

GISELE MARINA PROTASIEWYCK

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE
COMPLEXOS MACROCÍCLICOS IMINOOXÍMICOS
DE COBRE(II), FERRO(II) E VANÁDIO(II/III/IV)**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química – Área de concentração: Química Inorgânica do Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

CURITIBA

2005

Dedico esta dissertação ao
Marco, por todo apoio,
carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha família, em especial a meus pais, pelo estímulo.

Ao Marco, pelo apoio, companheirismo e paciência, mesmo durante as dificuldades.

Ao Prof Dr Fábio Souza Nunes pela sua dedicação, companheirismo, amizade, pelas oportunidades de crescimento desde a graduação, pela sua orientação e incentivo, tão importantes para a minha formação.

A todos os amigos do grupo: Angela, Antônio, Juciane, Fernanda, Fabiana, Heron, Leandro, Núbia, por todo o auxílio e companheirismo demonstrados ao longo destes anos de trabalho e convivência.

Aos colegas: Rúbia, Clóvis, Flávio, pela amizade, convivência e tantos momentos de estudo e de descontração.

Aos colegas do laboratório: Professora Shirley, Professora Sueli, Geraldo, Silvana, Amanda, Giovana, Dayane, Pedro, pelo convívio.

Aos colegas da Petrobrás, em especial Vilson, Rodrigo, Andressa, Abacary, Margarete, Taborda, Adely, Marcinha, Nilson, Egidio, Laura, Valdemir, Maestrelli, Júlio, Valdir, Richard, Túlio, Rogério, Ronaldo, Kimura, Bozza, Hirahara, Gilberto, Joedson, Janete, Marli, Norberto, Paulo, Márcio, Márcia, Acir, Ilvo, Nilmar, pelo auxílio, companheirismo e grande incentivo, fornecendo forças para nunca desanimar.

Ao Srs. Juarez Paulin e Júlio César de Souza, pelo apoio e compreensão, indispensáveis para a conclusão deste trabalho. A Petrobrás, pela concessão do aparelho para as análises de emissão atômica.

Aos professores do Departamento de Química, por toda a instrução e contribuição para minha formação durante a graduação e mestrado.

À Prof^a Dr^a Sueli M. Drechsel e ao Prof Dr Flávio M. Matsumoto pelas suas contribuições durante o exame de qualificação.

À Prof^a Dr^a Shirley Nakagaki e ao Prof Dr Herenilton Paulino Oliveira pela participação na banca de argüição da defesa desta dissertação de mestrado.

A UFPR pelo espaço físico e equipamentos;

Ao PRONEX e CNPq pelos financiamentos e bolsas concedidas.

Resumo

Este trabalho descreve a preparação de complexos macrocíclicos mono- e binucleares de Cu^{II} , Fe^{II} , V^{II} , V^{III} e V^{IV} . O ligante equatorial iminooxímico 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona oxima), dohpn, foi obtido através da condensação da 2,3-butanodionamonoxima com 1,3-diaminopropano. Os produtos foram caracterizados através de análise elementar (teores de C, H, N e de metal por emissão atômica), espectrometria de Massa (FAB⁺) e por espectroscopias de absorção no infravermelho, no ultravioleta visível, Mössbauer e de ressonância magnética nuclear (¹H e ¹³C), além de modelagem molecular e cálculos mecânicos-quânticos em nível semi-empírico.

A série $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})_2]^{n+}$ (onde L = SCN^- , Γ^- , Cl^- e n = 0; e L = 4-aminopiridina (ampy), 4,4'-bipiridina (bipy), imidazol (im), 2-aminopirazina (ampz), água e n = 1+) foi isolada com bons rendimentos, entre 13 e 95%. Os complexos desta série possuem número de coordenação cinco e uma geometria piramidal. Uma análise detalhada e sistemática dos dados espectroscópicos foi proposta e as energias das transições de campo cristalino foram correlacionadas com o grau de distorção tetragonal nos complexos.

O espectro de infravermelho do ligante dohpn mostrou bandas em 1633 cm^{-1} (ν_{CN}), 3278 cm^{-1} (ν_{asOH}), 3264 cm^{-1} (ν_{sOH}) e 966 cm^{-1} (ν_{NO}), típicas da função iminooxima.

Os compostos bimetálicos foram isolados a partir dos derivados $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ e $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CO})(\text{py})](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ por reação com $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$, $[\text{V}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, $[\text{V}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{thf})_3]$ e $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{acac})_2]$ em metanol, acetonitrila ou tetraidrofurano.

Os resultados de análise elementar para os complexos binucleares $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{VO}(\text{acac})](\text{ClO}_4)$, $[(\text{CO})(\text{py})\text{Fe}(\mu\text{-dohpn})\text{VCl}_3(\text{thf})]$, $[(\text{CO})(\text{py})\text{Fe}(\mu\text{-dohpn})\text{V}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$ estão coerentes com as formulações propostas demonstrando a potencialidade do complexo macrocíclico dohpn em acomodar dois centros metálicos.

Abstract

This work describes the preparation of Cu^{II}, Fe^{II}, V^{II}, V^{III} and V^{IV} mono and binuclear macrocycle complexes. The equatorial iminoximic ligand 3,3'-(trimethylenedinitrilo)bis(2-butanone oxime), dohpn, was prepared by the condensation of 2,3-diacetylmonoxime and 1,3-diaminopropane. The final products were characterized by elemental analysis (C, H, N and metal content by atomic emission), Mass Spectrometry (FAB⁺), Infrared, UV-VIS, Mössbauer and ¹H e ¹³C Nuclear Magnetic Resonance spectroscopies and also by molecular modeling and semi-empiric mechanic-quantum calculations.

The [Cu(dohpn)(L)₂]ⁿ⁺ series (L = SCN⁻, I⁻, Cl⁻ and n = 0; L = 4-aminopyridine (ampy), 4,4'-bipyridine (bipy), imidazole (im), 2-aminopirazine (ampz), water and n = 1+) have been isolated with yields between 13 and 95%. The complexes of this series are pentacoordinated and have square pyramidal geometry. A refined and systemic analysis of the spectroscopic data was proposed and the crystal-field transition energies were correlated with the tetragonal distortion in the complexes.

The ligand dohpn showed an infrared spectrum with bands at 1633 cm⁻¹ (νCN), 3278 cm⁻¹ (ν_{as}OH), 3264 cm⁻¹ (ν_sOH) and 966 cm⁻¹ (νNO), typical of the iminoxime function.

The binuclear compounds were isolated from [Cudohpn(H₂O)](ClO₄) and [Fe(dohpn)(CO)(py)](ClO₄)·H₂O by reaction with Cu^{II}(ClO₄)₂·H₂O, Fe^{II}(ClO₄)₂, [V^{II}(H₂O)₆](BF₄)₂, [V^{III}Cl₃(thf)₃] and [V^{IV}O(acac)₂] in methanol, acetonitrile or tetrahydrofuran.

The elemental analysis for [(H₂O)Cu(μ-dohpn)Cu(H₂O)(bipy)](ClO₄)₂, [(H₂O)Cu(μ-dohpn)VO(acac)](ClO₄), [(CO)(py)Fe(μ-dohpn)VCl₃(thf)], [(CO)(py)Fe(μ-dohpn)V(bipy)₂](ClO₄)₂ are consistent with the proposed formulations demonstrating the potential of the macrocyclic ligand to accommodate two metal centers.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 2. OBJETIVOS..... | 23 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 24 |
| 3.1. INSTRUMENTAÇÃO..... | 24 |
| 3.2. REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS..... | 27 |
| 3.3. TRATAMENTO DE SOLVENTES | 28 |
| 3.3.1. Éter Etílico e Tetrahidrofurano (thf)..... | 28 |
| 3.3.2. Acetonitrila | 28 |
| 3.3.3. Diclorometano..... | 29 |
| 3.4. SÍNTESES..... | 30 |
| 3.4.1. 3,3'- (trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona oxima), dohpn. | 30 |
| 3.4.2. Perclorato de cobre(II), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 30 |
| 3.4.3. Perclorato de hexaacetonitrila ferro(II), $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ | 31 |
| 3.4.4. Triclorotris(tetrahidrofurano)vanádio(III), $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ | 31 |
| 3.4.5. Acetilacetonado de vanadila, $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ | 32 |
| 3.4.6. Tetrafluorborato de hexaaquovanádio(II), $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ | 32 |
| 3.4.7. Perclorato de aquo 3,3'-trimetilenodinitrilo bis(2-butanona-oximato) cobre(II), $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.8. Iodo 3,3'-trimetilenodinitrilo bis(2-butanona-oximato) cobre(II), [(Cu(dohpn)(I)]. | 34 |
| 3.4.9. Procedimento de síntese para os complexos [(Cu(dohpn)(Cl)], [(Cu(dohpn)(NCS)], [Cu(dohpn)(im)](ClO ₄), [Cu(dohpn)(ampy)](ClO ₄), [Cu(dohpn)(bipy)](ClO ₄)·4H ₂ O e [Cu(dohpn)(ampz)](ClO ₄). | 34 |
| 3.4.10. Perclorato de 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato) bis(acetonitrila) ferro(II), [Fe(dohpn)(CH ₃ CN) ₂]ClO ₄ ·CH ₃ CN. | 35 |
| 3.4.11. Perclorato de 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato)carbonilpiridil ferro(II) monoidratado, [Fe(dohpn)(CO)(py)]ClO ₄ ·H ₂ O. | 35 |
| 3.4.12. Perclorato de 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato) diaquo 2,2'-bipiridina dicobre(II), [(H ₂ O)Cu(μ-dohpn)Cu(H ₂ O)(bipy)](ClO ₄) ₂ . | 36 |
| 3.4.13. Perclorato de 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato) acetilacetato vanadil aquocobre(II), [(H ₂ O)Cu(μ-dohpn)VO(acac)]ClO ₄ . | 37 |
| 3.4.14. 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato)carbonilpiridil ferro(II) triclortetrahidrofuranovanádio(III), [(CO)(py)Fe(μ-dohpn)VCl ₃ (thf)] | 38 |
| 3.4.15. 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato)carbonilpiridil ferro(II) bis(2,2'-bipiridil)vanádio(II), [(CO)(py)Fe(μ-dohpn)V(bipy) ₂](ClO ₄) ₂ . | 39 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 4.1. Caracterização do Ligante dohpn | 41 |
| 4.2. Caracterização dos complexos mononucleares de Cu(II), [Cu(dohpn)(L)]ⁿ⁺ | 43 |
| 4.2.1. Composição | 43 |
| 4.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho | 44 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2.3. Espectroscopia Eletrônica aplicada à série [Cu(dohpn)(L)] ⁿ⁺ | 48 |
| 4.3. Caracterização do complexo [Fe(dohpn)(py)(CO)](ClO₄) | 53 |
| 4.3.1. Espectrometria de Massa | 54 |
| 4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho..... | 55 |
| 4.3.3. Espectroscopia de ¹ H-RMN e ¹³ C-NMR..... | 56 |
| 4.3.4. Espectroscopia Mössbauer..... | 58 |
| 4.3.5. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível | 59 |
| 4.4. Complexos binucleares | 67 |
| 4.4.1. Análise Elementar..... | 67 |
| 4.4.2. Espectroscopia de Infravermelho..... | 68 |
| 4.4.3. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível | 74 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 79 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 81 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Exemplos de complexos estabilizando Cu(III)..... | 16 |
| Figura 2 – Exemplos de Arranjos Supramoleculares ³ | 16 |
| Figura 3 - Íon de Creutz-Taube (íon C-T) | 17 |
| Figura 4 – Representação de um Metalocomplexo do ligante dohpn..... | 18 |
| Figura 5 – Grupo prostético da Vitamina B ₁₂ : similaridade estrutural com o complexo de Bruckner..... | 19 |
| Figura 6 – Representação estrutural de complexos dohpn e cyclops. | 20 |
| Figura 7 – Estrutura do grupo “heme”: comparação com o sistema Fe(II)-dohpn. | 21 |
| Figura 8 – Espectro de Infravermelho do ligante livre – dohpn | 41 |
| Figura 9 - Célula unitária do complexo [Cu(dohpn)(NCS)]. | 44 |
| Figura 10 - Espectros eletrônicos da série [Cu(dohpn)(L)] ⁿ⁺ em dmf | 48 |
| Figura 11 – Representação do comprimento de ligação, relacionado diretamente com a força do campo ligante. | 51 |
| Figura 12 - Espectro de massa de [Fe(dohpn)(CO)(py)]ClO ₄ ·H ₂ O (2b)..... | 54 |
| Figura 13 - Espectro de Infravermelho de [Fe(dohpn)(CO)(py)]ClO ₄ ·H ₂ O..... | 55 |
| Figura 14 - Espectro de ¹ HRMN de [Fe(doHpn)(CO)(py)]ClO ₄ ·H ₂ O em acetona. . | 57 |
| Figura 15 - Representação dos carbonos α, β e γ da piridina. | 58 |
| Figura 16 - Espectro de Mössbauer de [Fe(dohpn)(CO)(py)]ClO ₄ ·H ₂ O..... | 58 |
| Figura 17 - (A) Espectro Eletrônico Experimental do [Fe ^{II} (dohpn)(py)(CO)] ⁺ em metanol | 60 |
| Figura 18 - Otimização de geometria para o [Fe ^{II} (dohpn)(py)(CO)] ⁺ | 65 |

| | |
|---|----|
| Figura 19 - Espectro de Infravermelho do complexo $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (3a) em nujol. | 68 |
| Figura 20 - Espectro de Infravermelho do $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{VO}(\text{acac})]\text{ClO}_4$ (3b) em nujol..... | 69 |
| Figura 21 – Espectro de Infravermelho do $[(\text{CO})(\text{py})\text{Fe}(\mu\text{-dohpn})\text{VCl}_3(\text{thf})]$ (4a) em nujol..... | 71 |
| Figura 22 - Espectro de Infravermelho do $[(\text{CO})(\text{py})\text{Fe}(\mu\text{-dohpn})\text{V}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (4b) em nujol..... | 72 |
| Figura 23 – Espectro Eletrônico do $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (3a) em dimetilformamida. | 74 |
| Figura 24 - Espectro Eletrônico do $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (3a) em dimetilformamida, perfil de bandas da bipyridina. | 75 |
| Figura 25 – Espectro Eletrônico do $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{VO}(\text{acac})](\text{ClO}_4)$ (3b), em dimetilformamida. | 76 |
| Figura 26 – Espectro Eletrônico do $[(\text{CO})(\text{py})\text{Fe}(\mu\text{-dohpn})\text{VCl}_3(\text{thf})]$ (4a) em metanol | 77 |
| Figura 27 – Espectro Eletrônico do $[(\text{CO})(\text{py})\text{Fe}(\mu\text{-dohpn})\text{V}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (4b) em metanol | 78 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Atribuição Tentativa das Bandas do Espectro de Infravermelho do dohpn | 42 |
| Tabela 2 – Análise Elementar do ligante dohpn..... | 42 |
| Tabela 3 - Análise elementar dos complexos da série $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})]^{n+}$ | 43 |
| Tabela 4 - Dados de infravermelho da série $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})]^{n+}$. Bandas do Sistema equatorial..... | 45 |
| Tabela 5 - Dados de infravermelho da série $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})]^{n+}$. Bandas dos ligantes <i>N</i> -heterocíclicos..... | 46 |
| Tabela 6 - Dados de UV-Vis da série $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})]^{n+}$ | 50 |
| Tabela 7 - Análise Elementar para o complexo $\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$ | 53 |
| Tabela 8 – Dados de Infravermelho experimentais e calculados do dohpn e do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$ | 56 |
| Tabela 9 – Valores de I.S. e Q.S. para complexos do tipo $[\text{Fe}(\text{dmgh})_2\text{L}_2]$ | 59 |
| Tabela 10 – Dados Experimentais e Simulados ZINDO/S e UV-VIS do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$ | 63 |
| Tabela 11 – Composição dos orbitais moleculares | 64 |
| Tabela 12 – Principais distâncias e ângulos de ligação no complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})]^+$ | 66 |
| Tabela 13 - Análise elementar para os complexos binucleares preparados. | 67 |
| Tabela 14 – Atribuição dos espectros de infravermelho dos complexos de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{VO}^{\text{IV}}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ | 70 |
| Tabela 15 - Atribuição dos espectros de infravermelho dos complexos de Fe-V(III) e Fe-V(II)..... | 73 |

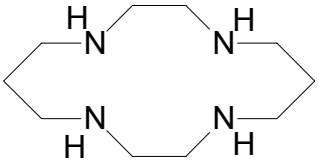
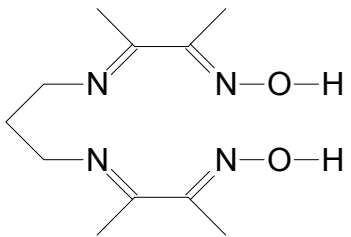
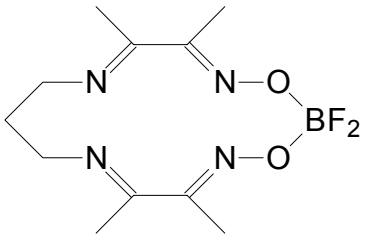
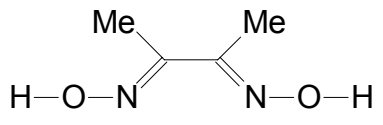
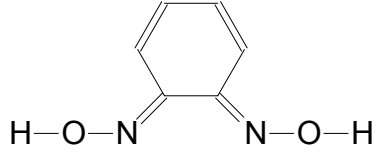
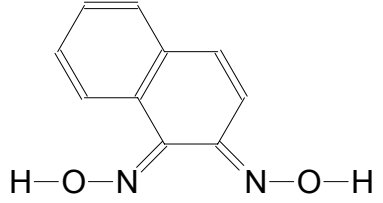
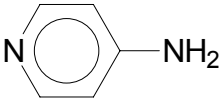
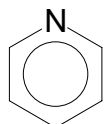
ÍNDICE DE ESQUEMAS

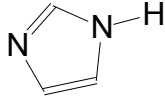
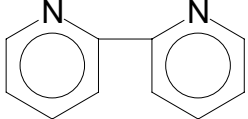
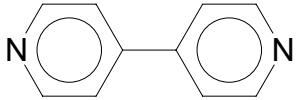
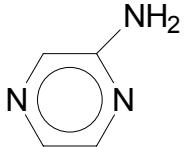
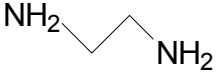
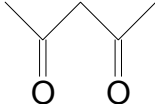
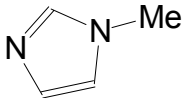
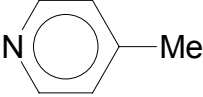
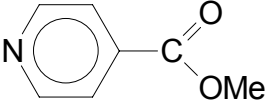
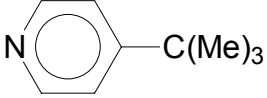
| | |
|---|----|
| Esquema 1 - Representação do diagrama de desdobramento de campo cristalino para os complexos de cobre(II) e a energia de estabilização de Jahn-Teller (E_{JT})..... | 49 |
| Esquema 2 - Diagrama de orbitais moleculares do complexo $[Fe^{II}(dohpn)(py)(CO)]^+$ | 62 |

ÍNDICE DE ANEXOS

| | |
|--|------------|
| ANEXO I - Espectros de Infravermelho da série [Cu(dohpn)(L)]ⁿ⁺ | 91 |
| Espectro 1 - Infravermelho do [Cu(dohpn)(H ₂ O)]ClO ₄ | 92 |
| Espectro 2 – Infravermelho do [Cu(dohpn)(ampy)]ClO ₄ | 93 |
| Espectro 3 – Infravermelho do [Cu(dohpn)(ampz)]ClO ₄ | 94 |
| Espectro 4 – Infravermelho do [Cu(dohpn)(bipy)]ClO ₄ | 95 |
| Espectro 5 – Infravermelho do [Cu(dohpn)(Cl)]..... | 96 |
| Espectro 6 – Infravermelho do [Cu(dohpn)(I)]..... | 97 |
| Espectro 7 – Infravermelho do [Cu(dohpn)(im)]ClO ₄ | 98 |
| | |
| ANEXO II - Teoria do Campo Cristalino..... | 99 |
| | |
| ANEXO III – Espectrometria de Massa (FAB⁺)..... | 103 |
| | |
| ANEXO IV - Métodos Semi-Empíricos..... | 107 |
| | |
| ANEXO V - Espectroscopia Mössbauer..... | 108 |

ABREVIATURAS UTILIZADAS

| Abreviatura | Nome | Estrutura |
|-------------|---|---|
| cyclam | 1,4,8,11-tetraazatetradecano |  |
| dohpn | 3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanona oxima) |  |
| cyclops | difluoro-3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanona oximato) borato |  |
| dmg | dimetilglioxima |  |
| npq | naftoquinona dioxima |  |
| bqd | benzoquinona dioxima |  |
| ampy | 4-aminopiridina |  |
| py | piridina |  |

| | | |
|-----------|------------------------|---|
| im | imidazol |  |
| 2,2'-bipy | 2,2'-bipiridina |  |
| 4,4'-bipy | 4,4'-bipiridina |  |
| ampz | aminopirazina |  |
| en | etilenodiamina |  |
| acac | acetilacetona |  |
| nim | n-metilimidazol |  |
| pmepy | 4-metilpiridina |  |
| pcmpy | 4-carboximetilpiridina |  |
| ptbpy | 4-terbutilpiridina |  |

1. INTRODUÇÃO

O interesse em desvendar os mecanismos de ação de biomoléculas e sistemas enzimáticos vem sendo foco de intensos estudos nas últimas décadas. Devido ao alto grau de complexidade estrutural destes sistemas, optou-se pelo estudo de moléculas mais simples, que pudessem mimetizar funções biológicas e cuja simplificação estrutural facilitasse a observação dos fenômenos envolvidos no desenvolvimento de suas funções.

Os sistemas modelo são basicamente complexos de metais de transição de baixa massa molar e sua utilização foi responsável pelo grande impulso na química dos complexos macrocíclicos sintéticos.

O interesse no uso de ligantes macrocíclicos como agentes complexantes é sustentado por diversas razões:

a) seletividade, determinada pela compatibilidade entre os raios dos metais e da cavidade do anel macrocíclico;

b) elevada estabilidade termodinâmica e cinética, minimizando reações de dissociação no plano equatorial;

c) imposição de uma geometria em torno do íon metálico;

d) estabilização de estados de oxidação pouco comuns para os íons metálicos, como por exemplo, a estabilização de Cu(III).¹

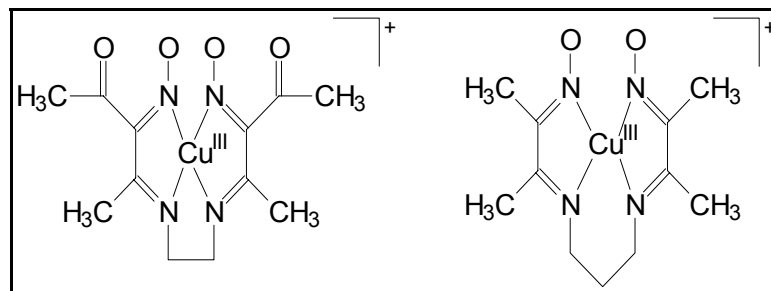


Figura 1 – Exemplos de complexos estabilizando Cu(III).

Mais recentemente o interesse pelos complexos macrocíclicos foi renovado pelo uso em novas metodologias de preparação de complexos bi- e trinucleares de relevância na química supramolecular.^{2,3} Complexos macrocíclicos podem ser associados a outras unidades iônicas metálicas através de ligações coordenativas, resultando em acoplamentos supramoleculares que apresentam reversibilidade de ligação e que podem envolver uma grande variedade de íons metálicos.

As unidades macrocíclicas podem ser conectadas através de um ligante-ponte ou diretamente através de uma ligação C–C entre os átomos que formam suas estruturas (Figura 2).

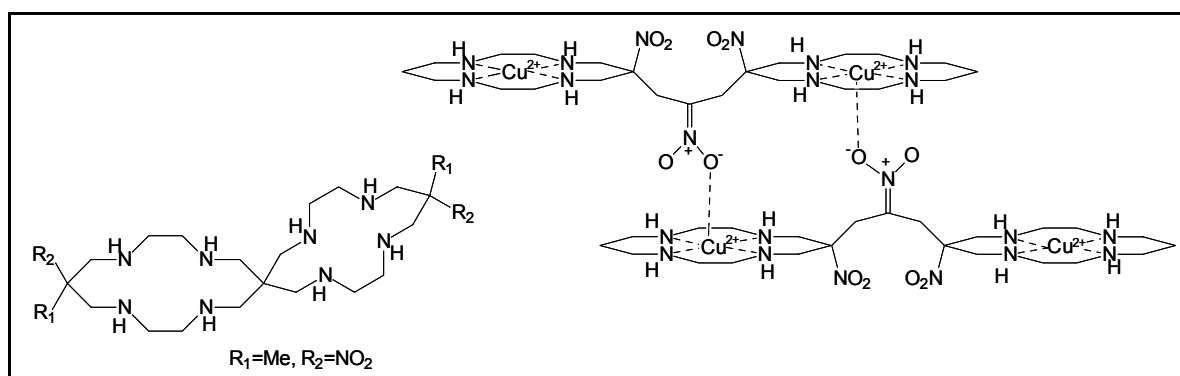


Figura 2 – Exemplos de Arranjos Supramoleculares³

Dependendo do modo de ligação e da natureza do grupo de ponte, dois aspectos de suas estruturas influenciam na química destes sistemas: (a) a distância intermetálica e (b) a orientação dos anéis macrocíclicos um em relação ao outro. Efeitos eletrostáticos e estéricos também devem ser considerados.

Complexos bimetálicos podem ser também catalisadores potenciais em conversões químicas e apresentar fenômenos importantes para uso em dispositivos de memória e sensores.^{4,5} A idéia de sua aplicação em eletrônica molecular é baseada no fato de que os estados de oxidação de metais de transição podem ser variados em uma grande faixa, resultando em inúmeros processos de transferência eletrônica.⁶

Trabalho pioneiro na área de eletro-comunicação entre metais foi reportado por Taube com a série de complexos di-rutênio com a ponte pirazina do íon Creutz-Taube, mostrado na Figura 3.^{7, 8, 9}

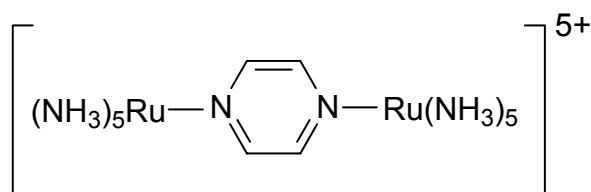


Figura 3 - Íon de Creutz-Taube (íon C-T)

Ligantes macrocíclicos capazes de acomodar dois ou mais íons de metal de transição, como o ligante tetraazamacrocíclico iminoxímico 3,3'-trimetileno dinitrilo bis(2-butanona monoxima) (dohpn), têm sido muito utilizados nos últimos anos na investigação de interações de troca magnética entre dois íons metálicos, na estabilização de espécies de valência mista e na ativação de pequenas

moléculas.^{10,11,12,13,14,15,16,17,18,19} O sucesso na identificação molecular, promovendo ligações seletivas e converções químicas de uma grande variedade de substratos tem sido aumentado pelo desenvolvimento de macrocíclicos altamente organizados e ligantes macropolicíclicos. Fatores estruturais têm mostrado disputar importante papel na determinação da força da interação entre o receptor policíclico e a molécula hospedeira. Tentativas de introduzir ao arcabouço molecular um fator estrutural que conceda alta seletividade na identificação de diferentes substratos é uma das metas no desenvolvimento de receptores sintéticos.

O ligante 3,3'-trimetileno dinitrilo bis(2-butanona monoxima) (**dohpn**) foi primeiramente sintetizado em 1966 por Uhlig e Friedrich.²⁰ Este ligante possui dois sítios de coordenação, como é ilustrado na [Figura 4](#).

