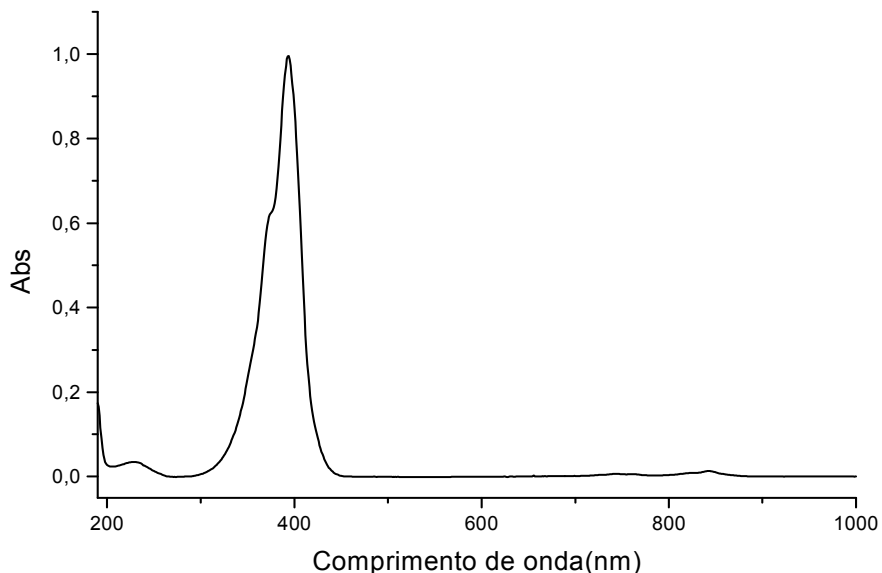


Figura 56 - Espectro eletrônico do ligante TCNQ em acetonitrila

Para melhor visualização das mudanças espectrais causadas pela redução do ligante TCNQ, foi realizado o acompanhamento espectrofotométrico de sua redução com amálgama de zinco, conforme apresentado na Figura 57. Conforme as moléculas em solução foram sendo reduzidas observou-se a diminuição das bandas situadas em 375 e 394 nm, no ligante neutro, e o aparecimento de um conjunto de bandas entre 600 e 900 nm, o que é característico da forma reduzida.

No espectro da espécie reduzida isolada na forma de um sal de lítio podem ser observados nitidamente dois conjuntos de bandas, sendo que na região entre 300 e 450 nm são observadas 5 bandas (381, 393, 406, 418 e 432 nm) e na região de 600 a 850 nm podem ser observadas 8 bandas (644, 661, 678, 724, 740, 758, 818 e 838 nm). Mesmo apresentando um elevado número de bandas, a literatura¹²⁵ reporta que estas

4. Resultados e Discussões

são atribuídas a apenas duas transições, as quais seriam as bandas de maior absorvidade no espectro, observadas em 420 e 838 nm. Já as outras bandas observadas seriam referentes a transições vibracionais que se apresentam bem visíveis no espectro eletrônico destas espécies.

Outra característica importante no espectro da forma reduzida é a razão entre as bandas em 842 e 394 nm ($\epsilon_{842} / \epsilon_{394}$) cujo valor é sempre próximo a 0,5.

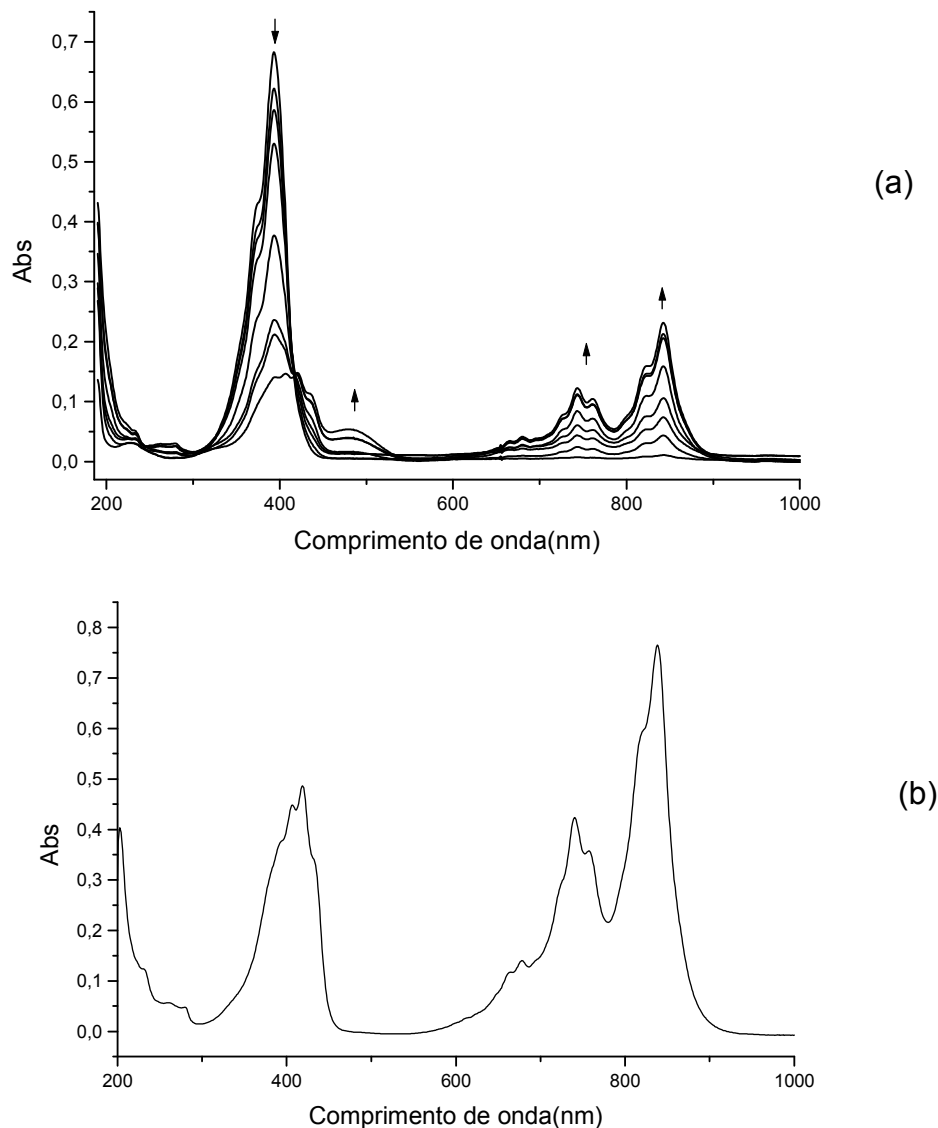


Figura 57 – (a) Acompanhamento da redução do ligante TCNQ com amálgama de Zinco em acetonitrila (b) Espectro do ligante TCNQ reduzido (LiTCNQ) em acetonitrila

A relação entre as bandas em 394 e 838 nm, apresenta-se como uma ferramenta muito útil na caracterização de compostos com a presença de moléculas de TCNQ ligadas através de ligações π , formando dímeros ou podendo ainda envolver várias moléculas de TCNQ em diferentes estados de oxidação. Compostos que possuem duas moléculas de TCNQ ligados através do sistema π do anel quinonóide, sendo uma molécula no estado neutro e outra na forma aniônica, apresentam relações entre as intensidades destas bandas alteradas para 1,25^(41,126).

O espectro em meio aquoso do ligante TCNE na forma neutra, apresentou três bandas; em 297 ($\epsilon = 4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 396 ($\epsilon = 8 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) e em 412 nm ($\epsilon = 8 \times 1.10^2 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$). Já o espectro da forma reduzida do ligante TCNE em acetonitrila apresenta segundo dados reportados na literatura¹²⁷, 12 bandas distribuídas entre 350 e 500 nm.

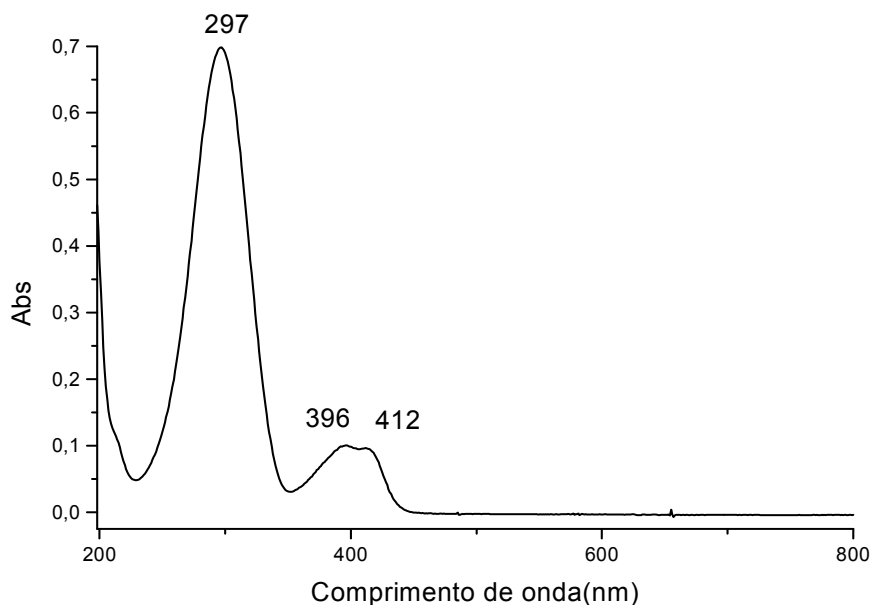
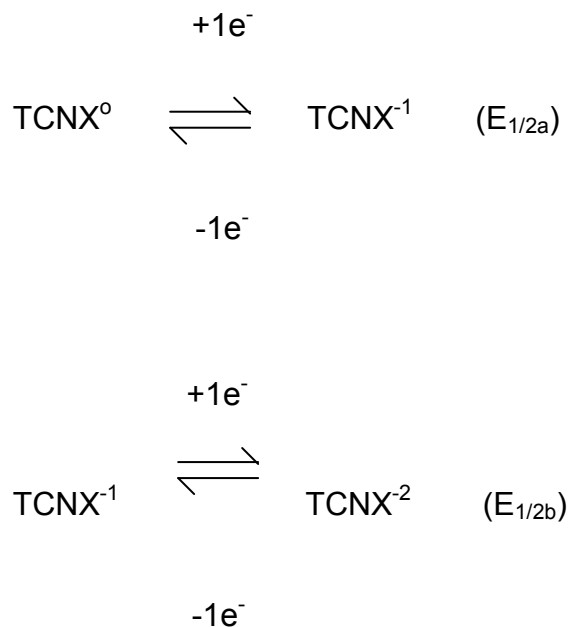


Figura 58 – Espectro eletrônico do ligante TCNE em acetonitrila

4.4.3. Eletroquímica

Os voltamogramas cíclicos dos ligantes TCNQ e TCNE em acetonitrila apresentaram dois processos reversíveis, referentes aos dois processos seqüenciais de um elétron, como representada nos esquemas mostrados abaixo.



O voltamograma cíclico do ligante TCNQ em acetonitrila, mostrado na Figura 59, apresentou processos redox em $E_{1/2} = 285$ mV, referente ao par redox $\text{TCNQ}^{0/-1}$ e em $E_{1/2} = -250$ mV referente à segunda redução do ligante ($\text{TCNQ}^{-1/-2}$). A grande diferença entre os dois processos redox do ligante (535 mV) indica uma forte estabilização do ligante na sua forma radicalar, comparativamente a forma completamente reduzida (TCNQ^{-2}).

