

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese e Caracterização do Composto Heterobimetálico
trans-[(SO₃)(cyclam)Co-NCS-Ru(NH₃)₄(NCS)](BF₄)

Maria Aparecida Santiago da Silva

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Izaura Cirino Nogueira Diógenes

Dissertação submetida à Comissão do Curso de Pós-Graduação em Química como
requisito para obtenção do grau de Mestre.

Fortaleza — Ceará

2009

“O ser humano vivencia seus pensamentos como algo separado do resto do universo – numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é uma espécie de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto por pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá alcançar completamente esse objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior”.

Albert Einstein

“Porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna”.

Jesus Cristo (João 3: 16)

Dedico este trabalho,

*A Deus, nosso Senhor,
pelo amor incondicional ao ser humano;*

*Aos meus queridos pais,
Lúcia e Valdeci, razões do meu viver;*

*Aos meus irmãos,
Sheyla, Wagner, Wandeir e Chirlene,
pelo carinho e constante incentivo.*

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. **Izaura Cirino Nogueira Diógenes** pela orientação segura e liberal, pela extrema credibilidade dispensada a mim, pelos incentivos constantes, pela máxima consideração ao longo do trabalho e, sobretudo pelo seu grande profissionalismo.

Ao Prof. Dr. **Ícaro de Sousa Moreira (EM MEMÓRIA)** pelo excelente exemplo de profissionalismo e, principalmente, por me oferecer a oportunidade de trabalhar e crescer no universo da pesquisa. Os conhecimentos adquiridos durante este período são de valor inestimável para minha formação acadêmica e científica.

Ao Prof. Dr. **Pedro de Lima Neto** e ao Prof. Dr. **José Domingos Fabris** (Universidade Federal de Minas Gerais) pelo aceite em participar da banca de arguição da defesa desta dissertação de Mestrado e pelas valiosas contribuições oferecidas ao trabalho.

Ao Prof. Dr. **Alzir Azevedo Batista** (Universidade Federal de São Carlos) pela colaboração na aquisição das análises de difração de raios – X.

Aos professores do Grupo de Bioinorgânica: **Luiz Gonzaga de França Lopes, Idalina Maria Moreira de Carvalho, Elisane Longnotti, Jackson Rodrigues de Sousa, Francisco Audísio Dias Filho e Eduardo Henrique Silva de Sousa**, pelo convívio, pelas contundentes discussões e sincero respeito.

Aos meus colegas do grupo: **Adilson, Ordelei e Sérgio** pelas valiosas discussões e sugestões oferecidas. Aos doutorandos **Pedro e Tércio**, aos mestrandos: **Willame, Cristina e Danielle** e aos alunos de IC: **Alice, Éder, Marcos, Wellington, Arão e Aldenor**, por todo auxílio e companheirismo demonstrados ao longo destes anos de trabalho e convivência. A colega **Gilmara** por ser sempre prestativa.

Aos amigos **Jefferson, Fernando e Thiago** pelos momentos de descontração, companheirismo e sincera amizade.

Ao meu amigo **Jardel** pelo apoio e incentivo nos momentos difíceis, pelas palavras de fé e esperança, as quais foram essenciais para o fortalecimento do espírito.

À minha grande amiga, irmã e companheira de trabalho **Elis Cristina** pelo apoio e incentivo e, principalmente, pelo agradável convívio durante as tardes e noites dos inúmeros fins de semanas dispensados à execução deste trabalho.

À minha grande amiga **Socorro**, que em todos os momentos desta empreitada, me deu força e esteve sempre presente, não medindo esforços para me auxiliar.

Meus sinceros agradecimentos à **Solange** (minha irmã científica) pela amizade, atenção, apoio e co-orientação, cujas valiosas discussões foram indispensáveis a elaboração deste trabalho. Agradeço não somente pelo tempo dispensado a mim, mas pela confiança na minha pessoa e no meu trabalho.

Aos meus colegas do curso de Graduação em Licenciatura em Química, em especial a **Andréa**, **Jonas**, **Ítalo** e **Helanio** pelos agradáveis anos de convivência.

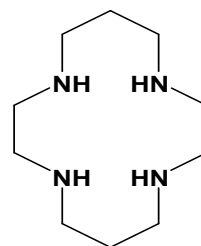
Ao Departamento de Química e a Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará (UFC), pela acolhida e oportunidade de realização deste trabalho.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

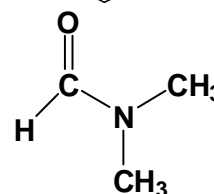
À CAPES pelo suporte financeiro

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

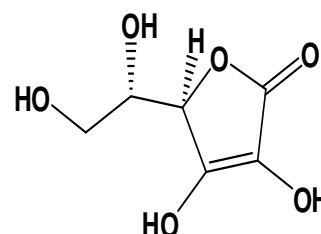
Cyclam 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano



DMF Dimetilformamida



C₆H₈O₆ Ácido ascórbico



CH₃CN Acetonitrila

M-NCS Modo de coordenação do NCS⁻ pelo átomo de nitrogênio

M-SCN Modo de coordenação do NCS⁻ pelo átomo de enxofre

K₂S₂O₈ Persulfato de potássio

Zn/Hg Amálgama de zinco

LMCT Transferência de carga ligante-metal

MLCT Transferência de carga metal- ligante

MMCT Transferência de carga metal-metal

EQE Mecanismo eletroquímico –químico-eletroquímico

E_{1/2} Potencial formal de meia-onda

E_{pc} Potencial de pico catódico

E_{pa} Potencial de pico anódico

ΔG Energia livre de Gibbs

R	Constante dos gases (R= 8,31 J/ mol. K)
F	Constante de Faraday (F= 96485,34 C/ mol))
Abs.	Absorvância
%T	Transmitância
NaTFA	Trifluoroacetato de sódio
M ^{II} -L-M ^{III}	Representação hipotética de um complexo de valência mista
K _c	Constante de comproporcionamento
UV-Vis	Ultravioleta-Visível (Espectroscopia)
μ	Representação de ponte
v	Modo vibracional de estiramento
ω	Deformação simétrica fora do plano (<i>Wagging</i>)
δ	Deformação simétrica no plano
τ	Deformação assimétrica fora do plano
ρ	Deformação assimétrica no plano (<i>Rocking</i>)
ε	Coefficiente de extinção molar
λ	Comprimento de onda

RESUMO

Os compostos *trans*-[Co(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O, *trans*-[Ru(NH₃)₄(NCS)(SO₄)] e *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co–NCS–Ru(NH₃)₄(NCS)](BF₄), onde cyclam = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, foram sintetizados e caracterizados por difrações de raios-X, espectroscopias vibracional na região do infravermelho e eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) e por técnicas eletroquímicas. O grau de comunicação eletrônica entre os átomos de Co e Ru do complexo binuclear foi avaliado por eletroquímica e espectroscopia eletrônica na região do infravermelho próximo. Apenas para o complexo *trans*-[Co(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O foi possível a obtenção de cristais que permitiram a determinação estrutural. Os dados obtidos indicam estrutura monoclinica com o ligante cyclam no plano equatorial e os ligantes SO₃²⁻ e NCS⁻ ocupando posições *trans* e coordenados ao átomo de Co através, respectivamente, dos átomos de S e N. Este resultado é reforçado através da observação, no espectro vibracional, de bandas tipicamente atribuídas ao ligante cyclam quando este se encontra em uma geometria *trans*. Os resultados de voltametria cíclica deste composto indicam um mecanismo eletroquímico-químico-eletroquímico. De fato, os experimentos de espectroeletroquímica (potencial controlado em -0,80 V vs Ag/AgCl) indicam que este composto experimenta, após redução, reação de substituição das moléculas SO₃²⁻ e NCS⁻ por moléculas do solvente (L), formando compostos do tipo [Co(cyclam)(L)₂]²⁺. A observação, no espectro vibracional do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(NCS)(SO₄)], das bandas em 2132, 887 e 478 cm⁻¹, atribuídas aos modos de ν CN, ν CS e δ (NCS), respectivamente, do ligante NCS⁻, indica a coordenação deste grupo através do átomo de nitrogênio. Estudos eletroquímicos e de espectroscopia eletrônica deste composto em meio aquoso indicam que a redução do centro metálico induz a reação de substituição do ligante SO₄²⁻ por uma molécula de H₂O. A reação para formação do composto binuclear, portanto, foi realizada em condições redutoras a fim de induzir a formação do aquo-complexo de rutênio e, em seguida, a reação de substituição da molécula de H₂O por um sítio de coordenação do monômero *trans*-[Co(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O. Os resultados obtidos para o material isolado indicam que há a formação do complexo binuclear com o ligante NCS⁻ ocupando a posição ponte. A curva voltamétrica obtida para este composto apresenta dois pares de ondas redox com potenciais formais de meia-onda ($E_{1/2}$) em -0,27 e 0,13 V vs Ag|AgCl atribuídos, respectivamente, aos centros metálicos de Co e Ru. Comparativamente aos monômeros, há a observação de um deslocamento positivo de potencial o que reflete a estabilização do estado reduzido para o átomo de rutênio, Ru^{II}, e desestabilização do estado oxidado para o átomo de cobalto, Co^{III}. Este resultado é atribuído a coordenação a um centro oxidado, Co^{III}, cuja carga nuclear efetiva aumenta a deslocalização de densidade eletrônica aumentando o caráter retirador do ligante ponte NCS⁻. O valor da constante de comproporcionamento, $K_c = 5,78 \times 10^6$, calculada a partir da diferença entre os valores de $E_{1/2}$, indica um forte grau de comunicação entre os centros metálicos e classifica este complexo como um sistema de valência mista de classe II.

Palavras-chaves: Cyclam, Valência Mista e Comunicação Eletrônica.

ABSTRACT

Trans-[Co(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O, *trans*-[Ru(NH₃)₄(NCS)(SO₄)], and *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co–NCS–Ru(NH₃)₄(NCS)](BF₄) complexes, where cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, were synthesized and characterized by X-ray diffraction, vibrational and electronic (ultraviolet, visible and near infrared) spectroscopies, and electrochemical techniques. The electronic communication between Co and Ru metal centers of the binuclear complex was evaluated by electrochemistry and electronic spectroscopy in the near infrared region. Crystals suitable for X-ray studies were only isolated for the *trans*-[Co(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O complex. The obtained results indicate a monoclinic structure with cyclam ligand at the equatorial plane and SO₃²⁻ and NCS⁻ moieties occupying the axial positions being coordinated through, respectively, sulfur and nitrogen atoms. This result is reinforced by the observation, in the vibrational spectrum, of bands typically assigned to the cyclam ligand in a *trans* configuration. The cyclic voltammograms obtained for this compound indicate an Electrochemical-Chemical-Electrochemical mechanism. In fact, the spectroelectrochemical experiments obtained at -0.80 V vs Ag/AgCl show that this compound, upon reduction, suffers a substitution reaction in which the SO₃²⁻ and NCS⁻ moieties are replaced by solvent molecules (L) thus forming [Co(cyclam)(L)₂]²⁺ type complexes. The observation in the vibrational spectrum of the *trans*-[Ru(NH₃)₄(NCS)(SO₄)] complex of the 2132, 887 e 478 cm⁻¹ bands assigned, respectively, to the νCN, νCS e δ(NCS) vibrational modes of the NCS⁻ ligand indicates that this moiety is coordinated through the nitrogen atom. Electrochemical and spectroscopic studies of this compound in aqueous medium indicate that the reduction of the metal center induces the replacement of SO₄²⁻ ligand by a water molecule. The synthesis of the binuclear compound, therefore, was made under reductive conditions aiming to produce the aquo-complex and, then, replace the water molecule by a coordination site of the *trans*-[Co(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O complex. The results obtained for the isolated material hints that the binuclear complex is formed with the NCS⁻ fragment as the bridge ligand. The acquired cyclic voltammogram presents two redox processes with the half-wave formal potentials (E_{1/2}) observed at -0.27 and 0.13 V vs Ag|AgCl and being assigned to the Co and Ru metal centers, respectively. In comparison to the monomers, the positive potential shift reflects the stabilization of the reduced state of the ruthenium metal atom (Ru^{II}) and the destabilization of the cobalt metal center (Co^{III}). This result is assigned to the coordination to an oxidated metal center, Co^{III}, whose effective nuclear charge increased the electronic delocalization increasing the withdrawing character of the NCS⁻ bridge ligand. The comproportionation constant, K_c = 5.78 x 10⁶, was calculated from the difference between the E_{1/2} values. The K_c value indicates a strong electronic communication between the metal atoms and classifies this binuclear complex as a mixed valence system of class II.

Keywords: Cyclam, Mixed Valence e Electronic Communication.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	v
1 – INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Ligantes Macrocíclicos e Compostos de Coordenação.....	01
1.2. Sistemas de Valência Mista.....	05
1.2.1. Tipos e Classificação de Sistemas de Valência Mista.....	07
1.2.2. A Transferência de Intervalência e o Modelo de Hush.....	10
1.2.3. Importância do Ligante Ponte.....	14
2 – JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS.....	17
3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	19
3.1. Reagentes e Soluções.....	19
3.1.1. Argônio.....	19
3.1.2. Amálgama de Zn (Zn/Hg).....	19
3.1.3. Soluções.....	19
3.1.4. Ligantes.....	20
3.1.5. Reagentes de Partida.....	20
3.2. Equipamentos e Técnicas Experimentais.....	20
3.2.1. Difração de Raios-X.....	20
3.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	22
3.2.3. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	22
3.2.4. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Infravermelho Próximo (NIR).....	22

3.2.5. Medidas Eletroquímicas.....	22
3.3. Síntese dos Complexos.....	24
3.3.1. Síntese do Complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O.....	24
3.3.2. Síntese do Complexo <i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ (SO ₄)(NCS)].....	24
3.3.3. Síntese do Complexo <i>trans</i> -[(SO ₃ (cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)](BF ₄).....	25
3.3.4. Síntese do Complexo <i>trans</i> -[Co ^{II} (cyclam)(H ₂ O) ₂](PF ₆) ₂ (Produto da Eletrólise).....	26
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1. Difração de Raios-X.....	27
4.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	32
4.3. Espectroscopia Eletrônica.....	46
4.4. Efeitos Específicos das Oxidações e Reduções Químicas	54
4.5. Medidas Eletroquímicas.....	56
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	70
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 -	Estrutura do grupo "heme": comparação com o sistema Fe(II)-dohpn.....	01
Figura 02 -	Estrutura do ligante macrocíclico 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam) e de alguns dos seus derivados.....	02
Figura 03 -	Representação esquemática da estrutura cristalina da cadeia bimetálica de [Fe(cyclam)][Fe(CN) ₆].....	04
Figura 04 -	Íon de Creutz-Taube (íon C-T).....	05
Figura 05 -	Cátion biferroceno.....	06
Figura 06 -	Espectros de absorção eletrônica apresentando a banda de intervalência para espécies isovalentes M ^{III} -L-M ^{III} e M ^{II} -L-M ^{II} (----) e de valência mista M ^{II} -L-M ^{III} ou M ^{III} -L-M ^{II} (—).....	09
Figura 07 -	Complexos heteronucleares com ligantes macrocíclicos.....	10
Figura 08 -	Diagrama de energia versus coordenadas nucleares para uma transferência eletrônica adiabática e simétrica.....	11
Figura 09 -	Diagrama de energia versus coordenadas nucleares para uma transferência eletrônica adiabática e assimétrica.....	13
Figura 10 -	Estruturas dos complexos sintetizados: (I) - <i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ (SO ₄)(NCS)], (II) - <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O e (III) - <i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)](BF ₄).....	18
Figura 11 -	Representação esquemática da célula de vidro utilizada no experimento de eletrólise.....	23
Figura 12 -	Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a 0,10 V s ⁻¹ em solução de NaTFA 0,10 mol L ⁻¹ pH 3,40, contendo sulfito de sódio.....	24
Figura 13 -	Esquema representativo das etapas reacionais envolvidas na formação do complexo <i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)](BF ₄).....	25

Figura 14 - Diagrama ORTEP da unidade assimétrica do complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O apresentando os átomos com 30% de probabilidade elipsóide.....	27
Figura 15 - Configurações possíveis para o macrocíclico cyclam.....	31
Figura 16 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante cyclam em pastilhas de KBr.....	33
Figura 17 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O em pastilhas de KBr.....	33
Figura 18 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O em pastilhas de KBr, expandido na região de 910-790 cm ⁻¹	34
Figura 19 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo <i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ (SO ₄)(NCS)] em pastilhas de KBr.....	34
Figura 20 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo <i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)](BF ₄) em pastilhas de KBr.....	35
Figura 21 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo <i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)](BF ₄) em pastilhas de KBr, expandido na região de 900-680 cm ⁻¹	35
Figura 22 - Disposição das possíveis ligações de hidrogênio nas moléculas do ligante cyclam.....	36
Figura 23 - Representação do íon sulfito livre e das possíveis formas de coordenação monodentada em um centro metálico.....	38
Figura 24 - Formas ressonantes do íon NCS ⁻	39
Figura 25 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)Cl] em pastilhas de KBr.....	41
Figura 26 - Representação dos modos vibracionais da molécula amônia após a coordenação ● =M, ● =N, ○ =H.....	42

Figura 27 - Representação do íon sulfato livre e das possíveis formas de coordenação monodentada em um centro metálico.....	43
Figura 28 - Espectro eletrônico do íon complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O, em água. Concentração: 6,9 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	47
Figura 29 - Espectro eletrônico do íon complexo <i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ (SO ₄)(NCS)], em água. Concentração: 1,7 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	47
Figura 30 - Espectro eletrônico do íon complexo <i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)] ⁺ em água. Concentração: 8,9 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	48
Figura 31 - Espectro eletrônico em água dos complexos <i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ (SO ₄)(NCS)] (—) e <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (H ₂ O)(NCS)] (—).....	50
Figura 32 - Espectro de intervalência do íon complexo <i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)] ⁺ em água deuterada (—). Deconvolução Gaussiana do espectro (---).....	52
Figura 33 - Espectro de intervalência do complexo <i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)](BF ₄) em pastilha de KBr (—). Deconvolução Gaussiana do espectro (---).....	52
Figura 34 - Espectro eletrônico do íon complexo <i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)] ⁺ antes (—) e após (—) a adição de K ₂ S ₂ O ₈	55
Figura 35 - Espectro eletrônico do íon complexo <i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)] ⁺ antes (—) e após (—) a adição de ácido ascórbico.....	56
Figura 36 - Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a 0,10 V s ⁻¹ em DMF contendo PTBA 0,10 mol L ⁻¹ e o complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O. Fc ⁺⁰ = 0,36 V vs Ag AgCl.....	57
Figura 37 - Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a 0,20 V s ⁻¹ em solução de NaTFA 0,10 mol L ⁻¹ pH 3,40, contendo o complexo <i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ (SO ₄)(NCS)]. Temperatura do experimento: 10 °C.....	57
Figura 38 - Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a 0,10 V s ⁻¹ em solução de NaTFA 0,10 mol L ⁻¹ pH 3,40, contendo o íon complexo <i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -	

NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)] ⁺	58
Figura 39 - Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo nas velocidades de 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,50 e 1,00 V s ⁻¹ , em DMF contendo PTBA 0,10 mol L ⁻¹ e o complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O.....	59
Figura 40 - Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a 0,20 V s ⁻¹ , em DMF contendo PTBA 0,10 mol L ⁻¹ e o complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O.....	60
Figura 41 - Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo em solução de NaTFA 0,10 mol L ⁻¹ pH 3,40, contendo o complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)Cl]. A- a 0,20 V s ⁻¹ ; B- em diferentes tempos de polarização, a 0,50 V s ⁻¹	61
Figura 42 - Espectro eletrônico referente ao acompanhamento da eletrólise em -0,80 V do complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)Cl] em solução de NaTFA 0,10 mol L ⁻¹ pH 3,40.....	63
Figura 43 - Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a 0,10 V s ⁻¹ , em solução de NaTFA 0,10 mol L ⁻¹ pH 3,40, contendo o produto isolado da eletrólise do complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)Cl].....	64
Figura 44 - Espectro Vibracional na Região do Infravermelho para o complexo <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)Cl] (—) e <i>trans</i> -[Co ^{II} (cyclam)(H ₂ O) ₂](PF ₆) ₂ (—) em pastilhas de KBr.....	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01 -	Linhas de pesquisa dos compostos de valência mista.....	05
Tabela 02 -	Exemplos de compostos de valência mista do tipo $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-L})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$	15
Tabela 03 -	Principais dados do cristal do complexo <i>trans</i> - $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e refinamento da estrutura.....	21
Tabela 04 -	Comprimentos das ligações do complexo <i>trans</i> - $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	28
Tabela 05 -	Ângulos das ligações do complexo <i>trans</i> - $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$...	29
Tabela 06 -	Distância média da ligação Co-N[amina] do complexo <i>trans</i> - $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e complexos de aminas relacionados.....	30
Tabela 07 -	Frequências vibracionais para o grupo SO_3^{2-} livre e coordenado aos complexos <i>trans</i> - $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)\text{Cl}]$ e <i>trans</i> - $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	39
Tabela 08 -	Frequências vibracionais para o grupo SO_4^{2-} livre e coordenado ao complexo <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{NCS})]$ e a alguns compostos similares da literatura.....	43
Tabela 09 -	Frequências vibracionais para os grupos NCS^- coordenados aos complexos mononucleares e ao binuclear nas posições em ponte e terminal.....	44
Tabela 10 -	Tentativa de atribuição das principais frequências vibracionais, em cm^{-1} , dos compostos analisados.....	45
Tabela 11 -	Análise da transição $(\text{Co}^{3+})d_{z^2} \leftarrow \sigma(\text{SO}_3^{2-})$ do complexo <i>trans</i> - $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em diferentes solventes.....	49
Tabela 12 -	Análise das transições de transferência de carga do íon complexo <i>trans</i> - $[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}\text{-NCS-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})]^+$ em água e acetonitrila.....	51