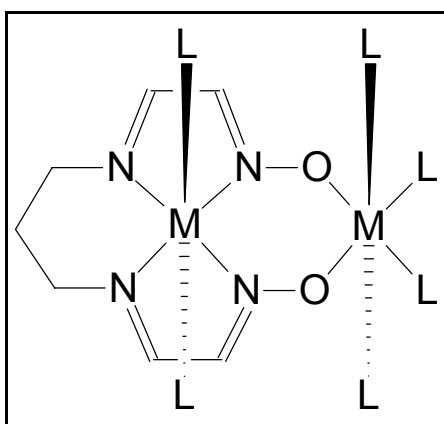


Figura 4 – Representação de um Metalocômplexo do ligante dohpn.

Os primeiros estudos sobre a reatividade dos complexos de dohpn foram feitos por Costa e Mestroni.^{21,22,23} Estes autores sintetizaram diversos derivados de cobalto, alterando os ligantes axiais, mostrando que tais compostos constituem bons modelos de coenzima B₁₂.²⁴ A coenzima B₁₂ (Figura 5) tem papel importante na

duplicação dos genes. Suas funções no organismo envolvem a promoção do crescimento e da formação e maturação das células vermelhas sanguíneas. O aspecto mais relevante da analogia química destes compostos com esta coenzima está relacionada com a reatividade de suas posições axiais. Além da reatividade, um composto modelo sintetizado por Bruckner²⁴ mostrou grande semelhança estrutural com a coenzima B₁₂ (Figura 5). A contribuição de Costa ao estudo destes compostos foi tão expressiva que são conhecidos na literatura como “Costa type B₁₂ model compounds”.

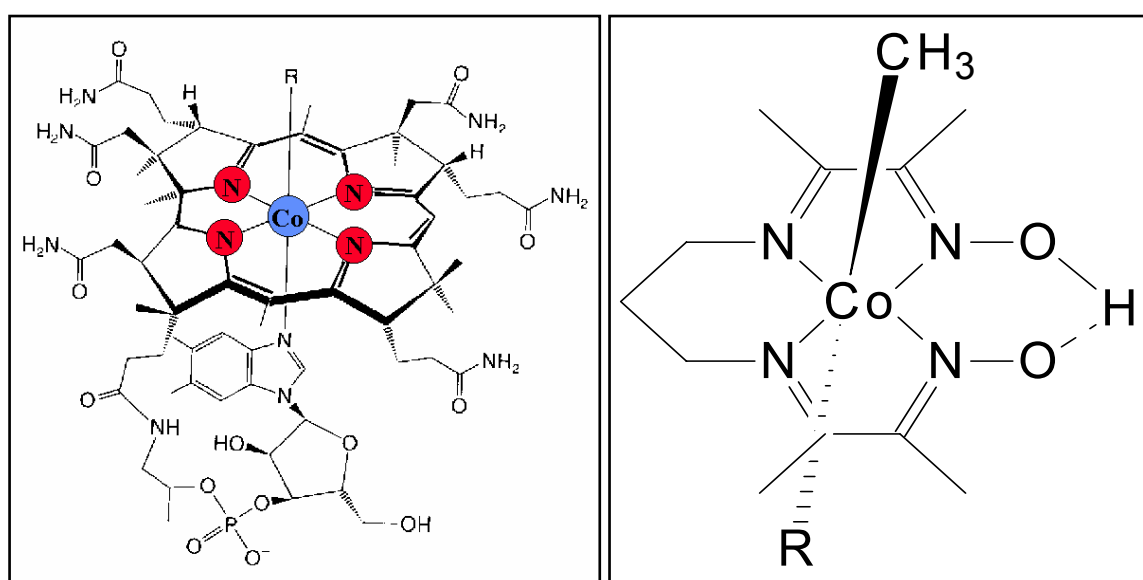


Figura 5 – Grupo prostético da Vitamina B₁₂: similaridade estrutural com o complexo de Bruckner.

Ao contrário do observado nos complexos de cobalto, em que a reatividade é o ponto central das discussões, aos complexos-modelo de cobre(II), a ênfase é dada à estrutura e aos fatores eletrônicos.^{1,25,26,27,28,29} Complexos de cobre(II) apresentam diversas estereoquímicas e números de coordenação. Essa flexibilidade deve-se à configuração d⁹, onde a natureza do orbital d que contém o elétron desemparelhado exerce um forte efeito geométrico. Por exemplo, as distorções axiais fortes

provocadas pelo efeito Jahn-Teller em complexos hexa-coordenados estão associadas com a ocupação do orbital $d_{x^2-y^2}$.

O cobre desempenha importante papel na composição de algumas metaloproteínas e enzimas. Entre os exemplos estão várias oxidases como: Amino-oxidases, responsáveis pela oxidação de aminas; Ascorbato oxidases, responsáveis pela oxidação do ácido ascórbico; Superóxido-dismutase, responsável pela dismutação do peróxido; Galactose oxidase, responsável pela oxidação do grupo OH e do grupo CHO no monossacarídeo galactose; Lisina-Oxidase, que afeta a elasticidade das paredes da aorta; Dopamina-hidroxilase, que afeta a função cerebral e Tirosinase, que afeta a pigmentação da pele.

Há um número limitado de complexos cobre-dohpn isolados e caracterizados. Em sua grande maioria, emprega-se um derivado do ligante dohpn, o cyclops, que possui uma ponte $-BF_2-$ substituindo a ligação hidrogênio (Figura 6).^{30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42}

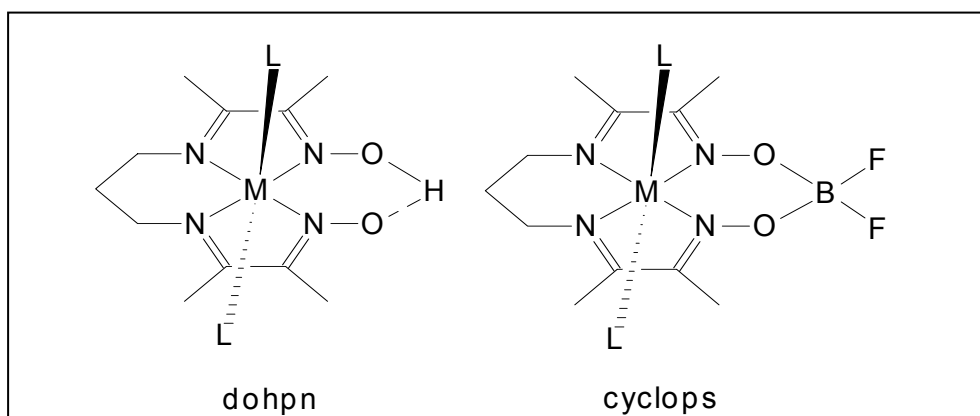


Figura 6 – Representação estrutural de complexos dohpn e cyclops.

Há também a potencialidade da coordenação do Fe(II) ao sistema dohpn, obtendo-se um composto-modelo do “heme” (Figura 7). O modelo estrutural mais

simples que podemos imaginar para a ferro-porfirina é a ferro-bis(diimina). Se dispusermos dois grupos α -diimínicos num plano e formos capazes de coordenar o ferro aos quatro nitrogênios, num sistema planar, poderemos, a princípio, tratar o composto como um modelo do heme. Quanto menos conjugado for esse anel, maior a chance de se observar a estrutura eletrônica do ferro. A intensa conjugação no anel porfirínico produz bandas muito intensas, que mascaram as transições típicas do cromóforo metálico. Não se deve esquecer, porém, que a própria conjugação é fator decisivo na estrutura eletrônica que se pretende observar.

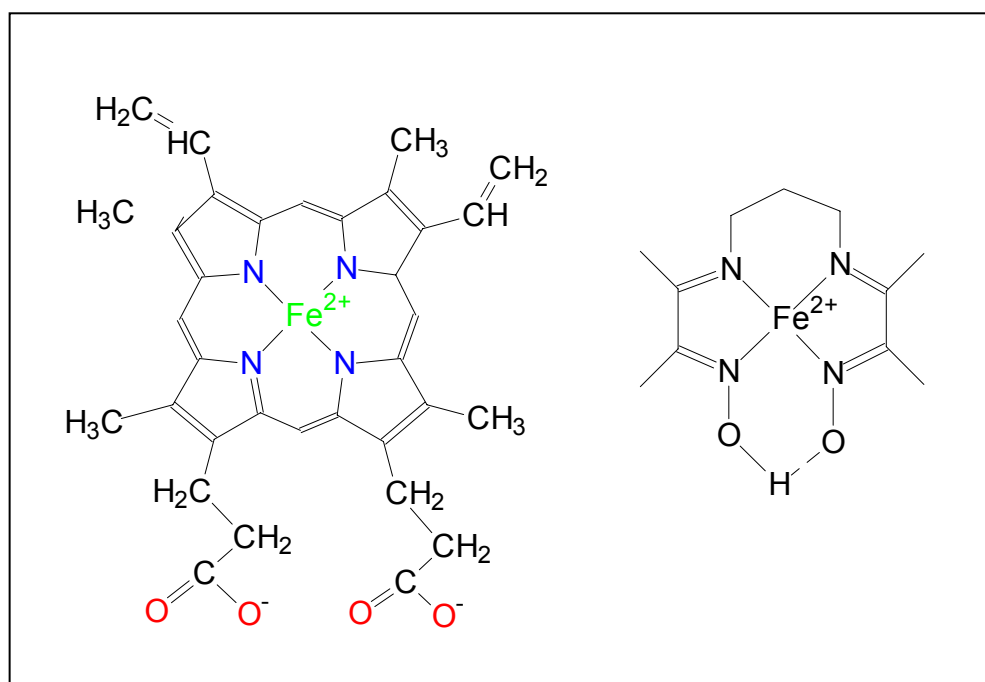


Figura 7 – Estrutura do grupo “heme”: comparação com o sistema Fe(II)-dohpn.

Existem estudos que tratam da estabilidade das ligações axiais em complexos do tipo *trans*-[FeN₄TL] (onde N₄ é um ligante tetradentado planar como a bis(dioxima) e T e L são ligantes axiais monodentados como imidazol, piridina CO, RNC, etc).^{43,44,45} Esses complexos possuem ferro(II) em estado de spin baixo,

conferindo uma grande inércia dos ligantes axiais, especialmente quando o ligante axial é um forte receptor- π devido a fortes interações de retro-doação.

A nossa escolha pelo ligante 3,3'- (trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona oxima) (dohpn) se justifica pela variedade de propriedades estruturais e eletrônicas observadas em seus complexos, em função do tipo de metal de transição e da natureza dos ligantes axiais. Além disso, há a possibilidade de formação de complexos bimetálicos.

2. OBJETIVOS

Preparar e caracterizar complexos mono- e bi-metálicos de cobre, ferro e vanádio usando o ligante macrocíclico **dohpn**. Investigar a estrutura eletrônica dos complexos e correlacionar com a natureza dos ligantes axiais.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Condições de atmosfera inerte

As sínteses e operações que envolvem os produtos contendo ferro(II), vanádio(II) e vanádio(III) foram realizadas sob atmosfera inerte de $N_2(g)$ e vácuo de 10^{-4} Torr, utilizando-se técnicas de Schlenk.

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Análise elementar

As medidas de análise elementar foram realizadas na School of Chemistry, Physics and Environmental Science – University of Sussex ou no Instituto de Química da USP.

Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram registrados com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro Bomem Hartmann & Braun, série MB, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se nujol como elemento dispersante em células de KBr. As

amostras foram preparadas em atmosfera inerte. As medidas foram realizadas no Departamento de Química da UFPR.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C) e Hidrogênio (^1H).

Espectros de RMN (^1H e ^{13}C) foram obtidos em solução de acetona- d_6 usando um equipamento Jeol Lambda 400 MHz, no Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, Norwich, UK, por colaboração com o Dr. David John Evans.

Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de Mössbauer foram registrados a 77K a partir de uma solução de metanol/água (75:25% v/v) usando um equipamento ES-Technology MS105 com uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de ródio. Os espectros foram obtidos no Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, Norwich, UK, por colaboração com o Dr. David John Evans.

Espectrometria de Massa (FAB $^+$)

Os espectros de massa (técnica FAB $^+$) foram obtidos em um espectrômetro VG Autospec (Fisons Instruments) equipado com uma arma de Csl a 25kV em álcool 3-nitrobenzílico como matriz. Os espectros de massa (FAB) foram realizados pelo

Dr. A. Abdul Sada da School of Chemistry, Physics and Environmental Science, University of Sussex, UK.

Espectroscopia Eletrônica

Espectros eletrônicos na faixa do UV-Vis (190-820 nm) foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett-Packard Modelo 8452A diode-array em soluções de metanol. As medidas foram realizadas no Departamento de Química da UFPR.

Espectroscopia de Emissão Atômica (ICP-OES)

As medidas de emissão atômica foram realizadas nos Laboratórios da Refinaria Presidente Getúlio Vargas, Araucária – PR, utilizando-se um equipamento Optima 2100 DV da Perkin Elmer.

Cálculos Teóricos

A modelagem molecular e cálculos mecânico-quânticos semi-empíricos foram realizados usando os métodos ZINDO/S, PM3 e AM1 do software HYPERCHEM 6.01 da Hypercube.

3.2. REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

- Acetilacetona (Aldrich);
- Acetona (Carlo Erba);
- Acetonitrila (Carlo Erba);
- Ácido perclórico (solução aquosa 60%, d = 1,53 g/mL, Merck);
- Aminopirazina (Aldrich);
- 4-aminopiridina (Aldrich);
- 2,2'-bipiridina (Aldrich);
- 4,4'-bipiridina (Aldrich);
- Carbonato básico de cobre(II) (Qeel);
- Carbonato de potássio (Nuclear);
- Cloreto de sódio (Merck);
- Cloreto de vanádio(III) (Aldrich);
- Diacetilmonoxima (97%, Aldrich);
- 1,3-diaminopropano (Merck);
- Diclorometano (Carlo Erba);
- Dimetilformamida (VETEC);
- Éter etílico (Vetec) ;
- Imizadol (Aldrich);
- Iodeto de sódio (Carlo Erba);
- Metanol (Carlo Erba);
- Perclorato de cobre (II) mono-hidratado;
- Perclorato de ferro (II);
- Piridina (Carlo Erba);
- Sulfato de vanadila tri-hidratado;
- Tetrahidrofurano (Carlo Erba);
- Tiocianato de sódio (Merck);

3.3. TRATAMENTO DE SOLVENTES

3.3.1. Éter Etílico e Tetrahidrofurano (thf)

Colocou-se aproximadamente 900 mL de éter etílico sobre sulfato ferroso (FeSO_4) e deixou-se repousar por aproximadamente 7 dias. A suspensão foi agitada periodicamente para impedir a formação de uma capa de sulfato de ferro (III) amarelo.

Após este período, filtrou-se o solvente através de placa sinterizada (para a remoção de qualquer resíduo de ferro) para um novo frasco, contendo hidróxido de potássio, permanecendo por mais sete ou oito dias. O sistema, então, foi filtrado para um novo frasco, e a este colocou-se fios de sódio. Após sete ou oito dias em repouso, transferiu-se para um novo frasco para um segundo tratamento com sódio, onde permaneceu por mais sete ou oito dias

Antes de seu uso o solvente foi bidestilado sob atmosfera inerte (N_2), sobre sódio metálico, com indicador benzofenona.

3.3.2. Acetonitrila

Em um frasco contendo 1 litro de acetonitrila, foram adicionados aproximadamente 5 g de CaH_2 para retirar os resíduos de água. Depois de 72 horas, a acetonitrila foi transferida para um balão de 500 mL e mais três gramas de CaH_2

foram adicionados. Após um refluxo de duas horas, acetonitrila foi destilada e coletada em um balão contendo três gramas de CaH_2 .

3.3.3. Diclorometano

Colocou-se aproximadamente 900 mL do solvente comercial em um frasco limpo contendo cloreto de cálcio recém ativado (secado a 110°C por 2 horas). Após 3-4 dias em repouso, iniciou-se um 2º tratamento com cloreto de cálcio. Após mais 3-4 dias em repouso, transferiu-se o solvente para um novo frasco com peneira molecular 4 Å, onde permaneceu até a destilação.

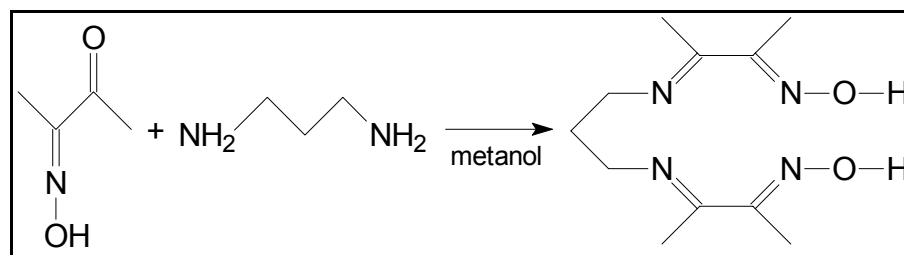
O solvente foi bidestilado sobre pentóxido de fósforo, sob atmosfera inerte (N_2), momentos antes de seu uso.

3.4. SÍNTESES

3.4.1. 3,3'- (trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona oxima), dohpn

Este ligante macrocíclico foi sintetizado de acordo com o procedimento de Gagné⁴² que é uma adaptação do procedimento original de Uhlig e Friedrich²⁰. Foram dissolvidos 10 g (100 mmol) de butanodionamoxima em aproximadamente 25 mL de metanol à quente. Adicionou-se à solução obtida 4,2 mL (~3,7 g, 50 mmol) de 1,3-diaminopropano destilado, obtendo-se uma solução amarela que foi resfriada a temperatura ambiente e, em seguida, levada ao freezer. Após 24 horas, isolou-se o sólido branco obtido através de filtração a vácuo. O sólido foi, então, lavado com éter etílico gelado. Rendimento de 60%.

A síntese pode ser sumarizada como mostra o esquema abaixo.

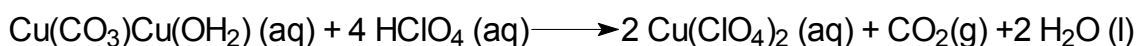


3.4.2. Perclorato de cobre(II), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Este sal foi preparado, segundo o procedimento de Rorobacher⁴⁶, 100 g (0,8 mol) de carbonato básico de cobre foram estequiometricamente neutralizados com ácido perclórico, resultando, após a liberação de gás, em uma solução azul. A

solução foi concentrada no evaporador rotatório até a saturação, levando, após o resfriamento até a temperatura ambiente, à formação de cristais azuis em forma de agulhas. O sólido foi filtrado, lavado com éter e secado sob vácuo. Rendimento de 70%.

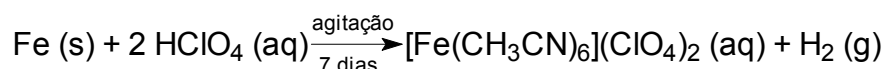
A síntese pode ser sumarizada como mostra a equação abaixo.



3.4.3. Perclorato de hexaacetonitrila ferro(II), $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$

Adicionou-se, aos poucos e sob agitação magnética, 3,0 g (54 mmol) de ferro metálico em pó a uma solução de aproximadamente 24 mL (36 g, 0,36 mol) de ácido perclórico em 130 mL de acetonitrila. A mistura foi colocada sob atmosfera inerte e permaneceu sob agitação por sete dias. Reduziu-se o volume da solução verde obtida até quase secura. O sólido obtido foi filtrado, lavado com acetonitrila gelada e secado sob vácuo. Rendimento de 80%.

A síntese pode ser sumarizada como mostra a equação abaixo.

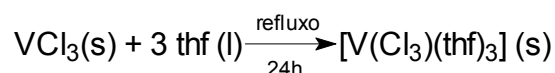


3.4.4. Triclorotris(tetrahidrofurano)vanádio(III), $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$

Este composto foi preparado segundo o procedimento de Manzer ⁴⁷ e sua síntese realizada em atmosfera inerte. Dissolveu-se 12 g de VCl_3 (77 mmol) em 120 mL de thf. O sistema foi mantido sob refluxo por 24 horas, observando-se o

aparecimento de uma coloração vermelho tijolo. O sistema foi filtrado à quente para a eliminação de uma impureza preta e deixado esfriar até temperatura ambiente. Um precipitado laranja foi isolado e secado a vácuo. Rendimento de 57%.

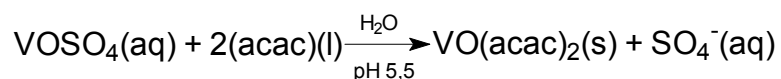
A síntese pode ser sumarizada como mostra o esquema abaixo.



3.4.5. Acetilacetonado de vanadila, $[\text{VO}(\text{acac})_2]$

Esta preparação foi uma adaptação do procedimento descrito na Literatura⁴⁸. Dissolveu-se 2,0 g de $\text{VO}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (9,2 mmol) em aproximadamente 20 mL de água destilada. Adicionou-se, então, 2,1 mL (9,2 mmol) de acetilacetona. Corrigiu-se o pH da solução para aproximadamente 5,5 com 5 mL de solução de K_2CO_3 ($0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), obtendo-se um sólido verde-azulado. Este sólido foi lavado com água (duas vezes de 10 mL) e com éter etílico (30 mL) e secado sob vácuo. Rendimento de 81%.

A síntese pode ser sumarizada como mostra a equação abaixo.

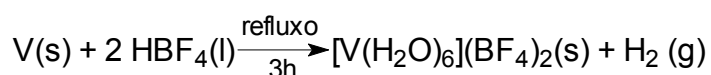


3.4.6. Tetrafluorborato de hexaaquovanádio(II), $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$

Adicionou-se 20 mL de ácido tetrafluorbórico a 2,6 g (50 mmol) de vanádio metálico. A mistura foi colocada sob atmosfera inerte e mantida sob refluxo por 3h

até o aparecimento de uma coloração violácea. A mistura foi filtrada à quente para separação do excesso de vanádio. Após o resfriamento à temperatura ambiente, obteve-se um sólido violeta que foi isolado por filtração, lavado com éter e secado sob vácuo. Rendimento de 65%.

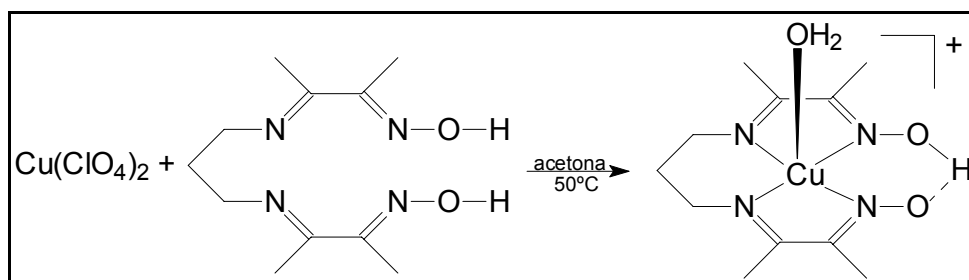
A síntese pode ser sumarizada como mostra a equação abaixo.



3.4.7. Perclorato de aquo 3,3'-trimetilenodinitrilo bis(2-butanona-oximato) cobre(II), $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ (**1h**)

Este complexo foi preparado segundo o procedimento de Gagné.¹¹ Uma solução de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (3,8 g, 10 mmol) em aproximadamente 20 mL de acetona quente foi adicionada a 100 mL de uma suspensão de dohpn (5,1 g, 21 mmol) em acetona quente (50°C). Após o resfriamento à temperatura ambiente, obteve-se cristais marron-avermelhados, que foram isolados por filtração, lavados com éter e secados sob vácuo. O sólido é higroscópico. Rendimento: 95%.

A síntese pode ser sumarizada como mostra o esquema abaixo.

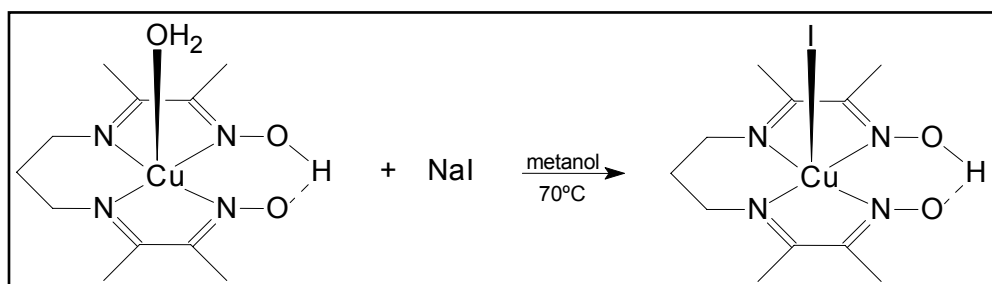


3.4.8. Iodo 3,3'-trimetilenodinitrilo bis(2-butanona-oximato) cobre(II),

[[Cu(dohpn)(I)] (**1a**)

NaI (76 mg, 0,50 mmol) foi adicionado a 10 mL de uma solução de [Cu(dohpn)(H₂O)](ClO₄) (100 mg, 0,24 mmol) em metanol a quente (70°C). Após lenta evaporação de aproximadamente 90% do volume do solvente, obteve-se cristais de cor marrom escura, que foram isolados por filtração a vácuo, lavados com pequenos volumes de uma solução 2:1 (v/v) de éter etílico/MeOH e secados sob vácuo. Rendimento: 55%.

A síntese pode ser sumarizada como mostra o esquema abaixo.

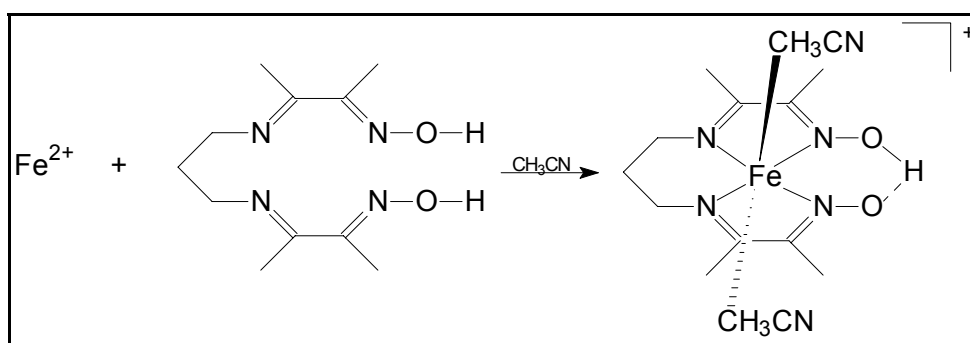


3.4.9. O procedimento de síntese para os complexos [[Cu(dohpn)(Cl)] (**1b**), [[Cu(dohpn)(NCS)] (**1c**), [Cu(dohpn)(im)](ClO₄) (**1d**), [Cu(dohpn)(ampy)](ClO₄) (**1e**), [Cu(dohpn)(bipy)](ClO₄)·4H₂O (**1f**) e [Cu(dohpn)(ampz)](ClO₄) (**1g**) é semelhante ao descrito para o iodo complexo com a ressalva de que devido à baixa solubilidade dos sais NaCl e NaSCN em MeOH, estes foram dissolvidos no menor volume de água e então misturados com a solução de [Cu(dohpn)(H₂O)]ClO₄ em metanol. Os rendimentos encontrados foram de: 95, 90, 30, 94, 52 e 75%, respectivamente.

3.4.10. Perclorato de 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato) bis(acetonitrila) ferro(II), $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2a**)

A síntese foi realizada sob atmosfera inerte. $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ (0,45 g, 1,8 mmol) dissolvidos em aproximadamente 25 mL de acetonitrila foram adicionados a uma suspensão de 0,85 g (3,5 mmol) de dohpn em 45 mL de acetonitrila. Obteve-se uma solução roxa que foi filtrada por celite e concentrada. Ao filtrado, adicionou-se aproximadamente 70 mL de éter etílico, observando-se a imediata precipitação de um sólido roxo azulado. O sólido obtido foi, então, filtrado, lavado com éter etílico tratado e secado sob vácuo. O rendimento foi próximo de 100%.

A síntese pode ser sumarizada como mostra o esquema abaixo.