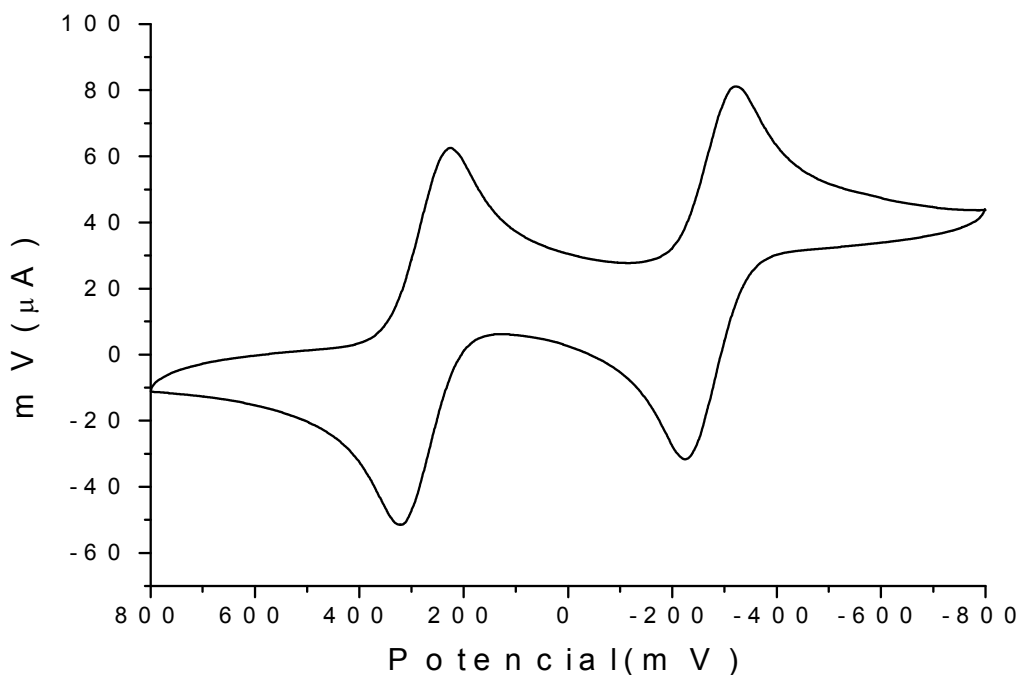


Figura 59 - Voltametria cíclica do ligante TCNQ em acetonitrila; tetrabutilamônio 0,1M, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Já a espécie TCNE apresenta o primeiro processo redox ($\text{TCNE}^{0/-1}$) em $E_{1/2a} = 308 \text{ mV}$, deslocado cerca de 21 mV para valores mais positivos, indicando assim uma maior tendência a receber elétrons comparativamente a espécie TCNQ. O segundo processo redox referente ao par $\text{TCNE}^{-1/-2}$ é encontrado em $E_{1/2b} = -681 \text{ mV}$. A espécie TCNE assim apresenta um poder estabilizante maior da espécie monoreduzida, comparativamente a forma completamente reduzida do que o TCNQ.

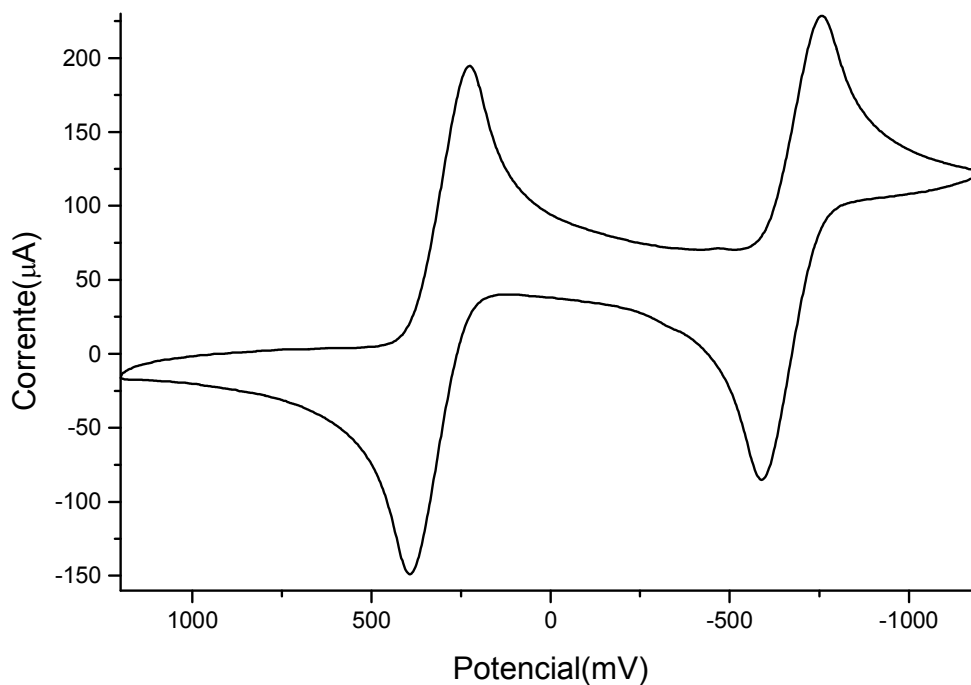
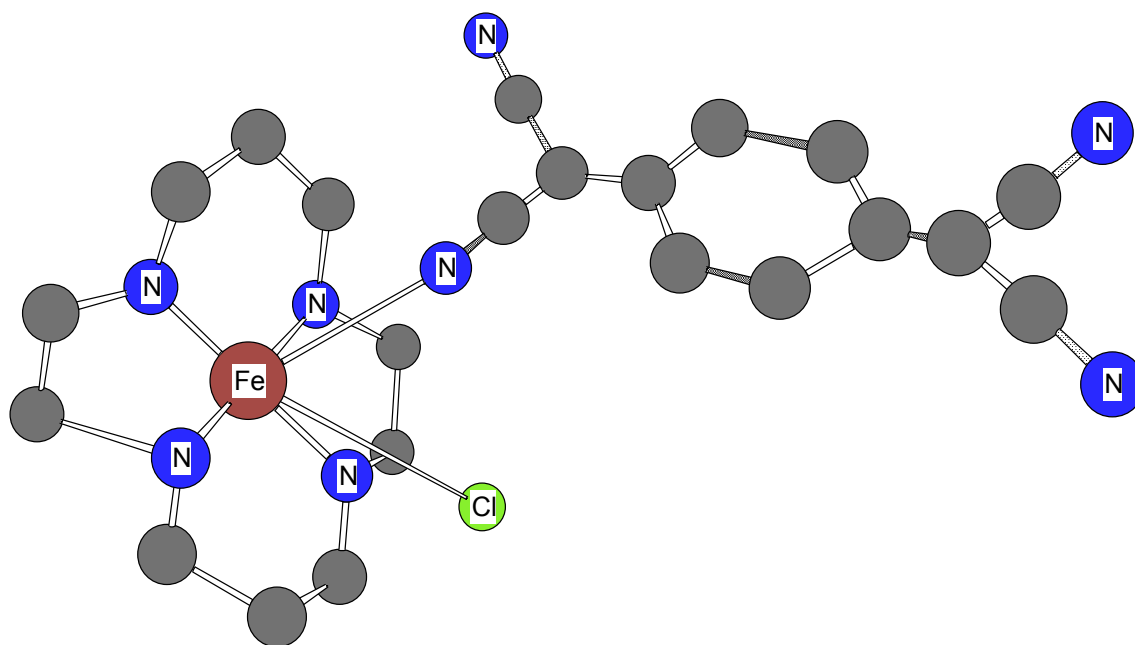


Figura 60 - Voltametria cíclica do ligante TCNE em acetonitrila com tetrabutilamônio 0,1M, 100 mV.s⁻¹

Devido a grande afinidade eletrônica apresentada por estes ligantes, como pode ser observado pelo elevado potencial para a primeira redução apresentada por estas espécies, é comum observar-se processos de transferência de elétrons em reações envolvendo estes ligantes e muitos centros metálicos^{52, 68, 69}.

Caracterização do complexo



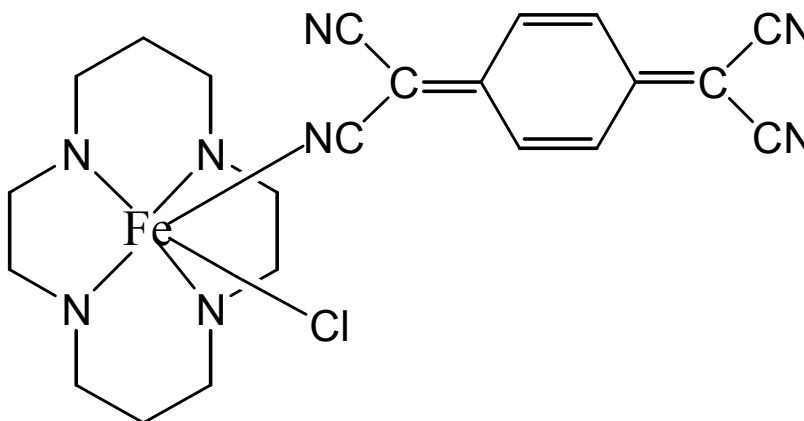
4.5. Caracterização do complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl

4.5.1. Análise Elementar

Os resultados da análise elementar do complexo sintetizado, apresentados na Tabela 17, são consistentes com a formulação proposta para o complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl. Fórmula Molecular: FeC₂₂H₂₈N₈Cl₂

Tabela 17 – Resultado da Análise elementar

Elemento	% teórica	% experimental
C	49,73	50,03
N	21,10	21,86
H	5,27	5,90

Figura 61 – Estrutura do complexo *cis* - [Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl

4.5.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional é uma técnica fundamental na caracterização de complexos metálicos coordenados a espécies polinitriladas, tais como TCNQ e TCNE, onde a caracterização é realizada principalmente com base no estudo da banda referente ao estiramento $C\equiv N$, e do estiramento $C=C$ do anel quinonóide⁵².

Através desta técnica é possível caracterizar o estado de oxidação do ligante no complexo formado, evidenciar a coordenação do centro metálico ao ligante polinitrilado, e em alguns casos, atribuir o número de centros metálicos coordenados simultaneamente ao mesmo ligante, principalmente nos casos onde o complexo formado seja um tetranuclear.

Isto se deve principalmente a forte influência que a coordenação do centro metálico exerce sobre a simetria da molécula dos ligantes TCNX, somada a influência do metal sobre a ligação CN da nitrila coordenada, e conseqüentemente em sua freqüência no espectro de infravermelho.

O ligante livre apresenta uma estrutura completamente planar, altamente simétrica, pertencendo ao grupo pontual D_{2h} . Esta espécie apresenta em sua estrutura quatro grupos $C\equiv N$ sendo esperados quatro bandas referentes a este estiramento, sendo que dentre estas, duas são ativas no infravermelho, $\nu_9(B_{1u})$ e $\nu_{15}(B_{2u})$, enquanto que outras duas bandas ($\nu_1(A_g)$ e $\nu_{19}(B_{3g})$) são observados apenas no espectro Raman¹²².

A coordenação de um centro metálico a uma das nitrilas do ligante TCNX promove a diminuição da simetria da molécula e formação de uma estrutura com grupo pontual C_s . Desta forma, os dois modos vibracionais CN que eram inativos no infravermelho para a simetria D_{2h} passam a ser ativos, originando assim quatro bandas referentes a este estiramento.

Com isto, o espectro infravermelho de complexos polinitrilados mononucleares apresenta normalmente quatro bandas referentes ao estiramento CN, sendo que aquela observada em menor freqüência pode ser atribuída ao estiramento da nitrila coordenada diretamente ao centro metálico. Isto é sugerido pelo fato da coordenação

acarretar na diminuição da ordem de ligação da nitrila, comparativamente ao ligante livre.