Tabela 13 -	Parâmetros espectroscópicos obtidos da análise da banda MMCT em D ₂ O.....	53
Tabela 14 -	Valores dos coeficientes de extinção molar para as principais bandas dos complexos analisados em água.....	54
Tabela 15 -	Valores de E _{pc} , em V vs Ag AgCl, para os complexos <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)Cl ₂]Cl, <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)Cl] e <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O.....	62
Tabela 16 -	Valores de E _{1/2} , em V vs Ag AgCl, para os complexos <i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)] ⁺ , <i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O, <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (H ₂ O)(NCS)] ⁺ , <i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ (SO ₄)(NCS)] e <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS) ₂].....	68

*Síntese e Caracterização do Composto Heterobimetálico
trans-[(SO₃)(cyclam)Co-NCS-Ru(NH₃)₄(NCS)](BF₄)*

Maria Aparecida Santiago da Silva

INTRODUÇÃO

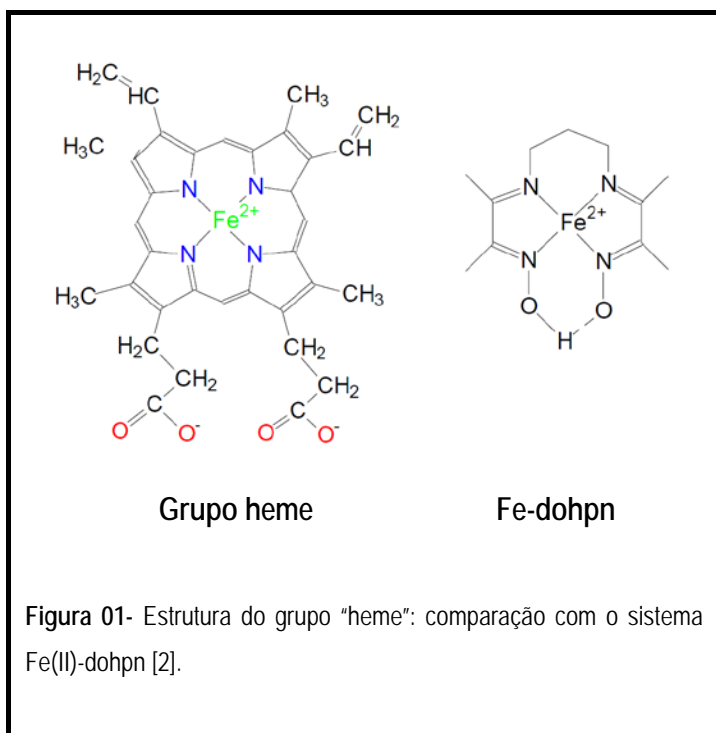


1. INTRODUÇÃO

1.1. Ligantes Macrocíclicos e Compostos de Coordenação

O interesse em se elucidar os mecanismos de ação de biomoléculas e sistemas enzimáticos tem sido foco de intensos estudos nas últimas décadas [1, 2]. Devido ao alto grau de complexidade estrutural desses sistemas, vem se buscando o estudo de moléculas mais simples, que possam mimetizar funções biológicas e cuja simplificação estrutural facilite a observação dos fenômenos envolvidos em suas funções.

A descoberta da ocorrência de ligantes macrocíclicos nas estruturas de um grande número de complexos naturais, biologicamente importantes, deu impulso ao estudo da química de complexos macrocíclicos. Espécies macrocíclicas formam uma importante classe de ligantes para a química de metais de transição. A partir dessas moléculas, é possível obter-se espécies que podem mimetizar compostos naturais como, por exemplo, as porfirinas, que formam o grupo



prostético de muitas metaloproteínas. Um composto modelo do grupo heme é obtido através da coordenação do centro de Fe(II) ao sistema dohpn (dohpn = 3,3'-trimetileno dinitro bis(2-butanona monoxima) [2], conforme ilustração da Figura 01. Assim muitas atividades biológicas no organismo têm a participação de complexos macrocíclicos, tais como transporte de oxigênio, catálise enzimática entre outros. Por este

motivo, diversas ramificações no estudo do comportamento dessas espécies no organismo são abordadas na literatura [3, 4].

Historicamente, tetraazamacrocíclicos com tamanhos variados de anel e grau de insaturação estão entre os primeiros azamacrocíclicos sintetizados e uma vasta literatura pode ser encontrada, sobre centros metálicos [3-15]. O ligante 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, [14]aneN₄ (cyclam), particularmente, tem exercido funções importantes em diferentes áreas da

química inorgânica. Esse ligante é constituído por um anel macrocíclico saturado contendo quatro átomos de nitrogênio formando um anel de 14 membros, conforme ilustração da Figura 02.

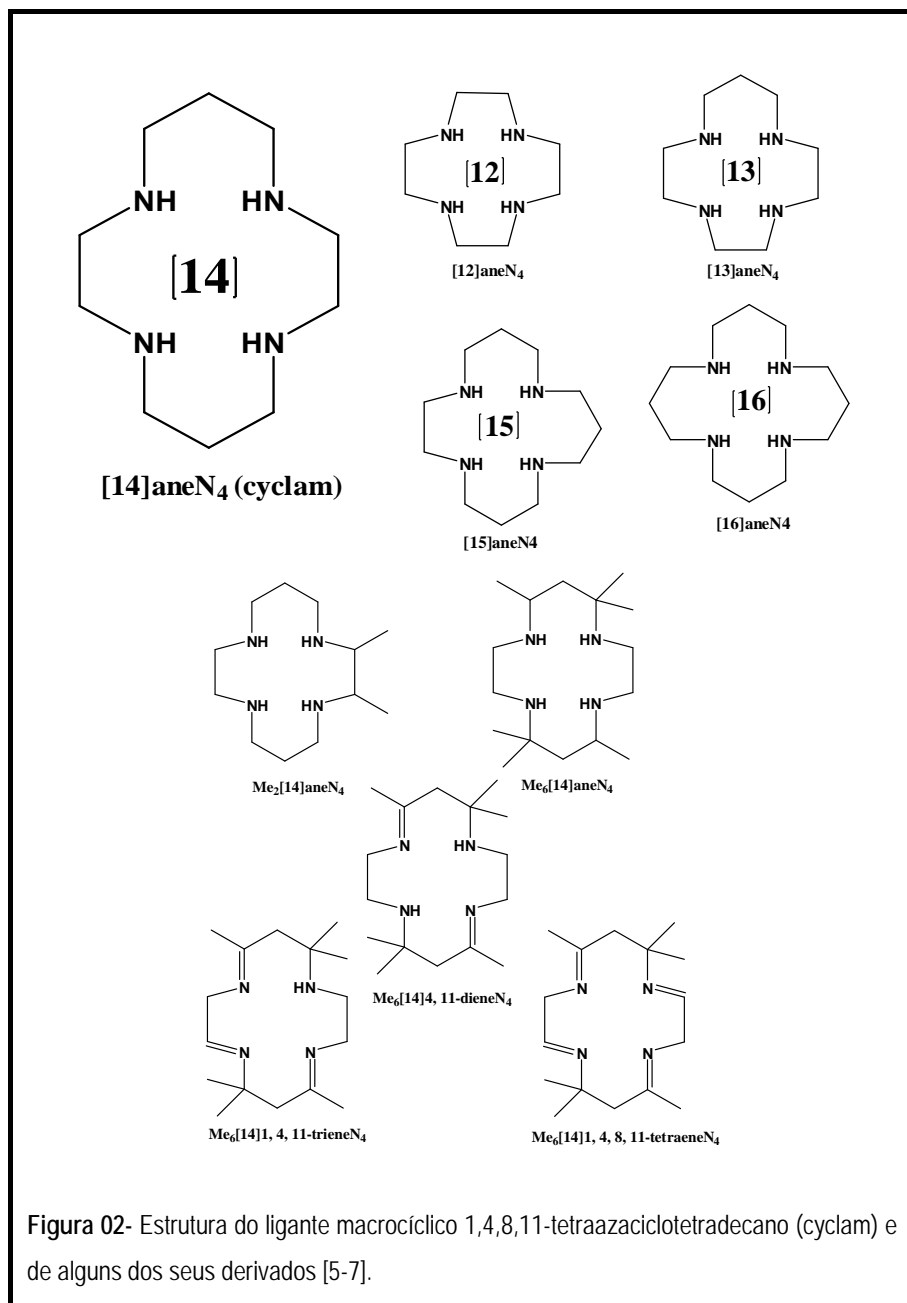


Figura 02- Estrutura do ligante macrocíclico 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam) e de alguns dos seus derivados [5-7].

Ao longo das últimas décadas, foram preparados complexos tetraazamacrocíclicos com metais da 1ª série de transição, como cobalto(III) [6, 15, 16] cromo (III) [17], manganês (III) [10], ferro (III) [10, 18] e níquel(II) [19] e (III) [10], bem como metais da 2ª série, como exemplo o ródio (III) [20] e rutênio (II) [21] e (III) [22]. Os primeiros complexos de metais de transição do grupo 3d com ligantes tetraazamacrocíclicos foram sintetizados e caracterizados por Bosnich e

colaboradores [6, 23]. Uma série de complexos de Co^{III} com ligantes tetraazamacrocíclicos saturados e não substituídos, foram preparados variando-se o tamanho do anel de 13 a 16 membros, como ilustrado na Figura 02. Estudos do efeito do tamanho da cavidade do macrocíclico sobre as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas dos complexos do tipo $[\text{Co}(\text{[13-16]aneN}_4)\text{X}_2]^+$ foram realizados. O parâmetro de desdobramento do campo ligante (D_q) [24] foi calculado, considerando-se uma simetria D_{4h} para os complexos, e os resultados obtidos mostraram uma diminuição da força ligante, à medida que o tamanho do anel diminuiu.

Complexos de metais de transição envolvendo ligantes macrocíclicos são conhecidos por representarem sistemas inertes, sob o ponto de vista cinético e termodinâmico. Comparado com ligantes lineares multidentados, ligantes cíclicos são menos flexíveis e formam espécies mais estáveis [25]. A elevada estabilidade dos complexos metálicos formados a partir de ligantes macrocíclicos pode ser atribuída a dois efeitos: o efeito quelato e o efeito macrocíclico. O efeito quelato está relacionado ao número de átomos doadores e o efeito macrocíclico está relacionado à natureza cíclica.

O ligante cyclam coordena-se a centros metálicos através dos átomos de nitrogênio. Assim, em metais com número de coordenação 6 como, por exemplo, o ferro, o cyclam disponibiliza apenas duas posições lábeis na esfera de coordenação do metal possibilitando, desta forma, a síntese de complexos com duas formas isoméricas, *cis* e *trans*.

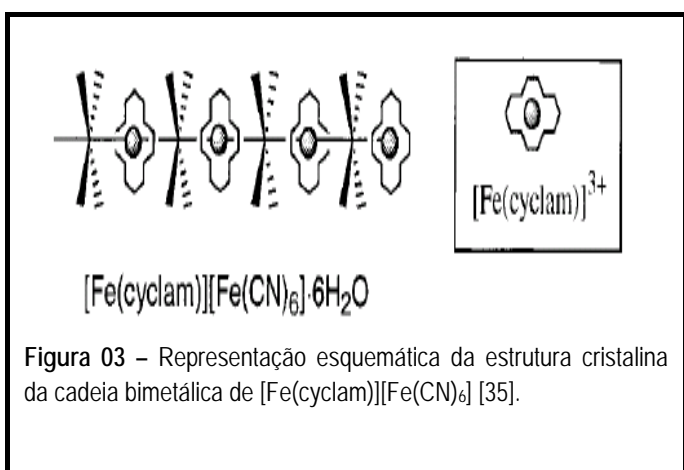
Complexos metálicos com ligantes macrocíclicos têm sido alvo de muitos estudos devido à diversidade de aplicações em potencial, como os complexos de níquel com o macrocíclico cyclam, que têm sido bastante estudado na área de catálise, devido à sua capacidade de reduzir o composto CO_2 [26] a outras espécies como, por exemplo, metanol [27]. Os complexos de cobalto com o macrocíclico cyclam são, também, aplicados em eletrocatalise, agindo como excelentes catalisadores na redução de nitrato a nitrito em soluções aquosas [28]. Atualmente, complexos de cobalto com ligantes derivados do cyclam estão sendo sintetizados e caracterizados com intuito de aplicações futuras em estudos de liberação fotoativadas de substâncias com importância biológica [29]. Na área biomédica, tanto complexos metálicos como o ligante cyclam livre e seus derivados orgânicos vêm sendo estudados para o desenvolvimento de novas terapias para o câncer [30] e Aids [31].

Mais recentemente, o interesse pelos complexos macrocíclicos foi renovado pelo uso em novas metodologias de preparação de complexos bi- e trinucleares de relevância para a química supramolecular [32, 33]. A possibilidade de exploração das posições axiais por ligantes ambidentados, em complexos metálicos com ligantes macrocíclicos tetradentados, permite a

formação de compostos com mais de um centro metálico, variando de sistemas moleculares simples até os mais complexos, como o caso de sistemas supramoleculares.

Complexos macrocíclicos bimetálicos representam uma ferramenta poderosa no estudo das interações metal-metal. Cada centro metálico pode interagir com o outro diretamente por forças eletrostáticas ou ligações químicas, e indiretamente via deslocalização de elétrons através da estrutura do macrocíclico, ou ligantes em ponte. Isto pode levar, considerando a estrutura do composto binuclear, à obtenção de propriedades físico-químicas relacionadas com o respectivo comportamento magnético, eletroquímico e termodinâmico [34].

Colacio e colaboradores [35] apresentaram a síntese de vários complexos binucleares formados por unidades de $[M(CN)_6]^{3-}$ onde $M = Mn(III)$ e $Fe(III)$, e $[M(cyclam)]^{2+}$ onde $M = Fe(III)$, $Ni(II)$ e $Zn(II)$, utilizando como ligante ponte o íon cianeto (CN⁻). O propósito dos autores foi a

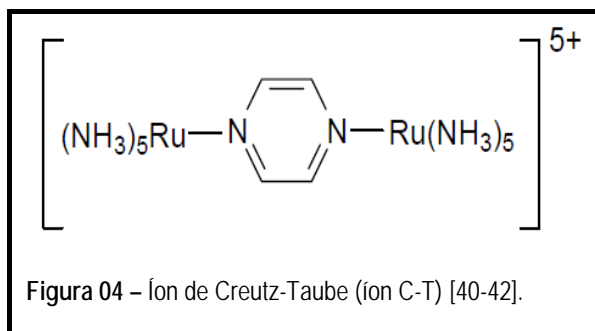


construção de redes multidimensionais utilizando os complexos mononucleares como blocos de construção visando a síntese de novos materiais moleculares com propriedades magnéticas. O composto $[Fe(cyclam)][Fe(CN)_6]$, ilustrado na Figura 03, apresenta a estrutura de

uma cadeia linear polimérica neutra (1D) alternada dos íons $[Fe(cyclam)]^{3+}$ e $[Fe(CN)_6]^{3-}$, na qual dois grupos CN⁻ de cada unidade $[Fe(CN)_6]$ se liga em posição *trans* aos dois íons de Fe(III) nas unidades macrocíclicas. O composto apresenta um comportamento metamagnético com interações ferromagnéticas dentro da cadeia e antiferromagnéticas entre as cadeias nas temperaturas de 6 e 2 K, respectivamente.

Dependendo do modo de ligação e da natureza do ligante ponte, dois aspectos de suas estruturas influenciam na química destes sistemas: (a) a distância intermetálica e (b) a orientação dos anéis macrocíclicos em relação ao outro [36]. Efeitos eletrostáticos e estéricos também devem ser considerados. Complexos bimetálicos podem ser catalisadores potenciais em conversões químicas e apresentar fenômenos importantes para uso em dispositivos de memória e sensores [37, 38]. 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 [39]. Trabalho pioneiro na

área de eletro-comunicação entre metais foi publicado por Taube com a série de complexos de di-rutênio com a ponte pirazina do íon Creutz-Taube, mostrado na Figura 04 [40-42].



1.2. Sistemas de Valência Mista

Em um contexto bastante abrangente, os materiais de valência mista são aqueles que contêm íons em mais de um estado de oxidação formal em uma mesma unidade molecular. Existem muitos exemplos na bioquímica (metaloenzimas contendo múltiplos sítios de transferência eletrônica e clusters de ferro-enxofre), na química mineral (magnetita), ou envolvendo sólidos moleculares (cerâmicas condutoras) [43].

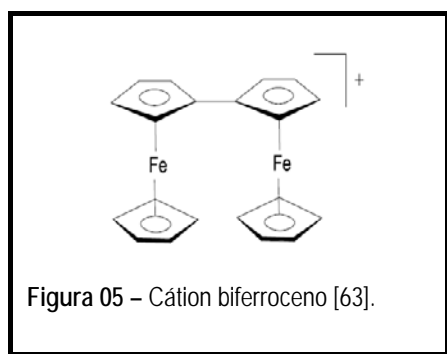
A pesquisa da química dos compostos de valência mista é muito ampla abrangendo materiais orgânicos [44], inorgânicos [45], espécies em solução [46] e fase sólida [47], incluindo sólidos moleculares [48], cristalinos [49] e macromoléculas [50]. Estes sistemas são de grande importância em estudos de condução, supercondutividade, processos ópticos de transferência de elétrons e interações magnéticas [51]. As aplicações dos compostos de valência mista são bastante diversificadas, citando-se desde a obtenção de pigmentos, compostos supercondutores, fotocondutores, fotografia, determinações analíticas em efeitos de cor às propriedades ópticas de vidros e minerais [45]. A Tabela 01 ilustra algumas dessas aplicações relacionadas aos compostos de valência mista.

Tabela 01 – Linhas de pesquisa dos compostos de valência mista.

CAMPO	EXEMPLO	REFERÊNCIA
Reações de transferência de elétrons	Complexos binucleares	51
Organometálicos	Metalocenos	47
Fotoquímica	$PW_{12}O_{40}^{6-}$	52
Pigmentos	Vermelho de rutênio	53
Química Analítica	Azul da Prússia	54
Supercondutividade	$LiTi_2O_4$	55
Ferromagnetismo	$La_xSr_{1-x}MnO_3$ /Azul da Prússia	56
Mineralogia	Asbestos e Fosfatos	57
Enzimas de transferência de elétrons	Fe_4S_4 /Ferredoxinas	58
Quimioterapia do câncer	Azul de platina	59

A existência de sistemas de valência mista remonta à história evolucionária da terra. Desde a antiguidade, uma variedade de minerais de valência mista têm atraído atenção. O caráter de valência mista é, na verdade, responsável pela coloração de vários minerais bem conhecidos. Por exemplo, o controle dos estados de oxidação do ferro em seus óxidos (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) foi utilizado na pintura de vasos pelos gregos antigos para se produzir o preto e o vermelho característicos das cerâmicas áticas [60]. No entanto, somente há pouco mais de três décadas é que os primeiros artigos de revisão acerca dos compostos de valência mista apareceram na literatura, na tentativa de se tratar os materiais de valência mista como uma classe separada de compostos, cujas propriedades podiam ser correlacionadas com as estruturas moleculares eletrônicas de seus componentes. Um dos primeiros materiais químicos de valência mista, descritos na literatura há quase três séculos foi o azul da Prússia, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$. Este complexo possui em sua estrutura átomos de Fe^{II} e Fe^{III} mediados via pontes de cianeto. O azul da Prússia é na realidade um protótipo de uma extensa série de compostos do tipo $\text{M}'_x[\text{M}''(\text{CN})_5(\text{L})]_y$ onde M' e M'' são íons metálicos em estados de oxidação distintos, e L, um ligante qualquer [61, 62]. Além da capacidade de formar filmes finos e condutores, estes compostos apresentam comportamento ferromagnético, ao atingir a temperatura de Curie a 5,6K, encontrando extensa aplicação na área do magnetismo molecular.