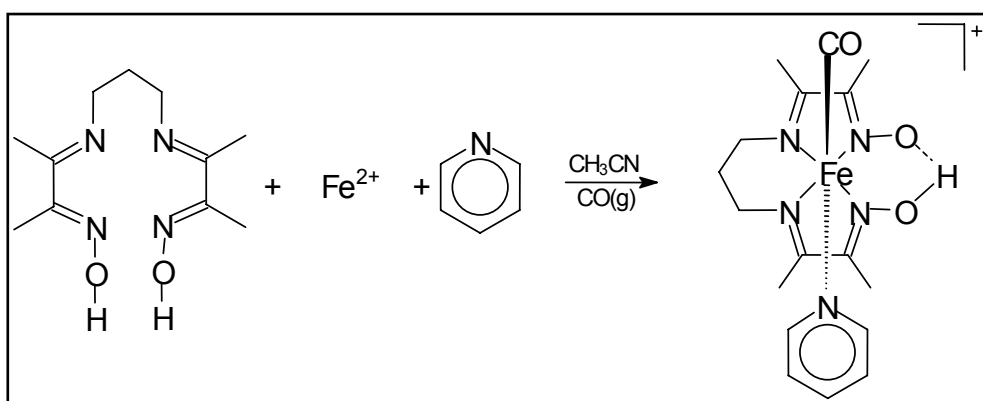


3.4.11. Perclorato de 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato)carbonilpiridil ferro(II) monoidratado, $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CO})(\text{py})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2b**)

A síntese foi realizada sob atmosfera inerte. O complexo $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CO})(\text{py})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado através da reação entre dohpn (3,3 g, 14 mmol), $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ (3,5 g, 14 mmol) e 20 mL de piridina destilada

(248,3 mmol) em acetonitrila desaerada, obtendo-se uma solução de coloração roxa. A esta solução borbulhou-se gás CO durante 2,5 horas, obtendo-se uma solução marrom avermelhada que, após repouso de 48 horas, passou para uma coloração vermelho-vinho. Desta última solução isolou-se, por concentração e filtração, um sólido de coloração vermelho-vinho, que foi lavado com éter etílico desaerado e secado sob vácuo (6,1 g, rendimento próximo de 100%).

A síntese pode ser sumarizada como mostra o esquema abaixo.

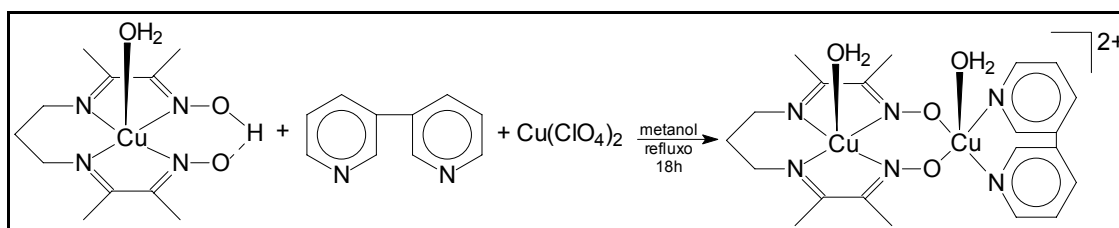


3.4.12. Perclorato de 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato) diaquo 2,2'-bipiridina dicobre(II),
 $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**3a**)

Este complexo foi preparado a partir de uma adaptação do procedimento de Oshio.¹⁶ Foram dissolvidos 0,15 g (0,5 mmol) de $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$, 0,19 g (0,5 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0,07 g (0,5 mmol) de 2,2'-bipiridina em aproximadamente 30 mL de metanol. A mistura permaneceu sob refluxo durante 18 horas. Durante este período observou-se uma sutil mudança na coloração da mistura, que passou

de marrom escuro para marrom avermelhado. Essa solução foi, então, filtrada à quente e resfriada à temperatura ambiente, observando-se a formação de um sólido preto. O sólido foi então, lavado com metanol gelado e secado sob vácuo. Rendimento de 26%.

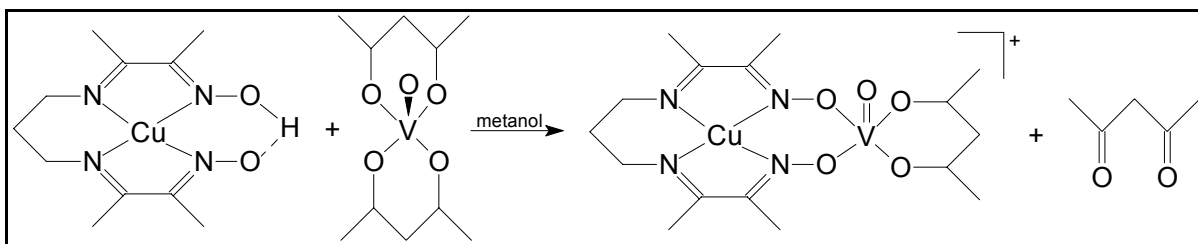
A síntese pode ser sumarizada como mostra o esquema abaixo.



3.4.13. Perclorato de 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato) acetilacetonato vanadil aquocobre(II), [(H₂O)Cu(μ-dohpn)VO(acac)]ClO₄ (**3b**)

Dissolveu-se 0,20 g (0,4 mmol) de [Cu(dohpn)(H₂O)]ClO₄ e 0,1262 g (0,4 mmol) de [VO(acac)₂] em aproximadamente 30 mL de metanol. A mistura permaneceu sob refluxo por 2 horas, observando-se uma sutil mudança da coloração, que passou de marrom avermelhado para marrom alaranjado. A solução foi filtrada à quente e levada para um dessecador com sílica-gel e um pouco de NaOH_(s), onde permaneceu por uma semana, observando-se a formação de um sólido escuro, marrom esverdeado. O sólido foi filtrado, lavado com uma mistura gelada de metanol-éter (1:1) e secado sob vácuo. Rendimento de 98%.

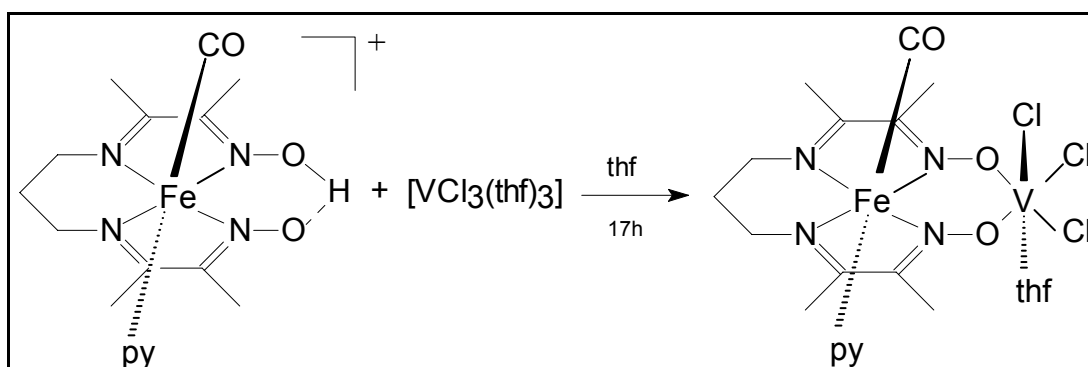
A síntese pode ser sumarizada como mostra o esquema abaixo.



3.4.14. 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato)carbonilpiridil
ferro(II) triclorotetrahidrofuranovanádio(III),
[(CO)(py)Fe(μ -dohpn)VCl₃(thf)] (**4a**)

A síntese foi realizada sob atmosfera inerte. A uma suspensão da 0,93 g (1,8 mmol) de [Fe(dohpn)(CO)(py)]ClO₄·H₂O em 50 mL de thf seco adicionou-se 0,67 g (1,8 mmol) de [VCl₃(thf)₃] em 50 mL de thf. Após 17h, um sólido marrom foi isolado por filtração, lavado com éter e secado sob vácuo. Rendimento de 13%.

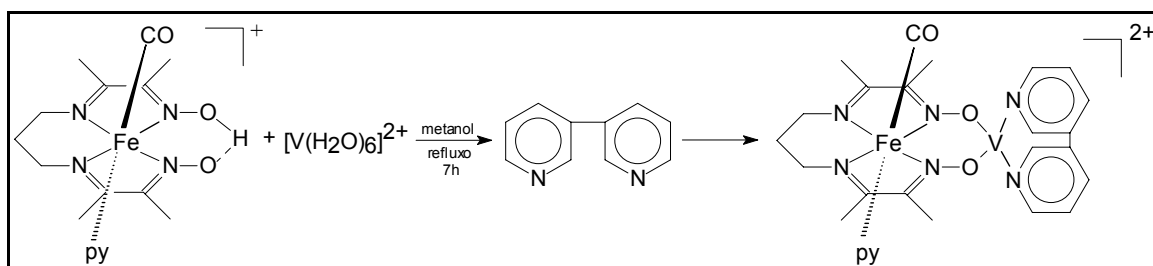
A síntese pode ser sumarizada como mostra o esquema abaixo.



3.4.15. 3,3'-(trimilenodinitrilo)bis(2-butanona-oximato)carbonilpiridil
ferro(II) bis(2,2'-bipiridil)vanádio(II),
[(CO)(py)Fe(μ -dohpn)V(bipy)₂](ClO₄)₂ (**4b**)

Misturou-se duas soluções metanólicas de [Fe(dohpn)(CO)(py)]ClO₄·H₂O (1,97 g, 3,8 mmol) e [V(H₂O)₆](BF₄)₂ (1,22 g, 3,7 mmol), obtendo-se inicialmente uma solução resultante marrom avermelhada. Durante um refluxo de 7 h, a cor da solução passou para o roxo-azulado. Em seguida, 0,58 g (3,7 mmol) de 2,2'-bipiridina foi adicionada, observando-se a precipitação imediata de um produto de cor vermelho-bordô. Após resfriar o sistema à -15 °C por uma noite, 0,5 g do produto foi isolado por filtração, lavado com metanol gelado e secado sob vácuo. O rendimento foi de 14%.

A síntese pode ser sumarizada como mostra o esquema abaixo.



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os produtos foram isolados com bons rendimentos, entre 13 e 95%, e foram caracterizadas através de análise elementar (teores de C, H, N e de metal por emissão atômica), espectrometrias de Massa (FAB⁺) e por espectroscopias de absorção no infravermelho, no ultravioleta visível, Mössbauer e de ressonância magnética nuclear (¹H e ¹³C), além de modelagem molecular e cálculos mecânico-quânticos em nível semi-empírico.

As sínteses dos produtos foram realizadas sempre que possível utilizando-se o perclorato (ClO₄⁻) como contra-íon para facilitar o isolamento dos compostos, pois a solubilidade de seus sais favorece a precipitação.

O íon de cobre(II) foi escolhido devido a íntima relação de suas propriedades espectrais com a estrutura dos compostos. Além disso, os compostos obtidos mostraram-se bastante estáveis, facilitando os estudos para a série obtida.

O íon de ferro(II), quando coordenado ao sistema dohpn é um composto-modelo do “heme”. Há também a possibilidade da síntese de compostos bi- e trinucleares homo- e heterobimetálicos contendo ligantes axiais ambidentados.

4.1. Caracterização do Ligante dohpn

No espectro de infravermelho do ligante dohpn (Figura 8) destacamos as bandas em 1633 cm^{-1} (ν_{CN}), 3279 cm^{-1} (ν_{asOH}), 3265 cm^{-1} (ν_{sOH}) e 1091 cm^{-1} (ν_{NO}). A atribuição tentativa encontra-se na Tabela 1.

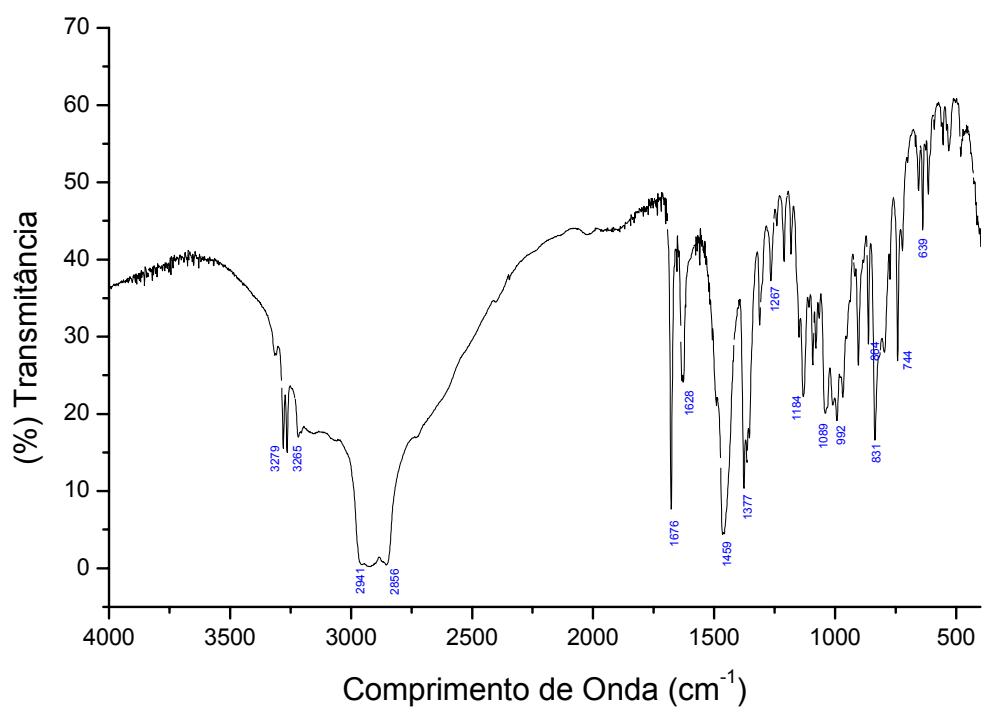


Figura 8 – Espectro de Infravermelho do ligante livre – dohpn

Tabela 1 - Atribuição Tentativa das Bandas do Espectro de Infravermelho do dohpn

| dohpn (cm ⁻¹) em KBr | dohpn (cm ⁻¹) em nujol | atribuição |
|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| 3279 | 3278 | vASOH |
| 3265 | 3264 | vSOH |
| 2941 | -- | vASCH |
| 2856 | -- | vSCH |
| 1676 | 1628 | vCN |
| 1461 | -- | δ CH + vCC + vCN |
| 1432 | -- | δ HCH |
| 1375 | -- | δ HCH, δ HCC |
| 1354 | -- | vCC, vCN |
| 1266 | 1267 | δ CH |
| 1157 | 1184 | vCC |
| 1091 | 1089 | vNO, δ HCC |
| 999 | 992 | vNO, δ HCC |
| 833 | 831 | γ CH, vNO |
| 741 | 744 | γ CC, γ CH |
| 636 | 639 | δ CCC |

--banda pouco intensa; v= deformação axial; δ = deformação angular no plano;
 γ = deformação angular fora do plano.

O resultado da análise elementar para o ligante está coerente com o esperado.

Tabela 2 – Análise Elementar do ligante dohpn.

| | | | |
|------------|----------|---------|----------|
| Calculado | 51,15% C | 8,58% H | 21,69% N |
| Encontrado | 51,65% C | 8,77% H | 22,48% N |

4.2. Caracterização dos complexos mononucleares de Cu(II), [Cu(dohpn)(L)]ⁿ⁺

4.2.1. Composição

Os primeiros compostos preparados a partir do ligante dohpn foram complexos com o íon Cu(II), escolhidos para iniciar os trabalhos por serem estáveis ao ar.

Tabela 3 - Análise elementar dos complexos da série [Cu(dohpn)(L)]ⁿ⁺. (n = 0 para I⁻, Cl⁻, SCN⁻; n = 1 para demais ligantes). Valores calculados entre parênteses.

| Comp | L = | fórmula | %C | %H | %N |
|------|------------------|--|------------|----------|------------|
| (1a) | I ⁻ | C ₃₃ H ₅₉ N ₁₂ O ₁₁ ClI ₂ Cu ₃ | 30,7(31,0) | 4,5(4,7) | 13,0(13,1) |
| (1b) | Cl ⁻ | C ₃₃ H ₆₁ N ₁₂ O ₁₆ Cl ₃ Cu ₃ | 33,6(33,7) | 4,7(5,2) | 13,9(14,3) |
| (1c) | SCN ⁻ | C ₃₅ H ₅₉ N ₁₄ O ₁₁ S ₂ ClCu ₃ | 36,3(36,9) | 4,8(5,2) | 16,7(17,2) |
| (1d) | ampy | C ₁₆ H ₂₅ N ₆ O ₆ ClCu | 38,5(38,7) | 5,1(5,1) | 16,4(16,9) |
| (1e) | im | C ₁₄ H ₂₃ N ₆ O ₆ ClCu | 35,5(35,8) | 4,7(4,9) | 17,4(17,9) |
| (1f) | bipy | C ₂₁ H ₃₅ N ₆ O ₁₀ ClCu | 39,5(40,0) | 4,6(5,6) | 13,8(13,3) |
| (1g) | ampz | C ₁₅ H ₂₄ N ₇ O ₆ ClCu | 36,2(36,2) | 4,7(4,9) | 20,1(19,7) |
| (1h) | H ₂ O | C ₁₁ H ₂₁ N ₄ O ₇ ClCu | 32,1(31,4) | 4,9(5,0) | 13,1(13,3) |

A Tabela 3 apresenta os resultados de microanálise dos compostos **(1a)-(1h)**. Os dados são coerentes com complexos de cobre(II) penta-coordenados, sendo as ligações no plano equatorial feitas pelo ligante tetraazamacrocíclico dohpn e o sítio axial ocupado pelo ligante L.

Como é característico aos complexos de cobre(II), d⁹, uma forte distorção Jahn-Teller é observada e será discutida nas seções seguintes. Estudos de difração de raios-X do complexo **(1c)**⁴⁹ mostraram que a célula unitária contém duas

moléculas neutras $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{NCS})]$ e uma $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]^+$, de acordo com a fórmula mínima proposta na Tabela 3 (Ver Figura 9). Os complexos **(1a)** e **(1b)** (com os ligantes aniônicos I^- , Cl^-) provavelmente cristalizam de forma semelhante.⁵⁰

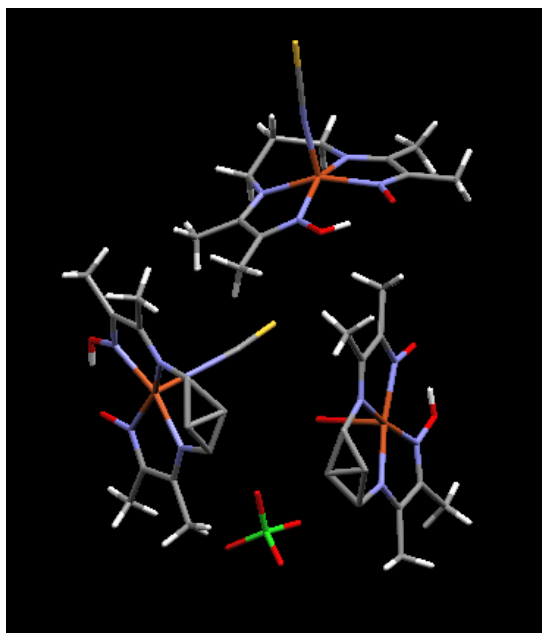


Figura 9 - Célula unitária do complexo $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{NCS})]$. Na figura, o ligante NCS está representado em cor amarela.⁵⁰

4.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros da série são apresentados no Anexo I (Espectros de 1 a 7).

Os espectros de infravermelho possuem um grande número de bandas e foram comparados aos espectros do ligante equatorial, dohpn, e dos respectivos ligantes livres^{50,51,52,53,54,55}, (Tabela 4 e Tabela 5).

Tabela 4 - Dados de infravermelho da série [Cu(dohpn)(L)]ⁿ⁺. Bandas do Sistema equatorial (em KBr).

| (1a) L = I ⁻ | (1b) Cl ⁻ | (1c) SCN ⁻ | (1d) ampy | (1e) im | (1f) bipy | (1g) ampz | (1h) H ₂ O | dohpn livre | atribuição |
|----------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------|------------|--------------|--------------|--------------------------|----------------|--------------------|
| * | * | * | 3364o | 3390m | 3346° | 3381m | * | 3279m | v OH |
| * | * | * | 3197m | 3267m | 3267o | 3303m | * | 3265m | v OH |
| 2927f | 2927f | 2927f | 2927f | 2927f | 2935f | 2918f | 2926f | 2941f | vasCH |
| 2848mf | 2839mf | 2839mf | 2848f | 2848mf | 2849o | 2838mf | 2848mf | 2856f | vs CH |
| 1629f | 1627f | 1627f | 1636F | 1624m | 1628f | 1632F | 1627f | 1633f | v CN |
| 1546m | 1546m | 1546m | 1523m | 1531F | 1535m | 1531F | 1549m | * | v CC, v CN |
| 1498m | 1500m | 1491m | * | 1496f | 1488f | 1480f | 1499m | 1494F | δ CH + v CC + v CN |
| 1428f | 1430f | 1430m | 1430f | 1430m | 1425f | 1430m | 1425f | 1432m | δ HCH |
| 1380f | 1379f | 1375f | 1379f | 1371f | 1371f | 1379f | 1378f | 1375m | δ HCH, δ HCC |
| 1327f | 1328mf | 1329f | 1332mf | 1329f | 1320f | 1320f | 1328f | 1354F | v CC, v CN |
| 1274f | 1274mf | 1278f | 1278f | 1282mf | 1278f | 1278f | 1277f | 1266f | δ CH |
| 1227f | 1228mf | 1227f | 1216f | 1223mf | 1219f | 1227f | 1230f | 1240mf | v NO, v CC, δ CH |
| - | 1146mF | - | 1146mF | 1146mF | 1146mF | 1146mF | 1149mF | 1157m | v ClO, v CC |
| 1121mF | 1118mF | 1118mF | 1118mF | 1118mF | 1118mF | 1118mF | 1118mF | - | v ClO |
| 1082mF | 1087mF | 1087f | 1083mF | 1083mF | 1083mF | 1083mF | 1083mF | 1091m | v ClO, v NO, δ HCC |
| 1013m | 1013m | 1013m | 1005m | 1013f | 1010m | 1005m | 1013m | 999F | v ClO, v NO, δ HCC |
| 837mf | 835mf | 839mf | 834f | 846f | 827m | 846f | 838mf | 833F | v MN, γ CH, v NO |
| 693m | 690m | 690f | 687f | 691m | 690f | 691m | 690m | 741F | γ CC, γ CH, v MN |
| 631m | 632m | 636f | 624F | 624F | 628F | 632m | 636m | 636m | δ CCC, v MN |
| 531f | 531f | 535f | 531m | 531f | 531f | 531f | 531f | 533f | v MN |
| 461m | 461f | 461m | 465f | 463f | 457mf | 461f | 464f | 478f | v MN, v CC, v NO |

*banda encoberta; f = fraca; m = media; mf = muito fraca; F = forte; mF = muito forte; resp. anel = respiração de anel; v = deformação axial; δ = deformação angular no plano; γ = deformação angular fora do plano; α = vibrações do anel;

φ = deformações do anel.

(1a)=[Cu(dohpn)(I)],

(1c)=[Cu(dohpn)(NCS)],

(1e)=[Cu(dohpn)(ampy)](ClO₄),

(1g)=[Cu(dohpn)(ampz)](ClO₄),

(1b)=[Cu(dohpn)(Cl)],

(1d)=[Cu(dohpn)(im)](ClO₄),

(1f)=[Cu(dohpn)(bipy)](ClO₄)·4H₂O,

(1h)=[Cu(dohpn)(H₂O)](ClO₄).

Tabela 5 - Dados de infravermelho da série $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})]^{n+}$. Bandas dos ligantes *N*-heterocíclicos (em KBr).

| ampy | atribuição | im | atribuição | bipy | atribuição | ampz | atribuição |
|--------|----------------------------|--------|---------------|--------|------------|--------|---------------------|
| 3437m | vas NH ₂ | 3102f | vCH, vNH | 3032mf | resp.anel | 3381m | vas NH ₂ |
| 3317o | vs NH ₂ | 3038mf | vNH | 2935f | vCH | 3188f | vs NH ₂ |
| 2927f | vCH | 2917f | vCH | 2849o | vCH | 2944mf | vCH |
| 2848f | vCH | 2848f | vCH | 1628f | vanel | 2918mf | vCH |
| 1636F | δ NH ₂ | 1624m | δNH | 1601m | αCCC | 2838mf | vCH |
| 1612F | γanel | 1531F | vCC+δNH | 1535f | δCH | 1632F | δsNH ₂ |
| 1523F | γanel | 1496f | vCN+δCH+δNH | 1488f | δCH | 1577f | vanel |
| 1430m | vCN+vCC+δNH | 1430m | vCN+vCC+δNH | 1320mf | resp. anel | 1531F | vanel |
| 1332mf | δNH+δCH | 1329f | δNH+δCH | 1010f | vanel | 1480f | vanel |
| 1278f | γCN(NH ₂)+ δCH | 1262f | vCN+vCC | 690mf | αCCC | 1320mf | vCH |
| 1216m | βCH | 1146F | δNH+vCN+δCN | 628F | γCH | 1204f | δCH |
| 1005m | γCH | 1083F | δCH+δNH | 494mf | γanel | 1005m | resp. anel |
| 850o | βCH | 1013m | δCH+γCC | | | 846m | γCH |
| 834f | resp. anel | 912mf | δCH+vCN | | | 531mf | γanel |
| 687f | γanel | 869mf | δNCC+vCN | | | 461f | φCC |
| 531f | αCCC | 846mf | δCNC+δNCN+vCC | | | | |
| 438mf | γanel | 764m | γCH+γanel | | | | |
| | | 691m | γanel | | | | |
| | | 624F | γCH | | | | |

*banda encoberta; f = fraca; m = media; mf = muito fraca; F = forte; mF = muito forte; resp. anel = respiração de anel; v = deformação axial; δ = deformação angular no plano; γ = deformação angular fora do plano; α = vibrações do anel; φ = deformações do anel.

As principais bandas do sistema equatorial aparecem em: 3197-3390 cm^{-1} (vOH), 1627-1636 cm^{-1} (vCN), 1219-1240 cm^{-1} (vNO, vCC, δCH), 461-496 cm^{-1} (vCu-N). Os ligantes axiais *N*-heterocíclicos apresentaram modos de vibração típicos em: 3437 cm^{-1} (vasNH₂) e 1636 cm^{-1} (δNH₂) para ampy; 3102 cm^{-1} (vNH) e 1496 cm^{-1} (vCN) para im; 3032 cm^{-1} (respiração do anel) e 628 cm^{-1} (γCH) para bipy; 3381 cm^{-1}

($\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$) e 1632 cm^{-1} (δNH_2) para ampz. A ausência de deslocamentos significativos das frequências para a região de menor energia sugere que as interações de retrodoação- π do metal com os ligantes tem pouca importância nesta série. Os deslocamentos para maior energia observados são coerentes com interações metal-ligante predominantemente do tipo σ e π -doadoras.

A atribuição das bandas de baixa energia, estiramento cobre-nitrogênio, foi motivo de controvérsia na literatura. Omura e colaboradores⁵⁶ atribuíram os valores de 472 e 412 cm^{-1} para as frequências de estiramento Cu-N no complexo $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$. Por outro lado, Powell e Sheppard⁵⁷ atribuíram bandas acima de 500 cm^{-1} como $\nu(\text{Cu-N})$ em complexos de etilenodiamina com metais da primeira série de transição.

Lever e Mantovani⁵⁸ encontraram a seguinte ordem para os modos de mesma atribuição nos complexos $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{X})_2]$: $400, 403, 406, 412, 412, 414$ e 421 cm^{-1} para $\text{X} = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{NCS}^-, \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$ e NO_3^- , respectivamente. Esse resultado mostra uma boa correlação com o grau de distorção tetragonal à medida que as ligações no plano equatorial se fortalecem quando ligantes tipicamente fracos ocupam as posições axiais. Entretanto essa regularidade não foi observada para diaminas substituídas como a 1,3-diaminopropano²⁰ onde os valores de $\nu(\text{Cu-N})$ praticamente são constantes: $\text{X} = \text{I}^-(365 \text{ cm}^{-1}), \text{Br}^-(364), \text{Cl}^-(368), \text{ClO}_4^-(365), \text{BF}_4^- (368)$ e $\text{NO}_3^-(365)$. Um comportamento semelhante também foi observado na série $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})_2]\text{ClO}_4$, com $\nu(\text{Cu-N})$: $\text{I}^-(461 \text{ cm}^{-1}), \text{Cl}^-(461), \text{SCN}^- (461), \text{ampy} (465), \text{im} (463), \text{bipy}(457), \text{ampz}(461)$ e $\text{H}_2\text{O}(464)$.