O efeito da simetria do composto sobre o número de bandas de estiramento CN no espectro de infravermelho pode ser claramente observado quando comparado o espectro de complexos mononucleares com o de polinucleares. Espécies com apenas um centro metálico coordenado ao ligante apresentam normalmente quatro bandas atribuídas a este estiramento, enquanto que complexos tetranucleares simétricos, onde as quatro nitrilas do ligante encontram-se coordenadas simultaneamente a um mesmo metal, apresentam apenas duas bandas ativas no infravermelho. Isto se deve ao fato de que a coordenação de quatro complexos metálicos simultaneamente a um mesmo ligante TCNX não altera a simetria da molécula, que permanece com o mesmo grupo pontual do ligante livre (D_{2h}), portanto apenas 2 bandas são ativas no infravermelho.

Além do efeito da coordenação, o estado de oxidação do ligante também influencia diretamente o deslocamento das bandas referentes ao estiramento CN, da mesma forma como observado no espectro do ligante livre em diferentes estados de oxidação. Quanto menor for o número de oxidação do ligante, dentre os três estados observáveis ($TCNX^0$, $TCNX^{-1}$, $TCNX^{-2}$), menor será a frequência do estiramento CN no espectro infravermelho. Isto pode ser explicado pelo fato dos elétrons adicionais à molécula no estado neutro ocuparem os orbitais π antiligantes, ocasionando assim a diminuição na ordem da ligação CN, e conseqüentemente, a diminuição em sua frequência.

O espectro do complexo *cis* – $[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl$ apresentado na Figura 62 apresentou três bandas referentes ao estiramento CN observados em 2198, 2143 e 2110cm^{-1} . Estes estiramentos podem ser observados mais claramente na Figura 63, onde temos uma ampliação da região do espectro referente as bandas CN.

Podem ser observadas ainda no espectro do complexo sintetizado, bandas referentes aos modos vibracionais ν_{N-H} em 3203 e 3152cm^{-1} e bandas referentes aos estiramentos C-H, observadas em 2935 e 2871cm^{-1} pertencentes ao ligante macrocíclico cyclam, indicando assim sua permanência na esfera de coordenação do átomo de ferro.

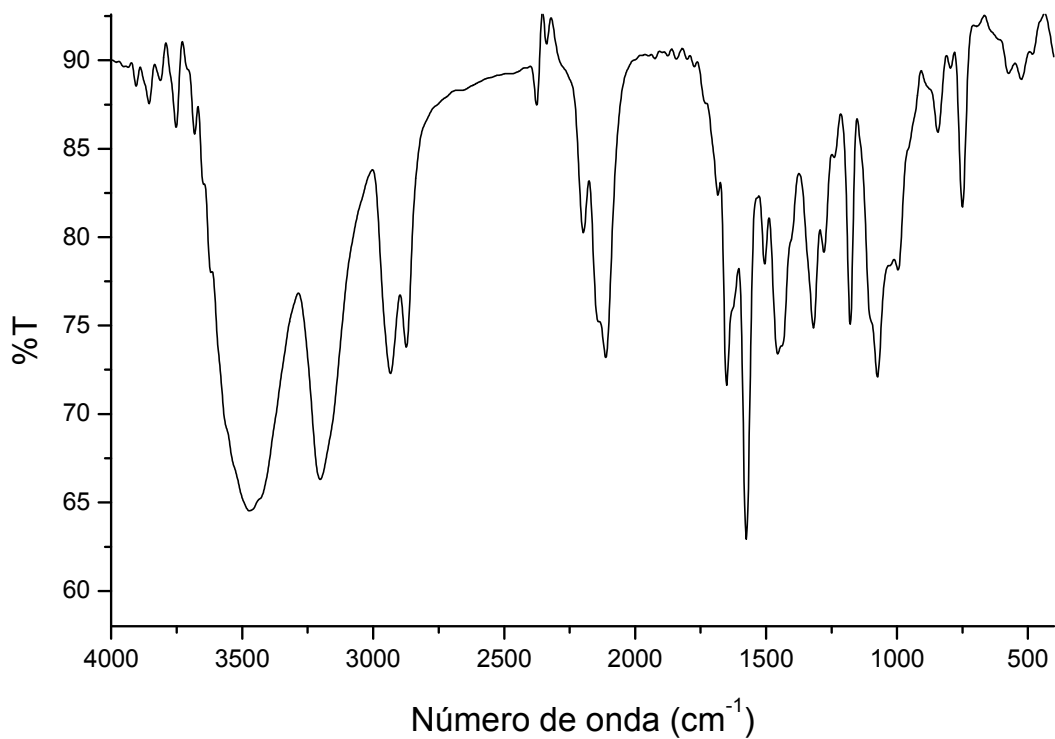


Figura 62 – Espectro infravermelho do complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl na região entre 400 e 4000cm⁻¹

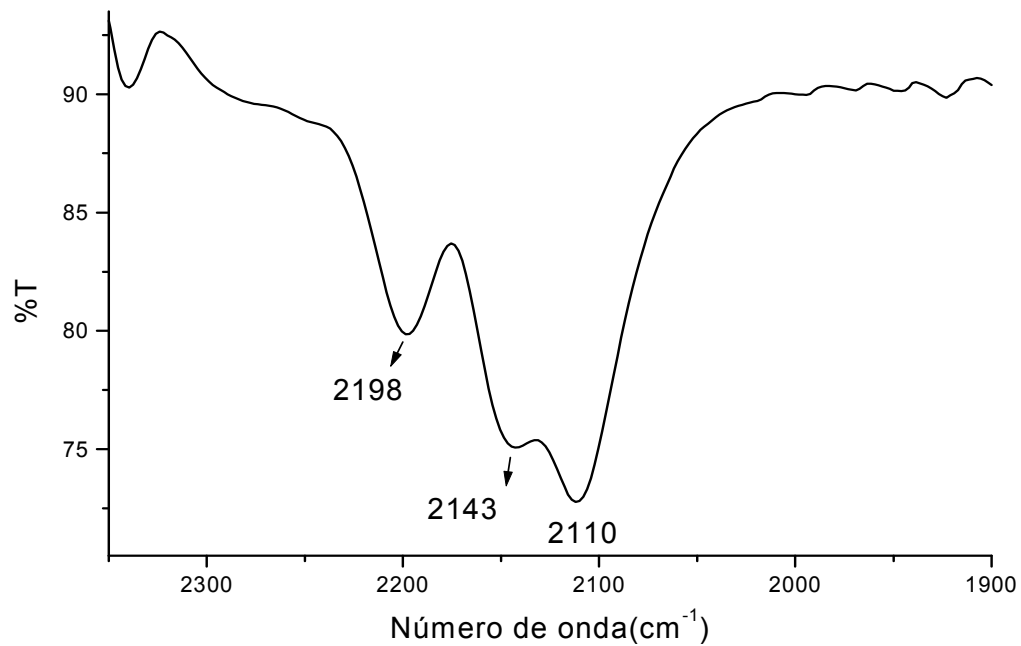


Figura 63 – Espectro vibracional do complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl, na região entre 1900 e 2400 cm⁻¹

Tabela 18 – Freqüência e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do complexo *cis* - [Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl

Atribuições	Nº de onda (cm ⁻¹)
ν N-H	3205
ν C-H	2936, 2868
ν C \equiv N	2198, 2143 e 2110
ν C=C	1576

O aparecimento destas bandas é condizente com a coordenação de um centro metálico, conforme pode ser observado na Tabela 19, onde temos exemplos de complexos metálicos mono e polinucleares. Apesar de existirem 4 modos ativos no infravermelho referentes ao estiramento CN, são observados normalmente apenas 3, devido à proximidade entre as bandas que ocasiona a sobreposição de bandas.

Observa-se um deslocamento destas bandas para valores mais baixos, dando indicio da formação de um complexo onde o ligante TCNQ apresenta-se em seu estado reduzido (TCNQ⁻¹), sugerindo assim a ocorrência de um processo de transferência de elétrons entre o metal e o ligante.

Tabela 19 – Comparação entre os estiramentos CN do complexo *cis* – [Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl e outros complexos contendo o ligante TCNQ.

Complexos	Estiramento CN	Estrutura	Referência
<i>cis</i> – [Fe ^{III} (cyclam)(TCNQ ⁻¹)Cl]Cl	2198, 2143, 2110	Mononuclear	<i>Este trabalho</i>
<i>trans</i> -Fe ^{II} (abpt) ₂ (TCNQ ⁻¹) ₂ (alto spin)	2187, 2183, 2159, 2150	Mononuclear	66
<i>trans</i> -Fe ^{II} (abpt) ₂ (TCNQ) ₂ (baixo spin)	2198, 2186, 2164, 2169	Mononuclear	66
[Os(CO)(PR ₃)Cl](μ_4 -TCNQ)	2173, 2128, 2067	Tetranuclear	68
[(C ₅ Me ₅)(CO) ₂ Mn] ₄ (TCNQ)	2170, 2105	Tetranuclear	69

4.5.3. Espectroscopia Eletrônica

O espectro do complexo *cis* - [Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl obtido em acetonitrila, mostrado na Figura 53, apresentou 6 bandas, observadas em 221, 328, 348, 482, 568 e 769 nm.

A banda em 221 nm é referente à transição intraligante do cyclam, tendo experimentado uma pequena variação em relação ao complexo precursor (230 nm).

As bandas localizadas em 328 e 348 nm são atribuídas a transições do tipo π - π^* do ligante TCNQ, sendo observados também no espectro do ligante livre, porém um pouco deslocadas para maiores energias, 375 e 394 nm.

A banda em 568 nm é atribuída a uma transição interna da molécula de TCNQ na forma reduzida, conforme encontrada em alguns complexos reportados na literatura⁴³.

A banda em 482 nm é atribuída à transferência de carga dos orbitais $p\pi$ do cloreto para os orbitais $d\pi^*$ do átomo de Ferro (LMCT). Esta banda encontra-se deslocada 148nm para a região de menor energia, comparativamente ao complexo precursor *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl, onde a banda de transferência de carga dos orbitais p dos cloretos para os orbitais d do metal é observada em 334 nm.

O deslocamento observado indica que o átomo de ferro, após a coordenação, está em um ambiente mais deficiente eletronicamente do que antes da reação com o ligante TCNQ, o que pode ser explicado pela natureza receptora de densidade eletrônica dos ligantes polinitrilados TCNX de uma forma geral.

A banda em 769 nm foi atribuída à transferência de carga dos orbitais $p\pi$ do TCNQ para os orbitais $d\pi^*$ do Ferro. A observação da banda LMCT na região de baixa energia indica o favorecimento de transferência de densidade eletrônica do metal para o ligante TCNQ, que por sua vez, pode facilitar a deslocalização de elétrons através da molécula. Esta deslocalização é uma característica essencial em sistemas com aplicações condutoras de eletricidade.

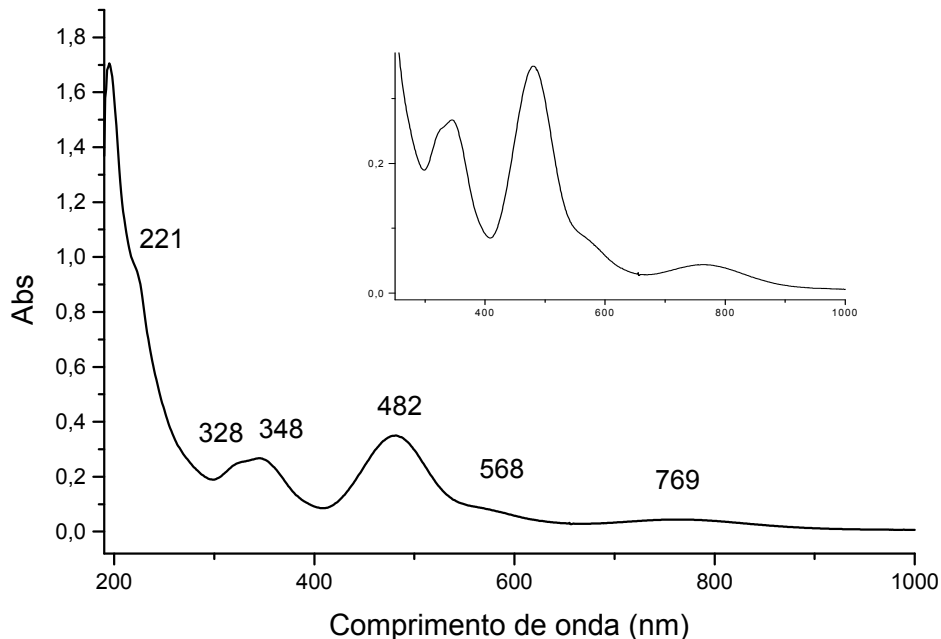


Figura 64 – Espectro do complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl]Cl em acetonitrila

Complexos metálicos com ligantes TCNX apresentam normalmente bandas bem deslocadas para a região de baixa energia devido à proximidade energética entre os orbitais do ligante e do centro metálico⁴⁵.