No início dos anos 70, foram reportados os primeiros complexos planejados e preparados em laboratório, bem como estudados por meio de técnicas espectroscópicas e



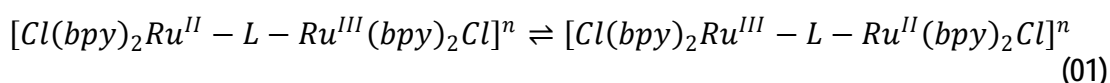
eletroquímicas. Esse é o caso do íon Creutz-Taube [40], ilustrado na Figura 04, e do monocátion biferroceno contendo grupos η^5 -ciclopentadienil como ponte, $[(\text{cp})\text{Fe}(\text{cp-cp})\text{Fe}(\text{cp})]^+$ [63], Figura 05. Desde então, químicos inorgânicos têm demonstrado grande interesse na exploração de moléculas em que dois ou mais centros metálicos, por meio de um ligante ponte,

apresentem alguma comunicação eletrônica metal-metal do tipo doador-aceitador. O grande sucesso dos sistemas de valência mista, em particular, daqueles baseados em oligômeros de metais de transição, deve-se ao importante papel destas espécies como modelos ideais na investigação de processos de transferência eletrônica. Complexos dos elementos de transição do grupo 8, em particular íons ferro, rutênio e ósmio com estados de oxidação 2+ e 3+ e configurações eletrônicas d^5/d^6 , de spin baixo, são especialmente interessantes devido a algumas características tais como: cinética favorável, estabilidade termodinâmica e viabilidade

sintética. Além disso, no estado de oxidação 2+, tais íons são fortes doadores π que interagem eficientemente com ligantes aceitadores π [64-66].

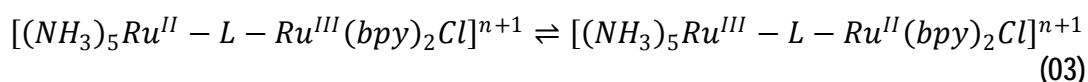
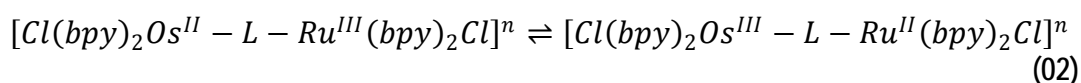
1.2.1. Tipos e Classificação de Sistemas de Valência Mista

Os complexos de valência mista são constituídos por sistemas simétricos e assimétricos. Os sistemas simétricos são característicos por possuírem um sistema molecular formado por duas unidades terminais idênticas, a exemplo do íon de Creutz-Taube e do dímero do tipo (μ -L) bis {bis(2,2'-bipiridina)clororutênio} (II, III), conforme representado na Equação 01.



Onde $n = 3$, se L for neutro.

No caso específico de complexo binuclear assimétrico de valência mista este pode conter dois íons metálicos de elementos diferentes (*sistema assimétrico heteronuclear*) ou dois íons metálicos do mesmo elemento em diferentes ambientes químicos (*sistema assimétrico homonuclear*). Exemplos desses sistemas são dados pelas Equações 02 e 03, respectivamente.



Onde $n = 3$, se L for neutro.

Os complexos de valência mista, simétricos ou assimétricos, são classificados de acordo com a intensidade da interação eletrônica entre os centros metálicos doador e aceitador. Robin e Day [67] propuseram três categorias de sistemas de valência mista:

- **Classe I:** A interação entre os centros redox é tão fraca que o sistema de valência mista exhibe somente as propriedades individuais de cada um de seus componentes redox isolados. Essa classe é representada principalmente por sistemas contendo moléculas de ponte isolantes (por exemplo, cadeias saturadas) e/ou longas distâncias entre os sítios doador e aceitador (por exemplo proteínas quimicamente modificadas pela coordenação de complexos de metais de transição em resíduos periféricos onde a distância entre os centros metálicos é tipicamente maior que 12-15 Å) [68-73]. Nesse caso o mecanismo de transferência de elétrons se dá essencialmente por tunelamento eletrônico [70].

- **Classe II:** Há um acoplamento eletrônico fraco, de tal forma a perturbar as características originais dos centros redox. O sistema de valência mista normalmente passa a apresentar novas propriedades não associadas às espécies de partida isoladamente. Esta classe corresponde à maioria das moléculas de interesse no contexto da química de valência mista [74-77].
- **Classe III:** A interação eletrônica entre os centros é bastante forte e o sistema de valência mista passa a exibir novas propriedades, que são totalmente diferentes daquelas de suas unidades componentes. Diferentemente dos sistemas de classe II, onde as características particulares dos monômeros isolados são apenas ligeiramente modificadas aqui elas desaparecem por completo. Os sistemas que se incluem nessa classe apresentam deslocalização total de cargas. Como consequência os estados eletrônicos simétricos definidos pelas espécies reagente e produto deixam de existir para dar lugar a uma nova entidade onde a transferência de elétrons se manifesta, na verdade, como uma transferência de carga interna do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Exemplos típicos destes sistemas são os complexos da série $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L})_3]^+$, onde a interação metal-metal é suficientemente forte para justificar a denominação de *cluster* metálico [78].

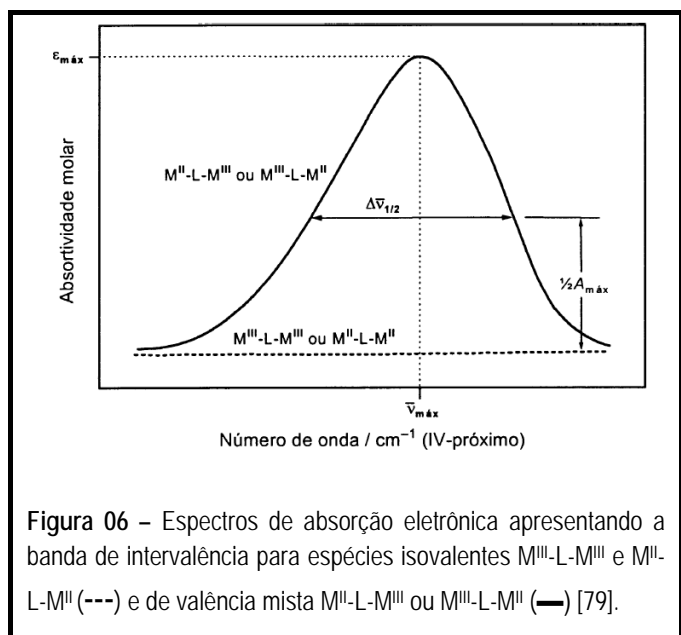
Basicamente, existem dois critérios experimentais que podem ser empregados na diferenciação dos sistemas de classe II e III:

- a) A análise da largura de meia-banda ($\Delta\nu_{1/2}$ - largura da banda à metade de sua altura/intensidade) associada à banda de intervalência (MMCT), Figura 06, a qual é característica dos complexos de valência mista e ocorre devido à transferência de elétrons óptica entre os dois centros metálicos doador e aceitador ($\text{M}^{\text{II}}\text{-L-M}^{\text{III}}$, onde L é um ligante ponte conector dos centros metálicos)
- b) A investigação da dependência da energia da transferência de elétrons óptica ($\nu_{\text{máx}}$) com a natureza do solvente.

O primeiro critério decorre diretamente do modelo perturbacional de Hush [79-81], o qual é ferramenta indispensável para compreensão da dinâmica da transferência eletrônica em compostos de valência mista, fracamente acoplados (pg. 10). Assim, em sistemas de classe II, a largura de meia-banda teórica ($\Delta\nu_{1/2}$) pode ser estimada para complexos simétricos e assimétricos através das Equações 04 e 05, respectivamente, a temperatura de 298 K. Na Equação 05, ΔG° é a energia livre associada à reação de transferência de elétrons óptica.

$$\Delta\nu_{1/2} = (2310 \times \nu_{m\acute{a}x})^{1/2} \quad (04)$$

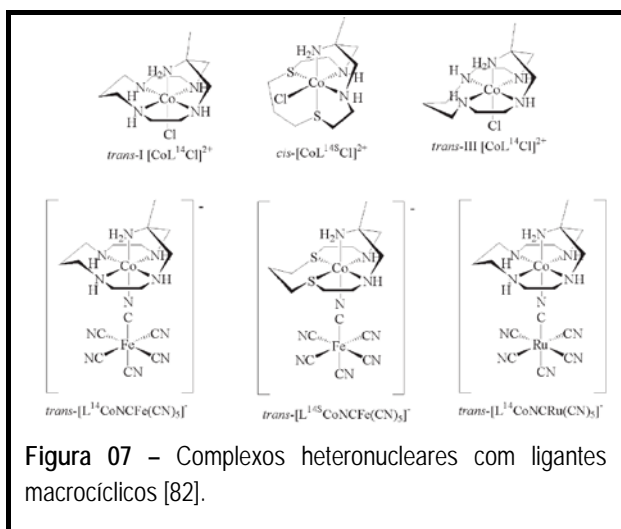
$$\Delta\nu_{1/2} = [2310 \times (\nu_{m\acute{a}x} - \Delta G^\circ)]^{1/2} \quad (05)$$



De acordo com essa proposição, o valor obtido dessa forma estaria no limite da transição carga localizada/carga deslocalizada. Se o valor experimental for superior ou igual ao previsto pelas Equações dadas acima, então o sistema é de classe II e a teoria de Hush [79-81] se aplica. Se por outro lado, $\Delta\nu_{1/2}$ (experimental) < $\Delta\nu_{1/2}$ (calculado), então o sistema se enquadra melhor na classe III, com descrição de

cargas deslocalizadas. Neste caso o modelo de Hush não é aplicado.

O segundo critério deriva do fato de que, sendo um sistema de cargas deslocalizadas (classe III), não haverá uma dependência entre a energia de transferência de elétrons óptica ($\nu_{m\acute{a}x}$) e a energia de reorganização (λ) (relacionada a mudanças dos processos de esfera interna e externa, resultantes da transição eletrônica entre os metais – pg. 11). Neste caso, tanto as variações de esfera interna como a reorientação do dipolo do solvente ao redor dos centros redox deixam de ser importantes, na escala de tempo das transformações nucleares. Nos sistemas de classe III, a deslocalização eletrônica é completa e, portanto, não haverá variação líquida de carga entre os metais ($M_a^{II1/2}$ e $M_b^{II1/2}$), assim a reorganização do solvente se torna irrelevante.



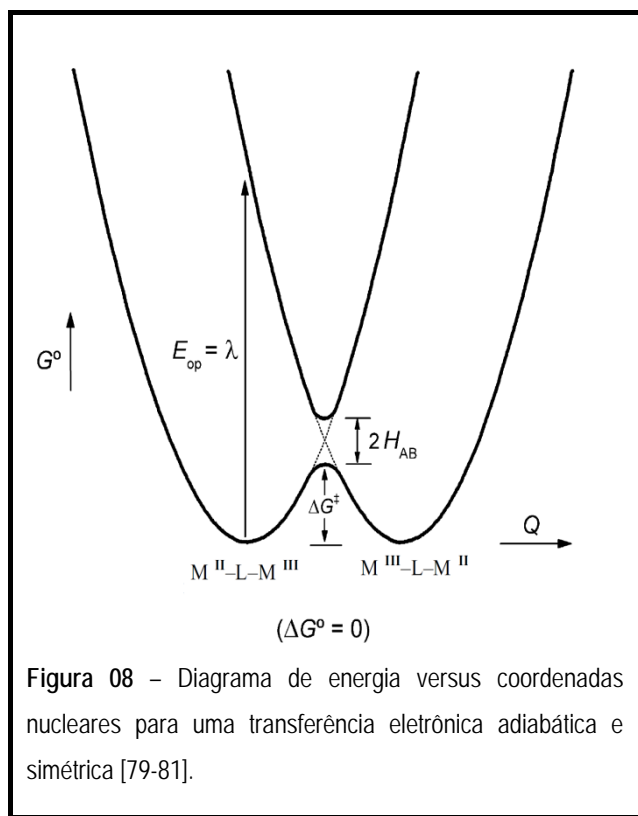
Algumas literaturas [82-84] reportam a construção de novos sistemas assimétricos, constituídos por metais e unidades estruturais distintas, associados a ligantes pontes de tamanhos pequenos. Bernhardt e colaboradores [82] publicaram a síntese e a caracterização de uma nova classe de complexos de valência mista, formados por unidades de compostos macrocíclicos de Co^{III} e

ferrocianetos, como ilustrados na Figura 07. Esses complexos apresentam acoplamento eletrônico de fraco a moderado, sendo o comportamento classificado como de classe II, segundo Robin e Day [67]. Todos são sistemas d^6 - d^6 , ambos de baixo spin, isso os tornam distintos dos sistemas convencionais e interessantes para estudos de transferência de elétrons.

1.2.2. A Transferência de Intervalência e o Modelo de Hush

A transferência de intervalência é um caso particular de transferência de elétrons intramolecular que se manifesta em sistemas moleculares contendo centros redox em diferentes estados de oxidação [85]. Quando um elétron é transferido de um sítio doador (menor estado de oxidação; redutor) para o outro aceitador (maior estado de oxidação; oxidante), diz-se que houve uma transição com mudança “entre valências”. Interações dessa natureza também são chamadas de transferência de carga de intervalência (IVCT) ou transferência de carga metal-metal (MMCT - *Metal-to-Metal Charge Transfer*). Em química esse fenômeno tem sido estudado principalmente em complexos bi- ou polinucleares de valência mista [64, 75, 76, 85]. Uma transição de intervalência é um processo induzido por luz que pode ser, normalmente, monitorado através de uma banda de absorção de baixa energia na região do infravermelho próximo. Essas bandas comumente apresentam uma estrutura vibracional bastante complexa, com dependência de esfera interna e do solvente. A partir da análise dos processos de intervalência, químicos e físicos têm aprendido muito acerca da natureza dos fenômenos de transferência de elétrons óptica (ou fotoinduzida) e dos mecanismos de acoplamento eletrônico e deslocalização em sistemas do tipo doador-aceitador.

O formalismo perturbacional clássico de Hush [79-81] é o modelo teórico mais usualmente empregado no estudo do processo de transferência de elétrons óptica em sistemas de valência mista. Em um complexo de valência mista do tipo $M^{II} - L - M^{III}$ (com cargas localizadas), a interação eletrônica entre o doador (M^{II}) e o aceitador (M^{III}) através do ligante-ponte mistura os caracteres eletrônicos e induz a transferência eletrônica. Essa comunicação também cria uma base eletrônica para a indução da transferência óptica dipolo permitida, com a magnitude da perturbação refletindo sobre a intensidade da banda de transferência de carga metal-metal. A teoria de Hush relaciona dados espectroscópicos a parâmetros termodinâmicos. A importância deste trabalho reside no aparato fornecido para elucidação da correlação existente entre o fenômeno de transferência eletrônica óptica MMCT e a barreira de energia associada a transferência de elétrons térmica. Além disso, a análise da forma da banda espectral fornece informações sobre parâmetros associados ao processo de reorganização, acoplamento entre os



centros metálicos e o grau de deslocalização eletrônica. A mesma abordagem teórica foi também estabelecida para os mecanismos de esfera externa, através da teoria de Marcus [86]. A teoria de Marcus-Hush vem sendo empregada como teste para indicar se o composto de valência mista pode ser ou não, considerado na categoria de classe II, conforme a classificação estabelecida por Robin e Day [67]. Nestes sistemas, em que os centros metálicos interagem fracamente, a transferência de elétrons térmica, de um sítio doador para outro aceitador, é sempre possível quando uma transição óptica é observada. O trabalho de Hush fornece um significado para a correlação existente entre essas duas formas de transição eletrônica. Em um complexo de valência mista simétrico, os reagentes e produtos envolvidos na reação de transferência eletrônica têm a mesma energia livre (G°), conforme ilustrado na Figura 08.

Baseado na suposição em que a superfície de energia potencial é representada por parábolas de mesma curvatura, a energia óptica da transição MMCT (E_{op} ou $\nu_{m\acute{a}x}$), por razões algébricas, é definida como sendo quatro vezes o valor da barreira de energia associada à transferência de elétrons térmica (ΔG^\ddagger), conforme ilustra a Equação 06.

$$\nu_{m\acute{a}x} = 4\Delta G^\ddagger \quad (06)$$

Ainda que os estados inicial e final da reação de transição óptica MMCT sejam os mesmos em termos de energia livre, a estrutura do complexo bem como as interações com o solvente mudam como resultado da deslocalização de densidade de carga. Segundo o princípio de Franck-Condon, esta reorganização ocorre mais lentamente que o processo de transferência eletrônica e uma quantidade de energia é necessária para ocorrer a promoção do elétron [87]. Esta quantidade de energia é denominada como energia de reorganização do sistema (λ) e é igual a energia da transição MMCT, nos complexos simétricos de valência mista, conforme a Equação 07. A energia de reorganização envolve contribuições de esfera interna (λ_i) e externa (λ_o). A contribuição de esfera interna está associada às mudanças no comprimento das ligações bem como na conformação da molécula. Já a contribuição de esfera externa surge de mudanças na orientação do solvente resultante do processo de transferência eletrônica interno. Embora muitas análises de constantes de velocidade de transferência de elétrons tenham demonstrado uma correlação evidente com a variação de parâmetros estruturais de esfera interna (tal como distância de ligação metal-ligante) [88], λ_i só se torna bastante relevante quando ocorrem mudanças geométricas drásticas com a transferência de elétrons, como mudança de simetria molecular ou de número de coordenação; ou então quando a reação se dá em solventes apolares (nos quais a contribuição de λ_o é aproximadamente nula). Em solventes apolares, λ_o é tipicamente da ordem de 1,0-1,5 eV, dominando totalmente a componente λ_i , cujo valor típico em complexos de valência mista de configuração d^5/d^6 de spin baixo se insere na faixa de 0,1-0,3 eV [64]. Evidentemente, a localização/deslocalização de cargas sobre o sistema de valência mista também exerce um papel determinante na contribuição de cada um dos termos λ_i e λ_o .

$$\nu_{m\acute{a}x} = \lambda \quad (07)$$

Para sistemas assimétricos, os estados dos reagentes e produtos não possuem a mesma energia, Figura 09.

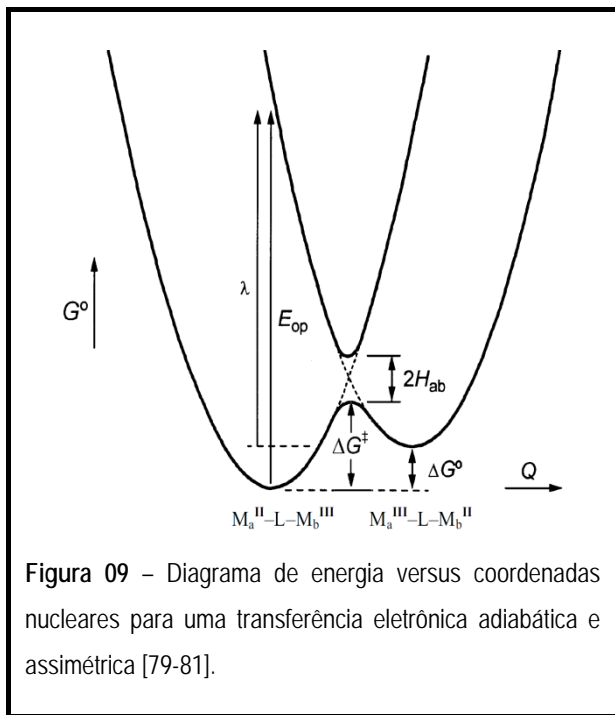


Figura 09 – Diagrama de energia versus coordenadas nucleares para uma transferência eletrônica adiabática e assimétrica [79-81].