4.2.3. Espectroscopia Eletrônica aplicada à série $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})]^{n+}$

Para entender melhor os resultados que serão apresentados nesta seção, são mencionados alguns conceitos relacionados à Teoria de Campo Cristalino no Anexo II.

Os espectros eletrônicos dos complexos da série $[(\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L}))^{n+}]$ são mostrados na Figura 10. Os espectros foram obtidos em solução de dimetilformamida (dmf) bidestilada na presença de excesso (aproximadamente 100 vezes) do ligante axial, L, para minimizar os equilíbrios de dissociação.

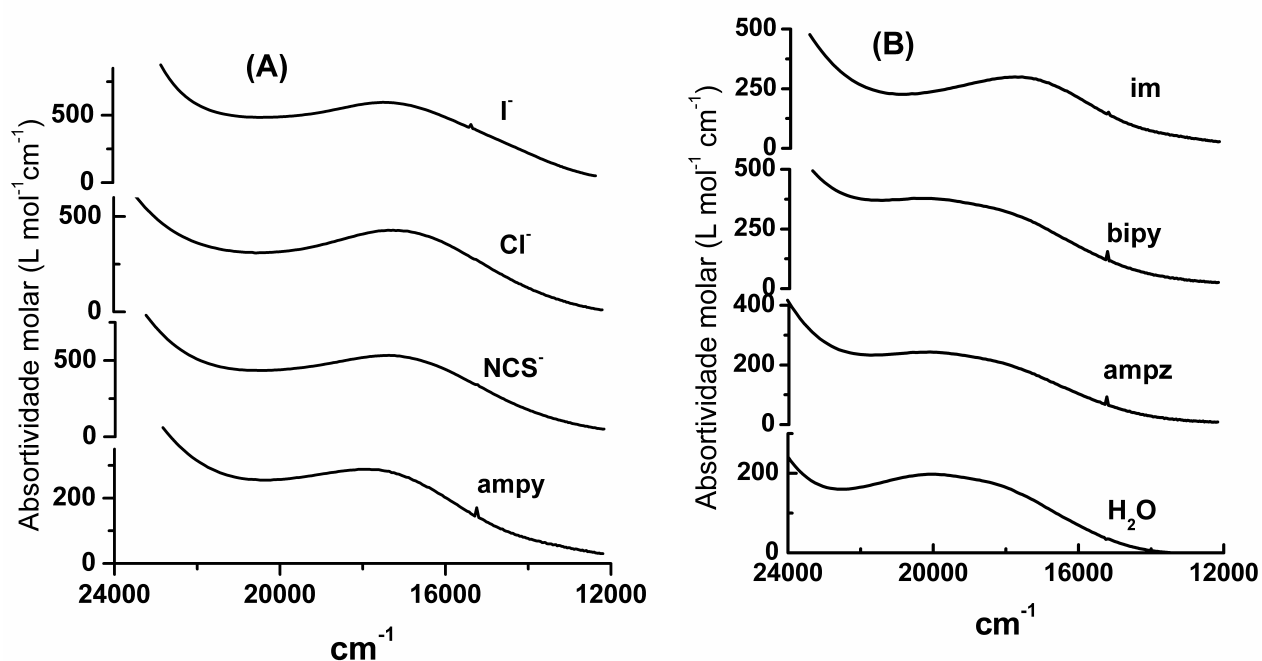
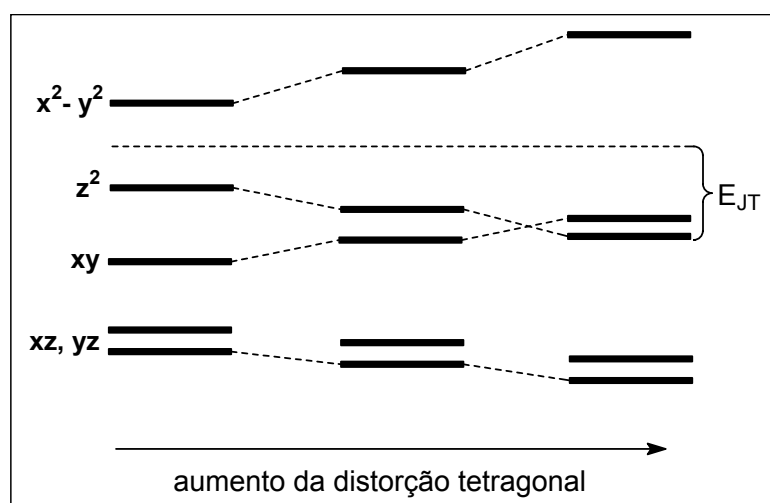


Figura 10 - Espectros eletrônicos da série $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})]^{n+}$ em dimetilformamida

Todos os espectros da série apresentam uma banda larga entre 500 e 600 nm, sem resolução, que também foi observada em amino-complexos de cobre(II)⁵⁹ e engloba as transições $z^2 \rightarrow x^2-y^2$, $xy \rightarrow x^2-y^2$ e $(xz, yz) \rightarrow x^2-y^2$ com máximos entre 17391 e 19880 cm^{-1} (575 e 503 nm) e absorvidades molares típicas de transições de campo cristalino, como mostrado na Tabela 6. Estas três transições, que podem ser melhor visualizadas no Esquema 1, baseiam-se no perfil de desdobramento dos orbitais d do cobre (d^9) na simetria C_{4v} .



Esquema 1 - Representação do diagrama de desdobramento de campo cristalino para os complexos de cobre(II) e a energia de estabilização de Jahn-Teller (E_{JT}).

A partir da deconvolução da banda larga observada foi possível obter valores de energia para as três transições propostas (valores calculados na Tabela 6), observando-se um aumento de energia das transições partindo dos ligantes aniônicos na direção dos ligantes neutros.

A energia de estabilização de Jahn-Teller (E_{JT}) está relacionada com a variação de energia que um orbital d sofre quando há a distorção tetragonal em

relação ao estado degenerado. Assim, os valores de E_{JT} apresentados na Tabela 6 foram obtidos a partir da equação (ver Esquema 1):

$$E_{JT} = \frac{1}{2} E_{transição} (z^2 \rightarrow x^2 - y^2)$$

Tabela 6 - Dados de UV-Vis da série $[Cu(dohpn)(L)]^{n+}$. Energias em cm^{-1} e absorptividades molares entre parêntesis em $L mol^{-1} cm^{-1}$.

| L | $(xz, yz) \rightarrow x^2-y^2$ | $xy \rightarrow x^2-y^2$ | $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ | E_{JT} |
|------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------|
| I ⁻ | 17391 (554) | 14749 (242) | 12903 (70) | 6452 |
| Cl ⁻ | 17452 (393) | 14948 (153) | 12953 (22) | 6477 |
| SCN ⁻ | 17575 (476) | 15129 (209) | 12987 (70) | 6494 |
| ampy | 17668 (235) | 15432 (108) | 13123 (44) | 6562 |
| im | 17762 (252) | 15576 (108) | 13228 (42) | 6614 |
| bipy | 18018 (249) | 15723 (105) | 13369 (36) | 6685 |
| ampz | 18182 (158) | 15873 (64) | 13477 (16) | 6739 |
| H ₂ O | 19881 (130) | 17483 (94) | 15625 (15) | 7813 |

Os máximos foram obtidos via deconvolução da banda por funções bigaussianas. O grande número de algarismos significativos deve-se ao fato de serem valores calculados.

Com base nos espectros eletrônicos, podemos construir a seguinte série espectroquímica em ordem crescente de força do campo ligante: I⁻~Cl⁻<SCN⁻<ampy<im<bipy<ampz<aquo, onde as maiores energias são observadas para os ligantes axiais neutros (Tabela 6).

Este comportamento pode ser explicado, utilizando-se argumentos de campo cristalino. Na formação dos complexos $[Cu(dohpn)(L)]^+$, a energia dos orbitais d é

influenciada por dois fatores: a) aproximação do doador L ao longo do eixo ortogonal ao plano do anel macrocíclico; e b) o movimento do íon de cobre para fora do plano definido pelos 4 nitrogênios. O deslocamento do íon de cobre está relacionado com a força do campo ligante axial e na ausência de efeitos de retrodoação significativos, a capacidade π -doadora parece influenciar decisivamente na ordem observada.

Os ligantes aniônicos possuem grande densidade eletrônica no átomo doador, proporcionando forte campo ligante, com ligações mais curtas com o cobre. Isto favorece o deslocamento do íon metálico para fora do plano do anel. O fortalecimento da ligação axial é compensado pelo enfraquecimento das ligações no plano equatorial e daí um menor desdobramento dos orbitais d do íon de cobre como mostram as energias das transições e a E_{JT} na Tabela 6. Veja Figura 11.

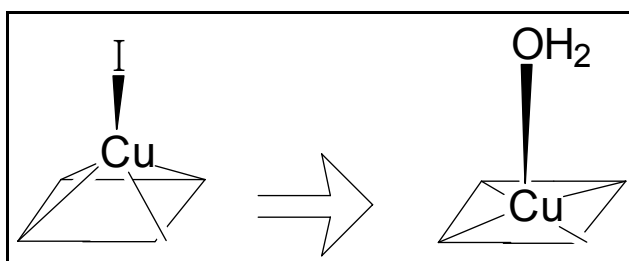


Figura 11 – Representação do comprimento de ligação, relacionado diretamente com a força do campo ligante.

Os ligantes neutros não possuem uma densidade de carga negativa no átomo doador tão alta quanto à observada nos ligantes aniônicos, que são fortes doadores- π . A força de seu campo ligante está relacionado com a densidade eletrônica de seu átomo doador. É interessante observar, ainda, que os ligantes ampy e im exibem desdobramentos de orbitais próximos aos observados para os ligantes aniônicos, indicando que a densidade de carga negativa no átomo doador é maior que aquela

observada para outros ligantes neutros. Estes resultados estão concordantes com a basicidade dos ligantes *N*-heterocíclicos, *ampy* e *bipy*.⁶⁰

Além de não possuir uma carga líquida negativa centrada no átomo de oxigênio, a água, ao contrário dos ligantes π -doadores I^- , Cl^- e SCN^- é um ligante exclusivamente σ -doador. Seu campo ligante é fraco e sua ligação com o átomo de cobre é alongada. Isto mantém o íon de cobre no plano do anel, aumentando as repulsões eletrônicas nos orbitais envolvidos com as ligações axiais, coerente, portanto, com a maior distorção tetragonal observada na série.

Desta forma, podemos utilizar a posição da banda d-d como indicador do grau de distorção tetragonal. Quanto maior a distorção, ou seja, quanto mais fraca a ligação axial, maior o desdobramento dos níveis de energia e maior a energia de estabilização de Jahn-Teller (Tabela 6).

4.3. Caracterização do complexo $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$ (**2b**)

Inicialmente tentou-se isolar o complexo contendo o solvente de síntese, acetonitrila (**2a**), ocupando as posições axiais. Embora o resultado de análise elementar obtido para o composto estivesse coerente com a formulação proposta ($[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$), (% Calc.: C, 39,4; H, 5,5; 18,9. Obtido: C, 39,4; H, 6,4; N, 16,9), notou-se que **2a** é bastante instável, com o átomo de ferro(II) coordenado sendo facilmente oxidado. Há um interesse na estabilização do metal na forma de ferro(II) pela semelhança com o grupo heme da hemoglobina.

Então, na tentativa de obter um complexo mais estável, de modo a facilitar sua caracterização, preparamos um complexo contendo monóxido de carbono ligado ao ferro (**2b**). Acredita-se que o fenômeno da retrodoação exercido pelo CO seja o responsável pelo aumento da estabilidade. O CO é um ligante π -receptor forte e age de modo a retirar densidade eletrônica do metal, aumentando a estabilização do ferro em baixo estado de oxidação.

O resultado da análise elementar para o complexo $\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$ (**2b**) apresentou bons valores, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 - Análise Elementar para o complexo $\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$ (2b)

| Análise Elementar | % C | %H | % N | %Fe |
|-------------------|------|-----|------|------|
| Calculado | 39,3 | 5,0 | 13,5 | 10,8 |
| Encontrado | 39,9 | 5,5 | 14,6 | 12,0 |

4.3.1. Espectrometria de Massa

O espectro foi obtido segundo a técnica FAB⁺. Alguns conceitos relacionados a esta técnica são mencionados no Anexo III.

O espectro de massa (FAB⁺) apresenta um pico base bem definido com $m/z = 295$, referente à espécie $\{\text{Fe}(\text{dohpn})\}^+$. Outros picos importantes são: $m/z = 374$ (14% de intensidade) e $m/z = 307$ (7% de intensidade) atribuídos às espécies $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{py})]^+$ e $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CO})]^+$, respectivamente, que fornecem suporte à presença da piridina e do CO como ligantes axiais (Figura 12).

Os picos com m/z menores que 295 são relativos a fragmentações do ligante equatorial, majoritariamente.

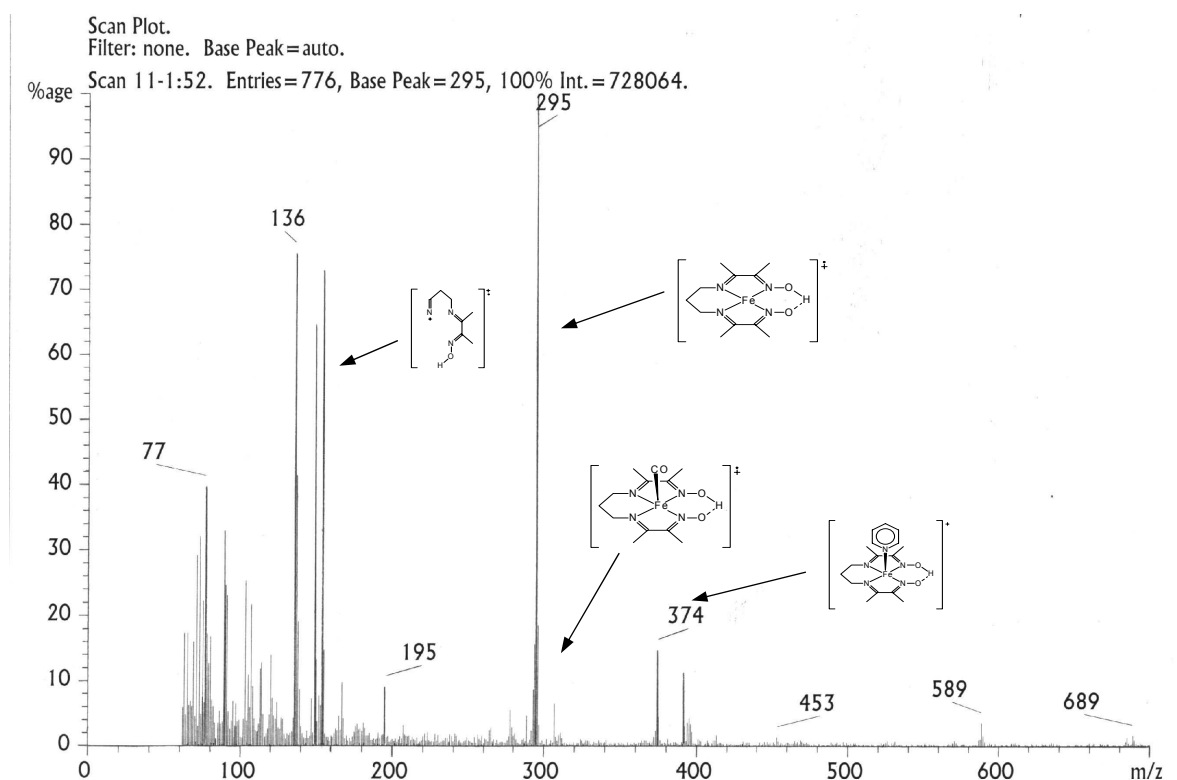


Figura 12 - Espectro de massa de $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CO})(\text{py})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2b)

4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$ é mostrado na Figura 13 e as atribuições das principais bandas na Tabela 8.

As bandas mais importantes ocorrem em 2023 cm^{-1} (νCO), 1652 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1096 cm^{-1} (νClO , δHCC), 977 cm^{-1} (νNO) e 534 , 493 , 465 cm^{-1} ($\nu\text{M}-\text{N}$, $\nu\text{M}-\text{C}$). A atribuição é sustentada pelo espectro teórico obtido pelo método semi-empírico PM3 (ver Tabela 8). Uma pequena explanação sobre métodos semi-empíricos encontra-se no Anexo IV.

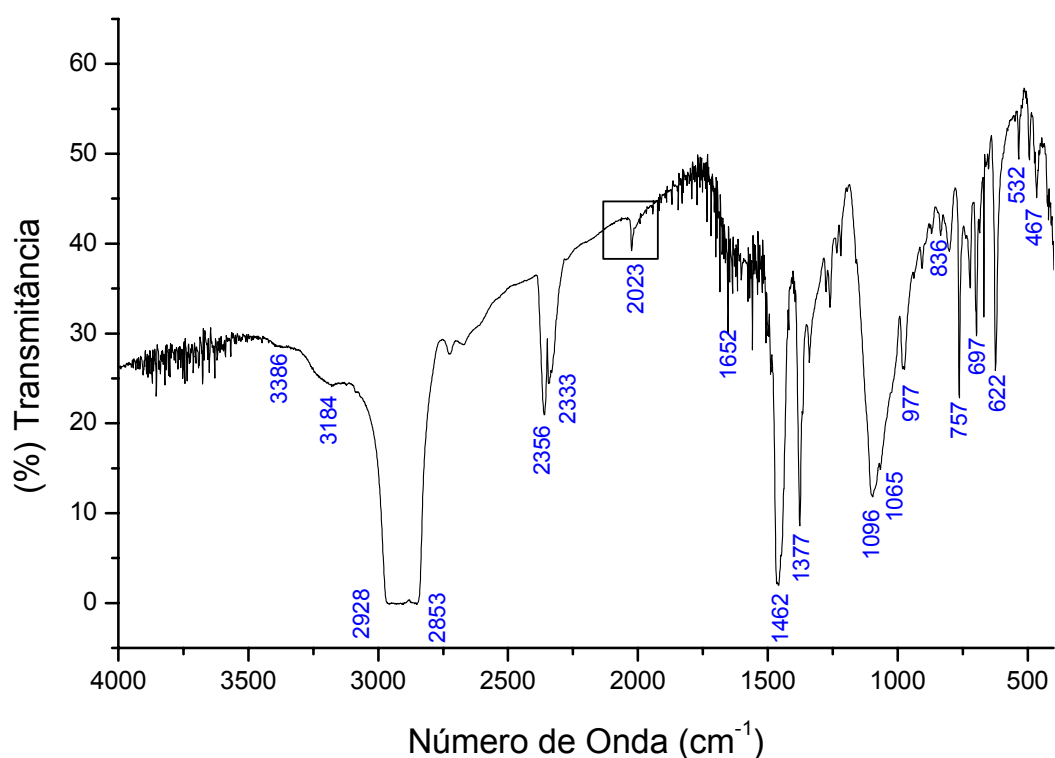


Figura 13 - Espectro de Infravermelho de $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CO})(\text{py})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabela 8 – Dados de Infravermelho experimentais e calculados do dohpn e do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$ em cm^{-1}

| dohpn Experimental | dohpn PM3 | Fe-Complexo Experimental | Fe-Complexo PM3 | Atribuição |
|--------------------|--------------------|--------------------------|-----------------|--|
| 3278m, 3264m | 3941, 3418, *3413* | 3386mf, 3184mf | 3729 | νOH |
| no | no | 2023f | 2197 | $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ |
| 1679F | 1868 | 1652mf ** | 1756 | $\nu\text{C}=\text{N}$ |
| no | no | 1096F | 1103 | νClO |
| 1094F | 1025 | 1065F | 1098 | δHCC |
| 966m | 929 | 977m | no | νNO |
| 831F | 874 | 834f | 822 | $\delta\text{C}=\text{NO}$ |
| 657f | 674 | 697m | 672 | $\gamma\text{C}=\text{NO}, \delta\text{C}=\text{NC}$ |
| no | no | 534, 493, 465f | 599, 502, 479 | $\nu\text{M}-\text{N}, \nu\text{M}-\text{C}$ |

*método AM1; f = fraca; mf = muito fraca; m = média; F = forte; mF = muito forte
no = não observada

** valor aproximado da banda, já que a região apresenta bastante ruído.

Considerando o fato de que os cálculos foram aplicados para a molécula na fase gasosa, as concordâncias das frequências com os valores experimentais são aceitáveis. A maior diferença está relacionada particularmente ao modo νOH , embora uma frequência mais próxima da experimental possa ser obtida usando-se o método AM1 para o ligante dohpn.

4.3.3. Espectroscopia de ^1H -RMN e ^{13}C -NMR

O espectro de ^1H -RMN do $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CO})(\text{py})](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ evidencia a piridina como ligante axial, com sinais em 8,1, 7,7 e 7,4 ppm (Figura 14).

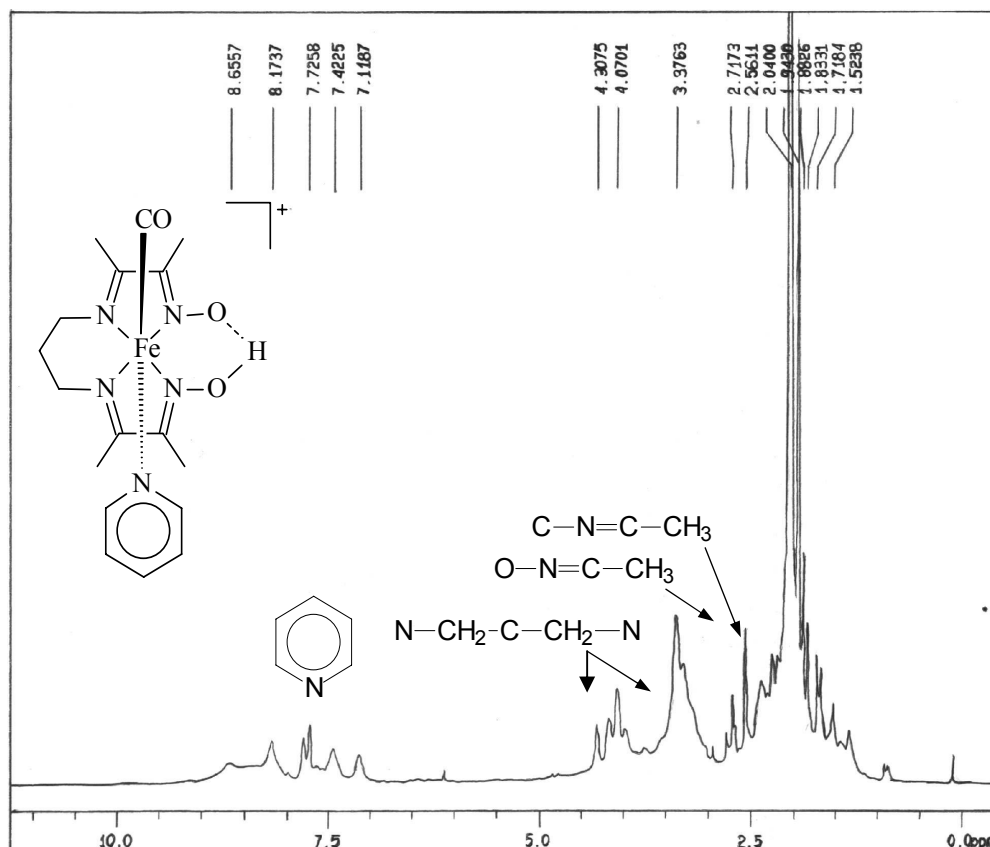


Figura 14 - Espectro de ^1H RMN de $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CO})(\text{py})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em acetona.

Os dois sinais singlete a 2,37 e 2,56 ppm foram atribuídos aos hidrogênios metílicos ($\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ e $\text{C}-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$) e os multipletos a 3,38 e 4,07 ppm são de dois pares de hidrogênios metilênicos do ligante dohpn ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$). O Outro sinal metilênico

($\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}$) é mascarado pelo solvente. No espectro de ^{13}C -NMR do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$, a piridina apresenta sinais em 163,04, 137,05 e 125,34

(carbonos α , β e γ ,

Figura 15) e o dohpn em 47,05 ppm ($-\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-$) e 29,76-39,64 ppm

($-\text{N}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_2-\text{N}-$).

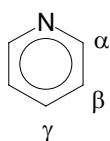


Figura 15 - Representação dos carbonos α , β e γ da piridina.

4.3.4. Espectroscopia Mössbauer

Algumas informações relevantes sobre a técnica da Espectroscopia Mössbauer são mencionadas no Anexo V.

O espectro de Mössbauer, obtido a partir de uma solução resfriada a 77K do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$, exibe um dubleto muito bem definido (Figura 16). Os valores de deslocamento isomérico ($i.s.=0,30 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) e de desdobramento de quadrupolo ($q.s.=1,73 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) confirmam a presença de ferro(II) spin baixo, esperado para este tipo de complexo. A ausência de outros picos dentro da faixa estudada indica que os centros de ferro encontram-se em um único estado de oxidação.

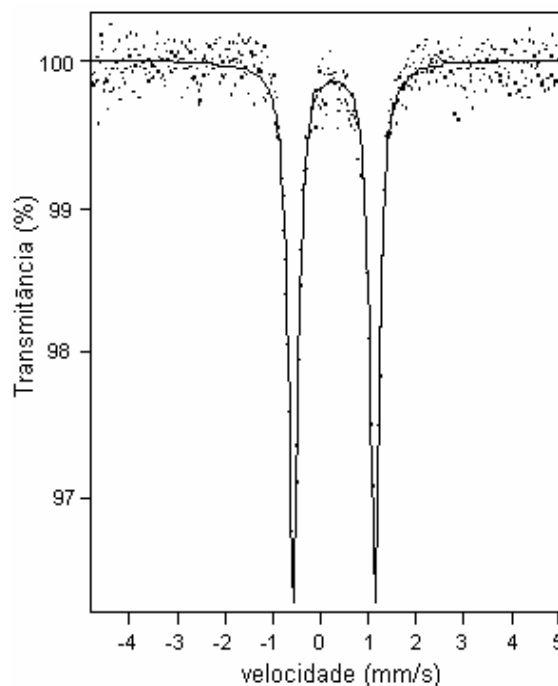


Figura 16 - Espectro de Mössbauer de $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CO})(\text{py})]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Tabela 9 – Valores de I.S. e Q.S. para complexos do tipo $[\text{Fe}(\text{dmgh})_2\text{L}_2]$.

| L | I.S. ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) | Q.S. ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) |
|-------|--|--|
| nim | 0,226 | 1,370 |
| ptbpy | 0,223 | 1,760 |
| pmepy | 0,221 | 1,800 |
| py | 0,220 | 1,790 |
| pcmpy | 0,219 | 1,781 |
| ampz | 0,214 | 1,660 |

nim = n-metilimidazol, ptbpy = 4-terbutilpiridina, pmepy = 4-metilpiridina, py = piridina, pcmpy = 4-carboximetilpiridina, ampz = 2-aminopirazina.

Valores típicos de deslocamento isomérico e desdobramento de quadrupolo para complexos macrocíclicos bis(dimetilgloximato) ferro(II) contendo ligantes axiais N-heterocíclicos (incluindo piridina) a temperatura ambiente foram relatados na literatura⁶⁰ como mostra a Tabela 9.

4.3.5. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

O espectro de UV-Vis do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$ em metanol mostra três bandas a 532, 387 e 286 nm e bandas muito fracas a 680, 585, 489 e 442 nm (Figura 17A). As bandas estão identificadas de 1 a 7 no espectro do Visível ao Ultravioleta. A banda mais forte na faixa do visível (banda 3) foi atribuída à transição TC do metal \rightarrow dohpn. A análise gaussiana desta banda larga e assimétrica mostra uma componente fraca na região de alta energia (banda 4).