Tabela 20 – Comprimentos de onda e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro eletrônico do complexo *cis*-[Fe(cyclam)TCNQ]Cl₂

Atribuições	Bandas (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)
$\pi - \pi^*$ do cyclam	221	$1,1 \times 10^5$
Intraligante do TCNQ	328	$1,16 \times 10^3$
Intraligante do TCNQ	348	$1,13 \times 10^3$
Intraligante do TCNQ	482	$1,5 \times 10^3$
LMCT (π Cl \rightarrow $d\pi^*$ Fe ^{III})	568	$1,2 \times 10^3$
LMCT (π TCNQ \rightarrow $d\pi^*$ Fe ^{III})	769	797

4.5.4. Eletroquímica

O estudo eletroquímico de complexos metálicos formados a partir de ligantes polinitrilados TCNX é normalmente difícil de ser realizado, devido ao número de potenciais esperados, sendo um processo referente ao centro metálico ($\text{Fe}^{+2/+3}$) e dois processos referentes ao ligante ($\text{TCNX}^{-2/-1}$ e $\text{TCNX}^{-1/0}$).

A voltametria de pulso diferencial do complexo em meio aquoso apresentou três processos, como é mostrado na Figura 65. O processo de oxidação observado em 489 mV foi atribuído ao processo redox centrado no metal ($\text{Fe}^{2+/3+}$) e os outros dois processos em 187 e 25 mV foram atribuídos aos dois processos seqüenciais de redução de um elétron do ligante polinitrilado, $\text{TCNQ}^{0/-1}$ e $\text{TCNQ}^{-1/-2}$ respectivamente.

O potencial do centro metálico no complexo apresentou-se deslocado cerca de 300 mV para valores mais positivos, comparativamente ao potencial do complexo precursor ($E_{1/2} = 200$ mV). Esta variação no potencial pode ser atribuída ao forte efeito π receptor do ligante TCNQ.

Com a coordenação do centro metálico, a diferença entre o primeiro e o segundo processo redox centrados no ligante sofreu uma grande diminuição. Passou de 535 mV no ligante livre para 162 mV no ligante coordenado. Estes valores sugerem uma diminuição na barreira de transferência de elétrons que segundo dados da literatura podem favorecer a condução eletrônica^{59,60}.

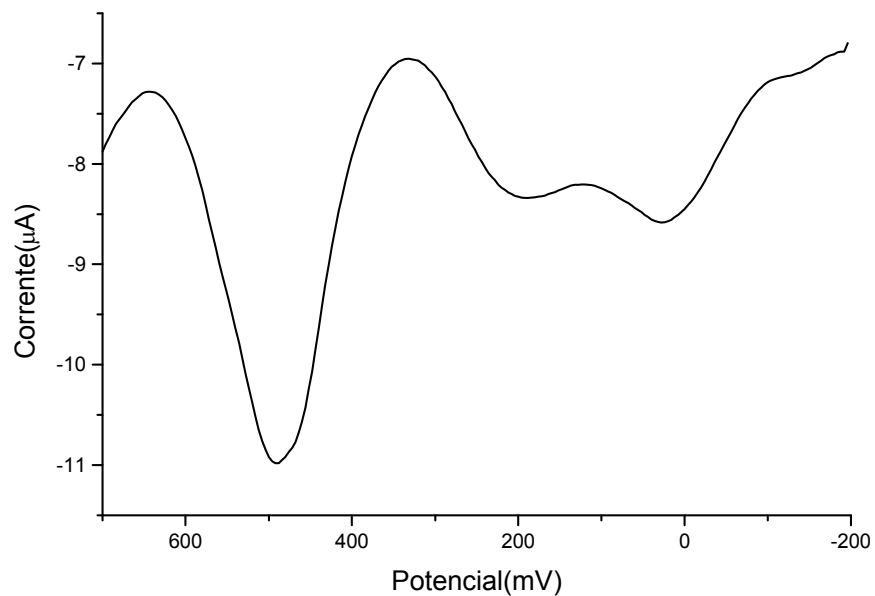
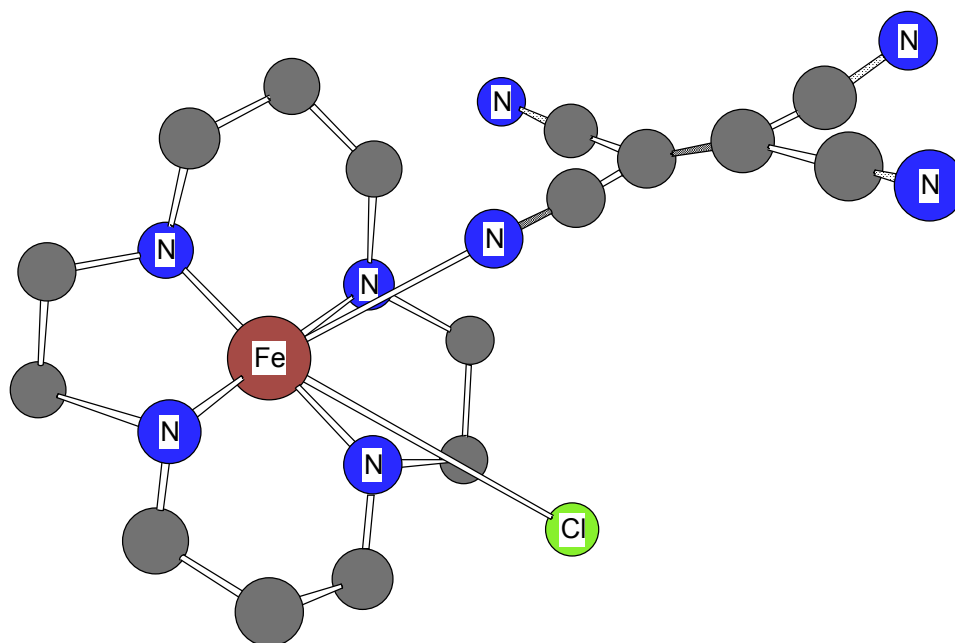


Figura 65 – Voltamograma de pulso diferencial para o complexo $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{TCNQ})\text{Cl}]\text{Cl}$, obtido em solução aquosa de NaTFA pH=3,0.

Caracterização do complexo



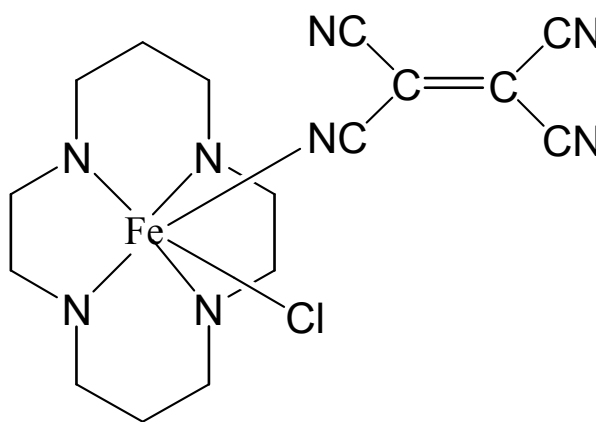
4.6. Caracterização do complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl

4.6.1. Análise Elementar

Os resultados da análise elementar do complexo sintetizado, apresentados na Tabela 21, são consistentes com a formulação proposta para o complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl. Fórmula Molecular: FeC₁₆H₂₄N₈Cl₂

Tabela 21 – Resultado da Análise elementar

Elemento	% teórica	% experimental
C	42,22	41,91
N	24,62	24,79
H	5,28	5,47

Figura 66 – Estrutura do complexo *cis* – [Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl

4.6.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl apresentou quatro bandas de estiramento CN, observadas em 2213, 2177, 2083, e 2017 cm^{-1} , como mostrado nas Figuras 67 e 68.

Podem ser observadas ainda, bandas referentes aos modos vibracionais $\nu\text{N-H}$ em 3205 e 3139 cm^{-1} e as bandas referentes aos estiramentos C-H, observadas em 2935, 2869 pertencentes ao ligante macrocíclico cyclam indicando sua permanência no complexo.

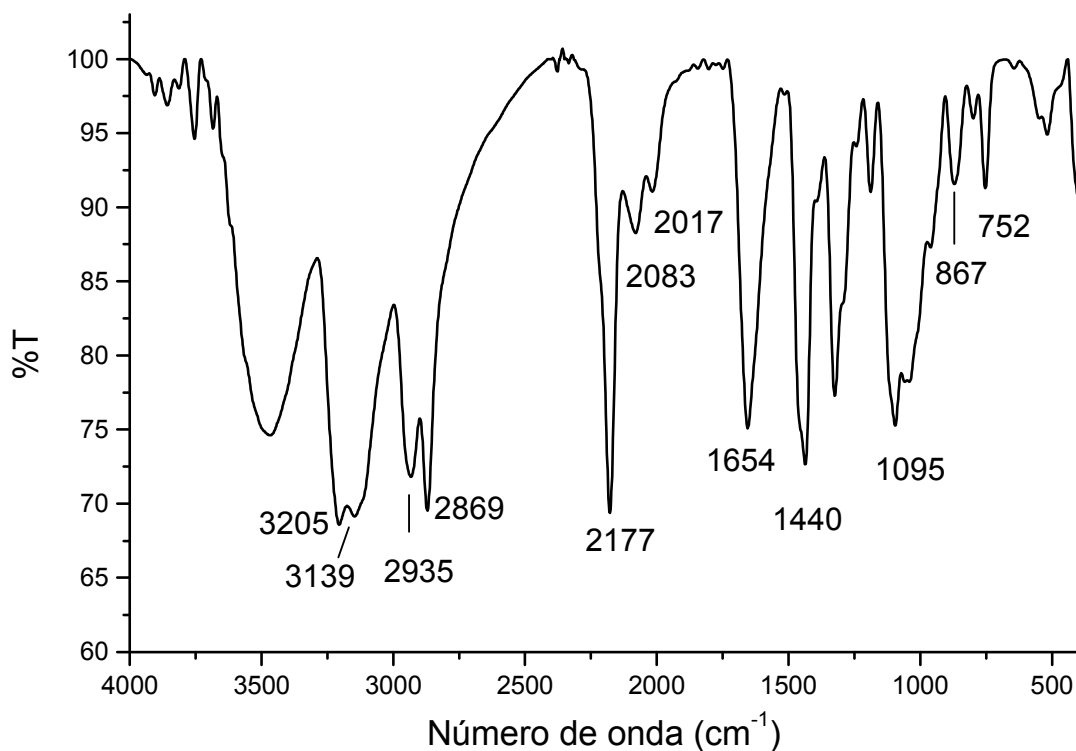


Figura 67 – Espectro vibracional do complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl

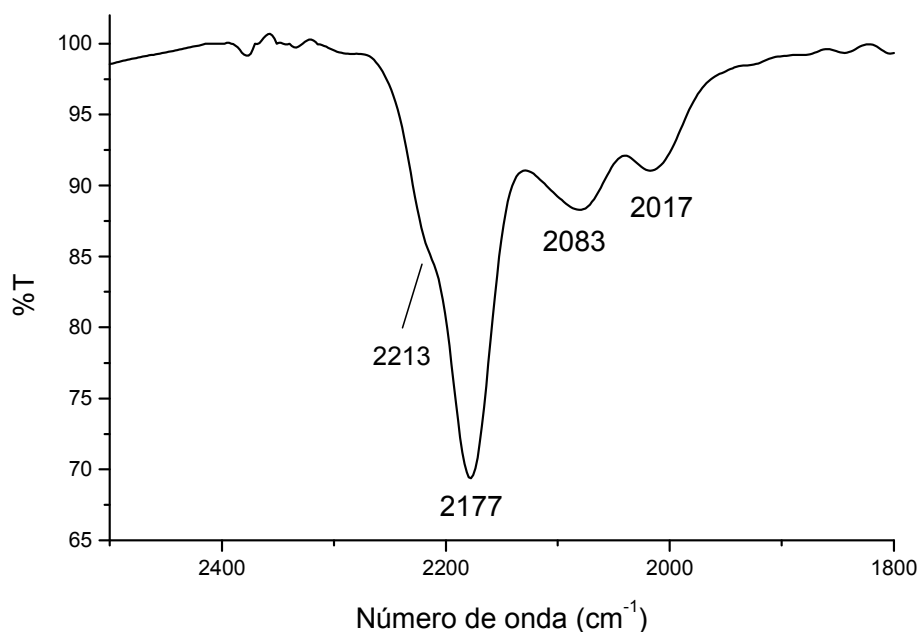


Figura 68 – Espectro vibracional do complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl na região de estiramento das nitrilas

Tabela 22 – Frequências e tentativa de atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do complexo *cis*-[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl

Atribuições	Nº de onda(cm^{-1})
$\nu\text{N-H}$	3205 e 3139
$\nu\text{C-H}$	2935 e 2869
$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2213, 2177, 2083 e 2017
$\nu\text{C=C}$	1440

A presença de um número maior de bandas do que foi observado no espectro do ligante livre está coerente com a ocorrência da coordenação do ligante TCNE ao centro metálico. De acordo com dados reportados na literatura, as frequências observadas estão em concordância com a formação de um complexo onde o ligante apresenta-se

coordenado em sua forma reduzida (TCNE⁻¹). Isto indica a ocorrência de um processo de transferência de elétrons entre o metal, previamente reduzido (Fe⁺²), e o ligante TCNE neutro. Conforme observados na literatura, os processos de transferência de elétrons são comuns neste tipo de ligante⁴³.

Tabela 23 - Comparação entre os estiramentos CN do complexo *cis* – [Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl e outros complexos contendo o ligante TCNQ encontrados na literatura.

Complexos	Estiramento CN	Estrutura	Referência
<i>cis</i> – [Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl	2213, 2177, 2083 e 2017	<i>Mononuclear</i>	<i>Este trabalho</i>
(C ₅ Me ₅)(CO) ₂ Mn(TCNE)	2230, 2205, 2125	Mononuclear	49
(C ₅ Me ₅) ₂ (CO)Ti(TCNE)	2193, 2178, 2103	Mononuclear	54
[(C ₅ Me ₅)(CO) ₂ Mn] ₂ (TCNE)	2205, 2160, 2125	Binuclear	49
[(C ₅ Me ₅)(CO) ₂ Mn] ₃ (TCNE)	2150, 2105	Trinuclear	49
[(C ₅ Me ₅)(CO) ₂ Mn] ₄ (TCNE)	2160, 2110	Tetranuclear	49
[(C ₅ H ₄ Me)(CO) ₂ Mn] ₄ (TCNE)	2175, 2130	Tetranuclear	49

Outro fato que confirma a mudança de simetria, provocada pela coordenação do ligante ao metal é o surgimento da banda referente ao estiramento C=C que é inativa no infravermelho no ligante livre e que no complexo sintetizado é observado em 1440 cm⁻¹.

4.6.3. Espectroscopia Eletrônica

O espectro eletrônico de complexos metálico com ligantes polinitrilados como o TCNE normalmente apresenta bandas em baixa energia devido às energias dos orbitais destes ligantes serem próximas as do metal.

O espectro do complexo em meio aquoso apresentou quatro bandas, 230 nm ($\epsilon = 4,82 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), atribuída a uma transição intraligante do cyclam, como pode ser observada também no complexo precursor (230 nm).

Uma banda em 337 nm ($\epsilon = 4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) atribuída a uma banda intraligante do TCNE que no ligante livre apareceu 297 nm, apresentando-se um pouco deslocada em função da coordenação.

Uma banda em 557 ($\epsilon = 4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) atribuída à transferência de carga do tipo LMCT dos orbitais $p\pi$ do cloreto para os orbitais $d\pi$ do metal, e a banda observada em 861 nm ($\epsilon = 1,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) atribuída a uma transferência de carga dos orbitais $p\pi$ do ligante TCNE para os orbitais $d\pi^*$ do ferro.

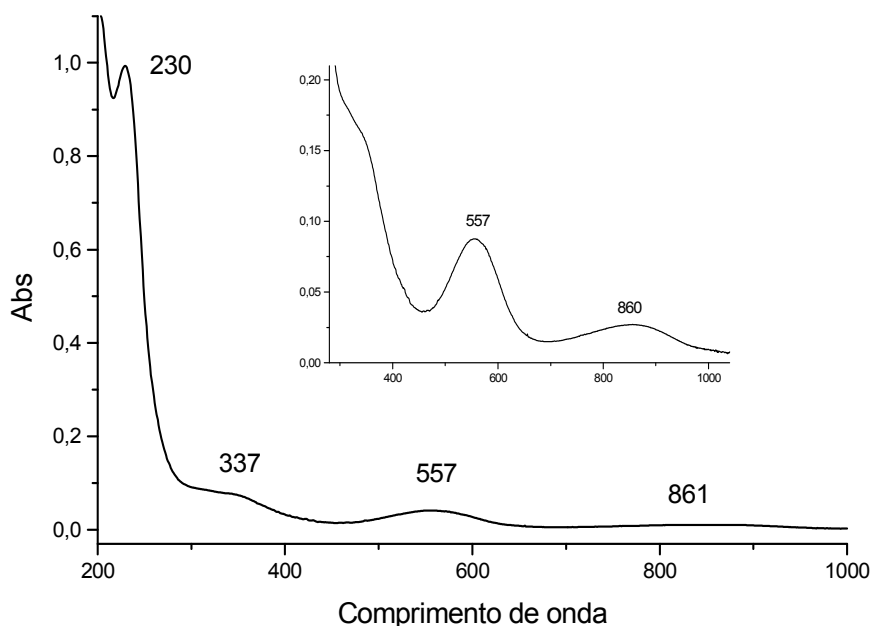


Figura 69 - Espectro eletrônico em meio aquoso do complexo *cis*-
[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl

Tabela 24 - Atribuições das bandas do espectro eletrônico do complexo *cis* -
[Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl

Atribuições	Bandas (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
Intraligante do cyclam	230	$4,82 \times 10^5$
Intraligante do TCNE	337	$4,0 \times 10^3$
LMCT ($p\pi$ Cl $\rightarrow d\pi^*$ Fe)	557	$2,0 \times 10^3$
LMCT($p\pi$ TCNE $\rightarrow d\pi^*$ Fe)	861	$1,3 \times 10^3$

Em complexos metálicos envolvendo ligantes polinitrilados, é comum a presença de bandas de transferência de carga em regiões de baixa energia, assim como podem ser observados nos espectros dos complexos Fe-TCNE e Fe-TCNQ. Isto é normalmente observado devido aos orbitais destes ligantes apresentarem energias próximas as energias de orbitais de metais de transição. A presença destas bandas em alta energia indica uma fácil deslocalização eletrônica através da molécula o que pode levar a uma maior facilidade de transição de elétrons. Esta característica é uma dos principais objetivos na elaboração de novos materiais condutores.

O complexo com o ligante TCNE apresentou a banda LMCT em menor energia comparativamente à transferência de carga no complexo com o ligante TCNQ. Isto sugere que o centro metálico no complexo Fe - TCNE apresenta-se mais deficiente em termos de densidade eletrônica, uma vez que bandas LMCT em menor energia indicam uma maior facilidade de ocorrência da transição.

O mesmo comportamento é observado comparando-se as bandas LMCT dos cloretos para o metal, admitindo um complexo Fe(III). No complexo precursor esta transição é observada em 334 nm, enquanto nos complexos sintetizados esta transição é observada em 482 nm para o complexo com TCNQ, e em 557 nm para o complexo com TCNE, indicando assim uma maior deficiência eletrônica do metal, o que torna estas transições mais favorecidas energeticamente.

Tabela 25 – Comparação das bandas encontradas nos dois complexos Fe –TCNX

Atribuição	[Fe(cyclam)(TCNQ)Cl] ⁻	[Fe(cyclam)(TCNE)Cl] ⁻
$\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante cyclam	221 (1,1.10 ⁵)	230 (4,82.10 ⁵)
$\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante TCNX	482 (1,5.10 ³)	337 (4,0.10 ³)
LMCT (p π Cl \rightarrow d π^* Fe)	568 (1,2.10 ³)	557 (2,0.10 ³)
LMCT (p π TCNE \rightarrow d π^* Fe)	784 (797)	861 (1,3.10 ³)

4.6.4. Eletroquímica

O voltamograma cíclico do complexo com o ligante TCNE, mostrado na Figura 70, apresentou três processos redox, sendo atribuídos ao par redox do metal, Fe^{+3/+2} observado em E_{1/2} = 649 mV, e dois processos referentes às reduções seqüenciais do ligante TCNE, observados em 29 mV, referente ao par redox TCNE^{0/1-} e -144mV referente ao processo redox TCNE^{1-/2-}.

O potencial do metal neste complexo apresentou-se deslocado cerca de 450 mV para valores mais positivos, comparativamente ao complexo de partida (E_{1/2} = 200 mV), sugerindo que o fluxo de elétrons no complexo formado tende a redução do centro metálico tornando-o mais desfavorável em relação ao seu estado reduzido.

Com a coordenação do centro metálico, a diferença entre o primeiro e o segundo processo redox centrados no ligante sofreu uma grande diminuição. Passou de 287 mV no ligante livre para 173 mV no ligante coordenado. Estes valores sugerem uma diminuição na barreira de transferência de elétrons que segundo dados da literatura podem favorecer a condução eletrônica^{59,60}.

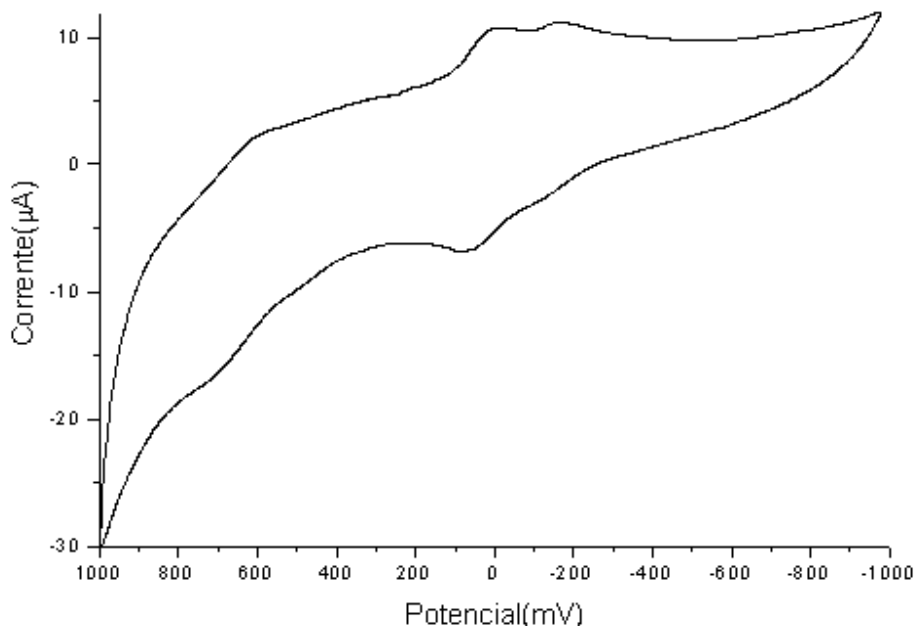


Figura 70 – Voltametria Cíclica do complexo *cis* - [Fe(cyclam)(TCNE)Cl]Cl em NaTFA, 100 mV.s⁻¹

Entre os complexos, o que apresentou maior potencial redox referente ao centro metálico, foi o composto com o ligante TCNE, indicando assim, um efeito receptor de densidade eletrônica mais pronunciada deste ligante em relação ao TCNQ.