A energia da transição MMCT, neste caso, é dada pelo somatório da diferença da energia livre entre os estados inicial e final (ΔG°) da reação e a energia de reorganização do sistema, conforme ilustrado na Equação 08. O valor de ΔG° pode ser estimado da diferença entre os valores dos potenciais redox dos centros doador e aceitador, tendo em vista que a transferência de carga envolve oxidações e reduções simultâneas dos centros doador e aceitador, respectivamente.

$$v_{m\acute{a}x} = \Delta G^\circ + \lambda \quad (08)$$

Os diagramas de energia, representados nas Figuras 08 e 09, produzem uma importante relação entre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos, associados ao processo de transferência eletrônica interno. As expressões dadas nas Equações 07 e 08 estão relacionadas às correspondentes energias de ativação (ΔG^\ddagger) por:

Para $\Delta G^\circ = 0$,

$$\Delta G^\ddagger = \frac{v_{m\acute{a}x}}{4} = \frac{\lambda}{4} \quad (09)$$

Para $\Delta G^\circ \neq 0$,

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(v_{m\acute{a}x})^2}{4(v_{m\acute{a}x} - \Delta G^\circ)} = \frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda} \quad (10)$$

Nestes sistemas a largura de meia-banda teórica ($\Delta\nu_{1/2}$) é dada por:

$$(\Delta\nu_{1/2})^2 = 16(v_{m\acute{a}x} - \Delta G^\circ)RT \ln 2 \quad (11)$$

$$\Delta\nu_{1/2} = (16\lambda RT \ln 2)^{1/2} \quad (12)$$

Um ponto crucial na análise dos complexos de valência mista é a extensão da deslocalização eletrônica entre os centros metálicos, a qual é função da magnitude da constante de acoplamento eletrônico ou energia de ressonância (H_{ab}). Para uma banda com formato *Gaussiano* em um sistema de dois níveis, a energia de ressonância (H_{ab}), originada pelo acoplamento eletrônico, e o respectivo grau de deslocalização eletrônica (α^2) podem ser calculados a partir das Equações 13 e 14.

$$H_{ab} = 2,05 \times 10^{-2} \left(\frac{\varepsilon_{m\acute{a}x} \times v_{m\acute{a}x} \times \Delta v_{1/2}}{d^2} \right)^{1/2} \quad (13)$$

$$\alpha^2 = \left(\frac{H_{ab}}{v_{m\acute{a}x}} \right)^2 \quad (14)$$

Onde os parâmetros envolvidos são: $v_{m\acute{a}x} = E_{op}$ (energia de absorção máxima em cm^{-1}), $\varepsilon_{m\acute{a}x}$ (a absortividade molar em $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), e $\Delta v_{1/2}$ (largura da banda à metade de sua altura/intensidade em cm^{-1}), obtidos diretamente a partir da banda associada à transferência de intervalência, conforme ilustrado na Figura 06; e d (a distância de transferência eletrônica, que é usualmente assumida como sendo equivalente a separação metal-metal em Å). Assim sendo, umas das razões do grande interesse na química dos complexos de valência mista é o possível uso de medidas espectrais simples para se determinar barreiras de energia e, por conseguinte calcular constantes de velocidade de transferência de elétrons térmica através dos parâmetros ópticos da banda de intervalência, como mostrado na Equação 15 [89]. Deste modo, ΔG^\ddagger e λ são obtidos do máximo da banda e da largura de meia-banda, e H_{ab} é calculado da intensidade da banda integrada.

$$K_{ET} = \kappa v_n \times \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \approx v_n \times \exp\left[\frac{-(\Delta G_0^\ddagger - H_{ab})}{RT}\right] \quad (15)$$

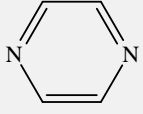
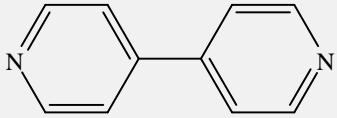
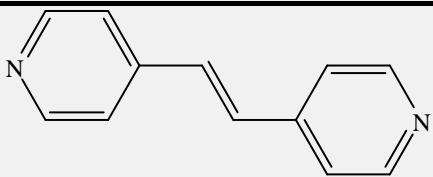
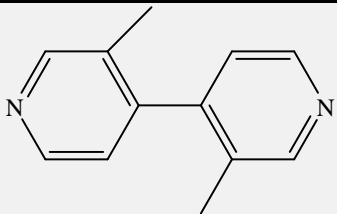
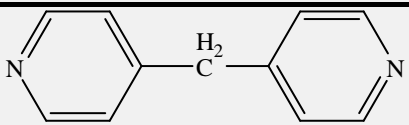
Com v_n sendo a frequência do movimento nuclear ao longo da coordenada da reação e κ a probabilidade da transferência eletrônica ocorrer nas coordenadas onde a barreira de energia envolvida no processo é minimizada.

1.2.3. Importância do Ligante Ponte

Na maioria dos complexos de valência mista inorgânicos, os centros metálicos encontram-se separados por uma espécie conectora intermediária (chamada de ponte ou ligante ponte) a uma distância suficientemente grande para promover uma perturbação fraca ou moderada com localização de cargas. Neste caso o recobrimento orbital entre os centros doador e aceitador é desprezível e a interação eletrônica se propaga através do ligante ponte, principalmente por meio de conjugação orbital do tipo π [85]. A natureza do ligante ponte desempenha um papel bastante importante na intensidade da comunicação eletrônica. Ligantes de pequena dimensão molecular são mais eficientes que os de maiores dimensões porque permitem uma sobreposição direta dos orbitais do metal. Para um dado ligante ponte, a natureza eletrônica do íon metálico e dos ligantes expectadores também pode exercer uma influência dramática sobre a magnitude do acoplamento eletrônico.

Desde a síntese do íon Creutz-Taube, $[(H_3N)_5Ru^{II}(\mu\text{-pirazina})Ru^{III}(NH_3)_5]^{5+}$, muitos heterociclos aromáticos nitrogenados têm sido utilizados como ligantes pontes em sistemas análogos deste íon [90]. Estes compostos apresentam um grau de acoplamento, o qual varia de fraco a forte, sendo classificados nas categorias classe II e III, segundo Robin e Day [67]. A Tabela 02 ilustra alguns exemplos de compostos do tipo $[(H_3N)_5Ru^{II}(\mu\text{-L})Ru^{III}(NH_3)_5]^{5+}$. O ligante 4,4'-bipiridina e seus derivados têm sido amplamente empregados na formação de compostos de valência mista homo- e heteronucleares [90, 91]. Estudos da comunicação eletrônica intermetálica em função do tamanho da ponte molecular foram estabelecidos. Para a série dos ligantes, relatados na Tabela 02, observa-se uma diminuição na extensão da interação metal-metal (o valor de H diminui) à medida que a sobreposição com os orbitais π do ligante ponte decresce. A magnitude da sobreposição dos orbitais é função do tamanho, da torção na geometria molecular e da presença de fragmentos saturados.

Tabela 02 - Exemplos de compostos de valência mista do tipo $[(H_3N)_5Ru^{II}(\mu\text{-L})Ru^{III}(NH_3)_5]^{5+}$ [90, 91].

LIGANTE PONTE (L)	λ_{MAX}/nm ($\epsilon/M^{-1} cm^{-1}$) ^a	H (cm^{-1})
 <i>Pirazina</i>	1570 (5000)	3300
 <i>4,4'-bipiridina</i>	1030 (920)	390
 <i>1,2-bis(4-piridil)etileno</i>	960 (760)	305
 <i>3,3'-dimetil-4,4'-bipiridina</i>	890 (165)	—
 <i>bis(4-piridil)etano</i>	810 (30)	100

^a Parâmetros espectroscópicos relativos a transição MMCT.

A construção de sistemas bi- e polinucleados com ligantes pontes em menor dimensão molecular tem sido buscada na literatura [92]. Os sistemas polinucleares formados por pontes de CN^- são os compostos de valência mista mais extensivamente estudados, desde o início do século 18 com a descoberta do material polimérico azul da Prússia [61, 62]. Uma das vantagens do uso desta molécula como ligante ponte é a versatilidade na construção dos sistemas ciano-metalatos. Esta característica está fundamentada nas distintas propriedades químicas de ligação dos átomos doadores dessa molécula. Outra vantagem associada ao estudo desses complexos é a posição da transição MLCT que usualmente ocorre em região de alta energia do espectro eletrônico (UV-VIS) e, portanto não se sobrepõe a banda MMCT observada, comumente, na região do infravermelho próximo. Assim como os íons CN^- , os íons calcogenatos mostram-se capazes de mediar deslocalização de valência em compostos binucleares. Palaniappan e colaboradores [93] estudaram a comunicação eletrônica nos compostos do tipo $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-L})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ e $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-L})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{n-}$ onde L são os ligantes tiocianato (NCS^-) e selenocianato (NCSe^-). Estes complexos sofrem oxidações sucessivas em uma pequena faixa de potencial, o que os tornam aplicáveis em catálise de processos de transferência multieletrônica. Adicionalmente, recentes estudos têm mostrado a capacidade do ligante NCS^- agir como mediador de interações magnéticas entre centros paramagnéticos em sistemas supramoleculares [94].

Síntese e Caracterização do Composto Heterobimetálico
trans-[(SO₃)(cyclam)Co-NCS-Ru(NH₃)₄(NCS)](BF₄)

Maria Aparecida Santiago da Silva

JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS



2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

A construção e caracterização de sistemas moleculares com propriedades magnéticas pré-determinadas, tem se destacado nos últimos anos, em diversas áreas da ciência, em especial na eletrônica molecular, devido ao importante uso desses sistemas em dispositivos eletrônicos [95]. Estudos estruturais e magnéticos de complexos binucleares e polinucleares contendo ligantes ambidentados em ponte, nos quais as interações metal-metal com acoplamento magnético, transferência de energia e/ou de elétrons [96, 97] podem ocorrer, são de considerável interesse do ponto de vista inorgânico e bioinorgânico [96, 98]. A estrutura e o magnetismo molecular desses complexos são de suma importância na formação de novos materiais magnéticos como também na investigação da estrutura e do papel dos sítios ativos polimetálicos em sistemas biológicos [96].

A construção de sistemas heterobimetálicos com unidades de ligantes macrocíclicos tem sido buscada na literatura dada à possibilidade de formação de redes multidimensionais que apresentem propriedades magnéticas desejáveis, tais como as interações ferromagnéticas, observadas por Colácio e colaboradores [35], nas cadeias poliméricas constituídas de unidades de $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$. Paralelamente, uma atenção especial tem sido dedicada a sistemas heteronucleares constituídos de grupos pseudohaletos do tipo XCN (X= O, S, Se) [99-103] como ligantes em ponte. Os grupos XCN são ligantes ambidentados que possuem átomos doadores com distintas reatividades químicas. O átomo de S e Se têm preferência por reagir com ácidos moles, diferentemente do átomo de N o qual tem afinidade por ácidos mais duros (Os termos mole e duro são utilizados para designar substâncias que são polarizáveis e não polarizáveis, respectivamente). Assim a coordenação destes ligantes a metais de natureza distinta, torna-se possível. Outra vantagem desses ligantes, assim como o CN^- , é a menor distância que impõem, geometricamente, entre os centros metálicos. Nestes complexos, têm se observado acoplamentos em maior magnitude, quando comparados a outros compostos com ligantes pontes relativamente maiores como, por exemplo, os derivados dipiridínicos como a 4,4'-bipiridina [77], 1,2-bis(4-piridil)etano [104] e 1,2-bis(4-piridil)etileno [77].

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de um novo complexo heteronuclear *trans*- $[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}-\text{NCS}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})](\text{BF}_4)$, bem como o estudo da comunicação eletrônica entre os centros redox, através de técnicas espectroscópicas eletroquímicas. Os objetivos específicos deste trabalho consistem:

- ✓ Síntese e caracterização da espécie mononuclear *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O;
- ✓ Síntese e caracterização da espécie mononuclear *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)];
- ✓ Síntese e caracterização da espécie binuclear *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)](BF₄).
- ✓ Estudo da comunicação eletrônica do dímero através de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

As estruturas dos complexos sintetizados encontram-se ilustradas na Figura 10.

A escolha do ligante cyclam fundamenta-se na rigidez estrutural do macrocíclo, a qual

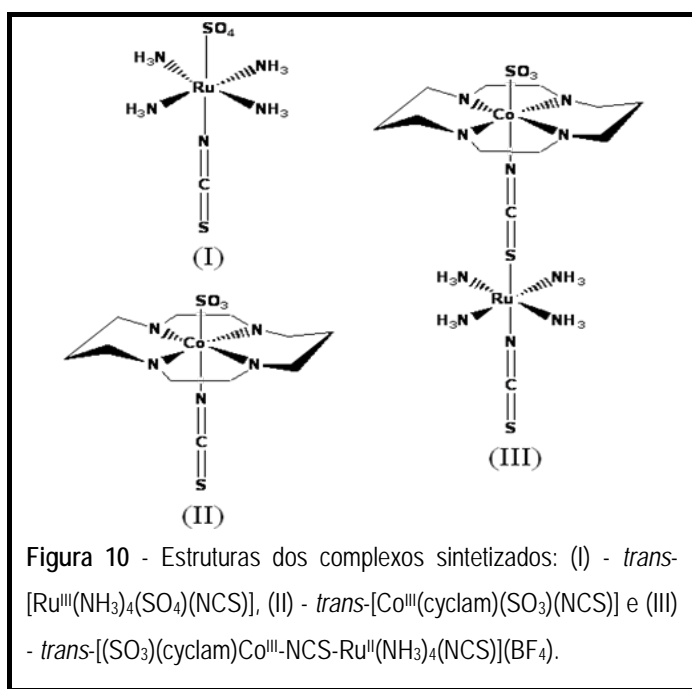


Figura 10 - Estruturas dos complexos sintetizados: (I) - *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)], (II) - *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)] e (III) - *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)](BF₄).

possibilita a construção de sistemas polinucleados com cadeias longas e estrutura ordenada. Essas características contribuem para um alto grau de acoplamento eletrônico, bem como para a formação de materiais com magnetização espontânea [105-107]. Adicionalmente, a presença do grupo NCS⁻ torna possível a extensão da cadeia, tendo em vista a possibilidade da coordenação a outro centro

metálico de natureza mais mole. É importante ressaltar que o cyclam assim como as amônias, no sistema de tetraaminas, coordenadas ao centro de rutênio (II) são ligantes π -inocentes, por consequência, a comunicação eletrônica entre os centros é potencializada, tendo em vista que não há deslocalização de densidade π nos planos x e y da molécula.

*Síntese e Caracterização do Composto Heterobimetálico
trans-[(SO₃)(cyclam)Co-NCS-Ru(NH₃)₄(NCS)](BF₄)*

Maria Aparecida Santiago da Silva

PARTE EXPERIMENTAL



3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Soluções

3.1.1. Argônio

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

3.1.2. Amálgama de Zn (Zn/Hg)

Amálgama de Zn foi usado para redução do centro metálico de Ru (III) em uma das etapas de síntese do complexo *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)](BF₄). Sua limpeza foi feita pelo tratamento com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 2M. A utilização do amálgama se deu, sempre, imediatamente após sua limpeza.

3.1.3. Soluções

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água bidestilada.

Os reagentes tetrafluoroborato de sódio (NaBF₄) (Vetec), persulfato de potássio (K₂S₂O₈) (Synth), ácido ascórbico (C₆H₈O₆) (Vetec), bicarbonato de sódio (NaHCO₃) (Synth), hexafluorofosfato de amônio (NH₄PF₆), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (Synth), brometo de potássio (KBr) (Aldrich) e ácido clorídrico (HCl) (Synth) foram utilizados sem prévia purificação.

Os reagentes ácido trifluoroacético (CF₃COOH) (ACROS ORGANICS) e hidróxido de sódio (NaOH) (Synth) foram utilizados, sem qualquer tratamento prévio, na preparação das soluções empregadas como eletrólito suporte (CF₃COONa - NaTFA) nos experimentos eletroquímicos em meio aquoso.

O reagente perclorato de tetrabutilamônio (C₁₆H₃₆ClNO₄) (PTBA), de procedência Fluka, foi utilizado como eletrólito suporte nos experimentos eletroquímicos em meio orgânico.

A dimetilformamida (DMF) utilizada nas medidas eletroquímicas foi previamente destilada.

Os solventes orgânicos empregados nas etapas de sínteses e estudos de solvatocromismo foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

3.1.4. Ligantes

1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam) ($C_{10}H_{24}N_4$), de procedência Aldrich, sulfito de sódio anidro (Na_2SO_3), de procedência Reagen, e tiocianato de amônio (NH_4NCS), de procedência Aldrich, foram utilizados sem prévia purificação.

3.1.5. Reagentes de Partida

Os complexos cloreto de cobalto (II) hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), de procedência Vetec, e cloreto de rutênio (III) trihidratado ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$), de procedência Aldrich, foram utilizados sem qualquer purificação prévia nas sínteses dos compostos de partida *trans*- $[Co^{III}(cyclam)Cl_2]Cl$ e $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

3.2. Equipamentos e Técnicas Experimentais

3.2.1. Difração de Raios-X

A recristalização do complexo *trans*- $[Co^{III}(cyclam)(SO_3)(NCS)] \cdot 4H_2O$ de solução de acetona e água 50% produziu cristais cuja estrutura foi resolvida pelo Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos-USP. Para estas medidas utilizou-se um difratômetro com monocromador de grafite ENRAF-NONIUS KAPPA-CCD utilizando radiação da linha α do molibdênio (0,71073 Å). As dimensões da cela unitária e a orientação do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica foram determinadas a partir de todas as reflexões medidas. A coleta de dados foi realizada usando o programa *COLLECT* [108], a integração e escala das reflexões foi efetuada com o sistema de programas HKL *Denzo – Scalepac* [109]. As correções de absorção foram efetuadas usando-se o método “*multi-scan*” [110]. A estrutura foi resolvida com o programa *SHELXS-97* [111] por métodos diretos. Os modelos foram refinados pelo método dos mínimos quadrados através do programa *SHELXL-97* [112]. Todos os átomos de hidrogênio foram posicionados estereoquimicamente e refinados com um modelo rígido [113]. A Tabela 03 apresenta os principais dados cristalográficos e resultados de refinamento obtidos para o cristal do complexo *trans*- $[Co^{III}(cyclam)(SO_3)(NCS)] \cdot 4H_2O$.

Tabela 03 - Principais dados do cristal do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O e refinamento da estrutura.

Cor	Laranja
Fórmula empírica	CoS ₂ O ₇ N ₅ C ₁₁ H ₃₂
Peso molecular	469,47 g/mol
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,710 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /a
Dimensões da célula unitária	a = 13,6746(2) Å b = 8,9644(2) Å c = 16,2731(3) Å β = 99,3050(10)°
Volume da célula	1968,58(6) Å ³
Célula unitária, Z	4
Densidade (calculada), ρ _{calc.}	1,584 g/cm ³
Coefficiente de absorção	1,127 mm ⁻¹
F(000)	992
Dimensões do cristal	0,059 x 0,175 x 0,236 mm ³
Limites de θ para coleta de dados	3,08 a 27,48°
Razão de h, k, l	-15 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21
Reflexões coletadas	15864
Reflexões independentes	4484 [R(int) = 0.0410]
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²

3.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros dos compostos foram obtidos a partir de amostras dispersas em KBr, preparadas na forma de pastilhas, utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier-FTIR da ABB Bomen FTLA 2000-102, apresentando uma janela espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.3. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453 diode array, acoplado a um computador. As amostras foram analisadas em solução utilizando uma célula de quartzo retangular de caminho óptico de 1 cm, a temperatura ambiente.

As medidas de absorvâncias foram efetuadas pela leitura direta dos espectros, utilizando-se como branco o respectivo solvente. Os valores das absorvidades molares, ϵ , foram calculados pela Lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon bc$, onde A = absorvância, b = caminho óptico da célula e c = concentração da espécie em molaridade), através das medidas das absorvâncias das amostras em solução, em diferentes concentrações.

3.2.4. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Infravermelho Próximo (NIR)

Os espectros eletrônicos na região do infravermelho próximo foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, acoplado a um computador. As amostras foram analisadas em água deuterada utilizando células de quartzo retangulares de caminho óptico de 1 cm, e dispersas em KBr, na forma de pastilhas, a temperatura ambiente.

3.2.5. Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram obtidas através de um analisador eletroquímico da Bioanalytical Systems, modelo BAS 100 W acoplado a um computador PC 486, usando-se uma célula convencional de vidro com entrada para três eletrodos, a temperatura ambiente. Nas medidas realizadas em meio aquoso utilizou-se: carbono vítreo, Ag|AgCl|Cl^- (Bioanalytical Systems, KCl 3,50 M) e platina como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente. As análises foram realizadas usando a solução de NaTFA 0,10 mol L^{-1} pH = 3,40 como eletrólito suporte. Para as medidas realizadas em meio orgânico utilizou-se o eletrodo Ag|AgCl (em solução de dimetilformamida contendo PTBA 0,10 mol L^{-1}), como referência. Os valores de potencial obtidos neste meio foram corrigidos em função do potencial redox da

substância padrão ferroceno ($\text{Fc}^{+/0}$), observado em 0,36 V vs Ag|AgCl. As soluções eletrolíticas foram desaeradas durante 30 minutos. Antes das medidas de potencial, o eletrodo de trabalho foi submetido a um polimento mecânico com alumina em diferentes granulações até a obtenção de uma superfície macroscopicamente especular. Em seguida, foi lavado exaustivamente com água destilada e colocado em ultrassom por 5 minutos, também em água.