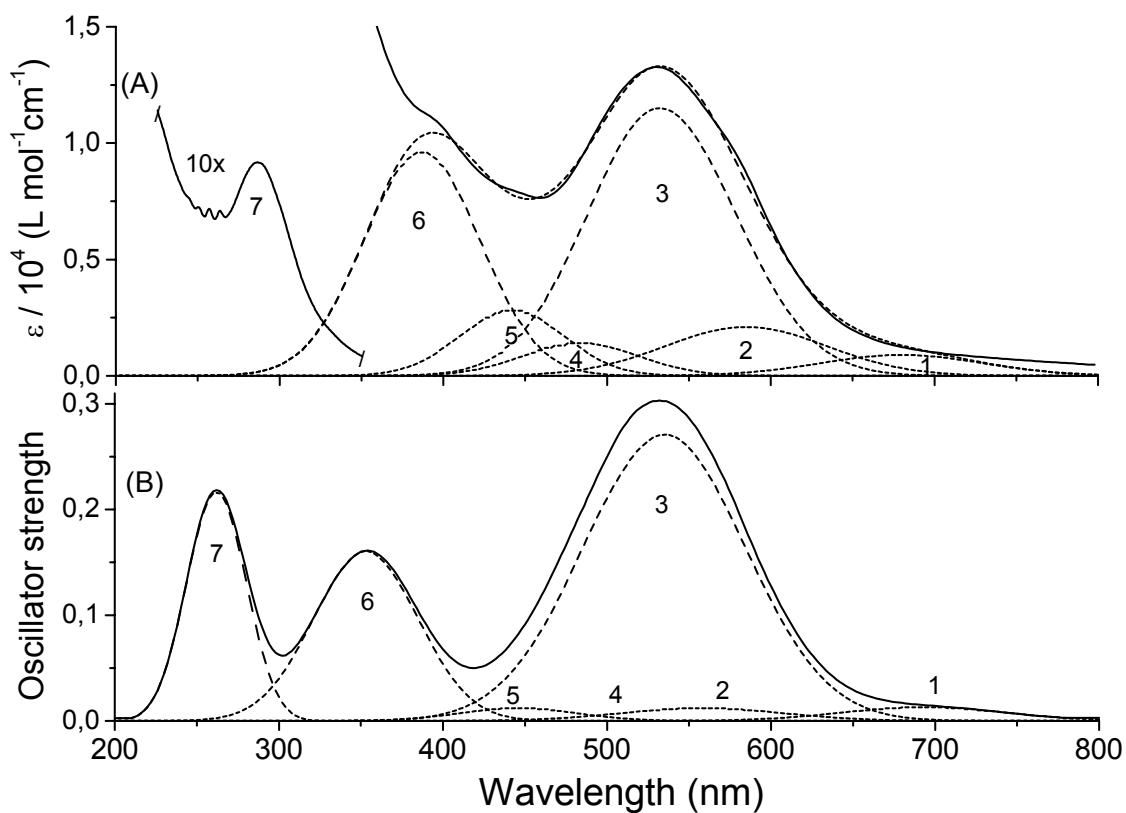


Figura 17 - (A) Espectro Eletrônico Experimental do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})]^+$ em metanol (linha contínua) com análises Gaussianas (linha pontilhada). (B) Espectro teórico ZINDO/S (linha contínua) baseado nas bandas Gaussianas (linha pontilhada).

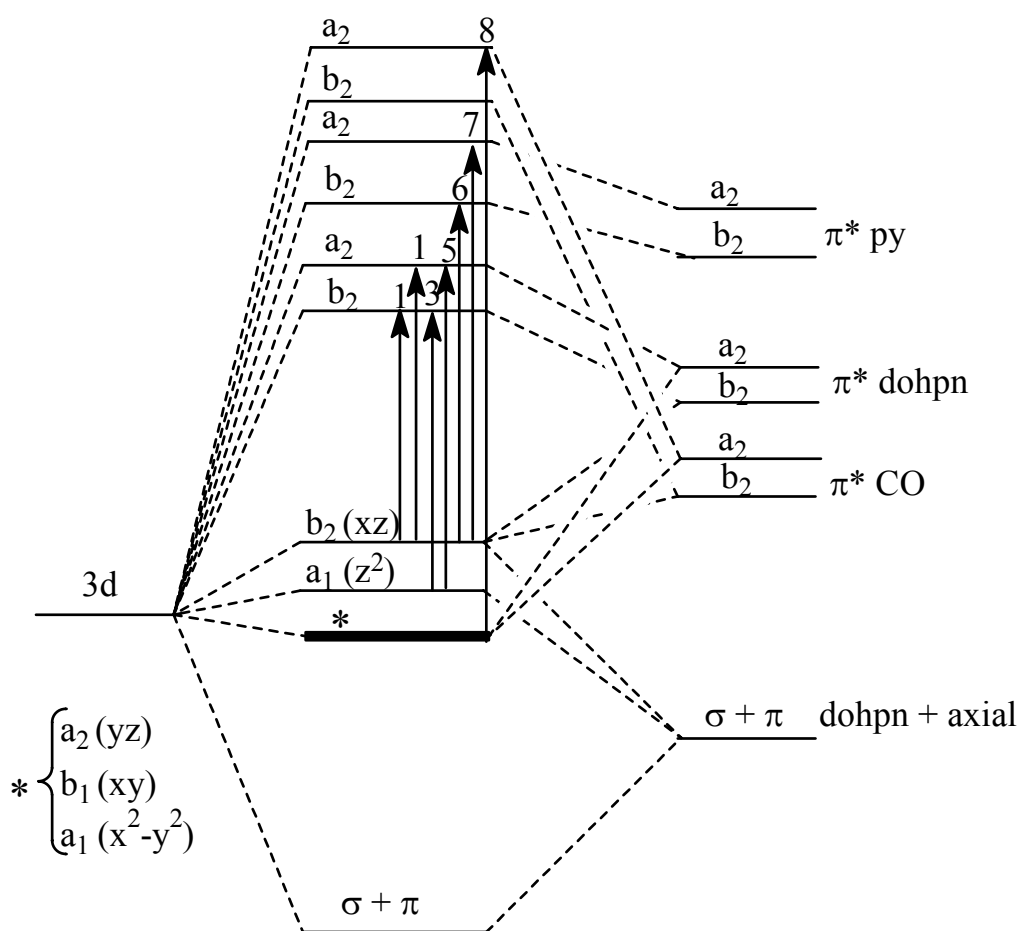
As atribuições destas bandas, que são típicas de complexos ferro(II)-diimínicos, foram motivo de controvérsia. Inicialmente Krumholz ⁶¹ as interpretou como duas bandas TCML envolvendo níveis π^* distintos. Em outra explanação foram consideradas transições de campo ligante. ^{62,63,64} Clark e colaboradores ⁶⁵, baseado

no perfil de excitação do espectro Raman ressonante, finalmente verificou a natureza vibrônica deste ombro de alta energia uma vez que a diferença de energia

com a banda principal está próxima da frequência de estiramento do grupo C=N. No caso das bandas 3 e 4 a separação de energia é de 1653 cm^{-1} , praticamente idêntica à frequência de estiramento C=N vista para o complexo em 1652 cm^{-1} e para o ligante dohpn livre a 1679 cm^{-1} . A estrutura da banda 3 foi então atribuída a uma transição vibrônica do cromóforo ferro(II)-iminooxima, uma interpretação já usada para bis(diimina), poli-imina e complexos de ferro(II) relatados.^{66,67,68,69} A banda 5, em 442 nm, foi atribuída como uma segunda banda TC metal→dohpn uma vez que a separação de energia com a banda 4 é muito alta (2174 cm^{-1}). As bandas 6 e 7 a 387 e 286 nm, respectivamente, foram tentativamente atribuídas à transição $d\pi(\text{Fe}^{2+})\rightarrow p\pi^*(py)$, embora suas intensidades não puderam ser determinadas com certeza devido a forte sobreposição com transições internas $\pi-\pi^*$ dos ligantes na região ultravioleta do espectro. Esta interpretação teve suporte a partir dos cálculos teóricos como discutido a seguir.

Uma simulação do espectro (Figura 17B) baseada nos cálculos ZINDO/S⁷⁰ foi realizada para uma configuração com 142 elétrons ocupando 133 orbitais em um estado spin-baixo para o centro de ferro ($2S+1=1$).

Um diagrama de orbital molecular qualitativo foi construído baseado em uma microsimetria C_{2v} ao redor do íon metálico. Como pode ser visto no Esquema 2 e na Tabela 10 a correlação entre os resultados teóricos e experimentais foi muito boa.



Esquema 2 - Diagrama de orbitais moleculares do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})]^+$.

Tabela 10 – Dados Experimentais e Simulados ZINDO/S e UV-VIS do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)$.

| Banda | Experimental (nm) | ZINDO/S ^a (nm) | Atribuição ^b | Níveis OM |
|-------|-------------------|---------------------------|---|--------------------------------------|
| 1 | 680 | 693 (0.013) | $d_{xz}\text{Fe}(b_2) \rightarrow \pi^* \text{dohpn}(b_2, a_2)$ | 70 \rightarrow 72(73) ^c |
| 2 | 585 | no | vibrônica da banda 3 | 69 \rightarrow 72 |
| 3 | 532 | 535 (0.27) | $d_z^2\text{Fe}(a_1) \rightarrow \pi^* \text{dohpn}(b_2)$ | 69 \rightarrow 72 |
| 4 | 489 | no | vibrônica da banda 3 | 69 \rightarrow 72 ou |
| 4 | 489 | 505 (0.003) | $d_{xy}\text{Fe}(b_1) \rightarrow \pi^* \text{dohpn}(b_2)$ | 67 \rightarrow 72 |
| 5 | 442 | 446 (0.012) | $d_z^2\text{Fe}(a_1) \rightarrow \pi^* \text{dohpn}(a_2)$ | 69 \rightarrow 73 |
| 6 | 387 | 353 (0.16) | $d_{xz}\text{Fe}(b_2) \rightarrow \pi^* \text{py}(b_2)$ | 70 \rightarrow 74 |
| 7 | 286 | 262 (0.22) | $d_{xz}\text{Fe}(b_2) \rightarrow \pi^* \text{py}(a_2)$ | 70 \rightarrow 75 |
| 8 | no | 285 (0.005) | $d_x^2 - y^2\text{Fe}(a_1) \rightarrow \pi^* \text{CO}(a_2)$ | 67 \rightarrow 77 |

^a força do oscilador entre parênteses;

^b todas as transições permitidas por simetria, exceto 2,4, 5 e 8;

^c acidentalmente degeneradas;

no = não observada

Ambos os ligantes axiais podem rodar livremente na solução, então uma forte interação entre orbitais ocupados do metal $d_{xz}(b_2)$ e $d_{yz}(a_2)$ e os níveis vazios b_2 e $a_2 - \pi^*$ dos ligantes equatorial e axiais ocorre simultaneamente de forma competitiva. Os orbitais HOMO exibem forte caráter $d\pi$ do metal, explicitamente: (coeficientes são mostrados entre parêntesis) $d_{yz}(a_2)$, $d_{xy}(b_1)$ e $d_x^2 - y^2(a_1)$ no nível 67 (0,88), $d_z^2(a_1)$ e $d_{xz}(b_2)$ nos orbitais moleculares 69(0,58) e 70(0,59), respectivamente (ver outros valores na Tabela 11). Os orbitais LUMO são representados pelos seguintes níveis (coeficientes dos orbitais moleculares entre parêntesis): 71(0,99), 72(0,96) e

73(0,80) do dohpn; 74(0,76) e 75(1,00) da piridina e níveis 76 (0,78) e 77(0,91) do monóxido de carbono.

Tabela 11 – Composição dos orbitais moleculares.

| OM | Energia(a.u.) | %Fe | %dohpn | %piridina | %CO |
|----|---------------|-------|--------|-----------|-------|
| 65 | -0,473 | 8,08 | 60,77 | 28,03 | 3,13 |
| 66 | -0,465 | 1,61 | 82,38 | 15,50 | 0,51 |
| 67 | -0,449 | 88,44 | 10,43 | 1,06 | 0,07 |
| 68 | -0,447 | 0,65 | 15,64 | 83,67 | 0,05 |
| 69 | -0,417 | 58,36 | 38,98 | 1,73 | 0,93 |
| 70 | -0,411 | 58,81 | 32,82 | 7,98 | 0,39 |
| 71 | -0,344 | 0,95 | 98,81 | 0,07 | 0,16 |
| 72 | -0,193 | 1,28 | 95,51 | 0,93 | 2,28 |
| 73 | -0,167 | 19,63 | 79,67 | 0,22 | 0,49 |
| 74 | -0,147 | 0,90 | 1,00 | 96,42 | 1,68 |
| 75 | -0,120 | 0,02 | 0,35 | 99,52 | 0,11 |
| 76 | -0,118 | 5,44 | 14,95 | 1,92 | 77,69 |
| 77 | -0,112 | 2,85 | 6,40 | 0,12 | 90,63 |

A banda em 680 nm tem contribuições de duas transições TC de baixa intensidade: $d_{xz}Fe(b_2) \rightarrow \pi^* dohpn(b_2)$ e $d_{xz}Fe(b_2) \rightarrow \pi^* dohpn(a_2)$ que são degeneradas. A banda mais intensa com força do oscilador de 0,27 em 523 nm (banda 3) e suas vibrônicas (bandas 2 e 4) foram atribuídas à transição $d_{xy}Fe(a_1) \rightarrow \pi^* dohpn(b_2)$. A

transição 5 a 442 nm é uma nova TCML, proibida por simetria e atribuída a $d_z^2\text{Fe}(a_1) \rightarrow \pi^*\text{dohpn}(a_2)$.

As bandas 6 e 7 são devidas às transições do $d_{xz}(b_2)$ do metal para b_2 e $a_2-\pi^*$, níveis 74 e 75 da piridina, respectivamente.

Por último, a banda 8 foi atribuída a uma transição $d_{x^2-y^2}\text{Fe}(a_1) \rightarrow \pi^*\text{CO}(a_2)$ de alta energia (OM's 67→77). Esta transição tem uma força do oscilador muito pequena e está completamente mascarada pela banda 7, que é intensa e envolve praticamente a mesma energia.

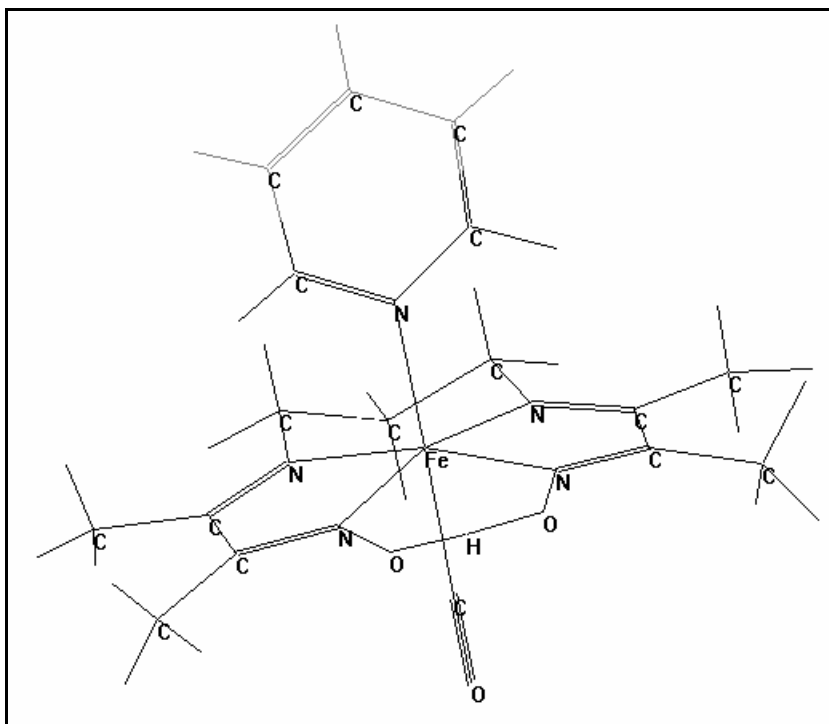


Figura 18 - Otimização de geometria para o $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})]^+$.

A otimização da geometria para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})]^+$ pelo método da mecânica molecular (MM^+) mostrou uma molécula com ambiente octaédrico em

torno do íon de ferro, com os ligantes py e CO ocupando as posições axiais (Figura 18). As principais distâncias e ângulos médios são dadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Principais distâncias (Å) e ângulos (graus) de ligação no complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{py})(\text{CO})]^+$, obtidos por otimização de geometria pelo método MM⁺.

| Distâncias de ligação (Å) | | Ângulos de ligação (graus) | |
|---------------------------|--------|----------------------------|--------|
| Fe – N (py) | 1,8876 | (py)N – Fe – N(dohpn) | 96,05 |
| Fe – C | 1,9014 | (imina)N – Fe – N(oxima) | 79,87 |
| Fe – N (dohpn) | 1,8623 | (imina)N – Fe – N(imina) | 105,61 |
| C – O | 1,1301 | (oxima) – Fe – (oxima) | 92,04 |
| N – O | 1,3026 | Fe – C – O | 179,58 |
| C – N (imina) | 1,2716 | | |
| C – N (oxima) | 1,2897 | | |

4.4. Complexos binucleares

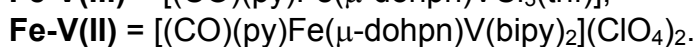
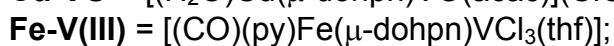
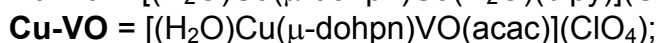
Como foram obtidos bons resultados nas tentativas de metalação do ligante dohpn com Cu(II) e Fe(II), prosseguimos para as sínteses de complexos bimetálicos a partir destes complexos mononucleares.

4.4.1. Análise Elementar

Os resultados de microanálise (Tabela 13) para a série estão coerentes com as formulações propostas demonstrando a potencialidade do complexo macrocíclico dohpn em acomodar dois centros metálicos.

Tabela 13 - Análise elementar para os complexos binucleares preparados. Valores calculados entre parênteses.

| Composto | C(%) | H(%) | N(%) | Cu(%) | Fe(%) | V(%) |
|-------------------------|------------|----------|------------|---------------|-------------|-------------|
| Cu-Cu (3a) | 32,9(33,3) | 4,1(4,0) | 10,8(11,1) | 16,10 (16,80) | - | - |
| Cu-VO (3b) | 32,4(32,8) | 4,8(4,7) | 10,5(9,6) | 9,96 (10,86) | - | 8,19 (8,70) |
| Fe-V(III) (4a) | 34,0(35,2) | 5,3(4,5) | 13,4(12,1) | - | 8,94 (9,49) | 8,02 (8,65) |
| Fe-V(II) (4b) | 47,0(46,1) | 3,3(4,1) | 11,7(13,1) | - | 6,25 (5,80) | 5,77 (5,29) |



4.4.2. Espectroscopia de Infravermelho

As Figuras 19 e 20 apresentam os espectros vibracionais dos complexos binucleares de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ (**3a**) e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{VO}^{\text{IV}}$ (**3b**). A Tabela 14 mostra as atribuições tentativas para os bimetálicos.

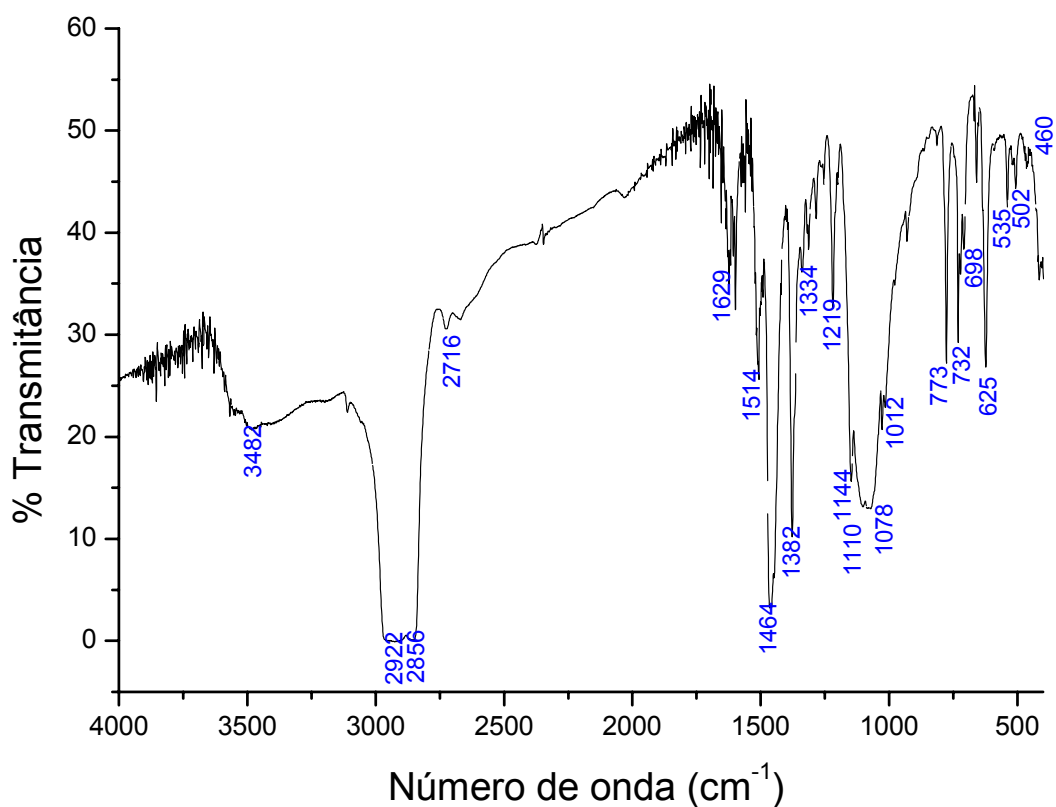


Figura 19 - Espectro de Infravermelho do complexo $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**3a**) em nujol.

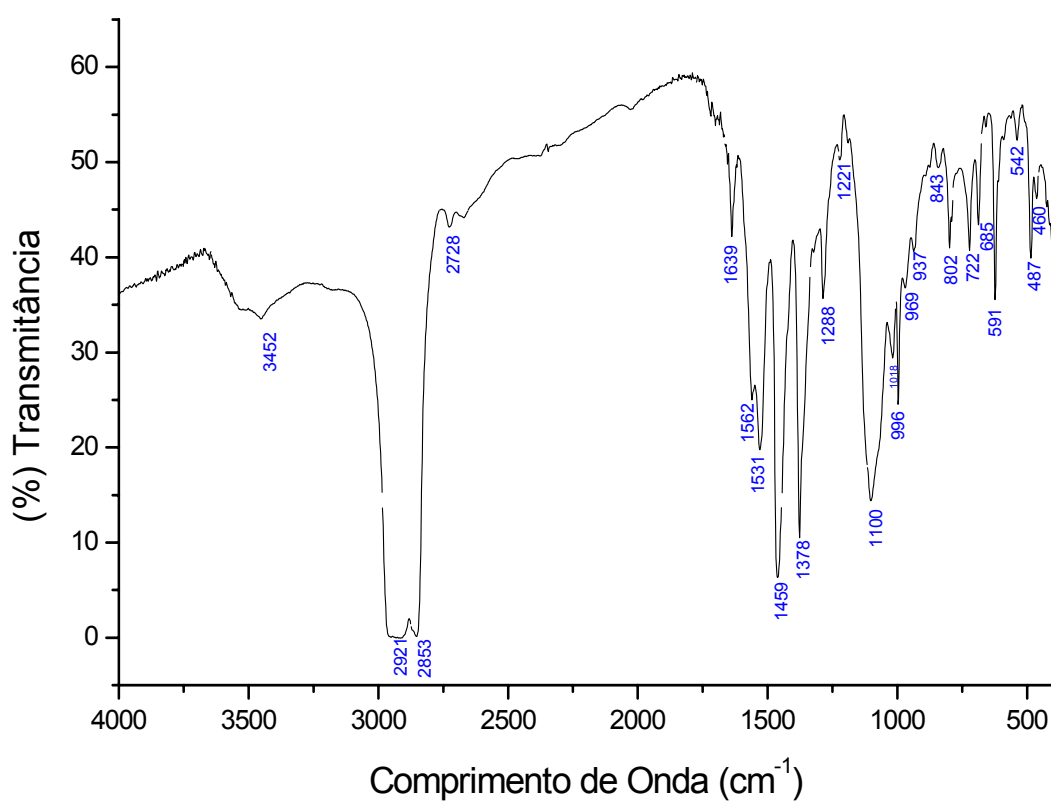


Figura 20 - Espectro de Infravermelho do $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{VO}(\text{acac})]\text{ClO}_4$ (3b) em nujol.

Tabela 14 – Atribuição dos espectros de infravermelho dos complexos de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{VO}^{\text{IV}}$ (3a) e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ (3b).

| dohpn | $\text{VO}(\text{acac})_2$ | 2,2'-bipy | $\text{Cu}^{\text{II}}\text{VO}^{\text{IV}}$ | $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ | Atribuições |
|-------|----------------------------|-----------|--|--|--|
| 1628 | - | - | 1639 | 1629 | νCN |
| - | - | 1605 | - | 1600 | estiramento do anel |
| - | 1561 | - | 1562 | - | $\nu(\text{C}^{\equiv}\text{C}) + \nu(\text{C}^{\equiv}\text{O})$ |
| - | 1533 | - | 1531 | - | $\nu(\text{C}^{\equiv}\text{C}) + \nu(\text{C}^{\equiv}\text{O})$ |
| - | 1285 | - | 1288 | - | $\nu(\text{C}^{\equiv}\text{CH}_3) + \nu(\text{C}^{\equiv}\text{O})$ |
| - | - | 1229 | - | 1219 | estiramento do anel + $\delta\text{CH}(\text{plano})$ |
| 1094 | - | - | 1100 | 1110 | νClO , νNO , δHCC |
| - | 997 | - | 996 | - | $\nu\text{V}=\text{O}$ |
| - | 937 | - | 937 | - | $\nu(\text{C}^{\equiv}\text{C}) + \nu(\text{C}^{\equiv}\text{O})$ |
| - | 799 | - | 802 | - | $\pi(\text{CH})$ |
| - | - | 775 | - | 773 | γCH fora do plano da ligação |
| 722 | 718 | - | 722 | 732 | γCC , γCH , νMN |
| - | 685 | - | 685 | - | $\nu(\text{CCH}_3) + \text{deformação do anel} + \nu(\text{MO})$ |
| - | - | 634 | - | 625 | anel no plano da ligação |
| 483 | 483 | - | 487 | - | νMN , νCC |

As Figuras 21 e 22 apresentam os espectros vibracionais dos complexos binucleares de Fe-V(III) (**4a**) e Fe-V(II) (**4b**). A [Tabela 15](#) mostra as atribuições tentativas para os bimetálicos.

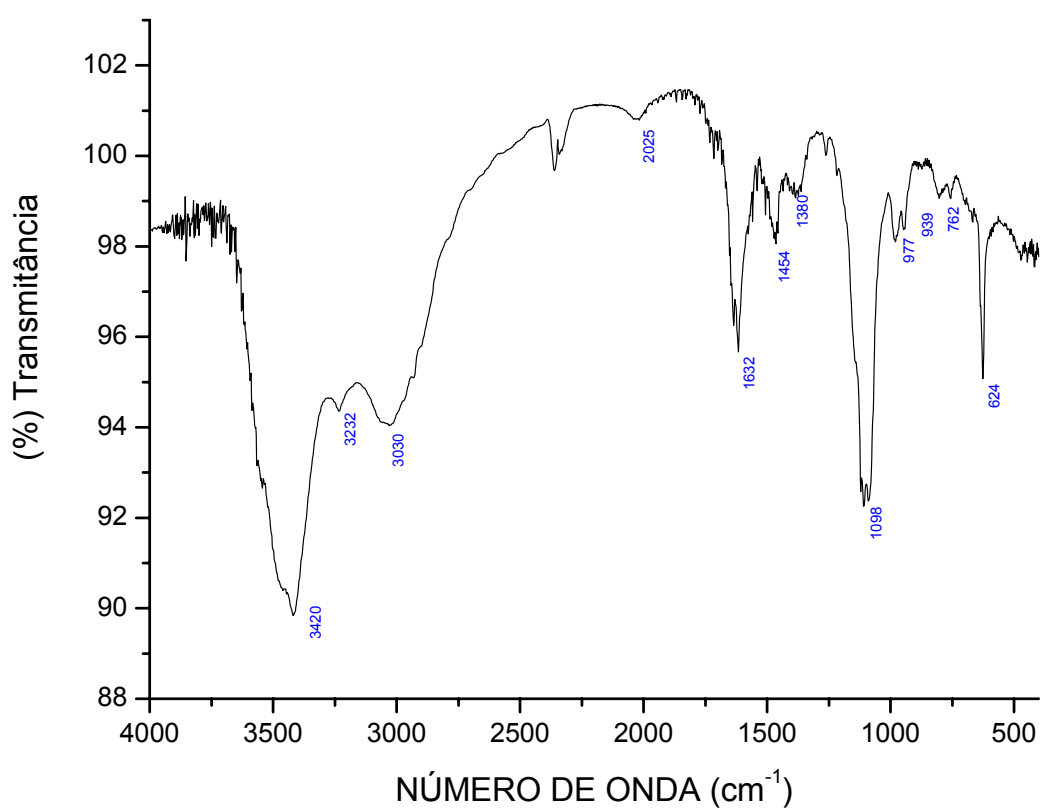


Figura 21 – Espectro de Infravermelho do [(CO)(py)Fe(μ-dohpn)VCl₃(thf)] (**4a**) em nujol.