Estes resultados novamente confirmam a presença do centro metálico em seu estado oxidado, tendo em vista que em compostos de Fe(II) temos a ocorrência de transferências de carga do tipo MLCT, a qual é esperada um comportamento inverso do observado. Quanto maior o potencial, mais deficiente eletronicamente está o metal. Desta forma dificultando a transferência de carga do metal, pobre eletronicamente, para o ligante, observando assim um aumento na energia da banda quanto maior o potencial.

Considerações Finais

5. Considerações Finais

O espectro de infravermelho do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF₆ apresentou bandas referentes aos estiramentos assimétricos (O-C-O) em 1705 e 1681cm⁻¹, e estiramento simétrico em 1363cm⁻¹. A presença de duas bandas referentes ao estiramento assimétrico indica a formação de um complexo onde o ligante oxalato encontra-se na forma bidentada. Podem ser vistas ainda bandas localizadas em 3273 e 3155 cm⁻¹ referentes aos estiramentos (N-H) e em 1452 cm⁻¹ referente aos estiramentos simétricos (C-N) indicando a presença do cyclam.

O potencial redox do complexo foi observado em -39 mV vs Ag/AgCl referente ao par redox Fe^{+2/+3}. Este processo experimentou um deslocamento para menores valores de 240 mV em relação ao complexo precursor. Isto pode ser atribuído ao maior efeito σ doador do ligante oxalato frente aos cloretos ou a maior transferência de densidade eletrônica, através do envolvimento de orbitais π do ligante para o metal, aumentando assim a densidade de carga sobre o metal.

O espectro UV/Vis do complexo *cis* - [Fe(cyclam)ox]Cl₂, em meio aquoso, apresentou três bandas: 229 nm ($\epsilon = 8,7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) atribuída a uma transição intraligante do cyclam; 293 nm ($\epsilon = 1,8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 357 nm ($\epsilon = 770 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) atribuídas à transferência de carga de orbitais π do ligante para os orbitais $d\pi^*$ do metal. A variação da banda de transferência de carga para regiões de maior energia, em relação ao complexo precursor, é observada devido à característica π doadora mais pronunciada do ligante oxalato.

Os experimentos fotoquímicos demonstraram a grande sensibilidade do complexo à luz, sendo observado no estudo fotoquímico em sólido a saída do ligante, provavelmente na forma de uma radical, o que pode ser comprovado pela banda referente ao ligante livre observada em 1650 cm⁻¹. Os experimentos fotoquímicos, realizados em solução, também indicaram a saída do ligante oxalato da esfera de coordenação e a conseqüente coordenação: de duas moléculas de acetonitrila, nos estudos realizados com o complexo dissolvido neste solvente, e duas moléculas de acetato nos casos onde o complexo foi fotolisado na presença do tampão de acetato. A coordenação de moléculas de acetonitrila é um indicativo de que ocorreu a redução do

centro metálico como uma das etapas da reação redox, tendo em vista que este ligante apresenta grande caráter receptor de elétrons, tendo assim maior afinidade por ferro no seu estado reduzido (Fe^{+2}).

A coordenação de outras moléculas ao centro metálico em decorrência do processo fotolítico do complexo com o ligante oxalato demonstrou a grande aplicabilidade desta espécie também como complexo precursor para síntese de outros complexos do sistema Fe-Cyclam.

Um ótimo exemplo da reatividade da espécie formada a partir da fotólise do complexo *cis* – $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{ox}]\text{PF}_6$ foi a obtenção do complexo *trans*- $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{acet}_2]\text{PF}_6$, formado ocasionalmente pela reação do complexo fotolisado com moléculas do tampão de acetato, utilizado em um dos acompanhamentos do processo fotoquímico realizados em solução.

Através do estudo de Raio X obtido a partir do cristal do complexo foi possível comprovar a coordenação das duas moléculas de acetato na posição *trans*, bem como a identificação da disposição do cyclam no plano da molécula e apresentando estrutura *trans*-III.

Os espectros de infravermelho dos complexos *cis*- $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{TCNX})\text{Cl}]\text{Cl}$, apresentaram um maior número de bandas referentes aos estiramentos CN, comparativamente aos ligantes livres, confirmando a alteração da simetria do ligante e a conseqüente ativação dos modos vibracionais inativos no grupo pontual D_{2h} provocado pela coordenação a um centro metálico. Foi observado ainda o deslocamento destas freqüências para menores valores, que segundo a literatura⁴⁵ caracteriza a presença de espécies TCNX em sua forma radicalar. Isto sugere a ocorrência de um processo de transferência de elétrons entre o centro metálico, previamente reduzido (Fe^{+2}) e os ligantes TCNX dando origem a espécies do tipo *cis*- $[\text{Fe}^{+3}(\text{cyclam})(\text{TCNX}^{-1})\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

As medidas eletroquímicas do complexo com TCNQ apresentaram um deslocamento do potencial do ferro de 200 mV para 486 mV indicando assim um deslocamento de densidade eletrônica para o ligante TCNQ. Os processos centrados nos ligantes ficaram mais próximos, indicando uma diminuição na barreira de

5. Considerações Finais

transferência de elétrons, que segundos dados da literatura leva a uma melhor condução elétrica.

Os espectros eletrônicos em meio aquoso dos complexos apresentaram uma banda localizada em altas energias, atribuídas a transferências de carga do tipo LMCT dos orbitais $p\pi$ das moléculas de TCNX, para os orbitais $d\pi^*$ do ferro. No complexo com o ligante TCNQ, esta banda aparece em 764 nm e no complexo com o ligante TCNE, em 861 nm. Observam-se ainda nos dois complexos as presenças das bandas referentes às LMCT dos cloretos para o ferro em regiões muito próximas, em 557 no complexo com TCNE e em 568 nm no complexo com TCNQ. A presença desta banda novamente sugere a presença do Ferro no estado oxidado.

Com base nos resultados obtidos, os complexos Fe(cyclam)TCNX obtidos mostraram-se bastante promissores para o desenvolvimento de novos materiais com características condutores. Tendo em vista que os complexos apresentaram menores diferenças entre os processos redox seqüenciais dos ligantes, facilitando a conversão entre os diferentes estados de oxidação, e as transições em baixa energia nos espectros eletrônicos destas espécies.

Bibliografia

6. Bibliografia

1. Bernhardt, P.V.; Lawrance, G.A.; **Coordination Chemistry Reviews**; 104, 297-343, 1990.
2. Curtis, N.F.; **Coordination Chemistry Reviews**; 3,3-47,1968.
- 3.(a) Donnelly, M.A.; Zimmer, M.; **Inorganic Chemistry**; 38, 1650-1658, 1990.
(b) Chantson, T.E.; Hancock, R.D.; **Inorganic Chimica Acta**; 230, 165-167, 1995.
4. Meyer, M.; Dahaoui-Gindrey, V.; Lecomte, C.; Guillard, R.; **Coordination Chemistry Review**; v. 178-180, 1313-1405, 1998.
5. Mcauley, A.S., S; **Coordination Chemistry Reviews**; 200-202, 75-103, 2000.
6. Elias, H.; **Coordination Chemistry Reviews**; 187, 37-73, 1999.
7. Balazs G.;B.; Anson, F.C.; **Journal of Electroanalytical Chemistry**; 361(1-2), 149-157, 1993.
8. Beley, M.C.; J.P.; Ruppert, R.; Sauvage, J.P.; **Journal of the American Chemical Society**; 108(24), 7461-7467, 1986.
9. Bujno, K.; Bilewicz, R.; Siegfried, L.; Kaden, T.A.; **Journal of Electroanalytical Chemistry**; 445, (1-2), 47-53, 1998.
10. Jacquinot P, H.P.; **Electroanalysis**; 15(18), 1437-1444, (2003).
- 11.Misset, J.L.B.H.S., W.; Bekradda, M.; Cvitkovic, E.; **Critical Reviews in Oncology/Hematology**; 35, 75-93, (2003).
12. Galanski, M.; Yasemi, A.; Slaby,S.; Jakupec, M.A.; Arion, V.B; Rausch,M.; Nazarov, A.A.; Keppler, B.K.; **European Journal of Medicinal Chemistry**; **European Journal of Medicinal Chemistry**; 39(8), 707-714, 2004.
13. Clercq, E.D.; **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Basis of Disease**; 1587(2-3), 258-275, 2002.
14. Liang, X.S., P.J.; **Chemical Society Review**; 33, 246-266, 2004.
15. Konig, B.; Pelka, M.; Zieg, H.; Jones, P. G.; Dix, I.; **Journal of the Chemical Society, Chemical Communication**; 471, 1996.
16. Aime, S.; Botta, M.; Crich, S. G.; Giovenzana, G. B.; Jommi, G; Pagliarin, R.; Sisti, M.; **Journal Chemical Society, Chemical Communication**; 17, 1885, 1995.

6. Bibliografia

17. Norman, T. J.; Parker, D.; Smith, F. C.; King, D. J.; **Journal Chemical Society, Chemical Communication**; 1879, 1995.
18. Mossin, S.; Sorensen, H.O.; Weihe, H.; Glerup, J.; Sotofte, I.; **Inorganic Chimica Acta**; 358, 1096-1106, 2005.
19. Decurtins, S.; Schumalle, H.W.; Pellaux, R.; Schneuwly, P; Hauser, A.; **Inorganic Chemistry**; 35, 1451, 1996.
20. Poon, C.K., Bornish, B., Tobe, M.L.; **Inorganic Chemistry**; 4, 1102, 1965.
21. Vicente, R.; Escuer, A.; Ferretjans, J.; Stoeckli-Evans, H.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**; 167-171, 1997
22. Mukhopadhyay, U.T., J.; Whitmire, K.H.; Siddik, Z.H.; Khokhar, A.R.; **Journal of Inorganic Biochemistry**; 94, 179-185, 2003.
23. Zou, J.Y., X; an, F.; Wang, K.; **Journal of Inorganic Biochemistry**; 70, 227-232, 1998.
24. Larionova, J.M., B.; Sanchiz, J.; **Inorganic Chemistry**; 37, 679, 1998.
25. Muga I.; Gutiérrez-Zorrilla, J.M.; Vitória, P.; Lloret, F.; **Polyhedron**; 21(25-26), 2631-2638, 2002.
26. Diaz-Guemes, M.I.; Bhatti, A.S.; Dollimore, D.; **Thermochimica Acta**; 110, 275, 1987.
27. Joosten, M; Olieslager, J.D.; **Journal Inorganica Chimica Acta.**; 271(1-2), 29-35, 1998.
28. Dudeney, A.W.; Tarasova, I.I.; **Hydrometallurgy**; 47, 243-257, 1998.
29. Nakamoto, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound**; 5^a edição; John Wiley & Sons, 1997.
30. Scott, K.L.; Wiegardt., K.; Sykes, A.G.; **Inorganic Chemistry**; 12, 655, 1973.
31. Murphy, C.A.; Cameron, T.S.; Cooke, M. W.; Aquino, M. A. S. **Inorganica Chimica Acta**; 305(2), 225-229, 2000.
32. Edwards, H.G.M.; R., N.C.; **Journal of Molecular Structure**; 443, 223-231, 1998.
33. Sovilf, S.P.; Vuckovic, G.; Babic, K.; **Journal of Coordination Chemistry**; 31, 167-179, 1994.
34. Taraszeska, J.R., G.; Lampeka, Ya. D.; Maloshtan, I.M.; **Journal Electroanalytical Chemistry**; 452, 49-56, 1998.