Nos experimentos de eletrólise a potencial controlado, utilizou-se uma célula de vidro, como ilustrado na Figura 11. Nessa célula, o eletrodo auxiliar foi separado através de um tubo de vidro, constituído por uma extremidade inferior de placa porosa. Nesse compartimento, um fio helicoidal de platina foi imerso na solução do eletrólito suporte (NaTFA 0,10 mol L⁻¹ pH = 3,40). O eletrodo de referência utilizado foi o Ag|AgCl|Cl⁻ (Bioanalytical System, KCl 3,50 M), e o de trabalho foi uma rede de platina. O potencial aplicado no eletrodo de trabalho foi de -0,80 V, durante um período de 4 horas. O potencial de eletrólise foi estabelecido com base na análise dos voltamogramas cíclicos obtidos para as espécies eletrolisadas. No decorrer do experimento, a solução foi submetida à agitação magnética sob fluxo constante de argônio. O procedimento de limpeza da superfície do eletrodo de platina utilizado nos experimentos de eletrólise foi realizado conforme procedimento descrito na literatura [114]. O eletrodo de platina foi previamente imerso em água morna a uma temperatura de 50 °C por 10 minutos e, posteriormente, em solução de H_2SO_4 0,50 mol L⁻¹, durante 1 minuto. Após este período, foi lavado exaustivamente com água destilada.

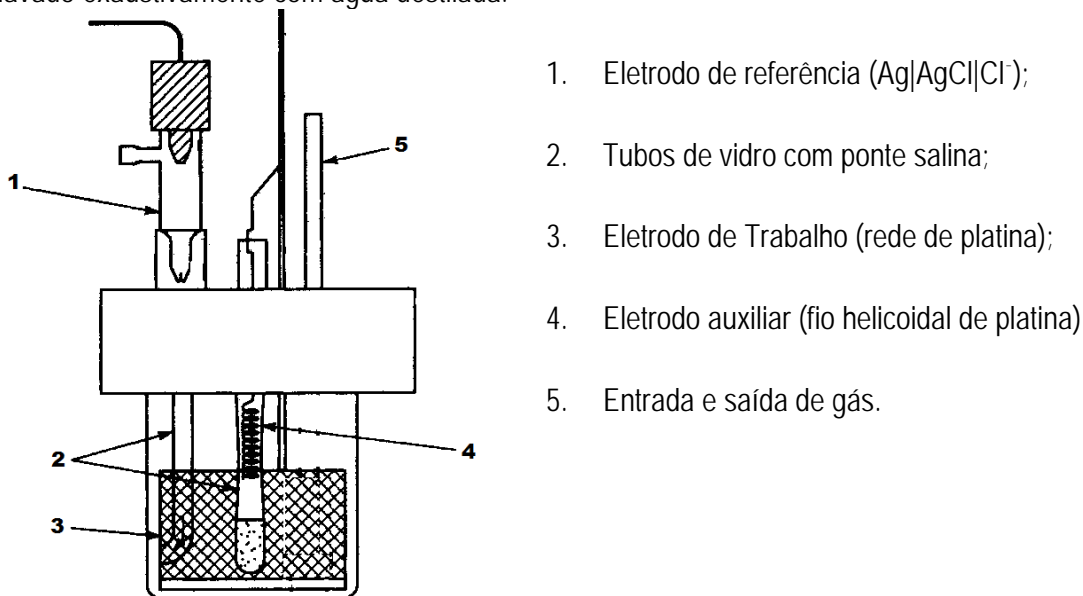


Figura 11 – Representação esquemática da célula de vidro utilizada no experimento de eletrólise.

A eletroquímica do íon sulfito livre, Figura 12, foi realizada previamente às medidas dos complexos de estudo no intuito de se averiguar os processos redox atribuídos a este ligante e, assim, correlacioná-los aos resultados obtidos tanto para o monômero quanto para o dímero.

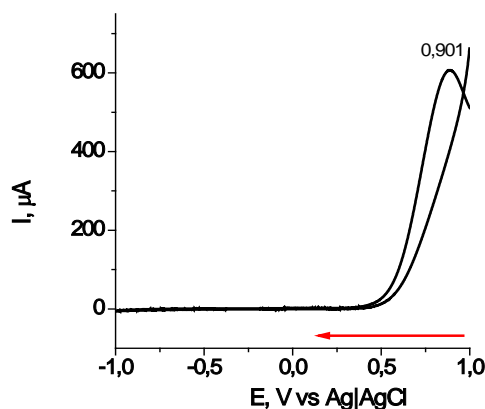


Figura 12 – Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ em solução de NaTFA $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,40, contendo sulfito de sódio.

3.3. Síntese dos Complexos

Os complexos de partida *trans*-[Co^{III}(cyclam)Cl₂]Cl, *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)Cl], [Ru^{III}(NH₃)₅Cl]Cl₂ e *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₂)Cl]Cl₂ foram sintetizados de acordo com métodos citados na literatura [6, 115-117].

3.3.1. Síntese do Complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O

O complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O foi sintetizado dissolvendo-se 100 mg (0,27 mmol) do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)Cl] em 3 mL de água. Em seguida, uma quantidade equivalente, 20,55 mg (0,27 mmol) de NH₄SCN, foi adicionada. A solução permaneceu reagindo por 4 horas sob atmosfera de argônio, com agitação constante. A solução foi filtrada e o complexo foi precipitado com adição de acetona gelada ao filtrado. Os cristais laranja foram filtrados em funil de placa porosa, lavados com acetona e estocados sob vácuo. Rendimento: 79%

3.3.2. Síntese do Complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)]

100 mg (0,33 mmol) do complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₂)Cl]Cl₂ foram dissolvidos em 3,50 mL de solução de NaHCO₃ 0,10 M com borbulhamento de argônio. Foi adicionado 100 mg (1,31 mmol) do composto NH₄SCN, deixou-se a reação prosseguir por 1 hora, após adicionou-se 1 mL de HCl 6M e 2,50 mL de 30% H₂O₂, resultando em uma solução amarela. Após 30 minutos de

reação, adicionou-se etanol gelado e a mistura foi mantida em temperatura baixa por 24 h. O precipitado formado, de cor amarelo, foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com etanol e estocado sob vácuo. Rendimento: 80%

3.3.3. Síntese do Complexo *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)](BF₄)

69 mg (0,21 mmol) do complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)] foram colocados em 2 mL de água bidestilada e amálgama de Zn. A reação se processou por 30 min sob atmosfera de argônio. Após esse período, a solução do complexo reduzido foi adicionada, cuidadosamente, no balão contendo 100 mg (0,21 mmol) do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O dissolvidos em 2 mL de água bidestilada. A reação se processou por 12 h sob forte agitação e fluxo de argônio. A precipitação do complexo deu-se por adição de NaBF₄. O precipitado foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com etanol e estocado sob vácuo. Rendimento: 60%.

A Figura 13 ilustra com maior clareza as etapas reacionais envolvidas no processo de formação do complexo *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)](BF₄).

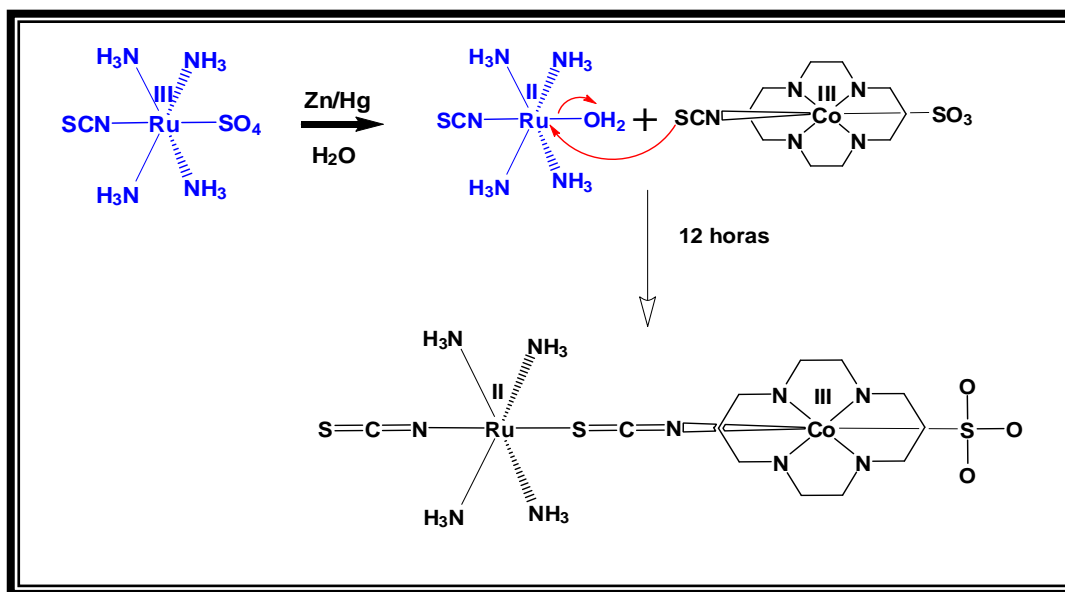


Figura 13 – Esquema representativo das etapas reacionais envolvidas na formação do complexo *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)](BF₄).

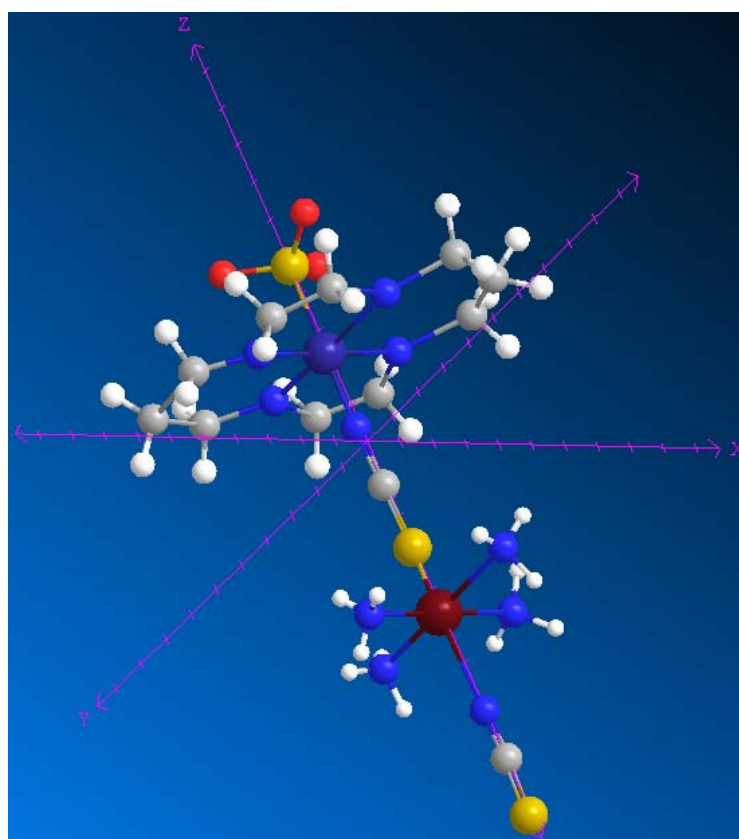
3.3.4. Síntese do Complexo *trans*-[Co^{II}(cyclam)(H₂O)₂](PF₆)₂ (Produto da Eletrólise)

50 mg (0,27 mmol) do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)Cl] foram dissolvidos em 5 mL de solução de NaTFA 0,10 mol L⁻¹ pH 3,40. A solução foi eletrolisada por um período de 4 horas a potencial controlado em -0,80 V vs Ag|AgCl, sob agitação e fluxo de argônio constante. Após esse período, o volume da solução foi reduzido para aproximadamente 2 mL. O produto da eletrólise foi, então, precipitado da solução através da adição de NH₄PF₆. O precipitado foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com etanol e estocado sob vácuo. Rendimento: 35%.

Síntese e Caracterização do Composto Heterobimetálico
trans-[(SO₃)(cyclam)Co-NCS-Ru(NH₃)₄(NCS)](BF₄)

Maria Aparecida Santiago da Silva

RESULTADOS E DISCUSSÃO



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difração de Raios – X

A técnica de difração de raios-X aplicada a cristais crescidos adequadamente é uma das mais poderosas para a determinação da estrutura de um composto no estado sólido. Através do método de difração de raios-X é possível investigar a estrutura cristalina e determinar, com boa confiabilidade, o seu arranjo atômico [118].

Os dados obtidos por difração de raios-X, apresentados na Tabela 03, indicam que o complexo sintetizado apresenta fórmula empírica $\text{CoS}_2\text{O}_7\text{N}_5\text{C}_{11}\text{H}_{32}$ e estrutura cristalina monoclinica, onde $a = 13,6746(2) \text{ \AA}$, $b = 8,9644(2) \text{ \AA}$ e $c = 16,2731(3) \text{ \AA}$ com dimensões de $0,059 \times 0,175 \times 0,236 \text{ mm}^3$ a temperatura de $293(2) \text{ K}$.

O diagrama ORTEP [113] do complexo com a identificação dos átomos é apresentado na Figura 14, já as distâncias e ângulos entre os átomos são mostrados, respectivamente, nas Tabelas 04 e 05.

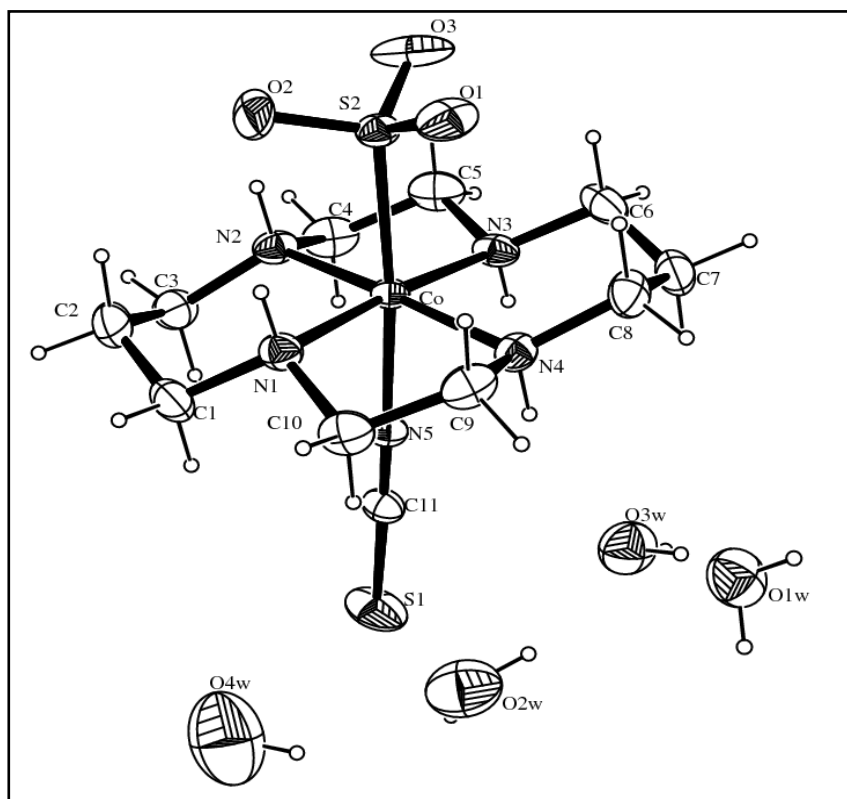


Figura 14 - Diagrama ORTEP [113] da unidade assimétrica do complexo $\text{trans-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresentando os átomos com 30% de probabilidade elipsóide.

Tabela 04 - Comprimentos das ligações do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O

Ligação	Comprimento da ligação/Å	Ligação	Comprimento da ligação/Å
Co-N(3)	1.973(2)	N(1)-C(1)	1.486(4)
Co-N(2)	1.979(2)	N(2)-C(3)	1.478(4)
Co-N(4)	1.980(2)	N(2)-C(4)	1.487(4)
Co-N(1)	1.983(2)	N(3)-C(5)	1.480(4)
Co-N(5)	1.987(2)	N(3)-C(6)	1.487(4)
Co-S(2)	2.2479(6)	N(4)-C(8)	1.484(3)
S(1)-C(11)	1.627(3)	N(4)-C(9)	1.483(4)
S(2)-O(2')	1.357(13)	N(5)-C(11)	1.149(3)
S(2)-O(3')	1.417(9)	C(1)-C(2)	1.511(5)
S(2)-O(1)	1.423(4)	C(2)-C(3)	1.500(5)
S(2)-O(2)	1.450(5)	C(4)-C(5)	1.490(5)
S(2)-O(3)	1.474(5)	C(6)-C(7)	1.497(5)
S(2)-O(1')	1.507(10)	C(7)-C(8)	1.499(4)
N(1)-C(10)	1.482(4)	C(9)-C(10)	1.496(4)

Tabela 05 - Ângulos das ligações do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O

Ligação	Ângulo/°	Ligação	Ângulo/°
N(3)-Co-N(2)	86.19(10)	O(1)-S(2)-O(3)	110.7(3)
N(3)-Co-N(4)	91.54(10)	O(2)-S(2)-O(3)	107.5(4)
N(2)-Co-N(4)	175.10(9)	O(2')-S(2)-O(1')	102.3(12)
N(3)-Co-N(1)	175.66(9)	O(3')-S(2)-O(1')	107.7(10)
N(2)-Co-N(1)	95.98(9)	O(1)-S(2)-O(1')	36.7(6)
N(4)-Co-N(1)	86.01(9)	O(2)-S(2)-O(1')	79.4(8)
N(3)-Co-N(5)	87.48(9)	O(3)-S(2)-O(1')	139.9(5)
N(2)-Co-N(5)	88.33(9)	O(2')-S(2)-Co	110.4(7)
N(4)-Co-N(5)	87.24(9)	O(3')-S(2)-Co	115.5(4)
N(1)-Co-N(5)	88.82(9)	O(1)-S(2)-Co	112.54(17)
N(3)-Co-S(2)	95.54(7)	O(2)-S(2)-Co	104.8(3)
N(2)-Co-S(2)	88.18(7)	O(3)-S(2)-Co	109.21(19)
N(4)-Co-S(2)	96.36(7)	O(1')-S(2)-Co	106.8(4)
N(1)-Co-S(2)	88.30(7)	C(10)-N(1)-C(1)	110.6(2)
N(5)-Co-S(2)	175.22(6)	C(10)-N(1)-Co	107.45(17)
O(2')-S(2)-O(3')	113.0(13)	C(1)-N(1)-Co	118.09(18)
O(2')-S(2)-O(1)	127.5(8)	C(3)-N(2)-C(4)	111.6(2)
O(3')-S(2)-O(1)	72.9(9)	C(4)-N(2)-Co	117.39(18)
O(2')-S(2)-O(2)	26.6(12)	C(3)-N(2)-Co	107.00(17)
O(3')-S(2)-O(2)	133.9(7)	C(5)-N(3)-C(6)	112.9(2)
O(1)-S(2)-O(2)	111.8(4)	C(5)-N(3)-Co	108.95(18)
O(2')-S(2)-O(3)	81.2(12)	C(6)-N(3)-Co	119.88(19)
O(3')-S(2)-O(3)	39.4(8)	C(8)-N(4)-C(9)	112.2(2)

C(8)-N(4)-Co	120.91(18)	N(3)-C(5)-C(4)	107.1(2)
C(9)-N(4)-Co	108.96(16)	N(3)-C(6)-C(7)	112.7(2)
C(11)-N(5)-Co	178.3(2)	C(6)-C(7)-C(8)	115.4(2)
N(1)-C(1)-C(2)	112.0(2)	N(4)-C(8)-C(7)	112.1(2)
C(3)-C(2)-C(1)	113.3(2)	N(4)-C(9)-C(10)	107.5(2)
N(2)-C(3)-C(2)	112.3(2)	N(1)-C(10)-C(9)	108.6(2)
N(2)-C(4)-C(5)	108.7(2)	N(5)-C(11)-S(1)	178.7(3)

A unidade assimétrica do complexo é formada por uma molécula de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]$ e quatro moléculas de água fora da esfera de coordenação. Segundo a estrutura cristalográfica obtida, as posições equatoriais do complexo são ocupadas pelos quatro átomos de nitrogênio do ligante macrocíclico, enquanto as posições axiais são ocupadas pelos átomos de enxofre e nitrogênio dos respectivos ligantes sulfito e tiocianato, indicando assim a geometria *trans*. A distância média da ligação Co-N(cyclam) para o complexo sintetizado (1,9788 Å) está condizente com os valores médios publicados na literatura para complexos análogos do tipo $\text{trans}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})\text{X}_2]^+$, onde X = Cl^- , NCS^- [119, 120]. Adicionalmente, esse valor encontra-se dentro da faixa esperada para complexos de aminas de cobalto(III), conforme apresentado na Tabela 06.