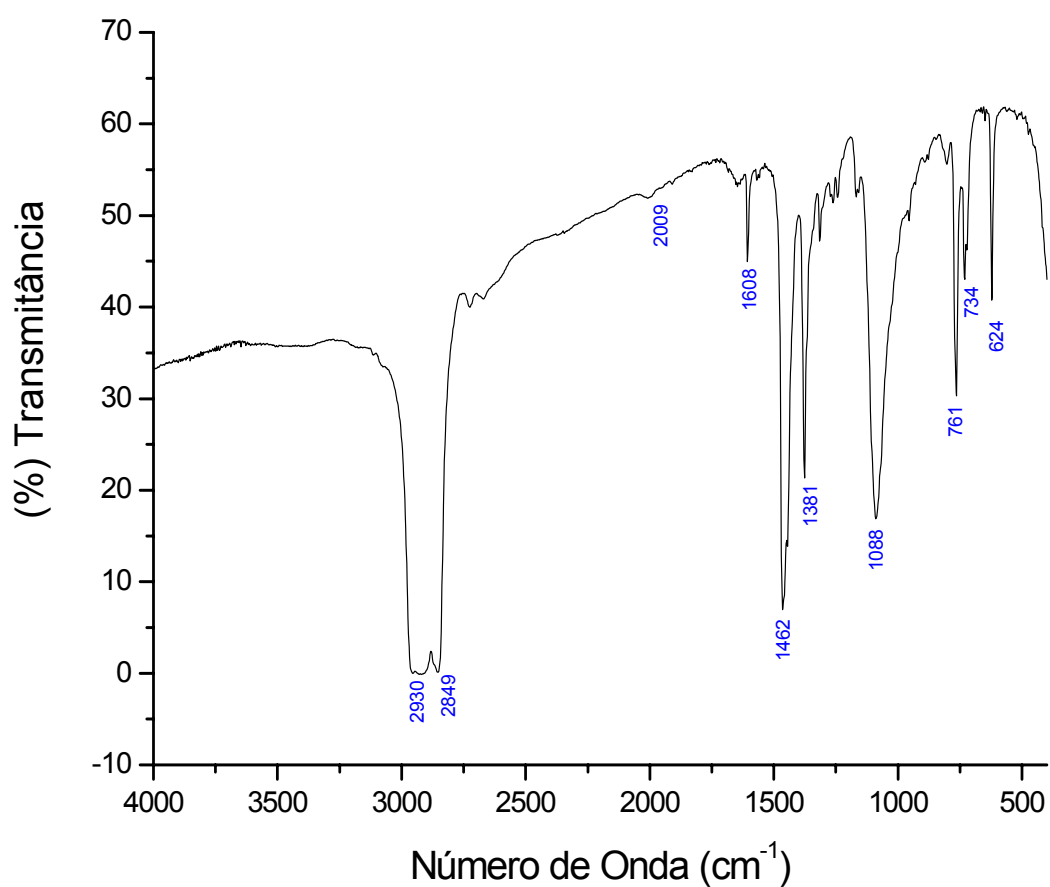


Figura 22 - Espectro de Infravermelho do [(CO)(py)Fe(μ -dohpn)V(bipy)₂](ClO₄)₂ (4b) em nujol.

Tabela 15 - Atribuição dos espectros de infravermelho dos complexos de Fe-V(III) (4a) e Fe-V(II) (4b).

| dohpn | Unidade Fe-dohpn | 2,2'-bipy | Fe-V(III) | Fe-V(II) | Atribuições |
|-------|------------------|-----------|-----------|----------|--|
| - | 2023 | - | 2025 | 2009 | $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ |
| 1628 | 1652** | - | 1632 | 1647mf | νCN |
| - | - | 1605 | - | 1608 | estiramento do anel |
| - | - | 1229 | - | 1242mf | estiramento do anel+ δCH (plano) |
| 1094 | - | - | 1098 | 1088 | νClO , νNO , δHCC |
| - | - | - | 977 | - | $\nu\text{V-O}$ |
| - | - | 775 | - | 761 | γCH fora do plano da ligação |
| 722 | - | - | 762 | 734 | γCC , γCH , νMN |
| - | - | 634 | - | 624 | anel no plano da ligação |

** = valor aproximado da banda, já que a região apresenta bastante ruído.
mf = muito fraca.

A banda larga na região de 1100 cm^{-1} observada para o complexo Fe-V(III) (**4a**) está relacionada também com vibrações da ligação C-O do thf. Estas bandas são normalmente difíceis de serem visualizadas na maioria dos éteres e no caso deste composto, explica a única banda bastante larga observada na região.

No caso do complexo Fe-V(II) (**4b**), a banda intensa e bem definida na mesma região de 1100 cm^{-1} está relacionada a vibrações do ligante macrocíclico (νNO , δHCC), mas é predominantemente relacionada ao estiramento Cl-O do íon perclorato, que é uma banda bem característica.

4.4.3. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

Os espectros dos complexos CuCu (**3a**) e CuVO (**3b**) (Figuras 23, 24 e 25) apresentaram uma banda larga (ombro, indicado por seta nos gráficos) na região de 550-600 nm ($\epsilon \sim 500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) que foi atribuída, por semelhança ao complexo $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]^+$, ao conjunto de transições de campo cristalino: $z^2 \rightarrow x^2-y^2$, $xy \rightarrow x^2-y^2$ e $(xz, yz) \rightarrow x^2-y^2$.

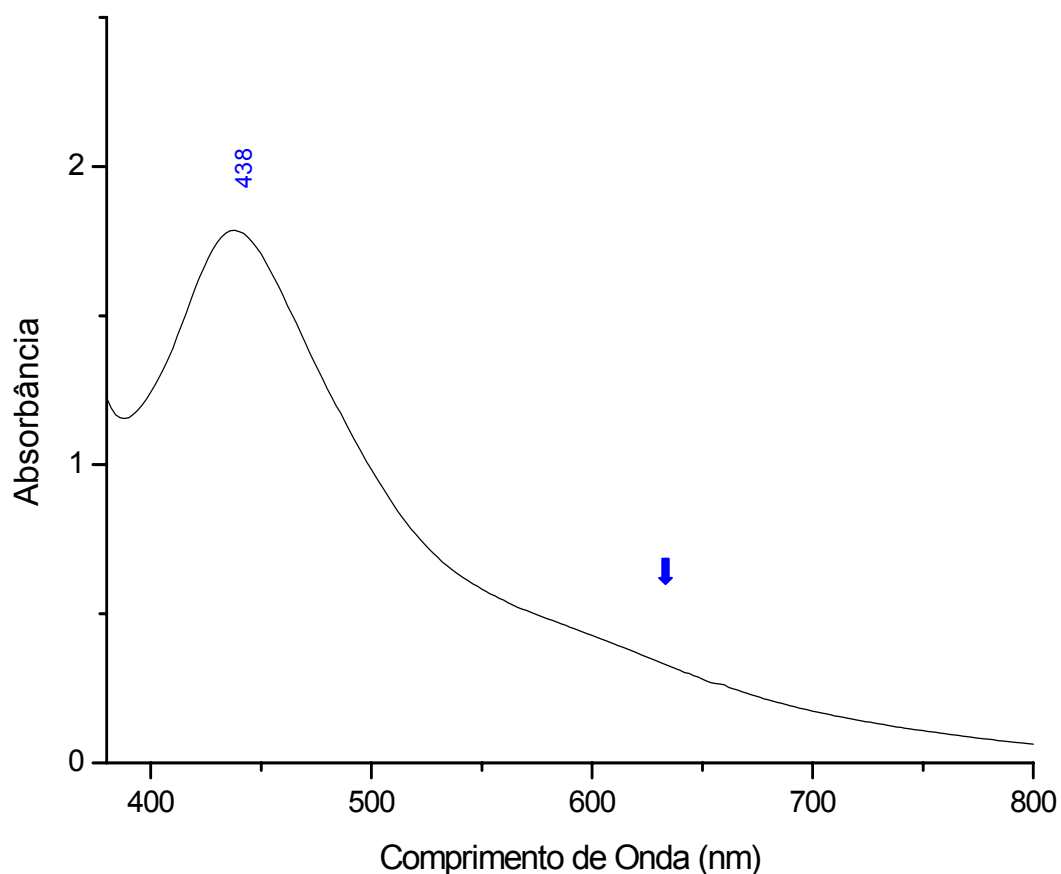


Figura 23 – Espectro Eletrônico do $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**3a**) em dimetilformamida; $c = 6,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A banda intensa em 438 nm ($\varepsilon = 2700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) observada no espectro do complexo CuCu (**3a**) foi atribuída a uma transição de transferência de carga $d\pi(\text{Cu}) \rightarrow p\pi^*(\text{bipy})$. As bandas intensas observadas na região de 300 nm no complexo CuCu (**3a**) (Figura 24) têm contribuição predominante de transições internas $\pi-\pi^*$ da 2,2'-bipiridina.

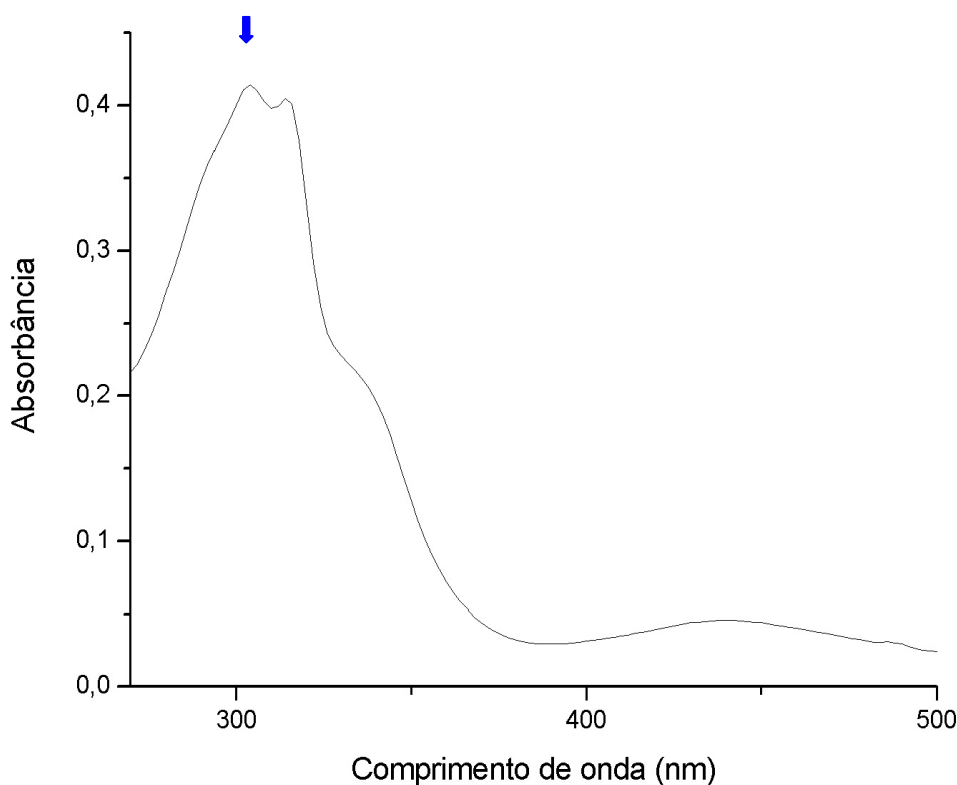


Figura 24 - Espectro Eletrônico do $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**3a**) em dimetilformamida, perfil de bandas da bipiridina.

Para o CuVO (**3b**), a região do espectro entre 600 e 700 nm (Figura 25) apresenta a contribuição de transições d-d de baixa intensidade, típicas da vanadila.

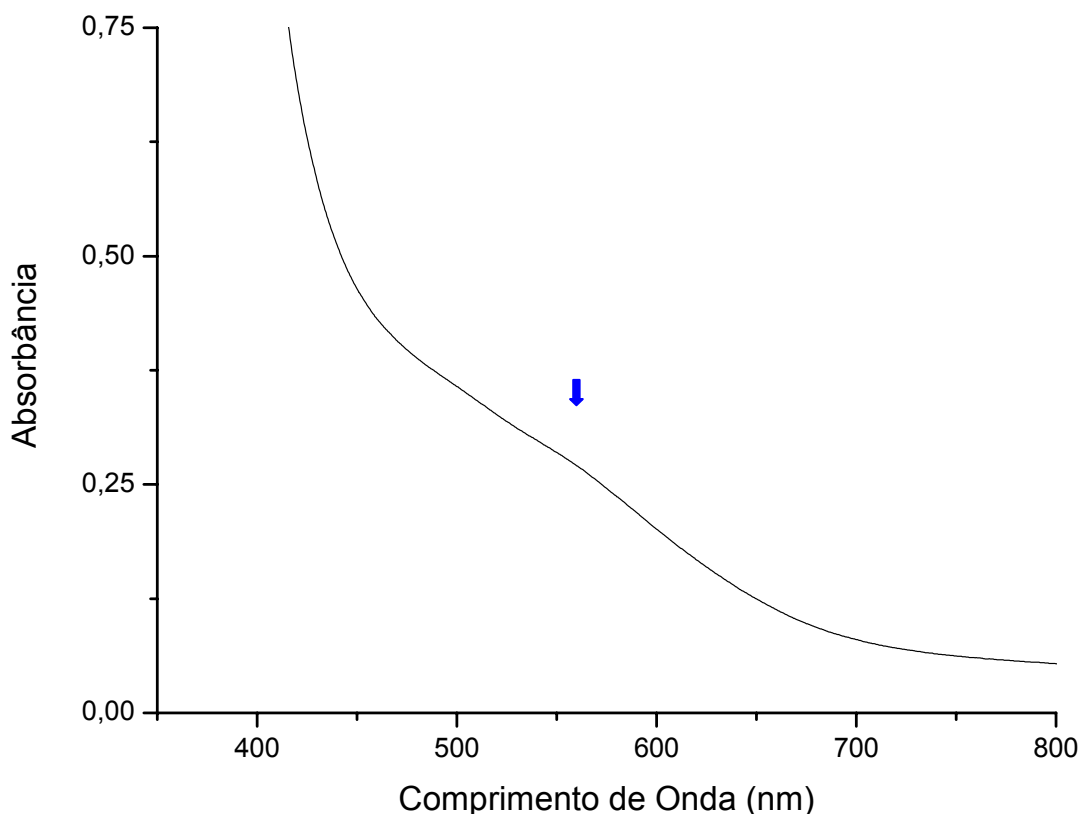


Figura 25 – Espectro Eletrônico do $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-dohpn})\text{VO}(\text{acac})](\text{ClO}_4)$ (**3b**), em dimetilformamida; $c = 1,03 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

O complexos FeV^{III} (**4a**) e FeV^{II} (**4b**), mostrados nas Figuras 26 e 27, exibiram o perfil típico já observado e descrito anteriormente para o complexo $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CO})(\text{py})]^+$, de banda de TCML ($d\pi(\text{Fe}) \rightarrow p\pi^*(\text{dohpn})$) na região de 550 nm, acompanhada de componentes vibrônicos. As bandas intensas abaixo de 300 nm observadas no complexo FeV^{II} (**4b**) têm contribuição predominante de transições internas $\pi\text{-}\pi^*$ da 2,2'-bipiridina. Observa-se o mesmo perfil de bandas abaixo de 300 nm no complexo CuCu (**3a**), que também tem a bipiridina como ligante (Figura 24).

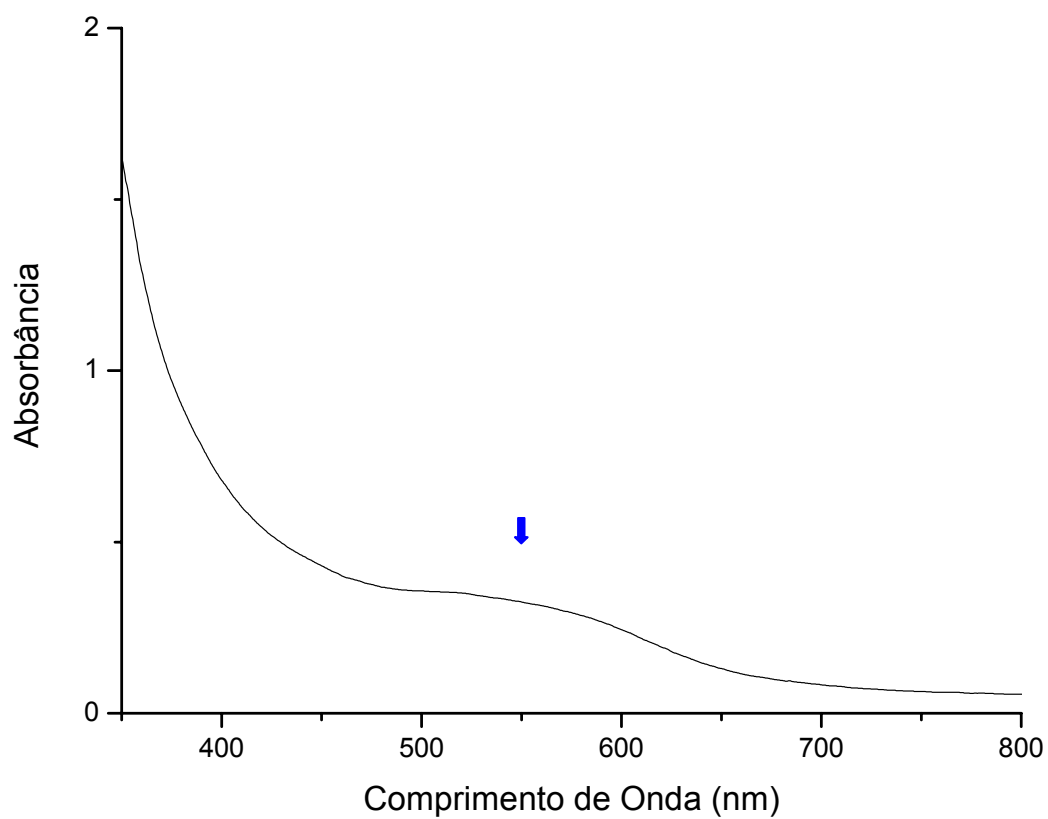


Figura 26 – Espectro Eletrônico do $[(\text{CO})(\text{py})\text{Fe}(\mu\text{-dohpn})\text{VCl}_3(\text{thf})]$ (4a) em metanol; $c = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

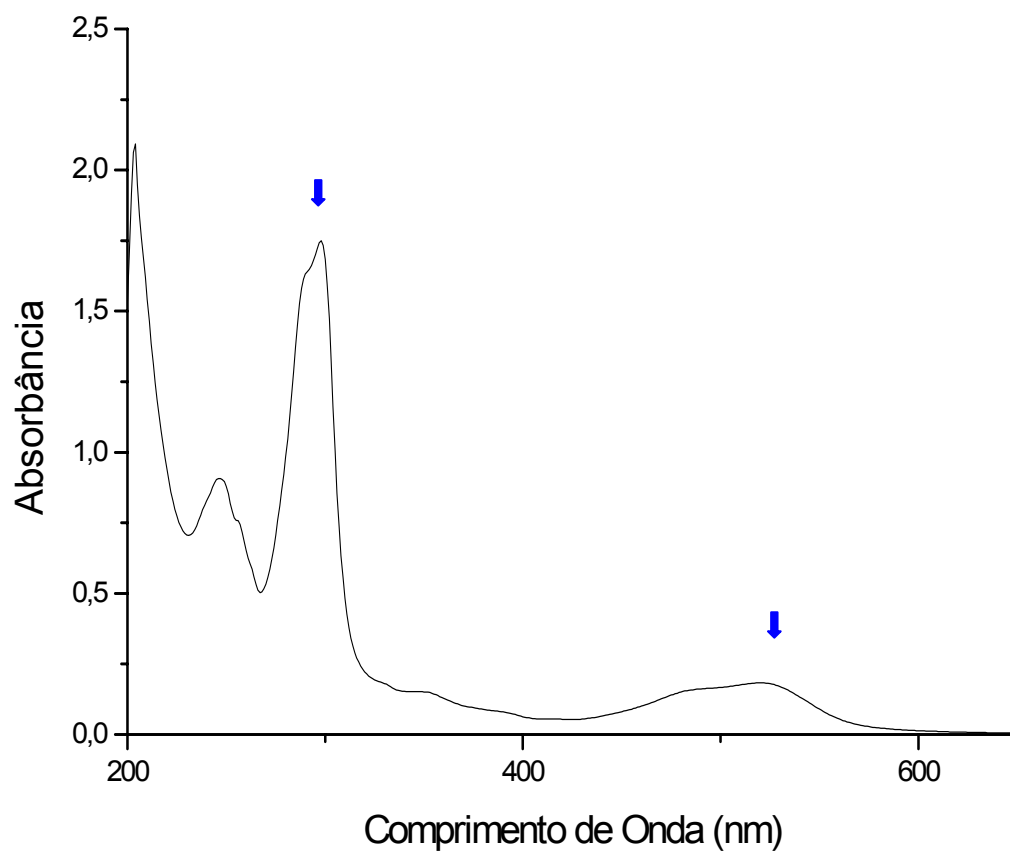


Figura 27 – Espectro Eletrônico do $[(CO)(py)Fe(\mu-dohpn)V(bipy)_2](ClO_4)_2$ (4b) em metanol; $c = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O ligante macrocíclico dohpn apresentou-se adequado para a preparação de complexos mono e binucleares. Foi possível observar que os procedimentos de sínteses são viáveis e as possibilidades de combinação metal-metal são grandes.

A série de complexos pentacoordenados $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})]^{n+}$ foi preparada e isolada com bons rendimentos. A análise vibracional sugeriu, através dos pequenos deslocamentos das bandas para a região de menor energia, a ausência de interações de retrodoação relevantes. A correlação das energias das transições de campo cristalino com a distorção tetragonal dos complexos mostrou que os ligantes aniônicos com grande capacidade π -doadora proporcionam ligações fortes com o íon de cobre(II), enquanto que os ligantes tipicamente σ -doadores como a água, resultam em um intenso alongamento axial e maiores energias de estabilização de Jahn-Teller.

O complexo $[\text{Fe}(\text{dohpn})(\text{CO})(\text{py})]\text{ClO}_4$ mostrou ser um bom material de partida para a síntese de complexos heterobimetálicos e foi caracterizado em detalhes por técnicas espectroscópicas. Não podemos deixar de mencionar a sua importância também como sistema modelo de heme-proteínas. Poucos estudos sobre a interação desses modelos com o monóxido de carbono estão descritos na literatura e o estudo da estabilidade da ligação Fe-CO continua sendo um grande desafio na química de coordenação. Logo, um estudo da ligação Fe-CO no mononuclear de ferro obtido é de grande interesse.

Os complexos binucleares preparados apresentaram bons resultados para as análises realizadas, atendendo as expectativas para as formulações propostas.

Etapas futuras deste trabalho estão relacionadas com uma melhor caracterização destes compostos, como voltametria cíclica e EPR.

Os compostos obtidos nos fazem vislumbrar como perspectivas futuras, o estudo da interação eletrônica entre os centros metálicos e a avaliação da possível ativação de substratos. As propriedades observadas podem ser úteis para a construção de dispositivos de memória, sensores e catálise redox.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ AL-SHATTI, N. I.; HUSSEIN, M. A.; SULFAB, Y.; Kinetics of the Oxidation of Iodide by Copper(III)-Imine-Oxime; **Transition Met. Chem.**, v. 9, p. 31-34, 1984.
- ² HOLLIDAY B. J.; MIRKIN C. A.; Strategies for the construction of supramolecular compounds through coordination chemistry; **Angew. Chem.**, v. 40, p. 2022-2043, 2001
- ³ MCAULEY A, SUBRAMANIAN. S.; Formation of multinuclear complexes: new developments from cyclam derivatives; **Coord. Chem. Rev.**, v. 200, p. 75-103, 2000;
- ⁴ WU, Y.; PFENNING, B. W.; BOCARSLY; VICENZI, E. P.. Development of Redox-Active Optical Mesostructures at Chemically Modified Electrode Interfaces; **Inorg. Chem.**, v. 34, p. 4262-4267, 1995;
- ⁵ RONG. D; HONG, H. G.; KIM, Y. I.; KRUEGER, J. S.; MAYER, J. E.; MALLOWK, T. E.. Electrochemistry and photoelectrochemistry of transition metal complexes in well-ordered surface layers; **Coord. Chem. Rev.**, v. 97, p. 237-248, 1990;
- ⁶ ASTRUC, D.; From Organotransition-Metal Chemistry toward Molecular Electronics: Electronic Communication between Ligand-Bridged Metals; **Acc. Chem. Res.**, v. 30, p. 383-391, 1997;
- ⁷ CREUTZ, C.; TAUBE, H.; Binuclear Complexes of Ruthenium Ammines. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 95, p. 1086-1094, 1973;
- ⁸ TAUBE, H.; Electron-Transfer Reactions of Complex Ions in Solution; Academic Press: New York, 1970;
- ⁹ TAUBE, H.; Electron-Transfer Between Metal-Complexes – Retrospective. **Science**, v. 226, p.1028-1036, 1984;
- ¹⁰ GHOSH, D.; KUNDU, N.; MAITY, G.; CHOI, K. Y.; CANESCHI, A., ENDO, A. CHAUDHURY, M., Heterobinuclear copper(II)-zinc(II) complexes and their copper(II)-

copper(II) analogues in asymmetric ligand environments. **Inorg. Chem.**, v. 43, p. 6015-6023, 2004;

¹¹ SENGOTTUVELAN, N.; SARAVANAKUMAR, D.; SRIDEVI, S.; NARAYANAN, V.; KANDASWAMY, M.; Macrocyclic unsymmetrical binuclear copper(II) complexes as ligands: Spectral, structural, magnetic and electrochemical studies. **Supramolecular Chem**, v. 16, p. 129-136, 2004;

¹² THIRUMAVALAVAN, M.; AKILAN, P.; AMUDHA, P.; KANDASWAMY, M.; Compartmental unsymmetrical lateral macrobicyclic ligands with an aromatic backbone providing a phenoxo bridge: synthetic, spectral, magnetic, electrochemical and kinetic features of mono and binuclear copper(II) complexes; **Polyhedron**, v. 23, p. 519-527, 2004;

¹³ TANG, J. K.; SI, S. F.; WANG, L. Y.; LIAO, D. Z.; JIANG, Z. H.; YAN, S. P.; CHENG, P.; LIU, X.. Binuclear complexes of macrocyclic oxamide M(II)---Cu(II) (M=Cu, Ni, Mn): synthesis, crystal structure and magnetic properties; **Inorg. Chim. Acta**, v. 343, p. 288-294, 2003;

¹⁴ TANG, J. K.; SI, S. F.; GAO, E. Q.; LIAO, D. Z.; JIANG, Z. H.; YAN, S. P. Heterobinuclear copper(II)–nickel(II) complexes of macrocyclic oxamide with diamines and tetraazacyclam as blocking ligands: synthesis, crystal structure and magnetic properties; **Inorg. Chim. Acta**, v. 332, p. 146-152, 2002;

¹⁵ BIRKELBACH, F.; WINTER, M.; FLORKE, U.; HAUPT, HANS-JURGEN; BUTZLAFF, C.; LEGEN, M.; BILL, E.; TRAUTWEIN A. X.; WIEGHARDT, K.; CHAUDHURI, P.. Exchange Coupling in Homo- and Heterodinuclear Complexes CuIIIM [M = Cr(III), Mn(III), Mn(II), Fe(III), Co(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)]. Synthesis, Structures, and Spectroscopic Properties; **Inorg. Chem.**, v. 33, p. 3990-4001, 1994;

¹⁶ LUNEAU, D.; OSHIO, H.; HISASHI, O.; MASAYUKI, K.; SIGEO K.; Synthesis, Structure, and Magnetism of Binuclear Cu(I)Cu(I), Cu(I)Ni(I), and Ni(I)Ni(I)

Complexes Doubly Bridged by Oximate Groups; **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 63, p. 2212-2217, 1990;

¹⁷ LUNEAU, D.; OSHIO, H.; OKAWA, S.; KIDA, S.; Synthesis, Structure, and Magnetism of the Trinuclear Copper(I) Complex $[\text{Cu}(\text{CuI})_2][\text{ClO}_4]_2[\text{H}_2\text{I} = 3,3'$ - (Trimethylenedinitrilo)Bis(2-Butanone Oxime)]; **J. Chem. Soc. Dalton**, p. 2283-2286, 1990;

¹⁸ AOI, N.; TAKANO, Y.; OGINO, H.; MATSUBAYASHI, G.; TANAKA, T.; The 1st Dinuclear Copper(I) Complex Bridged by a Single Thiolate-Sulfur Atom - Synthesis, Properties, and Structure; **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, v 11, p. 703-704, 1985;

¹⁹ ADDISON, A. W.; LANDEE, C. P.; WILLET, R. D.; WICHOLAS, M.. Superexchange interactions in some binuclear complexes of copper(II) with single axial bridging; **Inorg. Chem.**, v. 19, p. 1921-1923, 1980;

²⁰ UHLIG, E.; FRIENDRICH, M. Z.; Nickelchelate des Bis-(diacetylmonoxim-imino)-propans-1,3 und des Bis-(diacetylmonooxim-imino)-athans-1,2; **Anorg. Allgem. Chemie**, p. 299-307, 1966;

²¹ STAGNI, N.; DE BERNARD, B.; COSTA, G.; MESTRONI, G.; Biological Properties Of Model Molecules for Vitamin-B12; **Nature**, v. 225, p. 942-943, 1970;

²² COSTA, G.; MESTRONI, G.; SAVORGNANI, E.. Vitamin b₁₂ model compounds - cobalt chelates of bis(diacetylmonoxime -imino)propane 1-3; **Inorg. Chim. Acta**, v. 3, p. 323-328, 1969;

²³ COSTA, G.; MESTRONI, G.. Water soluble alkyl-cobalt chelates as organometallic complex cations; **Tetrahedron Lett.**, v. 8, p. 4005-4007, 1974;

²⁴ BRUCKNER, S.; CALLIGARIS, M.; NARDIN, G.; RANDACCIO, L.; The crystal and molecular structure of (1-diacetylmonoximatoimino-3-diacetylmonoximeimino-propane)methylaquocobalt(III) perchlorate; **Inorg Chim. Acta** v. 3, p. 278-282, 1969.