6. Bibliografia

35. Calatayud, M.L.; Castro, I.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M.; **Inorganica Chimica Acta**; 300, 846-854, 2000.
36. Porter, G.B.; Doering, J.G.W.; Karanka, S.; **Journal of the American Chemical Society**; 84(21); 4027-4029, 1962.
37. Cooper, G.D.; DeGraff.; B.A.; **Journal of Physical Chemistry**; 75, 19, 1971.
38. Paray, H.; Filipescu, N.; **Inorganic Chemistry**; 8, 8, 1962.
39. Parcerias Estratégicas / Centro de Gestão e estudos Estratégicos, número 18, Brasília (2004).
40. Toma, H.E.; **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**; São Paulo; Oficina de Textos, 2004.
41. Tabata, H.; Cai, L.T.; Gu, J.H.; Tanaka,S.; Otsuka, Y.; Sacho,Y.; Taniguchi, M.; Kawai, T.; **Synthetic Metal**; 133-134(13), 469-472, 2003.
42. Mizuseki, H.; Igarashi, N.; Majumder,C.; Belosludov,R.V.; Farajian, A.A.; Kawazoe, Y.; **Thin Solid Films**; 438-439, 235-237, 2003.
43. Site http://www.mct.gov.br/Temas/Nano/introducao_nano.htm, acessado em 09/11/2005
44. Zehe, A.; Martinez, J.G.R.; **Journal of Molecular Structure (Theochem)**; 709, 215-222, 2004.
45. Site: www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010110020913, acessado em 04/11/05. Site http://www.hp.com.br/saladeimprensa/press.php?press_id=57 acessado em 04/11/05
46. Acker, D.S.; Hertler, W.R.; **Journal of the American Chemical Society**; 84, 3370-3374; 1962.
47. Jérôme, D.; **Chemical Reviews**; 104, 5565-5591, 2004.
48. Torrance, J.B.; **Accounts of Chemical Research**; 12(3), 79-86, 1979.
49. Gutmann, F.; Lyons .L.E.; **Organic Semiconductors**; New York: Wiley, 1967.
50. Andre, J.J.B., A.; Goutier, F.; **Ann. Phys.** 145, 1976.
51. Ferraris, J.C., D.O.; Walatka, V.; Perlstein, J.H.; **Journal of the American Chemical Society**; 95, 948-949, 1973.
52. Kaim, W.M., M.; **Coordination Chemistry Reviews**; 129, 157-193, 1994.

6. Bibliografia

53. Liu, S.G.; Liu, Y.Q.; Zhu, D.B.; **The Solid Films**; 280, 271-277, 1996.
54. Hartmann, H.; Sarkar, B.; Kaim W., Fiedler, J.; **Journal of Organometallic Chemistry**; 687, 100-107, 2003.
55. Azcondo, M.T.; Ballester, L.; Coronado, E.; Gil, A.M.; Gómez, C.; Gutiérrez, A.; Perpiñan, M.F.; Ramos, J.; Sánchez, A.E.; **Synthetic Metals**; 86, 1833-1834, 1997.
56. Ueda, K.; Takahashi, M.; Tomizawa, E.M.; Faulmann, C.; **Journal of Molecular Structure**; 751, 12-16, 2005.
57. Talham, D.R.; **Chemical Review**, 104, 5479-5501, 2004.
58. Miller, J.S.; Glatzhofer, D.T.; Vazquez, C.; McLean, R.S.; Calabrese, J.C.; Marshall, W.J.; Raebiger, J.W.; **Inorganic Chemistry**; 40, 2058-2064, 2001.
59. Ballester, L.; Gutiérrez, A.; Perpiñan, M.F.; Azcondo, M.T.; Sánchez, A.E.; **Synthetic Metals**, 120, 965-966, 2001.
60. Fraxedas, J.; Molas.; Figueiras, A; Jiménez, I.; Gago, R.; Auban-Senzier, P.; Goffman, M.; **Journal of Solid State Chemistry**: 168, 384-389, 2002.
- 61.(a) Patente US 6,821,708 B2; **Cyanine-TCNQ Complex dye data storage media and manufacturing method thereof**; 2004.
- (a) Patente US 5,545,703; **Electroconductive polymers from unsaturated polymerizable TTF, TCNQ and DCNQI monomers**.1996
- (c) Patente US 5,272,359; **Reversible non-volatile switch on a TCNQ charge transfer complex**; 1993.
- (d) Patente JP3233458; **Formation of conductive film made of TCNQ complex**. 1991
- (e) Patente JP1070471; **Production of TCNQ complexes**; 1989.
62. Yamaguchi, S.; Potember, R.S.; **Synthetic Metals**; 78, 117-126, 1996.
- 63.Site: <http://www.novomilenio.inf.br/ano98/9801dfut.htm>, acessado em 20/11/2005.
64. Miller, J.; Epstein, A.J.; **Coordination Chemistry Reviews**. 206-207, 651-660, 2000.
65. Miller, J.S.; **Inorganic Chemistry**; 39, 4392-4408, 2000.
66. Kunkeler. P.J.; Koningsbruggen, J.V.C., J.P.; Horst, a N.; Kraan, A.M.; Spek, A.L.; Haasnoot, J.G.; Reedijk, J.; **Journal of the American Chemical Society**; 118, 2190 - 2197, 1996.

6. Bibliografia

67. Inoue, M. B.I., M.; Fernando, Q.; Nebesny, K.W.; **Journal of Physical Chemistry** ; 91, 257, 1987.
68. Hartmann, H.; Kaim W.; Wanner, M.; Klein, A.; Frantz, S.; Duboc-Toia, C.; Fiedler, J.; Zalis, S.; **Inorganic Chemistry**; 42, 7018-7025, 2003.
69. Gross-Lannert, R.; Kaim, W.; Olbrich-Deussner, B.; **Inorganic Chemistry**; 29, 5046-5053, 1990.
70. Schiavo, S.L.T., G.; Mezzasalma, A.M.; **Inorganica Chimica Acta**; 254, 251, 1997.
71. Chen, E.C.M.; Wentworth, W. E.; **Journal of Chemical Physics**; 63, 3183, 1975.
72. Vasconcellos, L.C.G.; Oliveira, C.P.; Castellano, E.E.; Ellena, J.; Moreira, I.S.; Structure and properties of iron-cyclam complex of 2-aminophenol. **Polyhedron**, Holanda, v. 20, 493-499, 2001
73. Guilard, R.; Siri, O.; Tabard, A.; Broeker, G.; Richard, P.; Nurco, D.J.; Smith, K.M.; **Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction**; 3459-3463, 1997.
74. Edwards, H.G.M.F., D.W.; Rose, S.J.; Smith **Journal of Molecular Structure**; 249, 233-243, 1991.
75. Ohrstrom, L.; Michaud-Soret, I.; **Journal of Physical Chemistry**; 103, 256-264, 1999.
76. Singh, B.P.; Singh, B.; **Bulletin of Material Science**; 23 (1), 11-16, 2000.
77. Quiles, F.; Burneau, A.; **Vibrational Spectroscopy**; 16, 105-117, 1998.
78. Clark, R.J.H.; Firth, S.; **Spectrochimica Acta Part A**; 58, 1731-1746, 2002
79. Paul, J., Williams, G.P.; Hoffmann, F.M.; **Surface Science**, 531, 244-264, 2003.
80. Curtis, N.F.; **J. Amer.Soc.**; 4109-4119, 1963
81. Choi, J.; In-Gyung, O.; Suzuki, T.; Kaizaki.; **Journal of Molecular Structure**; 694, 39-44, 2004.
82. Chiozzone, R.; González, R.; Kremer, C.; Munno, G.; Faus, J.; **Inorganic Chimica Acta**; 325, 203-207, 2001.
83. Castillo, O.; Luque, A.; Román, P.; **Journal of Molecular Structure**; 570, 181-188, 2001.
84. Du, M.; Guo, Y.M.; Bu, X.H. **Inorganica Chimica Acta**; 27, 136-140, 2002.
85. Bezina, F.S., Z.; Trávník, Z.; Indelá, Z.; Pastorek, R.; Marek, J.; **Polyhedron**; 16, 1331-1336, 1997.

6. Bibliografia

86. Xiang, H.; Lu.; T.; Chen.; Mao, Z.; Feng.; X.; Yu.; K.; **Polyhedron**; 20, 313-319, 2001.
87. Colthp, N.B., Daly, L.H. Wiberly, S.E.; **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 2a edição ed, New York: Academic Press, 1975.
88. Diaz F.G.; Clavijo, R.E.; Campos-Vallette, M. M.; Saavedra M.S., Diez, S.; Muñoz, R.; **Vibrational Spectroscopy**; 15(2), 201-209, 1997.
89. Edwards, H.G.M.; Hardman, P.H; **Journal of Molecular Structure**; 273, 72-73, 1992.
90. Lever, A.B.P.; **Inorganic Eletronic Spectroscopy**; 2ª edição; Elsevier; Amsterdam, 1984.
91. Looney, C.E.D., J.R.; **Journal of the American Chemical Society**; 2840 - 2844, 957.
92. Fluck, E.; Kerler, W.; Neuwirth, W.; **Angew. Chem. Int. Edit.**; 2(6), 277, 1963.
93. Macarteny, D.H.; **Review of Inorganic Chemistry**; 9(2-3), 101, 1988.
94. Johnson, C. R. Shepherd, R.E.; **Inorganic Chemistry**; 22, 3506, 1983.
95. Toma, H.E.; *Tese de Livre Docência*, USP, São Paulo, 1979.
96. Cohen, R.L.; **Applications of Mossbauer Spectroscopy**, Volume I, Academic Press, Inc., 1976.
97. Chan, P.K.; Poon, C.K.; **Journal of Chemical Society, Dalton Transaction**; 10, 858, 1976.
98. Watkins, D.D.; Riley.,D.P.; Stone, J.A.; Busch, D.H.; **Inorganic Chemistry**; 15(2), 387-393, 1976.
99. Izakovi, M.S., J.; Brezová, V.; **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**; 167(2-3), 81-86, 2004
100. Nansheng, D.; Feng, W.; Fan, L.; Zan, L.; **Chemosphere**; 35(11), 2697-2706, 1997.
101. Doetshman, D.C. Dwyer, D.W., Trojan, K.L.; **Chemical Physics**; 129, 285-294, 1989.
102. Vaudo, A.F.; Kantrowitz, E.R.; Hoffman, Z.; Papaconstantinou, E.; Endicott, F.J.; **Journal of the Chemical Society**; 94:19, 6655-6665, 1972