Tabela 06 - Distância média da ligação Co-N[amina] do complexo $\text{trans}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e complexos de aminas relacionados.

Complexos de aminas de cobalto(III)	Co-N[amina]/Å	Referência
$\text{trans}-[\text{Co}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]$	1,98	a
$\text{trans}-[\text{Co}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]^+$	1,98	120
$\text{trans}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2]^+$	1,96	121
$\text{cis}-[\text{Co}(\text{tn})_2(\text{NCS})_2]$	1,99	122
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	1,97	123

^aEste trabalho, tn= 1,3-propanodiamina (trimetilenodiamina)

Tetraaminas macrocíclicas como o ligante cyclam e seus derivados podem apresentar cinco conformações distintas para a forma isomérica *trans* e uma conformação para a forma

isomérica *cis*. Os seis possíveis isômeros diferem na quiralidade dos átomos de nitrogênio, como podem ser observadas na Figura 15. As energias das configurações foram estimadas com base em modelos moleculares e calculadas usando mecanismos moleculares e através da Teoria de Densidade Funcional [36]. As estruturas para os complexos com configuração *trans* são normalmente designadas como *trans* – I (RSRS, ++++), *trans* – II (RSRR, +++), *trans* – III (RRSS, +++), *trans* – IV (RSSR, ++-) e *trans* – V (RRRR, +-+). Análises estruturais semi-quantitativas de energia indicam que a forma *trans* – III é a mais estável. Observa-se que a espécie *trans* – I, entretanto, é a mais favorecida para complexos quadrados planares enquanto para complexos com simetria próxima da octaédrica normalmente apresentam-se na forma *trans* – III [124].

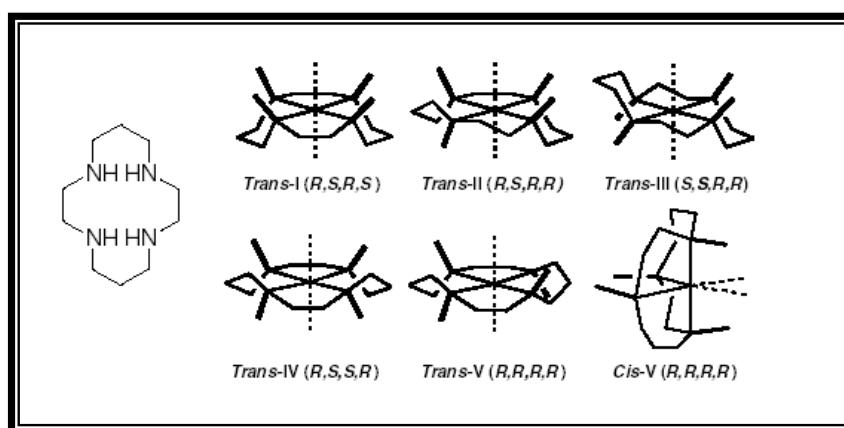


Figura 15 - Configurações possíveis para o macrocíclico cyclam [36].

Para o complexo sintetizado *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O, a estrutura indicada por difração de raios-X revela a formação de um complexo onde o ligante cyclam apresenta a conformação *trans* – III, a qual também foi observada nos complexos *trans*-[Co^{III}(cyclam)Cl₂]Cl [119] e *trans*-[Co^{III}(cyclam)(NCS)₂]NCS [120]. Para o ligante cyclam, os comprimentos das ligações C-N (1,4834 Å), C-C (1,4988 Å) e o ângulo C-C-N (110°) são esperados para a conformação *trans* – III [125]. A presença dos grupos tiocianato e sulfito coordenados ao centro metálico de Co³⁺ no complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O foi confirmada pelos resultados de raios-X. O ângulo (sulfito)S-Co-N(tiocianato) (175,22°) indica que os ligantes SO₃²⁻ e NCS⁻ encontram-se aproximadamente colineares. Adicionalmente, os resultados indicam que o grupo tiocianato está coordenado ao metal via átomo de N. De fato, segundo Jurisson e colaboradores [126], complexos de tiocianato ligados pelo átomo de S apresentam o ângulo M-S-C em torno de 110° enquanto nos complexos ligados pelo átomo de N os ângulos M-N-C estão próximos de 180°. O ângulo Co-N-C(tiocianato) (178,30°) é consistente, portanto, com os que são observados na literatura para complexos de cobalto onde o grupo NCS⁻ está ligado ao metal pelo átomo de N [121, 122, 127-130]. Os valores de comprimento de

ligação observados para as ligações C-N(tiocianato) e C-S(tiocianato) são 1,149 e 1,627 Å, respectivamente. Estes valores estão condizentes com aqueles observados em complexos com tiocianato coordenado através do átomo de N [120, 131, 132]. O comprimento da ligação Co-N(tiocianato) para o complexo isolado (1,9870 Å) é maior que o valor observado para o complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(NCS)₂]₂NCS (1,8830 Å) [120]. Esta observação é atribuída a forte influência *trans* do íon sulfito [133] que diminui a força da ligação Co-N(tiocianato) aumentando, conseqüentemente, o comprimento desta e favorecendo a labilização do grupo tiocianato.

Para o grupo sulfito, a difração de raios-X, confirma a simetria C_{3v} do ligante quando este se coordena ao metal pelo átomo de enxofre. A distância para ligação Co-S(sulfito) foi 2,2479 Å. Valor similar é observado para o complexo *trans*-[Co(Me₆[14]dieneN₄)(OH₂)(SO₃)] (2,2305 Å), cuja simetria do fragmento sulfito é, também, C_{3v} [134].

4.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional é uma técnica de análise na qual se utiliza radiação eletromagnética para analisar o comportamento vibracional de moléculas observando-se a absorção ou espalhamento dessa radiação. Esta técnica tem sido utilizada para análises tanto qualitativa quanto quantitativa, sendo extremamente útil na elucidação de eventos que podem ser associados ao movimento vibracional, tais como a identificação de grupos químicos, tautômeros, interações intermoleculares, modos de coordenação em complexos metálicos e outros [135-137].

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do ligante cyclam e dos complexos *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O, *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)] e *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{III}(NH₃)₄(NCS)](BF₄) foram obtidos em pastilhas de KBr e encontram-se ilustrados nas Figuras 16, 17 e 18, 19, 20 e 21, respectivamente. Adicionalmente, na Tabela 10, encontram-se resumidas as tentativas de atribuições das principais bandas para todos os complexos analisados.

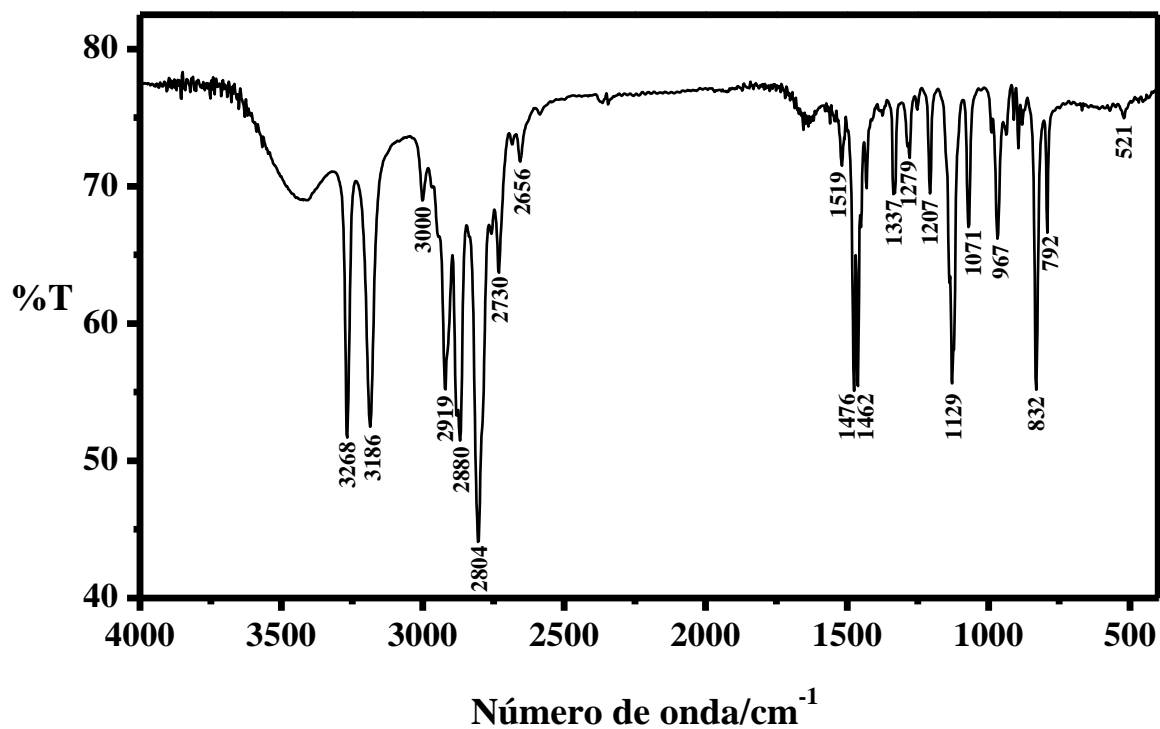


Figura 16 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante cyclam em pastilhas de KBr.

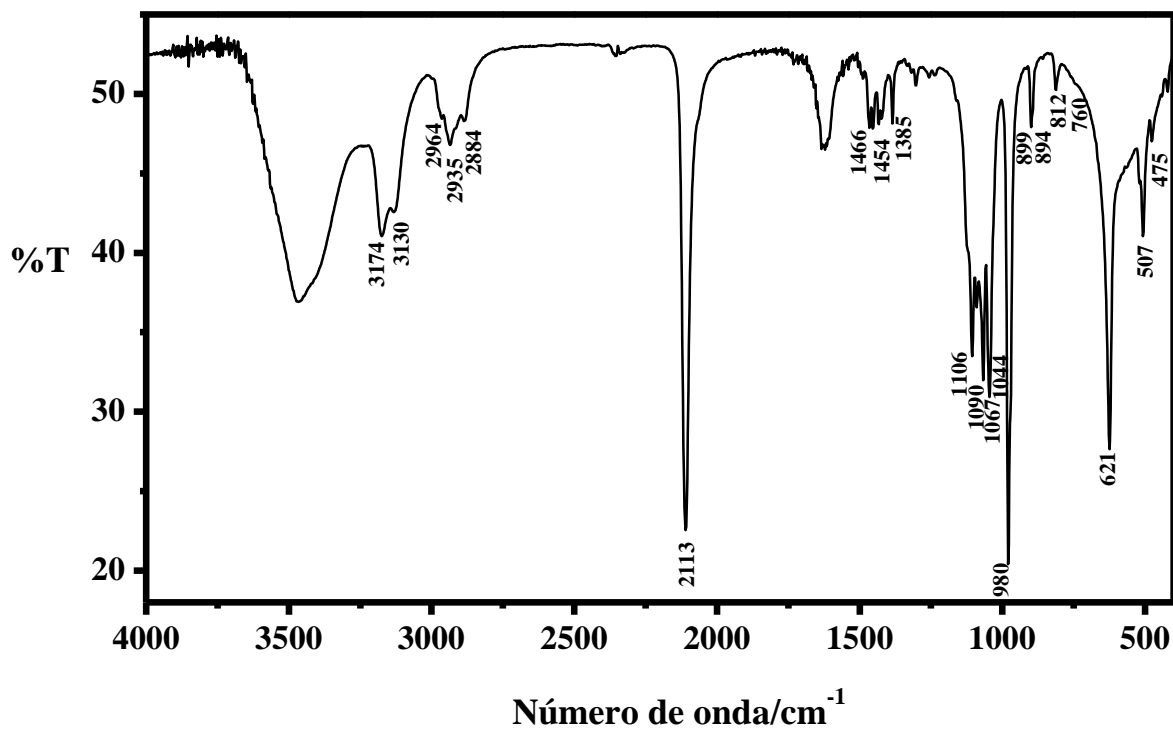


Figura 17 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O em pastilhas de KBr.

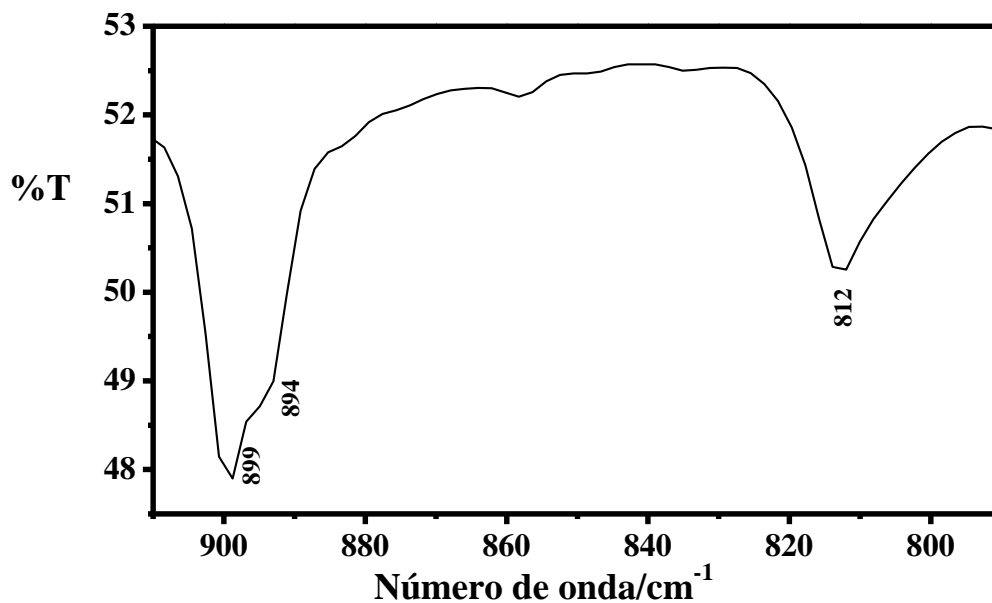


Figura 18 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O em pastilhas de KBr, expandido na região de 910-790 cm⁻¹.

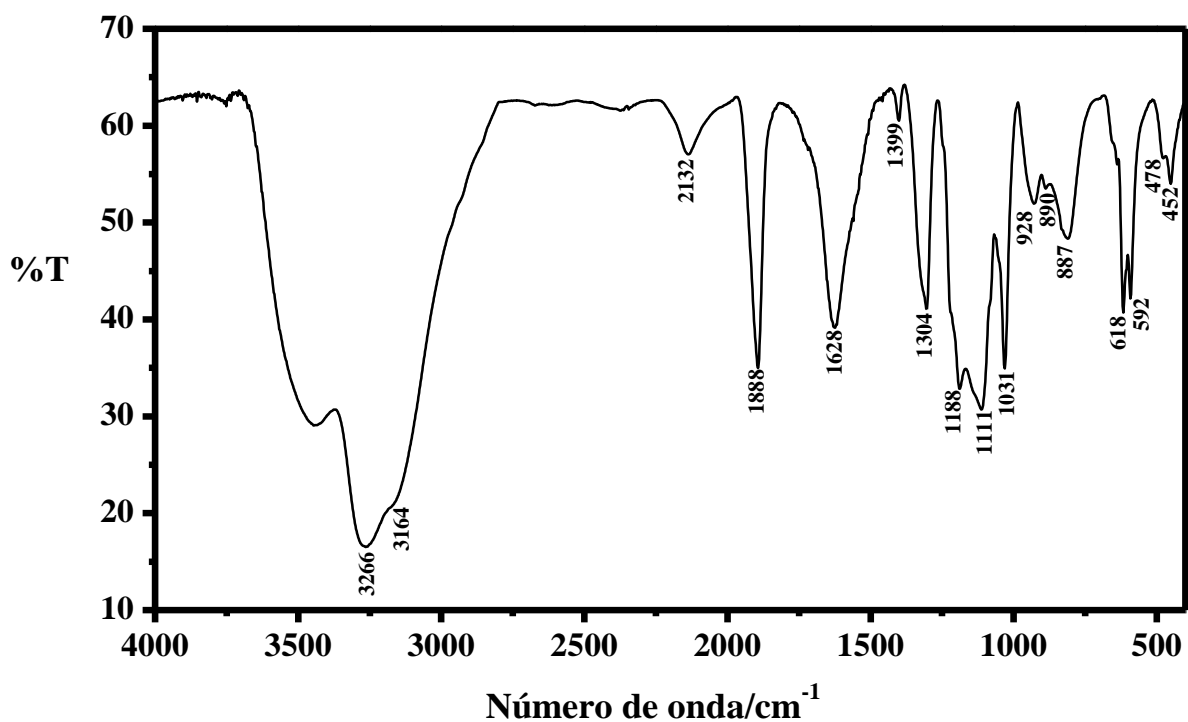


Figura 19 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)] em pastilhas de KBr.

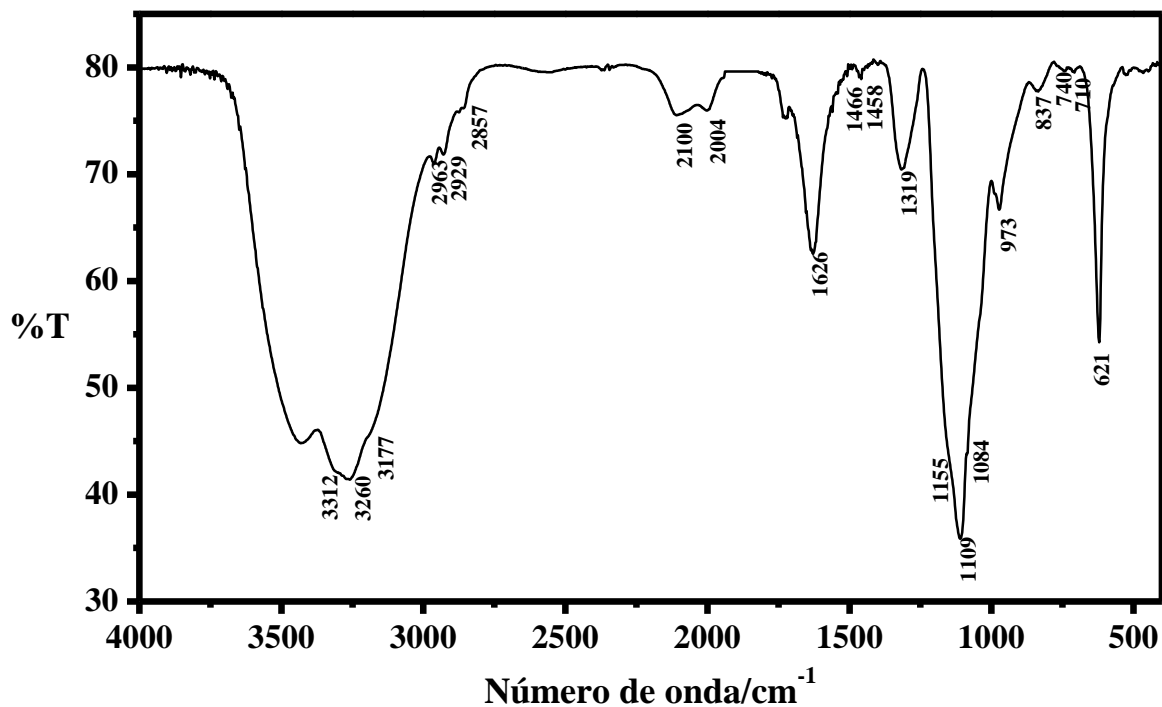


Figura 20 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)](BF₄) em pastilhas de KBr.