-
- ²⁵ SALAVATI-NIASARI, M.; NAJAFIAN, H.; Catalytic oxidation of tetrahydrofuran in the presence of 14-membered hexaaza macrocyclic copper (II) complexes with hydrogenperoxide; **J. Chem. Res.**, p. 538-539, 2003;
- ²⁶ CHANDRA, S.; GUPTA, L. K.; GUPTA, K.. Mass, IR, electronic and EPR spectral studies on transition metal complexes with a new tetradentate 12-membered new macrocyclic ligand; **Spectrochim. Acta A**, v. 60, p. 3079-3085, 2004;
- ²⁷ CHANDRA, S.; GUPTA, L. K.; GUPTA, K.. Spectroscopic characterization of tetradentate macrocyclic ligand: it's transition metal complexes; **Spectrochim. Acta A**, v. 60, p. 2767-2774, 2004;
- ²⁸ MUKHERJEE, A.; NETHAJI, M.; CHAKRAVARTY, A. R.. Synthesis, crystal structure and imine bond activation of a copper(II) Schiff base complex; **Polyhedron**, v. 23, p. 3081-3085, 2004;
- ²⁹ LACROIX, P. G.; AVERSENG, F.; MALFANT, I.; NAKATANI, K.; Synthesis, crystal structures, and molecular hyperpolarizabilities of a new Schiff base ligand, and its copper(II), nickel(II), and cobalt(II) metal complexes; **Inorg. Chim. Acta**, v. 357, p. 3825-3835, 2004;
- ³⁰ SULFAB, Y.; AL-SHATTI, N. I.. Synthesis and characterization of an imine-oxime copper(III) complex; **Inorg. Chim. Acta**, v. 87, p. L23-L24, 1984;
- ³¹ AL-SHATTI, N. I.; HUSSEIN, M. A.; SULFAB, Y.; Kinetics of the Oxidation of Iodide by Copper(II)-Imine-Oxime Complexes; **Trans. Met. Chem.**, v. 9, p. 31-35, 1984;
- ³² ANDERSON, O. P.; PERKINS, C. M.; BRITO, K. K.. Synthesis, structures, and electrochemistry of copper(II)-mercaptide complexes; **Inorg. Chem.**, v. 22, p. 1267-1273, 1983;

-
- ³³ BENCINI, A.; GATTESCHI, D.; ZANCHINI C.; WICHOLAS, M.. ESR spectra of the square pyramidal iodo [difluoro[3,3'-(trimethylenedinitrilo)-bis(2-butanone oximato)] borato] copper(II) complex; **Inorg. Chim. Acta**, v. 49, p. 1-4, 1981;
- ³⁴ ANDERSON, O. P.; PACKARD, A. B.. Structural variations in macrocyclic copper(II) complexes: crystal and molecular structure of cyano difluoro-3,3'-trimethylenedinitrilo bis 2-butanone oximato borato copper II-methanol, [Cu cyclops CN].CH₃OH; **Inorg. Chem.**, v. 19, p. 2941-2945, 1980;
- ³⁵ Anderson, O .P.; Packard, A. B.. Structural variations in macrocyclic copper(II) complexes: crystal and molecular structures of [Cu(cyclops)H₂O](ClO₄) and [Cu(PreH)H₂O](ClO₄).H₂O; **Inorg. Chem.**, v. 18, p. 1940-1947, 1979;
- ³⁶ ANDERSON, O. P.; PACKARD, A. B.. Structural variations in macrocyclic copper(II) complexes. Crystal and molecular structure of iodo [difluoro[3,3'-(trimethylenedinitrilo)bis(2-butanone oximato)]borato]copper(II), [Cu(cyclops)I]; **Inorg. Chem.**, v. 18, p. 3064-3068, 1979;
- ³⁷ MARSH, R.; SCHOMAKER, V.. Some incorrect space groups in Inorganic Chemistry; **Inorg. Chem.**, v. 18, p. 2331-2336, 1979;
- ³⁸ ANDERSON, O. P.; MARSHALL, J. C.. Crystal and molecular structure of (cyanato-N)[difluoro-3,3'-(trimethylenedinitrilo)bis(2-butanone oximato)borato]copper(II), Cu(cyclops)(NCO); **Inorg. Chem.**, v. 17, p. 1258-1263, 1978;
- ³⁹ ADDISON, A. W.; CARPENTER, M.; LAU, L. K. M.; WICHOLAS, M.. Coordination sphere flexibility at copper: chemistry of a unipositive copper(II) macrocycle, [Cu(cyclops)]⁺; **Inorg. Chem.**, v. 17, p. 1545-1552, 1978;
- ⁴⁰ BERTRAND, J. A.; SMITH, J. A.; VANDERVEER, D. G.. Copper(II) complexes with bridging oxime groups. 2. Structure and properties of a complex of a tetradentate dioxime-diimine ligand; **Inorg. Chem.**, v. 16, p. 1484-1488, 1977;

-
- ⁴¹ GAGNE, R. R.; ALLISON, J. L.; GALL, R. S.; KOVAL, C. A.. Models for copper-containing proteins: structure and properties of novel five-coordinate copper(I) complexes; **J. Am. Chem. Soc.**, v. 99, p. 7170-7178, 1977;
- ⁴² GAGNE, R. R.. Models for copper-containing proteins: five-coordinate complexes of copper(I); **J. Am. Chem. Soc.**, v. 98, p. 6709-6710, 1976;
- ⁴³ POMPOSO, F; STYNES, D. V.; Iron benzoquinone dioxime complexes. Electronic effects on axial ligation to ferrous dioximes; **Inorg. Chem.**, v.22, p. 569-571, 1983;
- ⁴⁴ CHEN, X.; STYNES, D. V.; Semiexhaustive determination of rate parameters for dissociative axial ligand substitution in 24 ferrous dimethylglyoxime complexes involving 7 different axial ligands; **Inorg. Chem.**, v.25, p. 1173-1182, 1986;
- ⁴⁵ STYNES, D. V.; Comparative spectra and kinetics of ferrous bis(dioxime) complexes of π -acid ligands; **Inorg. Chem.**, v.25, p. 1982-1987, 1986;
- ⁴⁶ RORABACHER, D. B.; BLENCOE, B. J.; PARKER, D. W.; Stability-Constants of Some Polyamine and Polyaminocarboxylate Complexes in Methanol-Water Mixtures by Differential pH-Potential Titrimetry; **Analytical Chem.**, v. 44, p. 2339-2346, 1972;
- ⁴⁷ MANZER, L.E. Tetrahydrofuran Complexes of Selected Early Transition-Metals; **Inorganic Synthesis**, v. 21, p. 135-140, 1982;
- ⁴⁸ ROWE, R. A.; JONES, M. M.; **Inorganic Synthesis**, Synthesis of Vanadium(IV) oxy-acetylacetonate. v. 5, p. 113-115, 1957;
- ⁴⁹ NUNES, F. S.; MURTA, P. DE M. L.; CUNHA, C. J. DA.; Isothiocyanate copper(II) tetraaza-iminooxime macrocyclic complex: An example of linkage isomerism. Part I - Synthesis, infrared spectroscopy and crystal structure; **J. Coord. Chem.**, v. 47, p. 251-267, 1999;

-
- ⁵⁰ LONG, D. A.; MURFIN, F. S.; THOMAS, E. L.; Spectroscopic and Thermodynamic Studies of Pyridine Compounds .2. Normal Co-Ordinate Calculations for Pyridine and Pyridine-D5; **Trans. Faraday. Soc.**, v. 59, p. 12-18, 1963;
- ⁵¹ NOTRE DAME, M .C.; WALTER, J. L.. Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds—I the infrared studies and normal vibrations of imidazole; **Spectrochim. Acta**, v. 24(A), p. 237-252, 1968;
- ⁵² CORDES M. M.; WALTER, J. L.. Infrared and Raman studies of heterocyclic compounds—II Infrared spectra and normal vibrations of benzimidazole and bis-(benzimidazolato)-metal complexes; **Spectrochim. Acta**, v. 24(A), p. 1421-1435, 1968;
- ⁵³ COLOMBO, L.; BLECKMAN, P.; SCHRADER, B.; SCHREIDER, R.; PLESSER, TH.; Calculation of Normal Vibrations and Intramolecular and Intermolecular Force Constants in Crystalline Imidazole; **J. Chem. Phys.**, v. 61, p. 3270-3278, 1974;
- ⁵⁴ BEREZIN, V. I.; ELKIN, M. D.; Taking into Account Influence of Substitution on Force-Field of an Aromatic Ring. **Opt. Spectrosc.**, v. 37, p. 237-240, 1974;
- ⁵⁵ AYASHIT, N. H.; SHASHIDAR, M .A.; RAO, K.S.; Infrared-Absorption Spectra of some Substituted Pyrimidines; **Indian J. Phys.**, v. 23(4), p. 225-227, 1985;
- ⁵⁶ OMURA, Y.; NAKAGAWA, I.; SHIMANOUCI, T.. Vibrational frequencies and modes of bisethylenediamine-metal chelates; **Spectrochim. Acta.**, v. 27A, p. 2227-2232, 1971;
- ⁵⁷ POWELL, D. B.; SHEPPARD, N.; Infrared Spectra and Stabilities of Chelate Metal-Ethylenediamine Complexes; **J. Chem. Soc.**, (mar), p. 1112-1118, 1961;
- ⁵⁸ LEVER A. B. P.; MANTOVANI, E.; Isotopic Studies of Metal-Ligand Bond .3. Far Infrared-Spectra of Some Tetragonal Diamine Complexes of Cobalt(li) and Nickel(li) - Studies of Metal-Nitrogen Bond, As a Function of Metal-Ion and of Spin State; **Can. J. Chem.**, v. 51, p. 1567-1581, 1973;

-
- ⁵⁹ PROCTER, I. M.; HATHAWAY, B. J.; NICHOLLS, P.; Electronic Properties and Stereochemistry of Copper(2) Ion .I. Bis(Ethylenediamine)Copper(2) Complexes. **J. Chem. Soc. (A)**, v. 1678-1684, 1968;
- ⁶⁰ TOMA, H. E.; MORINO, L. A., Correlation of Mössbauer and charge-transfer Spectra of bis(dimethylglyoximato) Iron(II) complexes containing axial N-heterocyclic Ligands; **Spectrosc. Lett.**, v. 22, p. 795-807, 1989;
- ⁶¹ KRUMHOLZ, P.; SERRA, O. A.; DEPAOLI, M. A.; Studies on Coordinate Bond 7 Complexes of Diimines with Iron, Synthesis and Spectral Properties; **Inorg. Chim. Acta.**, v. 15, p. 25-32, 1971;
- ⁶² HERZOG, S.; TAUBE, H.; Über Komplexverbindungen des 2,2'-Dipyridyls mit Bisher Unbekannten Niedrigen Oxydationsstufen des Titans - Ti(O) Und Ti(-I). Z; **Anorg. Chem.**, v.306, p. 159-179, 1960.
- ⁶³ ORGEL, L.E., Double Bonding in Chelated Metal Complexes; **J. Chem. Soc.**, (sep), p. 3683-3687, 1961;
- ⁶⁴ BARNUM, D.W.; Electronic Absorption Spectra of Acetylacetonato Complexes .2. Huckel Lcao-Mo Calculations for Complexes with Trivalent Transition Metal Ions; **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 22, p. 183-191, 1961;
- ⁶⁵ CLARK, R.J.H.; TURTLE, P.C.; STROMMEN, D.P.; STREUSEND,B.; KINCAID, J.; NAKAMOTO, K.; **Inorg. Chem.**, v. 6, p. 84-88, 1977;
- ⁶⁶ TOMA, H. E.; STADLER, E.; SANTOS, P. S.; Electronic and resonance Raman spectra of iron(II)—tetraazamacrocyclic complexes containing N-heterocyclic ligands; **Spectrochim. Acta.**, v. 44^A, p. 1365-1368, 1988.
- ⁶⁷ TOMA, H. E.; SANTOS, P. S.; MORINO, L. A.; Electronic and Raman-Spectra of an Iron-Dioximato Polymer; **Spectrosc. Lett.**, v. 24, p. 127-137, 1991.

-
- ⁶⁸ TOMA, H. E.; NUNES, F. S.; Electronic-Spectra of a Series of Iron(II) Alpha-Iminooxime Macrocyclic Complexes Containing Axial N-Heterocyclic Ligands; **Spectrosc. Lett.**, v. 25, p. 757-767, 1992.
- ⁶⁹ TOMA, H. E.; KUWABARA, I. H.; DE FARIA, D. L. A.; ZINDO/S Calculations and Resonance Raman Spectra of the Bis(2,6-diacetylmethyliminepyridine)iron(II) Complex.; **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 7, p. 391-394, 1996.
- ⁷⁰ RIDLEY, J.E.; ZERNER, M.C.; Triplet-States Via Intermediate Neglect Of Differential Overlap - Benzene, Pyridine And Diazines; **Theor. Chim. Acta**, v. 42, p. 223-236, 1976.

ANEXOS

ANEXO I - Espectros de Infravermelho da série $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})]^{n+}$

- Espectro 1 - Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$
- Espectro 2 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{ampy})]\text{ClO}_4$
- Espectro 3 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{ampz})]\text{ClO}_4$
- Espectro 4 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{bipy})]\text{ClO}_4$
- Espectro 5 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{Cl})]$
- Espectro 6 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{I})]$
- Espectro 7 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{im})]\text{ClO}_4$

ANEXO II - Teoria do Campo Cristalino

ANEXO III – Espectrometria de Massa (FAB^+)

ANEXO IV - Métodos Semi-Empíricos

ANEXO V - Espectroscopia Mössbauer

ANEXO I

Espectros de Infravermelho da série $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{L})]^{n+}$

Espectro 1 - Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$

Espectro 2 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{ampy})]\text{ClO}_4$

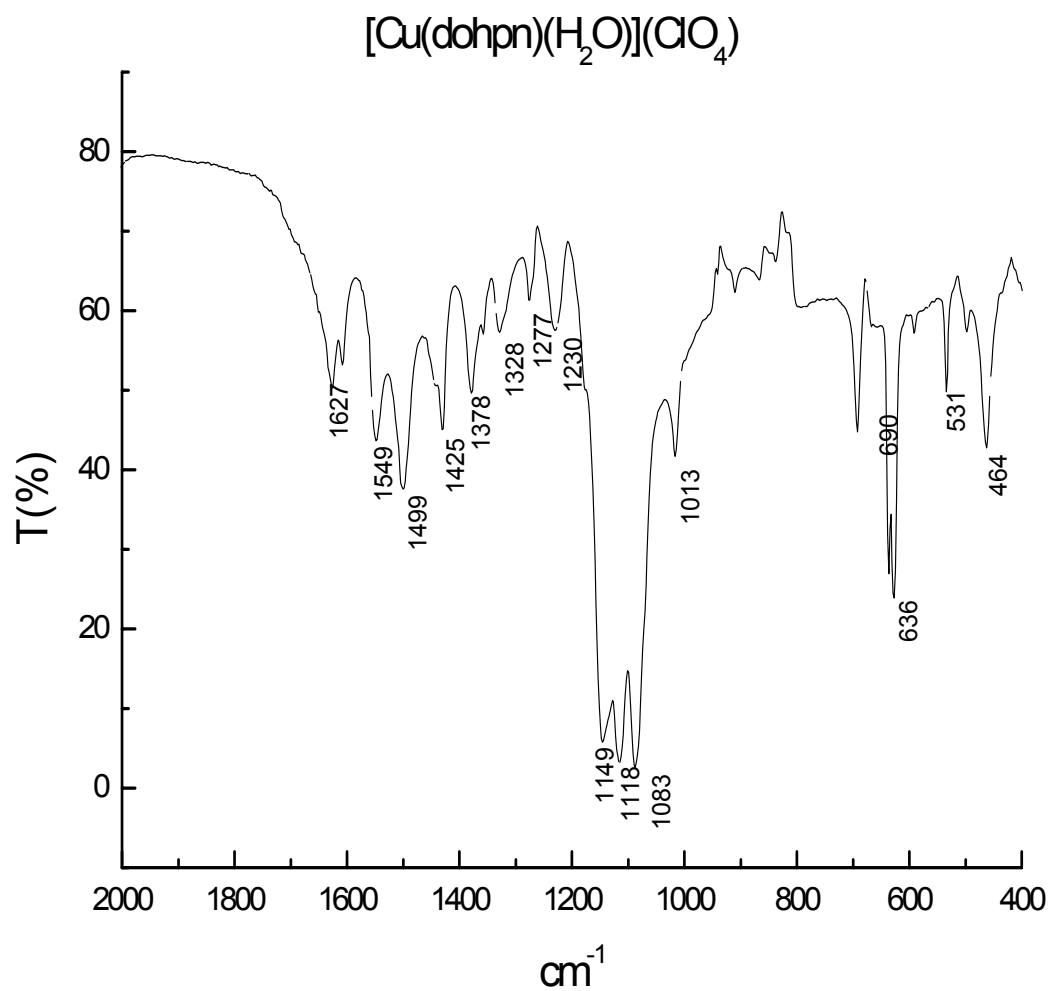
Espectro 3 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{ampz})]\text{ClO}_4$

Espectro 4 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{bipy})]\text{ClO}_4$

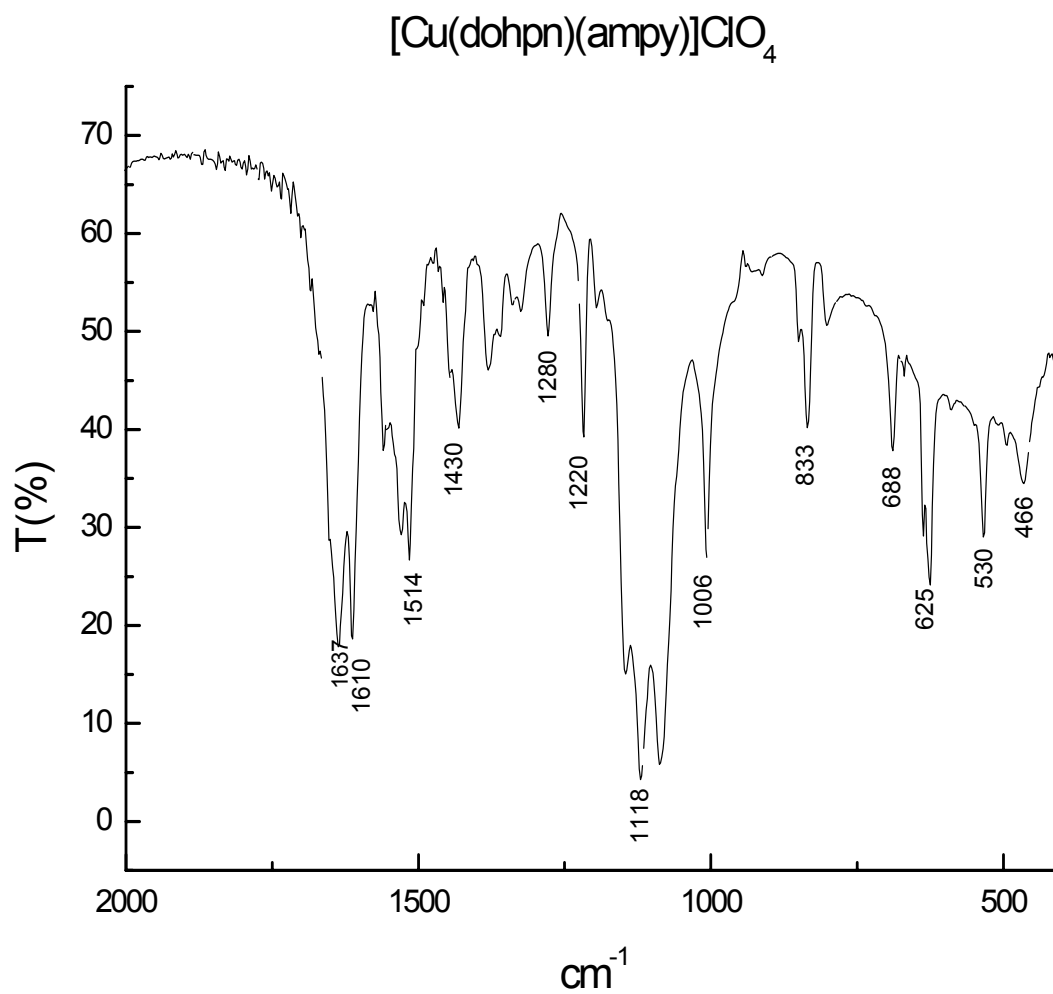
Espectro 5 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{Cl})]$

Espectro 6 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{I})]$

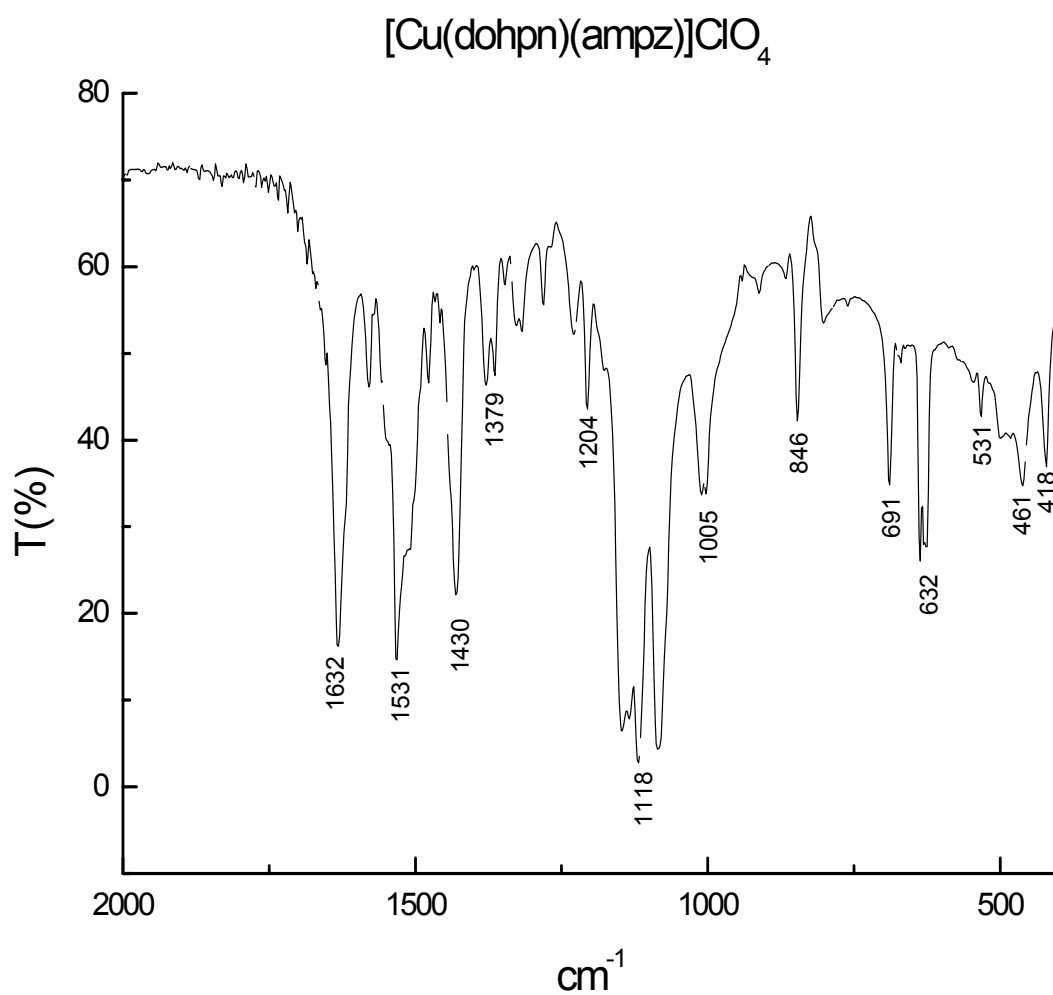
Espectro 7 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{im})]\text{ClO}_4$