6. Bibliografia

103. Eriksen, J.; Monsted, L.; Monsted, O.; **Inorganic Chimica Acta**; 337, 143-153, 2002.
104. Edwards, H.G.M.; Lewis, I.R.; **Journal of Molecular Structure**; 296, 15-20, 1993.
105. Ishioka, T.; Shibata, Y.; Takahashi, M.; Kanosaka, I.; Kitagawa, Y.; Nakamura, K.T.; **Spectrochimica Acta Part A**; 54, 1827-1836, (1998).
106. Skorda, K.; Papaefstathiou, G.S.; Vafiadis, A.; Lithoxidou, A.; Raptopoulou, C.P.; Terzis, A.; Psycharis, V.; Bakalbassis, E.; Tangoulis, V.; Perlepes, S.P.; **Inorganica Chimica Acta**; 326, 53-64, 2001.
107. Bland, B.R.A.; Gilfoy, H.J.; Vamvounis, G.; Robertson, K.N.; Cameron, T.S.C.; Aquino, M.A.S.; **Inorganica Chimica Acta**; 358, 3927-3936, 2005.
108. Kozlevcar, B.; Leban, I.; Turel, I.; Segedin, P.; Petric, M.; Pohleven, F.; White, A.J.P.; Williams, D.J.; Sieler, J.; **Polyhedron**; 18, 755-762, 1999.
109. Deacon, G. B.; Phillips, R.J.; **Coordination Chemistry Reviews**, 33, 227-250, 1980.
110. Nickolov, Z.; Georgiev, G.; Stoilova, D.; Ivanov, I.; **Journal of Molecular Structure**; 354, 119-125, 1995.
111. Frost, R.L.; Klopogge, J.T.; **Journal of Molecular Structure**; 526, 131-141, 2000.
112. Nickolov, Zh.; Georgieva, G.; Stoilovab, D.; Ivanova, I.; **Journal of Molecular Structure**; 354, 119-125, 1995
113. Zsolnai, L.; Pritskow, H.; ZORTEP. **Graphic Program for PC for the Analysis of Crystalline Structure**, Universidade de Heidelberg, Heidelberg, Alemanha, 1996.
114. Guillard, R.; Siri, O.; Tabard, A.; Broeker, G.; Richard, P.; Nurco, D.J.; Smith, K.M.; **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**; 3459, 1997.
115. Ito, T.; Sugimoto, M.; Toriumi, K.; Ito, K.; **Chem. Lett.**; 1477, 1981.
116. Bang, E.; Mnsted, O.; **Acta Chim. Scand.**; A36, 353, 1982.
117. Meyer, K.; Bill, E.; Mienert, B.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K.; **Journal of American Chemical Society**; 121, 4859-48760, 1999.
118. Hunter, T.M.; Paisey, S.J.; Park, H.; Cleghorn, L.; Parkin, A.; Parsons, S.; Sadler, P.J.; **Journal of Inorganic Biochemistry**; 98, 713-719, 2004.
119. Vasconcellos, L.C.G.; Oliveira, C.P.; Castellano, E.E.; Ellena, J.; Moreira, I.S.; **Polyhedron**, 20(6), 493-499, 2001.

6. Bibliografia

120. Koner, S.; Iijima, S.; Mizutani, F.; Harata, K.; Watanabe, M.; Nagasawa, K.; Sato, M.; **Polyhedron**; 18, 2201–2204, 1999.
121. Faulques, E.; Lebranc, A.; Molinie, P.; Decoster, M.; Conan, F.; Sala-Pala, J.; **Journal of Physical Chemistry B**; 101, 1561-1568, 1997.
122. Khoo, S.B.F., J.F.; Korzeniewski, C.; Pons, S.; **J. Electroanal.Chem.**; 233, 223-236, 1987.
123. Bellec, Backer, M.G.; Levillain, E.; Sauvage, F.X.; Sombret, B.; Wartelle, C.; **Electrochemistry Communications**; 3, 483-488, 2001.
124. Yee, G.T.; Calabrese, J.C.; Vasquez.; Miller, J.S.; **Inorganic Chemistry**; 32, 377, 1993.
125. Azcondo, M.T.; Ballester, L.; Calderon, L. Gutierrez, A.; Pepiñan, M.F.; **Polyhedron**; 14,17, 2339-2347, 1995.
126. Bencini, A.; Zanchini, A.; **Inorganic Chemistry**; 30, 4245-4251, 1991
127. Webster O.W.; Mahler, W.; Benson, R.E.; **Journal of the American Chemical Society**; 84, 3678-3684, 1962.
128. Garito, A.F.; **Accounts of Chemical Research**; 7(7), 232 - 240, 1974.

Apêndice

7. Apêndice - Dados cristalográficos do complexo *trans* - Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆Tabela 26 - Dados do cristal do complexo *trans* - [Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆ e refinamento da estrutura

Cor	vermelha
Fórmula Empírica	[C ₁₄ H ₃₀ N ₄ O ₄ Fe].PF ₆ .H ₂ O
Peso molecular	537.26
Temperatura	120(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Sistema do Cristal	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n
Dimensões da cela unitária	$a = 12.2691(3) \text{ \AA}$ $b = 12.3824(3) \text{ \AA}$ $\beta = 104.447(1)^\circ$ $c = 15.0216(3) \text{ \AA}$
Volume	2209.93(9) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1.615 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	0.838 mm ⁻¹
F(000)	1116
Tamanho do Cristal	0.60 x 0.20 x 0.12 mm ³
Theta range for data collection	3.58 to 27.52°
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	16261
Reflexões Independentes	5049 [R(int) = 0.0600]
Completeness to theta = 27.52°	99.4 %
Correção de Absorção ¹	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmissão	0.583 and 0.440
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Computing ^a	COLLECT ² , HKL Denzo and Scalepack ³ SHELXS-97 ⁴ , SHELXL-97 ⁵
Dados/ restraints / parametros	5049 / 0 / 285

7. Apêndice

Goodness-of-fit on F^2	1.043
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.1086
R índices (all data)	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1165
Largest diff. peak and hole	0.727 and -0.853 e.Å ⁻³

^a Data collection, data processing, structure solution and structure refinement respectively.

Tabela 27 - Comprimentos [Å] e ângulos [°] das ligações do complexo *trans* – [Fe(cyclam)(acet)₂]PF₆

Fe(1)-O(11) ⁱ	1.9145(14)	N(21)-C(21)	1.477(3)
Fe(1)-O(11)	1.9145(14)	N(21)-C(25) ⁱⁱ	1.482(3)
Fe(1)-N(11) ⁱ	1.9983(17)	N(22)-C(23)	1.482(3)
Fe(1)-N(11)	1.9983(17)	N(22)-C(24)	1.483(3)
Fe(1)-N(12) ⁱ	2.0006(16)	C(11)-C(15) ⁱ	1.516(3)
Fe(1)-N(12)	2.0006(16)	C(12)-C(13)	1.510(3)
Fe(2)-O(21)	1.9183(13)	C(14)-C(15)	1.514(3)
Fe(2)-O(21) ⁱⁱ	1.9183(13)	C(15)-C(11) ⁱ	1.516(3)
Fe(2)-N(22)	1.9946(16)	C(16)-C(17)	1.500(3)
Fe(2)-N(22) ⁱⁱ	1.9946(16)	C(21)-C(22)	1.519(3)
Fe(2)-N(21) ⁱⁱ	2.0035(16)	C(22)-C(23)	1.509(3)
Fe(2)-N(21)	2.0035(16)	C(24)-C(25)	1.507(3)
O(11)-C(16)	1.286(3)	C(25)-N(21) ⁱⁱ	1.482(3)
O(12)-C(16)	1.243(3)	C(26)-C(27)	1.503(3)
O(21)-C(26)	1.287(2)	P-F(3)	1.5845(16)
O(22)-C(26)	1.238(3)	P-F(6)	1.5954(13)
N(11)-C(11)	1.478(3)	P-F(1)	1.5975(14)
N(11)-C(12)	1.482(2)	P-F(2)	1.5983(17)
N(12)-C(14)	1.481(3)	P-F(5)	1.5995(14)
N(12)-C(13)	1.485(3)	P-F(4)	1.6008(16)

7. Apêndice

O(11) ⁱ -Fe(1)-O(11)	180.00(7)	N(22) ⁱⁱ -Fe(2)-N(21) ⁱⁱ	94.77(7)
O(11) ⁱ -Fe(1)-N(11) ⁱ	94.42(6)	O(21)-Fe(2)-N(21)	95.08(6)
O(11)-Fe(1)-N(11) ⁱ	85.58(6)	O(21) ⁱⁱ -Fe(2)-N(21)	84.92(6)
O(11) ⁱ -Fe(1)-N(11)	85.58(6)	N(22)-Fe(2)-N(21)	94.77(7)
O(11)-Fe(1)-N(11)	94.42(6)	N(22) ⁱⁱ -Fe(2)-N(21)	85.23(7)
N(11) ⁱ -Fe(1)-N(11)	180.00(10)	N(21) ⁱⁱ -Fe(2)-N(21)	180.00(8)
O(11) ⁱ -Fe(1)-N(12) ⁱ	90.25(6)	C(16)-O(11)-Fe(1)	134.62(14)
O(11)-Fe(1)-N(12) ⁱ	89.75(6)	C(26)-O(21)-Fe(2)	134.59(13)
N(11) ⁱ -Fe(1)-N(12) ⁱ	85.60(7)	C(11)-N(11)-C(12)	112.45(16)
N(11)-Fe(1)-N(12) ⁱ	94.40(7)	C(11)-N(11)-Fe(1)	118.28(12)
O(11) ⁱ -Fe(1)-N(12)	89.75(6)	C(12)-N(11)-Fe(1)	108.05(13)
O(11)-Fe(1)-N(12)	90.25(6)	C(14)-N(12)-C(13)	111.50(16)
N(11) ⁱ -Fe(1)-N(12)	94.40(7)	C(14)-N(12)-Fe(1)	118.27(13)
N(11)-Fe(1)-N(12)	85.60(7)	C(13)-N(12)-Fe(1)	107.16(13)
N(12) ⁱ -Fe(1)-N(12)	180.00(15)	C(21)-N(21)-C(25) ⁱⁱ	112.18(16)
O(21)-Fe(2)-O(21) ⁱⁱ	180.0	C(21)-N(21)-Fe(2)	117.93(13)
O(21)-Fe(2)-N(22)	88.09(6)	C(25) ⁱⁱ -N(21)-Fe(2)	107.90(12)
O(21) ⁱⁱ -Fe(2)-N(22)	91.91(6)	C(23)-N(22)-C(24)	112.34(16)
O(21)-Fe(2)-N(22) ⁱⁱ	91.91(6)	C(23)-N(22)-Fe(2)	117.68(13)
O(21) ⁱⁱ -Fe(2)-N(22) ⁱⁱ	88.09(6)	C(24)-N(22)-Fe(2)	108.71(13)
N(22)-Fe(2)-N(22) ⁱⁱ	180.00(6)	N(11)-C(11)-C(15) ⁱ	111.74(17)
O(21)-Fe(2)-N(21) ⁱⁱ	84.92(6)	N(11)-C(12)-C(13)	106.91(16)
O(21) ⁱⁱ -Fe(2)-N(21) ⁱⁱ	95.08(6)	N(12)-C(13)-C(12)	107.19(16)
N(22)-Fe(2)-N(21) ⁱⁱ	85.23(7)	N(12)-C(14)-C(15)	112.08(17)
C(14)-C(15)-C(11) ⁱ	114.49(18)	F(3)-P-F(6)	89.90(8)
O(12)-C(16)-O(11)	124.6(2)	F(3)-P-F(1)	179.51(11)
O(12)-C(16)-C(17)	119.9(2)	F(6)-P-F(1)	90.27(8)
O(11)-C(16)-C(17)	115.6(2)	F(3)-P-F(2)	91.36(11)
N(21)-C(21)-C(22)	112.48(17)	F(6)-P-F(2)	89.67(8)
C(23)-C(22)-C(21)	113.96(18)	F(1)-P-F(2)	89.11(9)
N(22)-C(23)-C(22)	112.06(16)	F(3)-P-F(5)	90.16(9)

7. Apêndice

N(22)-C(24)-C(25)	107.19(16)	F(6)-P-F(5)	179.41(10)
N(21) ⁱⁱ -C(25)-C(24)	107.59(17)	F(1)-P-F(5)	89.66(8)
O(22)-C(26)-O(21)	124.62(18)	F(2)-P-F(5)	90.91(9)
O(22)-C(26)-C(27)	120.44(18)	F(3)-P-F(4)	89.92(12)
O(21)-C(26)-C(27)	114.93(17)	F(6)-P-F(4)	90.19(8)

Transformações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes:

ⁱ -x,-y,-z ⁱⁱ -x+1,-y+1,-z