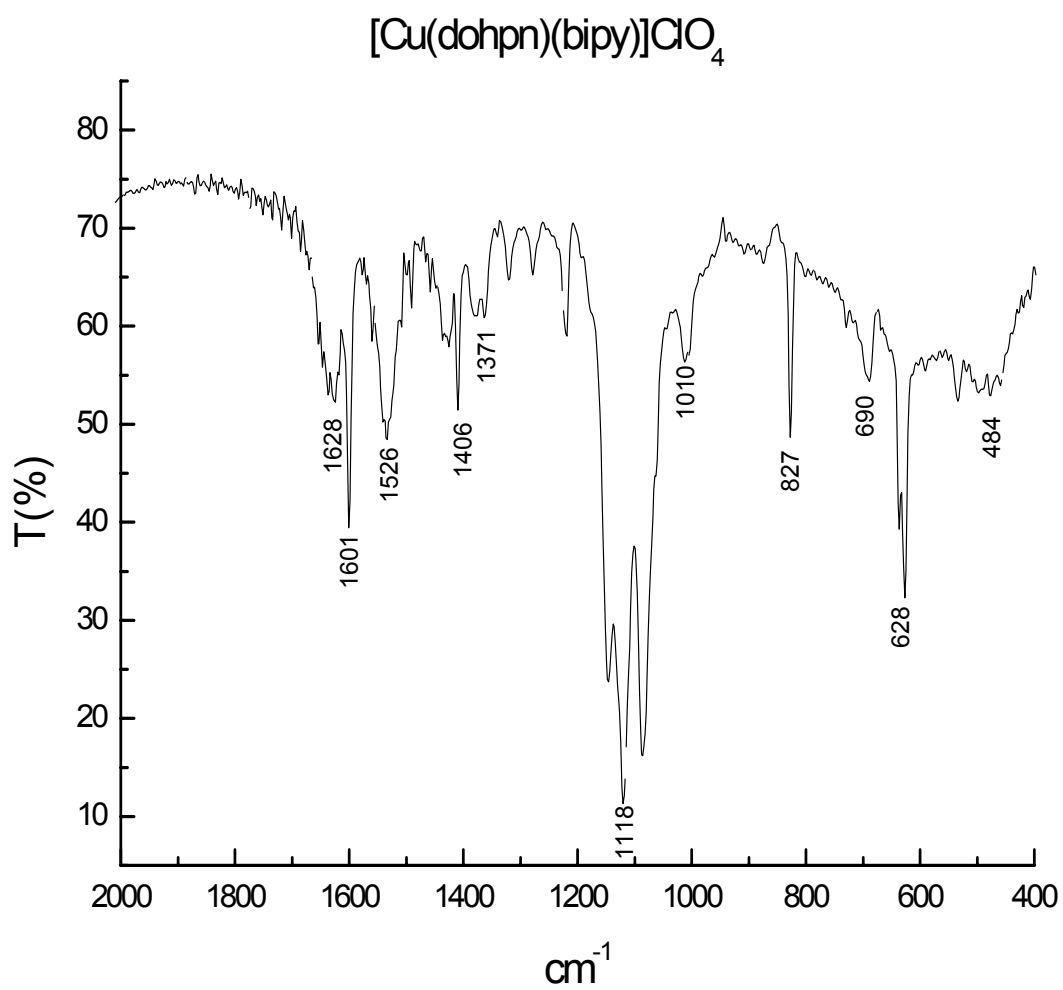
Espectro 1 - Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$



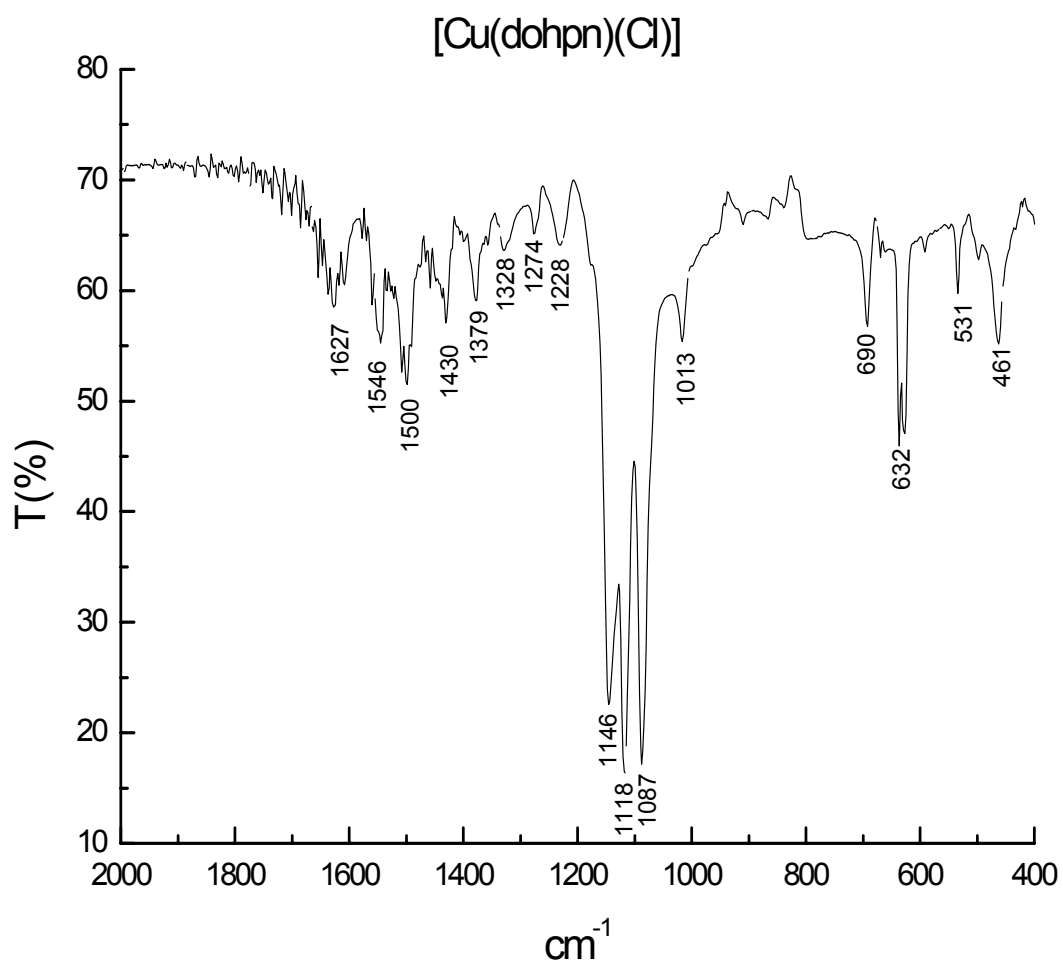
Espectro 2 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{ampy})]\text{ClO}_4$



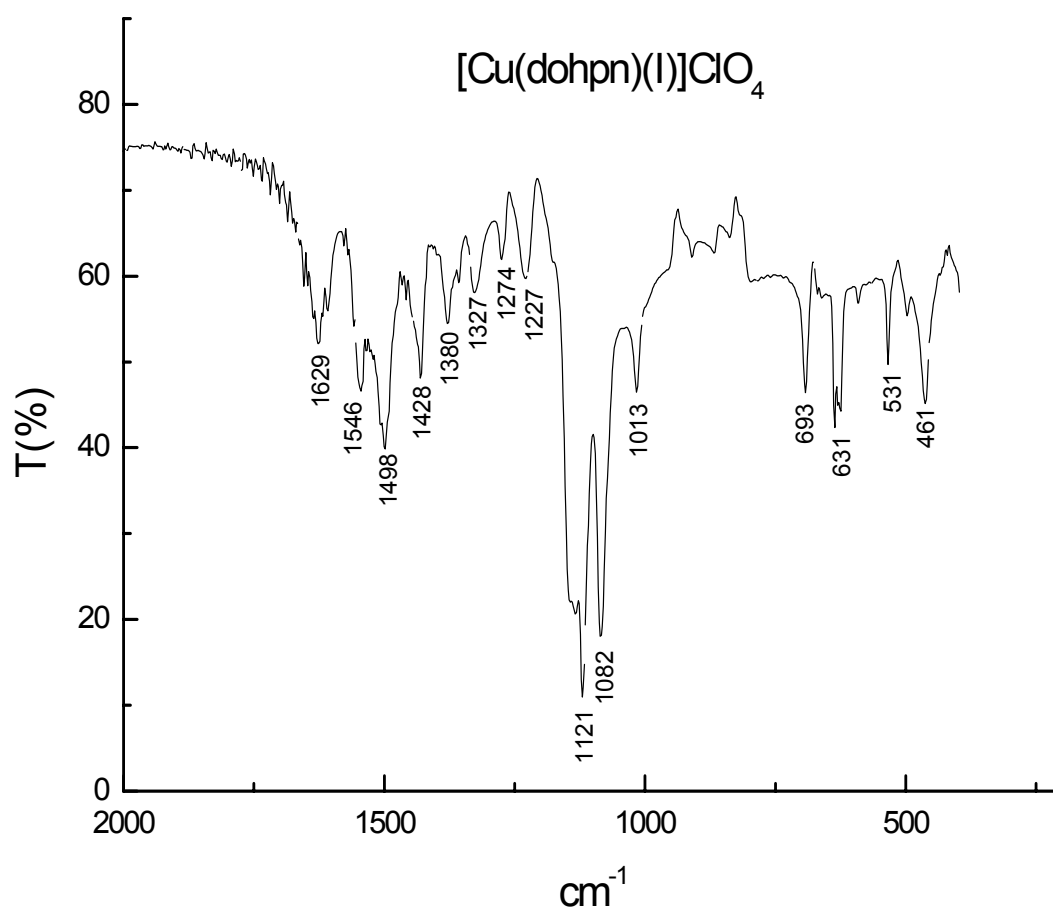
Espectro 3 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{ampz})]\text{ClO}_4$



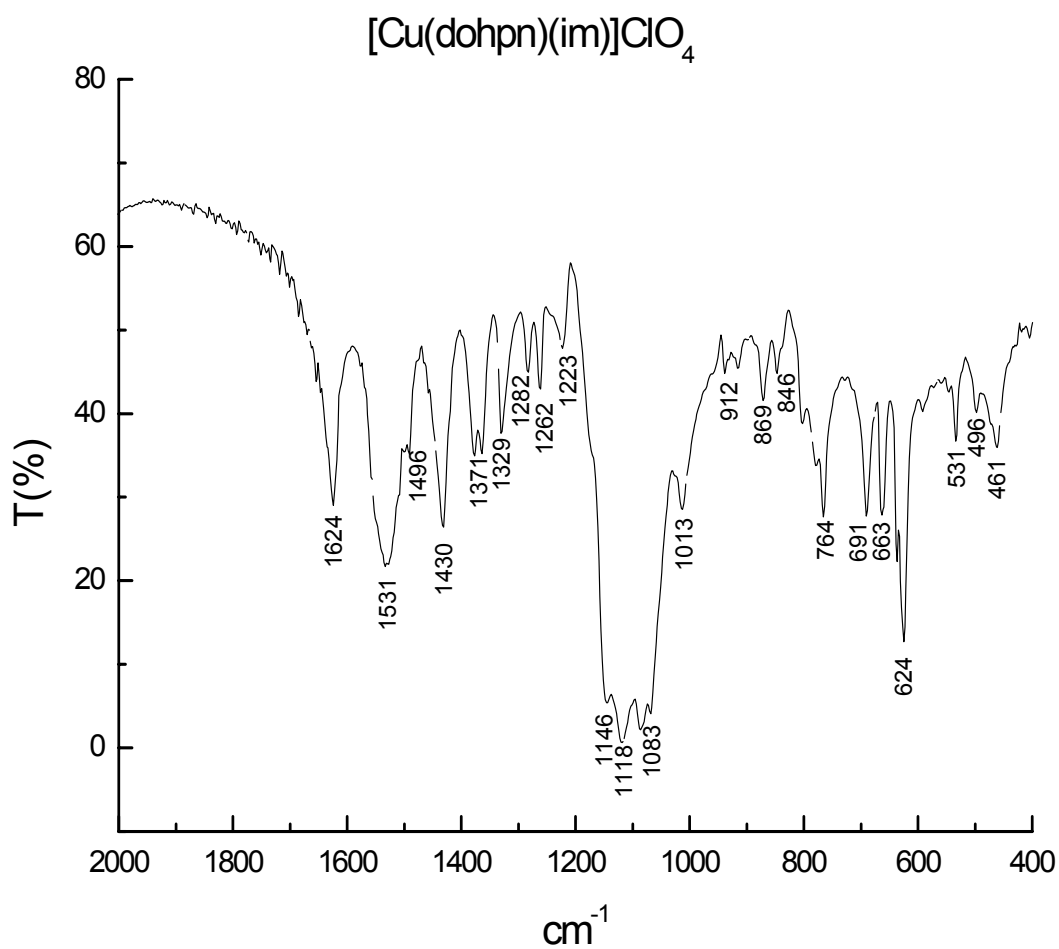
Espectro 4 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{bipy})]\text{ClO}_4$



Espectro 5 – Infravermelho do [Cu(dohpn)(Cl)]



Espectro 6 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{I})]$



Espectro 7 – Infravermelho do $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{im})]\text{ClO}_4$

ANEXO II

TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

A **Teoria do Campo Cristalino** considera os ligantes como cargas pontuais e as interações destes com os metais como sendo puramente eletrostáticas. É utilizada com sucesso para explicar a cor, propriedades magnéticas, espectro eletrônico e de Ressonância Paramagnética Eletrônica de compostos de metais de transição. A idéia original parece ser atribuída a Bequerel, mas sua formulação original foi realizada por Bethe em 1929 e desenvolvida por van Vleck para explicar as propriedades de íons de metais de transição em cristais.

Um íon metálico isolado possui seus orbitais d totalmente degenerados (mesma energia). Quando há a aproximação de um ligante, as cargas negativas deste sofrem repulsão por parte dos elétrons do metal. Esta interação repulsiva causa uma instabilidade nos orbitais d inicialmente degenerados, de modo a aumentar suas energias. Este aumento de energia não ocorre de maneira igual para cada orbital. O efeito é dependente de sua interação com o ligante, de modo a haver uma quebra da degenerescência. O desdobramento dos níveis de energia ocorre segundo a simetria dos orbitais envolvidos na interação metal-ligante.

Quando há a aproximação de seis ligantes idênticos, numa simetria octaédrica em torno do íon metálico, observa-se um aumento de energia dos orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ (simetria e_g) e diminuição da energia dos demais orbitais d (simetria t_{2g}). Isto ocorre porque os lóbulos dos orbitais e_g apontam diretamente para os eixos x, y

e z, ao contrário dos demais orbitais, onde seus lóbulos situam-se entre os eixos (Figura II-A). Este efeito é conhecido como Desdobramento do Campo Cristalino.

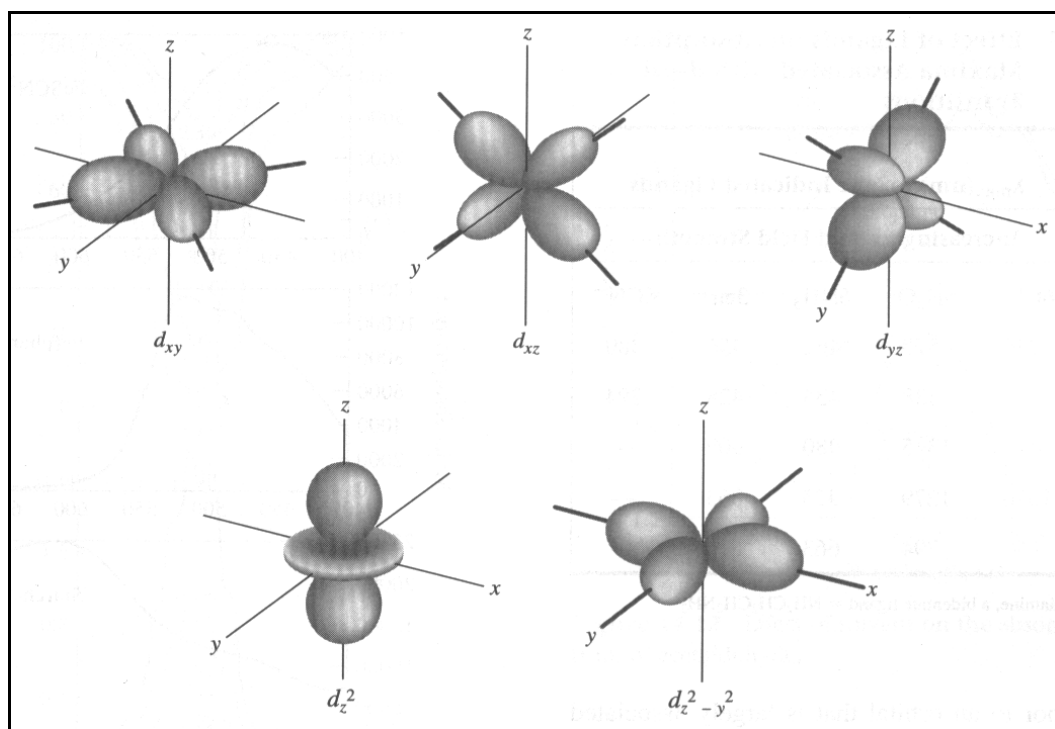


Figura II-A - Forma dos Orbitais d.

Este desdobramento é influenciado pela aproximação dos ligantes. Logo, ligantes que provocam um pequeno desdobramento do campo cristalino são chamados de ligantes de campo fraco. Ligantes que provocam um grande desdobramento são conhecidos como ligantes de campo forte.

A quantidade de elétrons, a forma com que estes estão distribuídos nos orbitais e a tendência de se manter o mais distante quanto possível uns dos outros podem influenciar na distribuição dos ligantes ao redor do átomo metálico e, conseqüentemente, na simetria do complexo. Um efeito bastante conhecido gerado por este fenômeno é a chamada Distorção Tetragonal ou Distorção de Jahn Teller.

Esta distorção ocorre quando há um preenchimento assimétrico dos orbitais d. Porém, a distorção provocada pelo preenchimento assimétrico dos orbitais t_{2g} é muito pequena. Logo, as configurações eletrônicas nas quais observa-se mais intensamente o fenômeno são d^4 e d^9 spin alto, ou seja, configurações onde ocorre o preenchimento assimétrico dos orbitais e_g .

Isto acontece como resultado da forma destes orbitais, que, como já mencionado, têm seus lóbulos direcionados diretamente sobre os eixos x, y e z, nas direções de aproximação dos ligantes. No caso dos orbitais t_{2g} , seus lóbulos posicionados entre eixos sofrem menores repulsões, logo, menores distorções.

Ainda assim, todos estes efeitos não explicam a quebra da degenerescência observada no efeito Jahn Teller. O que ocorre é que com o preenchimento assimétrico, os orbitais e_g , inicialmente degenerados, irão responder de maneira diferente à aproximação dos ligantes.

Quando o elétron desemparelhado localiza-se no orbital $d_{x^2-y^2}$, os ligantes que se aproximam ao longo dos eixos x e y sofrem maiores repulsões. Conseqüentemente, as quatro ligações do plano xy serão mais alongadas, em detrimento às do eixo z. Olhando de outro ângulo, observa-se a compressão do octaedro ao longo do eixo z. Este fenômeno é conhecido como compressão tetragonal.

Mas se o elétron desemparelhado encontra-se no orbital d_z^2 , as ligações ao longo do eixo z serão mais alongadas, observando-se um alongamento tetragonal. O alongamento tetragonal é mais comum que a compressão, mas não há como prever qual dos dois irá ocorrer.

O íon de Cu(II) possui a configuração d^9 . Esta distribuição eletrônica é passível de sofrer o efeito de Jahn Teller não importando a natureza do ligante (campo forte ou fraco), já que em ambos os casos existirá um elétron e_g desemparelhado. Este comportamento é motivo de muitos estudos envolvendo complexos de Cu(II).

Os efeitos de distorção tetragonal em nossos complexos de Cu(II) serão abordados nas discussões desta seção, com base nos espectros eletrônicos destes compostos.

ANEXO III

ESPECTROMETRIA DE MASSA (FAB⁺)

Um espectrômetro de massas é um instrumento onde um composto passa por um processo de ionização. O resultado é registrado quantitativamente na forma de fragmentos iônicos positivos.

A Figura III-A mostra um diagrama com os três principais componentes de um espectrômetro de Massa: uma fonte de íons, um analisador e um detector. Na fonte de íons, os componentes de uma amostra são convertidos em íons. Pela ação de um agente ionizante, os íons positivos e negativos são imediatamente acelerados em direção ao analisador de massa. A função do analisador de massa é separar tais íons de acordo com a sua relação carga/massa. Finalmente, um detector de íons recebe os íons que foram separados pelo analisador, transformando a corrente de íons em sinais elétricos que são processados e armazenados.

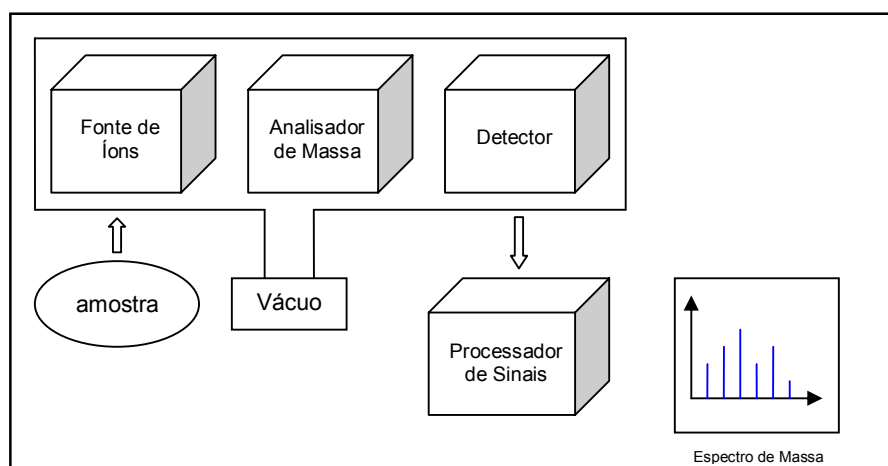


Figura III-A – Componentes Básicos de um Espectrômetro de Massa. Os analisadores de massa podem ser de vários tipos, a saber:

a) Campo magnético (B) – Os íons são acelerados da fonte para o analisador por um campo elétrico e deslocam-se segundo uma trajetória circular de raio r ao longo do campo magnético. São separados de acordo com sua energia cinética. Os íons de mesma energia são focalizados e os de energia diferentes são dispersos.

b) Quadrupolo (Q) – Conjunto de quatro pólos de sinais opostos que alternam sinais de radiofrequência entre pares, permitindo que apenas um íon atinja o detector de cada vez.

c) Tempo de Voo (TOF) – Separação dos íons é temporal e depende da energia cinética dos fragmentos.

d) Ciclotron de Íons (FT-ICR) – Consiste de três pratos paralelos dispostos na forma de um cubo, usados para capturar, excitar e detectar íons usando a ressonância ciclotrônica de íons.

Para a fonte de íons, existem vários processos de ionização, que podem ser escolhidos segundo as características da amostra. A tabela apresenta um resumo geral das técnicas de ionização utilizadas em espectrometria de Massa. Estas técnicas são subdivididas em dois grupos, segundo o estado da amostra. No primeiro caso a amostra já se encontra em fase gasosa e no segundo é produzido dessorção iônica a partir da fase condensada da amostra (líquida ou sólida).

As técnicas de fase gasosa requerem amostras voláteis ou gasosas, estáveis termicamente. As fontes por dessorção são aplicadas a amostras não voláteis e termicamente instáveis.

Tabela III-A – Técnicas de Ionização em Espectrometria de Massa.

| Tipo Básico | Nome e Sigla | Agente Ionizante |
|--------------------|--|--|
| Fase Gasosa | Impacto Eletrônico (EI) | Elétrons enérgicos |
| | Ionização Química (CI) | Íons gasosos |
| | Ionização de Campo (FI) | Eletrodo Alta Voltagem |
| | Luz Síncrotron | Fótons |
| | Dessorção de campo (FD) | Eletrodo Alta Voltagem |
| Dessorção | Ionização Eletrospray (ESI) | Alto Campo Elétrico |
| | Ionização/Dessorção à laser assistido por matriz (MALDI) | Feixe de Laser |
| | Dessorção de Plasma (PDMS) | Fragments de fissão do ^{252}Cf |
| | Bombardeamento de átomos rápidos (FAB) | Feixe de Átomos Acelerados |
| | Ionização Termospray (TS) | Alta Temperatura |

Neste trabalho são apresentados resultados obtidos através da técnica de Bombardeamento de Átomos Rápidos (FAB⁺). A técnica foi escolhida por ser a mais apropriada para moléculas grandes, não voláteis, termicamente instáveis e polares.

Na técnica FAB⁺, a amostra é inicialmente dissolvida em uma matriz líquida (glicerol). Alguns microlitros são colocados em uma superfície-alvo metálica disposta na extremidade de uma sonda, a qual é inserida no espectrômetro de massa. A superfície líquida é bombardeada com átomos de alta energia cinética. As moléculas são lançadas para fora da superfície, entram em fase gasosa e ionizam-se. O bombardeamento é feito com íons Cs⁺.

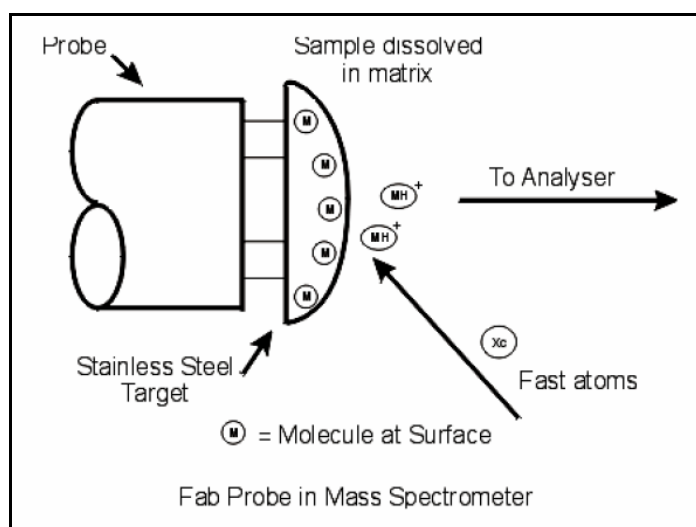


Figura III-B – Esquema da Fonte de Íons por Bombardeamento de Átomos Rápidos

ANEXO IV

MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Métodos semi-empíricos são cálculos de orbital molecular que usam vários graus de aproximação. Estes métodos usam parâmetros derivados de dados experimentais para simplificar os cálculos computacionais. A simplificação pode ocorrer em vários níveis: simplificação do Hamiltoniano (por exemplo, como no método de Hückel estendido), avaliação aproximada de certas integrais moleculares (veja, por exemplo, recobrimento diferencial zero), simplificação da função de onda, etc.

Cálculos mecânico-quânticos AM1 e PM3 são cálculos de propriedades moleculares baseados na equação de Schrödinger que levam em conta as interações entre os elétrons em uma molécula. Estes cálculos envolvem os elétrons de valência dos átomos da molécula. A diferença entre eles está relacionada à parametrização utilizada.

ANEXO V

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Esta técnica envolve fluorescência ressonante de radiação gama. O efeito é observado quando há emissão ou absorção desta radiação por amostras sólidas e são consideradas transições entre níveis nucleares. A técnica pode ser utilizada para fins espectroscópicos pela observação de efeitos hiperfinos quimicamente dependentes. Estes efeitos são o deslocamento isomérico (I.S. = “Isomer Shift”) e o desdobramento de quadrupolo (Q.S. = “Quadrupole Splitting”) (Figura V-A).

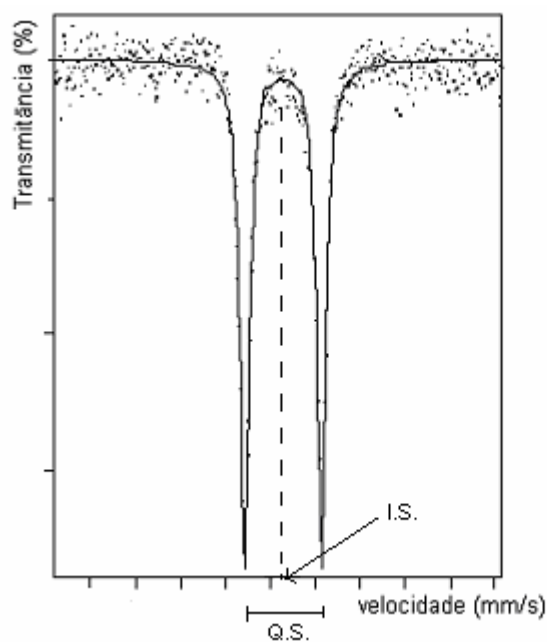


Figura V-A - Interações hiperfinas I.S. e Q.S. no espectro Mössbauer

O deslocamento isomérico é devido à superposição da densidade eletrônica com a densidade de carga nuclear. Logo, depende de fatores tanto nucleares como extranucleares.

O desdobramento de quadrupolo é resultante da quebra de degenerescência dos níveis nucleares. O Q.S. tem contribuições do retículo cristalino e, portanto, é sensível à natureza dos ligantes e à sua distribuição espacial.