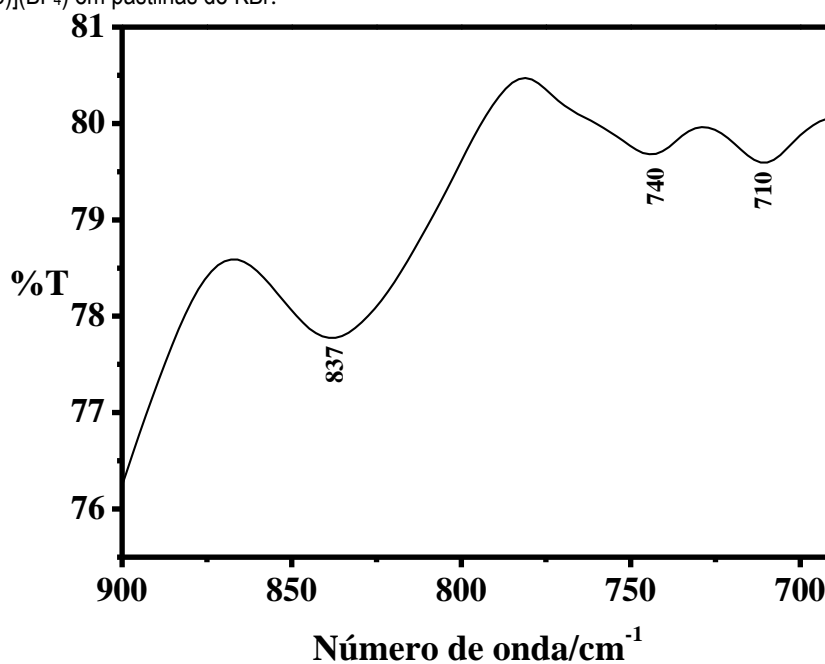


Figura 21 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)](BF₄) em pastilhas de KBr, expandido na região de 900-680 cm⁻¹.

Ligante cyclam

O espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante cyclam, Figura 16, apresenta na região de 3400 – 3100 cm⁻¹ duas bandas intensas e finas relacionadas aos

estiramentos das ligações NH (ν NH) livres e associadas através de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares [138], como ilustrado na Figura 22.

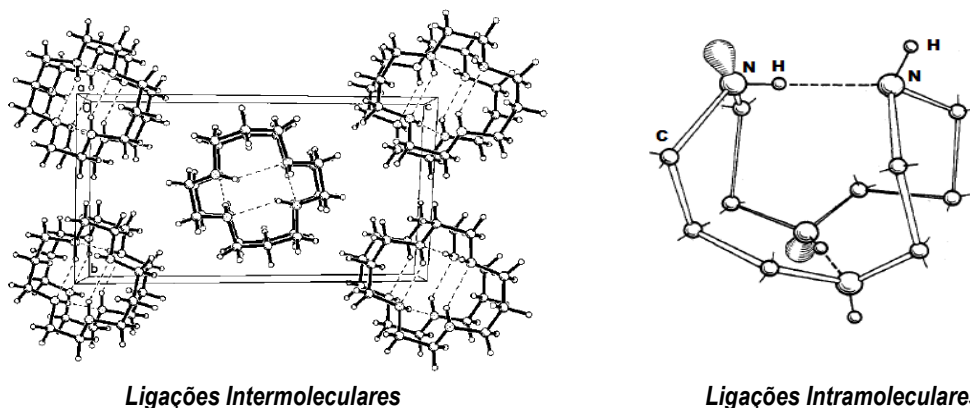


Figura 22- Disposição das possíveis ligações de hidrogênio nas moléculas do ligante cyclam [138, 139].

Na região de $3000 - 2650 \text{ cm}^{-1}$ são observadas bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos metílenos no macrocíclico ($\nu_s\text{CH}_2$ e $\nu_{as}\text{CH}_2$). As vibrações dos grupos CH_2 na posição α ao átomo de nitrogênio produzem intensas bandas, as quais decrescem ou desaparecem pela complexação a um centro metálico [140]. A banda correspondente à deformação angular simétrica no plano de NH (δNH) é observada nas aminas alifáticas secundárias, na região de $1650 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ e possui intensidade de média a forte. Quando o composto está associado às ligações de hidrogênio, a banda desloca-se para frequências ligeiramente maiores [137]. Para o ligante cyclam, essa banda aparece em uma região de mais alta energia (1519 cm^{-1}), em comportamento condizente com o observado em aminas cíclicas secundárias não-aromáticas [138]. As bandas observadas em 1476 e 1462 cm^{-1} são atribuídas aos modos de deformação simétrico e assimétrico, no plano e fora do plano, dos grupos metílenos, respectivamente (δCH_2 e τCH_2). Os modos de vibração νCC e νCN são esperados na região de $1400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ [137, 138]. O modo νCN no espectro do ligante livre apresenta, tipicamente, uma banda fina de forte intensidade em 1129 cm^{-1} . A banda observada em 967 cm^{-1} de intensidade média está relacionada à deformação assimétrica no plano dos grupos metílenos (ρCH_2). As deformações do anel macrocíclico são observadas em 832 , 792 e 521 cm^{-1} [138].

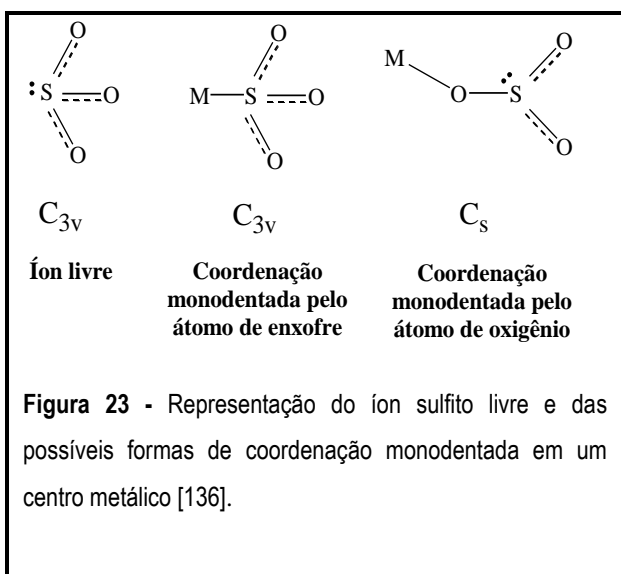
Complexo trans-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho tem sido extensivamente aplicada na caracterização e diferenciação das duas possíveis formas de isomerismo, *cis* e *trans*, em complexos contendo o ligante macrocíclico cyclam [141, 142]. Estudos comparativos entre vários

complexos que contêm o ligante cyclam nas duas formas isoméricas mostraram uma variação consistente na região de 910 – 790 cm^{-1} . Este comportamento foi atribuído às diferentes configurações geométricas, uma vez que mostrou-se independente da natureza dos íons metálicos centrais, dos outros ligantes da esfera de coordenação e dos contra-íons. Nessa região são observados os modos de deformação *wagging* do grupo NH (ωNH) e *rocking* do grupo CH_2 (ρCH_2) no macrociclo. Comumente, complexos com isomeria *trans* apresentam três bandas nessa região. A banda observada em frequência mais baixa, próxima a 800 cm^{-1} , surge, essencialmente, das vibrações de deformação *rocking* dos grupos metílenos, enquanto as duas bandas, observadas em frequências mais altas, próximas a 900 cm^{-1} , estão relacionadas às vibrações de deformação *wagging* de aminas secundárias. Em alguns casos, porém, pode-se observar apenas uma banda relativamente larga ou um conjunto de três bandas muito próximas. Já os complexos com isomeria *cis* apresentam, no mínimo, cinco bandas na região de 910 – 790 cm^{-1} . Observa-se, invariavelmente, duas bandas na região de 830 – 790 cm^{-1} , referentes à deformação *rocking* do grupo CH_2 e, pelo menos, três bandas em uma faixa de frequência de 890 – 840 cm^{-1} relacionadas às deformações *wagging* das ligações NH. Comparativamente aos complexos na configuração *trans*, essas bandas encontram-se mais próximas das vibrações dos grupos metílenos [143]. O espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, Figura 17, apresenta bandas características do ligante cyclam. Na região utilizada para a caracterização da forma isomérica, Figura 18, observa-se uma banda de intensidade fraca e um ombro, referentes à deformação *wagging* NH em 899 e 894 cm^{-1} , respectivamente, e uma banda, de intensidade fraca, referente ao *rocking* CH_2 em 812 cm^{-1} . Estes resultados indicam fortemente uma configuração *trans* para o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ concordando com a estrutura cristalográfica obtida através da técnica de difração de raios-X. As bandas observadas em 3174 e 3130 cm^{-1} estão relacionadas aos modos νNH livres e associados por pontes de hidrogênio, respectivamente, do ligante cyclam. Comparativamente ao espectro do ligante livre, Figura 16, observa-se que as bandas atribuídas a estes modos experimentam deslocamentos para menores valores de frequência. Este resultado é atribuído a coordenação ao centro metálico, o qual promove a deslocalização de densidade σ em direção ao íon Co^{3+} , resultando no enfraquecimento das ligações NH do ligante e, conseqüentemente, em valores menores de frequência para os respectivos modos vibracionais [138]. As bandas observadas na região de 3000 – 2650 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ e $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ do macrociclo, diminuem em intensidade e algumas desaparecem após a coordenação. Este comportamento é observado, uma vez que, após coordenação, há mudança de simetria do ligante cyclam o que implica em alterações no número e na intensidade dos

modos vibracionais ativos. As bandas referentes às deformações dos grupos metilenos, embora não experimentando deslocamentos significativos, apresentam redução de intensidade. Os modos ν_{NH} e ν_{CN} do ligante cyclam apresentam, após coordenação, um deslocamento de 23 cm^{-1} para região de menor energia, sendo, portanto, mais um indicativo da formação do complexo. As bandas relacionadas ao modo ν_{CC} , por outro lado, não experimentam mudança significativa com a coordenação.

O íon sulfito livre pertencente ao grupo pontual C_{3v} , apresenta quatro frequências vibracionais em 967, 933, 620 e 469 cm^{-1} associadas, respectivamente, aos modos vibracionais $\nu_1(A_1)$, $\nu_3(E)$, $\nu_2(A_1)$ e $\nu_4(E)$ [136, 144]. Se a coordenação deste ligante ao íon metálico ocorre através do átomo de enxofre, a simetria do íon livre é preservada. De forma contrária, se a coordenação ocorre através do átomo de oxigênio, a simetria é reduzida para C_s , conforme ilustração da Figura 23. Neste caso, as vibrações duplamente degeneradas do íon livre ν_3 e ν_4 se desdobram, cada uma, em duas bandas. No espectro vibracional do complexo *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ observa-se bandas tipicamente associadas aos quatro modos de estiramento das ligações SO do íon sulfito livre. As vibrações duplamente degeneradas ν_3 e ν_4 aparecem no espectro, cada, como uma única banda em 1090 e 507 cm^{-1} , respectivamente. A vibração ν_3 , embora, podendo estar combinada às absorções relativas aos modos ν_{CC} e ν_{CN} do ligante cyclam, é assim atribuída uma vez que é observada no complexo precursor *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)\text{Cl}]$, já descrito na literatura [145]. A Tabela 07 ilustra os valores das frequências para o grupo SO_3^{2-} livre e coordenado ao composto *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Os dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, consistentes com a simetria C_{3v} , indicam que o íon sulfito encontra-se coordenado ao íon metálico como um ligante monodentado via átomo de enxofre, conforme ilustrado na Figura 23. De acordo com a Tabela 07, este resultado é condizente com os dados vibracionais observados para o complexo precursor *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)\text{Cl}]$, o qual

também apresenta a simetria C_{3v} para o grupo SO_3^{2-} coordenado [145]. Sugere-se que os deslocamentos observados para maiores valores de frequência devem-se a introdução de um ligante π acceptor (NCS^-) que aumenta a carga nuclear efetiva do centro metálico resultando em uma maior atração por densidade σ . Este efeito aumenta a ordem de ligação do grupo SO_3^{2-} e, conseqüentemente, a frequência de vibração.

Tabela 07 – Frequências vibracionais para o grupo SO_3^{2-} livre e coordenado aos complexos *trans*- $[Co^{III}(\text{cyclam})(SO_3)Cl]$ e *trans*- $[Co^{III}(\text{cyclam})(SO_3)(NCS)] \cdot 4H_2O$.

SO_3^{2-}	$\nu_1 (A_1)(cm^{-1})$	$\nu_2 (A_1)(cm^{-1})$	$\nu_3 (E)(cm^{-1})$	$\nu_4 (E)(cm^{-1})$
Ligante livre ^a	967(F)	620(m)	933(F)	469(m)
<i>trans</i> - $[Co^{III}(\text{cyclam})(SO_3)Cl]$ ^b	976(mF)	614(F)	1020(F)	496(m)
<i>trans</i> - $[Co^{III}(\text{cyclam})(SO_3)(NCS)] \cdot 4H_2O$	980(mF)	624(F)	1090(F)	507(m)

Onde mF = muito Forte; F = Forte; m = média; f = fraca. ^a Referência 136. ^b Referência 145

O grupo tiocianato (NCS^-) pode coordenar-se a um íon metálico através do átomo de nitrogênio (M-NCS), átomo de enxofre (M-SCN) ou ainda por ambos os átomos (M-NCS-M') [136, 146]. O grupo NCS^- livre, assim como os íons cianatos (NCO^-), fulminatos (CNO^-) e selenocianatos (NCS^-) apresenta três modos normais de vibração, os quais são atribuídos aos estiramentos C-N, C-S e deformação N-C-S. Nos complexos octaédricos e tetraédricos, além destes modos, vibrações relacionadas ao estiramento e deformação da ligação metal-ligante são, também, esperadas em regiões de menor energia [146]. Jones [147] atribui a contribuição de três formas ressonantes possíveis para o íon NCS^- , como ilustra a Figura 24, utilizando os valores das distâncias das ligações C-N e C-S, obtidos através dos dados cristalográficos do composto KNCS, e a Fórmula de Pauling [148] que associa o caráter da ligação as distâncias observadas. Os resultados obtidos são valores aproximados, sendo a estrutura II mais favorável que a III.

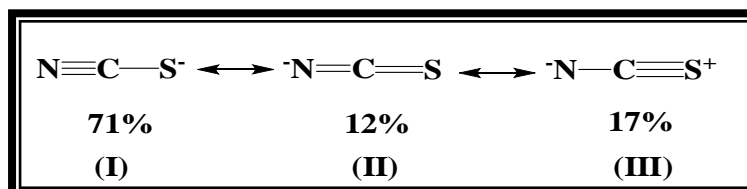


Figura 24 – Formas ressonantes do íon NCS^- [147].

A coordenação através do átomo de enxofre favorece a estrutura I, o que resulta em um decréscimo na ordem e frequência vibracional da ligação C-S, assim como em aumento da ordem e da frequência da ligação C-N. Analogamente, efeitos contrários são esperados quando a ligação ocorre pelo átomo de nitrogênio.

Para diferenciação dos modos de coordenação desse ligante, a região em torno de 2000 cm^{-1} , característica dos estiramentos do modo νCN têm sido extensivamente utilizada [132, 146, 149, 150]. As bandas observadas em regiões abaixo de 2050 cm^{-1} são, normalmente, características da ligação M-NCS e aquelas observadas acima de 2100 cm^{-1} podem ser atribuídas a ligação M-SCN [132, 136, 146]. A frequência do modo νCN , no entanto, mostra-se bastante sensível a outros fatores como, por exemplo, a natureza do metal e dos ligantes espectadores [132, 136]. Busch e colaboradores [149] associam as bandas observadas em 2120 e 2063 cm^{-1} para o composto *trans*-[Co^{III}([13]aneN₄)(NCS)₂]ClO₄ e 2109 cm^{-1} para o composto *trans*-[Co^{III}([15]aneN₄)(NCS)₂]ClO₄ ao modo νCN e, assim, atribuem o modo de interação do ligante NCS⁻ ao metal como sendo do tipo M-NCS. O espectro vibracional do composto *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O apresenta uma banda de intensidade forte em 2113 cm^{-1} atribuída ao modo νCN do ligante NCS⁻. O deslocamento da banda para maiores valores de frequência, comparativamente ao ligante livre, é um indicativo de coordenação desse ligante ao centro metálico. Por analogia ao trabalho de Busch [149] e Chryssou [150], foi atribuída para esse complexo uma coordenação do tipo M-NCS (Co-NCS). Essa atribuição é reforçada pelos resultados cristalográficos.

Segundo Lewis e colaboradores [151], o estiramento νCS pode, também, ser considerado como um critério na determinação do tipo de ligação do grupo NCS⁻ no complexo metálico. Geralmente, para compostos do tipo M-NCS a banda aparece na região de 860-750 cm^{-1} . Já em compostos M-SCN ela é visualizada em frequências mais baixas, entre 720-690 cm^{-1} . Esta banda possui, entretanto, uma intensidade muito fraca e é frequentemente encoberta pela presença de outras bandas na mesma região. Para complexos do tipo *trans*-[M(cyclam)(NCS)₂], onde M = Mn, Fe, Co e Cr, as vibrações νCS são observadas acima de 780 cm^{-1} indicando que o ligante NCS⁻ está coordenado ao metal pelo átomo de nitrogênio [152]. A vibração correspondente ao modo νCS no complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O é observada como um ombro em 760 cm^{-1} combinado as bandas associadas as vibrações νSO e δCH_2 . Vale ressaltar que este ombro não é observado no espectro do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(Cl)], Figura 25.

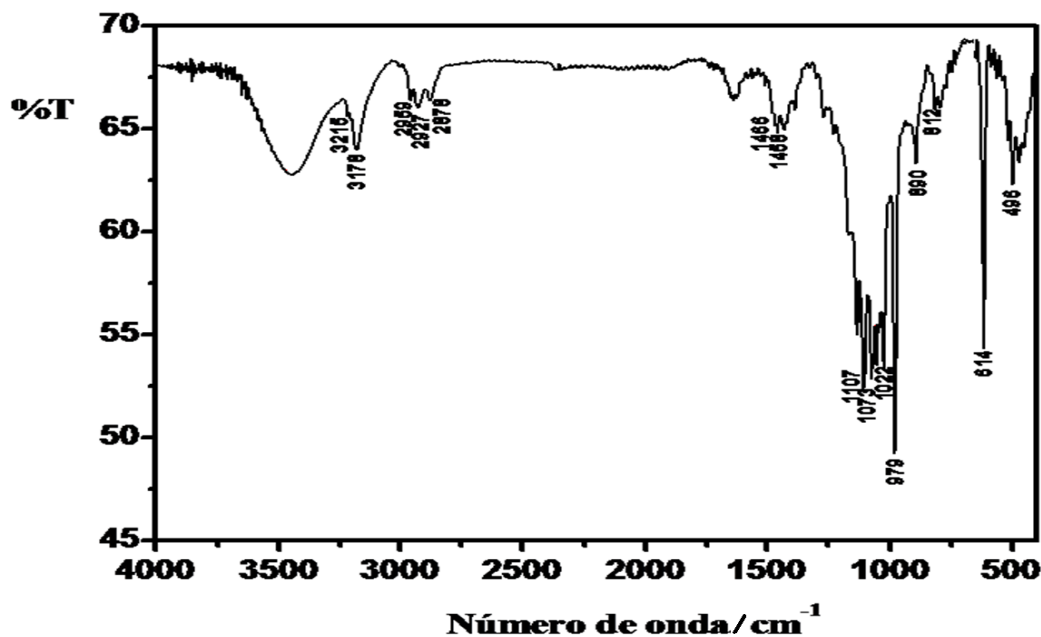


Figura 25 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)Cl] em pastilhas de KBr.

Um terceiro critério proposto por Lewis e colaboradores [151] e por Sabatini e Bertini [152] está baseado no modo de deformação $\delta(\text{NCS})$. A presença de uma única banda próxima a 480 cm^{-1} é indicativo da coordenação M-NCS. Para complexos do tipo M-SCN várias bandas de baixa intensidade são observadas próximas a região de 420 cm^{-1} . O desdobramento da banda associada ao modo $\delta(\text{NCS})$, nos compostos ligados na forma M-SCN, pode ser atribuído a redução da simetria deste íon, decorrente da não-linearidade do grupo M-S-CN, a qual remove a degenerescência dos orbitais. Os menores valores de frequência observados é consequência da maior interação dos modos de vibração $\delta(\text{MAC})$ e $\delta(\text{NCS})$ quando A é o átomo de enxofre do que quando é o átomo de nitrogênio. Para o complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)].4H₂O, a banda associada ao modo $\delta(\text{NCS})$ é observada em 475 cm^{-1} , sendo concordante com os trabalhos publicados na literatura para compostos ligados na forma M-NCS [153].

Complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)]

Espectros vibracionais de amino-complexos têm sido sistematicamente estudados e revisados por Schmidt e Muller [154]. Normalmente, as frequências vibracionais do grupo NH₃ em compostos de coordenação apresentam-se deslocadas quando comparadas com amônia livre. De um modo geral, as frequências destes modos vibracionais ocorrem nas seguintes regiões:

- estiramento simétrico $\nu_s(\text{NH}_3)$ e estiramento assimétrico $\nu_a(\text{NH}_3)$ entre 3400 e 3000 cm^{-1} ;
- deformação simétrica no plano $\delta_s(\text{H-N-H})$ entre 1650 e 1550 cm^{-1} ;

- deformação assimétrica fora do plano $\delta_a(\text{HNH})$ entre 1370 e 1000 cm^{-1} ;
- deformação assimétrica no plano $\rho_r(\text{NH}_3)$ entre 950 e 590 cm^{-1} .
- estiramento simétrico $\nu_s(\text{M-N})$ entre 490-250 cm^{-1}

A Figura 26 apresenta as representações desses modos.

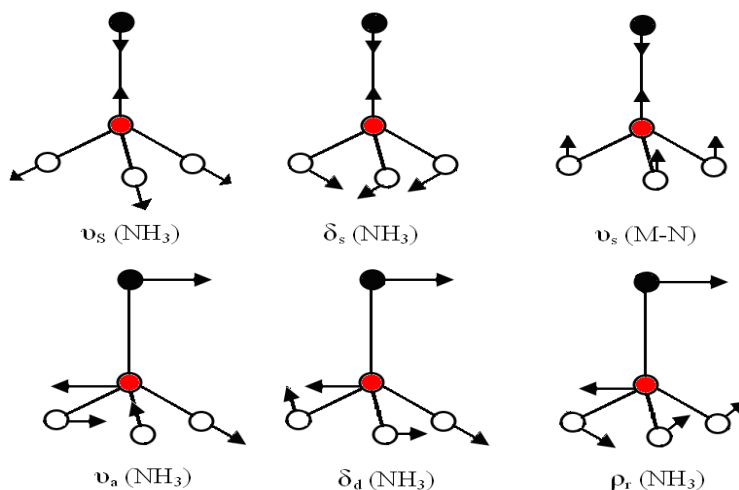


Figura 26 – Representação dos modos vibracionais da molécula amônia após a coordenação [154].
 ● =M, ● =N, ○ =H.

No espectro vibracional do complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)], Figura 19, as bandas observadas em 3266 e 3164 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramentos dos grupos NH₃. Comparativamente ao fragmento NH₃ livre, as frequências do modo ν_{NH} ocorrem em valores menores, devido ao seu enfraquecimento, ocasionado pela ligação ao metal Co^{3+} que retira densidade eletrônica σ . As vibrações referentes aos modos de deformação assimétrica no plano e fora do plano são observadas em 1399, 1304, 1111 e 890 cm^{-1} . A banda em 1888 cm^{-1} é frequentemente observada nos espectros vibracionais de complexos do tipo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)L]⁺ e pode estar relacionada ao modo de deformação simétrica no plano $\delta_s(\text{HNH})$. O aparecimento do modo $\delta_s(\text{HNH})$ em região de maior energia, comparativamente aos espectros dos aminos-complexos (1650 -1550 cm^{-1}), é atribuído a presença do grupo doador de densidade eletrônica, o íon SO_4^{2-} .

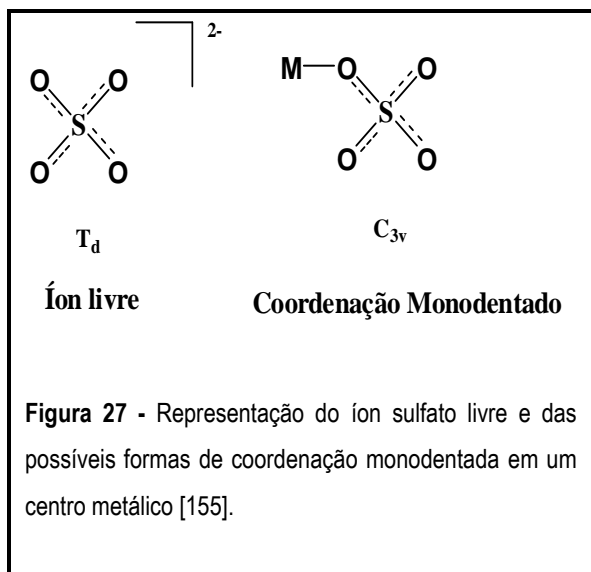
O íon sulfato livre pertence ao grupo pontual T_d . Dos quatro modos vibracionais fundamentais, somente as vibrações $\nu_3(T_2)$ e $\nu_4(T_2)$ são ativas no infravermelho [155]. A interação do íon SO_4^{2-} com o metal causa uma perturbação com decréscimo na simetria deste íon, tornando ativas as vibrações $\nu_1(A_1)$ e $\nu_2(E)$. Para o complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)], ambas as frequências ν_1 e ν_2 aparecem no espectro com intensidade fraca. Além disso, as vibrações ν_3 e ν_4 desdobram-se em duas bandas cada [155], conforme ilustrado na Tabela 08.

Tabela 08 – Frequências vibracionais para o grupo SO_4^{2-} livre e coordenado ao complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{NCS})]$ e a alguns compostos similares da literatura.

SO_4^{2-}	ν_1 (A_1)(cm^{-1})	ν_2 (E)(cm^{-1})	ν_3 (A_1, E)(cm^{-1})	ν_4 (A_1, E)(cm^{-1})
Ligante livre ^a			1104(mF)	613(F)
<i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{NCS})]$	928(f)	452(f)	1188(F) 1031(F)	618(m) 592(m)
<i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(4\text{-CNpy})]\text{Cl}^{\text{b}}$	933(F)	465(f)	1189-1163(F) 1065-1034(F)	614(f)
<i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{L-hist})]\text{Cl}^{\text{b}}$	928(m)	462(f)	1172-1111(F) 1039(F)	618(m) 596(m)

Onde mF = muito Forte; F = Forte; m = média; f = fraca. CNpy – cianopiridina. L-hist – L-histidina ^a Referências 136 e 156. ^b Referência 154.

Os dados apresentados são consistentes com uma simetria C_{3v} para o grupo SO_4^{2-} , indicando a coordenação deste íon na forma monodentada através de um dos átomos de oxigênio, conforme



representado na Figura 27. Adicionalmente, os resultados estão em concordância com os dados de infravermelho, obtidos por Silva e colaboradores [155], para alguns complexos do tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{L})]$.

A presença das bandas em 2132, 887 e 478 cm^{-1} são atribuídas aos modos de ν_{CN} , ν_{CS} e $\delta(\text{NCS})$, respectivamente, do ligante NCS^- . Estes valores indicam a coordenação deste grupo através do átomo de nitrogênio, conforme discussão anterior (pg. 39).

Complexo *trans*- $[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}\text{-NCS-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})](\text{BF}_4)$

O espectro vibracional na região do infravermelho obtido para o complexo binuclear *trans*- $[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}\text{-NCS-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})](\text{BF}_4)$, ilustrado na Figura 20, apresenta bandas muito intensas na região de 3450-3100 cm^{-1} atribuídas aos modos $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ e $\nu_{\text{a}}(\text{NH}_3)$. Nesta região, as absorções referentes às vibrações do modo ν_{NH} do ligante cyclam encontram-se sobrepostas. Na região de 3000-2800 cm^{-1} , observam-se as bandas atribuídas aos modos $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$

do macrociclo. Estes resultados confirmam, portanto, a presença dos ligantes NH_3 e cyclam após a formação do dímero.

De acordo com a literatura [156], a presença do ligante em ponte é identificada pela posição da banda νCN em frequências maiores ou iguais a 2100 cm^{-1} . O espectro vibracional na região do infravermelho do dímero exibe duas bandas na região de absorção do modo νCN . A banda observada em 2100 cm^{-1} está associada ao ligante NCS^- que está como ponte no complexo, enquanto a banda em 2004 cm^{-1} está relacionada ao grupo NCS^- terminal. A vibração νCS associada ao ligante NCS^- em ponte, Figura 21, aparece desdobrada em duas bandas de intensidades muito fracas, em 740 e 710 cm^{-1} . A banda em 837 cm^{-1} está relacionada ao modo νCS do ligante na posição terminal. Embora a atribuição destes modos vibracionais seja reconhecidamente difícil, a literatura [156] tem mostrado uma redução na frequência do modo νCS quando o ligante NCS^- está em ponte, comparativamente às espécies monoméricas. Para o complexo binuclear isolado, sugere-se que a deslocalização de densidade σ para o centro metálico Co^{3+} implica na redução da ordem das ligações C-S e C-N do ligante ponte. Essa explicação justifica a observação dos respectivos modos vibracionais em regiões de menor frequência em relação ao monômero *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, conforme apresentado na Tabela 09.

Tabela 09- Frequências vibracionais para os grupos NCS^- coordenados aos complexos mononucleares e ao binuclear nas posições em ponte e terminal.

NCS^-	Ligante Ponte		Ligante Terminal	
	νCN	νCS	νCN	νCS
<i>trans</i> - $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2113(mF)	760(f)	-	-
<i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{NCS})]$	-	-	2132(m)	887(m)
<i>trans</i> - $[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}\text{-NCS-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})](\text{BF}_4)$	2100(m)	740(mf) 710(mf)	2004(m)	837(f)

Onde mF = muito Forte; m = média; f = fraca; mf = muito fraca.

O íon BF_4^- apresenta uma absorção de intensidade muito forte em 1109 cm^{-1} dificultando a atribuição das frequências dos modos νCC e νCN do ligante cyclam e do modo $\delta(\text{NH}_3)$. As bandas observadas em 973 e 621 cm^{-1} associadas aos modos vibracionais $\nu_1(\text{A}_1)$ e $\nu_2(\text{A}_1)$ do ligante SO_3^{2-} são indicativas da presença deste ligante coordenado ao centro de Co^{3+} no complexo binuclear.

Tabela 10 – Tentativa de atribuição das principais frequências vibracionais, em cm^{-1} , dos compostos analisados.

Compostos	$\nu\text{N-H}$	νCH_2	δCH_2	$\nu\text{C-N}$ (macrociclo)	$\nu\text{S-O}$	$\nu\text{C-N}$ (tiocianato)	$\nu\text{C-S}$	$\delta(\text{NCS})$	$\nu\text{B-F}$
Cyclam	3268(F) 3186(F)	3000-3265(F)	1476(F) 1462(F)	1129(F)	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o
SO_3^{2-}	n.o	n.o	n.o	n.o	967(F); 933(F); 620(m); 469(m)	n.o	n.o	n.o	n.o
NCS^-	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	2053(mF)	746(m)	486(f) 471(f)	n.o
<i>trans</i> -[Co^{III} (cyclam)(SO_3)(NCS)-4 H_2O]	3174(f) 3130(f)	2964(f) 2935(f) 2884(f)	1466(f) 1454(f)	1106(m)	1090(F); 979(mF); 507(m); 624(F)	2113(mF)	760(f)	475(f)	n.o
<i>trans</i> -[Ru^{III} (NH_3) ₄ (SO_4)(NCS)]	3266(F) 3164(F)	n.o	n.o	n.o	1188(F) 618(m) 1031(F) 592(m) 928(f); 452(m)	2132(m)	887(m)	478(f)	n.o
<i>trans</i> -[(SO_3)(cyclam) Co^{III} - NCS - Ru^{II} (NH_3) ₄ (NCS)](BF_4)	3312(F) 3260(F) 3177(F)	2963(f) 2929(f) 2857(f)	1466(f) 1458(f)	n.o	973(m) 621(F) ν_1 e ν_4 n.o	2100(m) 2004(m)	740(mf) 710(mf) 837(f)	n.o	1109(F)

Onde n.o = não observado; mF = muito Forte; F = Forte; m = média; f = fraca; mf = muito fraca.

ν – Estiramento e δ - Deformação

4.3. Espectroscopia Eletrônica

Os complexos de metais de transição apresentam, em geral, quatro tipos característicos de bandas em seus espectros que são atribuídas às seguintes transições eletrônicas [157]:

1. Transições de campo ligante ($d \leftarrow d$) – Ocorrem entre os níveis de energia originados pelo desdobramento dos orbitais d do íon metálico, decorrentes das interações eletrostáticas com os ligantes.

2. Transições de transferência de carga ligante – metal (Ligand to Metal Charge Transfer - LMCT) – Ocorrem devido às transferências de densidade eletrônica dos orbitais dos ligantes para os orbitais de energias mais apropriadas no metal.

3. Transições de transferências de carga metal – ligante (Metal to Ligand Charge Transfer - MLCT) – Ocorrem devido às transferências de densidade eletrônica dos orbitais $d\pi$ do metal para os orbitais de energias mais apropriadas nos ligantes.

4. Transições internas dos ligantes – São geralmente provenientes das transições $\pi^* \leftarrow n$ e $\pi^* \leftarrow \pi$ que os ligantes livres de coordenação apresentam em seus espectros eletrônicos.

Os espectros eletrônicos obtidos na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) para os monômeros *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O, *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)] e o dímero *trans*-[(SO₃(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)]⁺ em meio aquoso, são apresentados nas Figuras 28, 29 e 30, respectivamente.

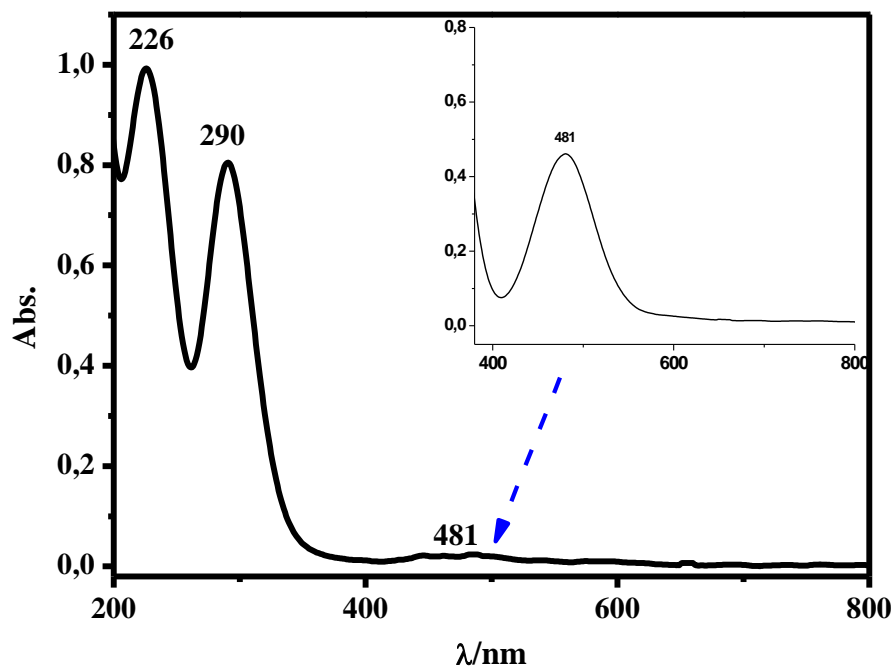


Figura 28 - Espectro eletrônico do íon complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O, em água. Concentração: $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

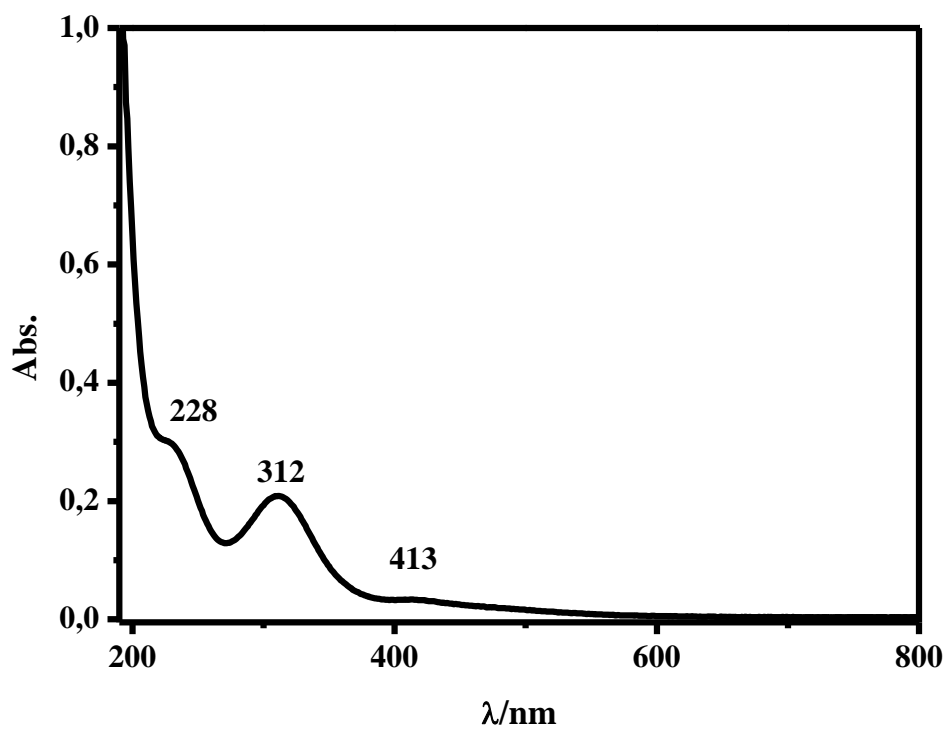


Figura 29 - Espectro eletrônico do íon complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)], em água. Concentração: $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

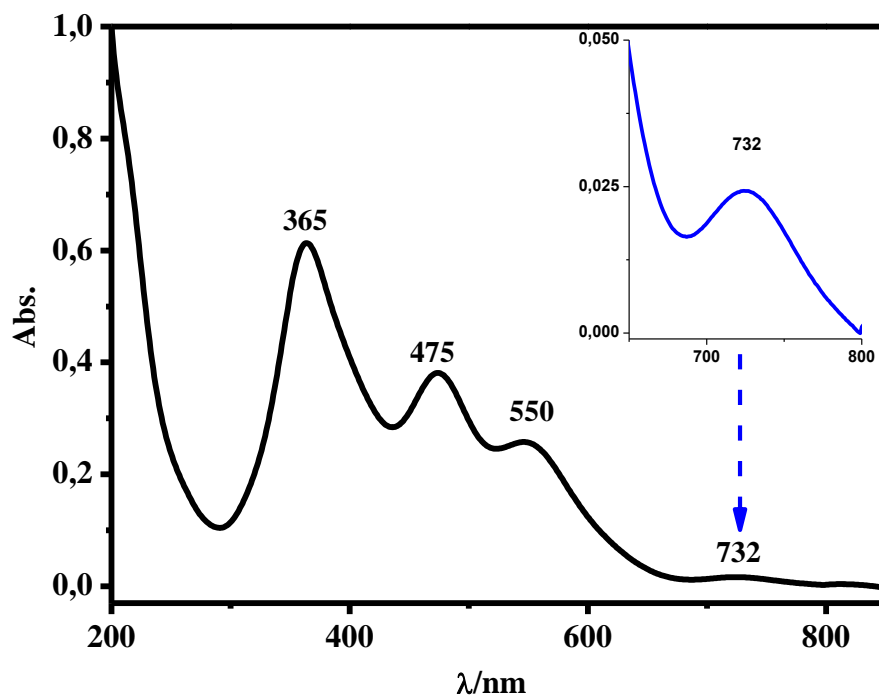


Figura 30 - Espectro eletrônico do íon complexo $\text{trans-}[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}\text{-NCS-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})]^+$ em água. Concentração: $8,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Complexo $\text{trans-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})].4\text{H}_2\text{O}$

O espectro do complexo $\text{trans-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})].4\text{H}_2\text{O}$, Figura 28, apresenta três bandas com máximos de absorção em 226, 290 e 481 nm. A banda observada em 226 nm é atribuída à transição intraligante do ligante SO_3^{2-} visto que esta absorção está presente no espectro do ligante livre. Várias evidências são utilizadas para identificar uma banda como transição de transferência de carga. A intensidade da banda é um forte indício desta transição. O caráter de transferência de carga é frequentemente identificado observando-se o efeito de solvatocromismo, isto é, a variação da energia da transição em função da mudança na polaridade do solvente [157]. Estudos de solvatocromismo, resumidamente apresentados na Tabela 11, foram realizados no intuito de se caracterizar as bandas de transferência de carga. A dependência da energia dessa transição com a natureza do solvente permite atribuí-la como uma banda de transferência de carga.

A banda em 290 nm é afetada pela natureza do solvente, visto que, comparativamente ao espectro em meio aquoso, observou-se um deslocamento de 17 nm para região de menor energia em dimetilformamida, indicando que esta absorção é resultado de uma transição de transferência de carga. Com o aumento da polaridade do solvente, menores variações de energia foram observadas, conforme ilustra a Tabela 11. De acordo com a literatura [158], em

complexos de Co^{3+} , essa transição é atribuída a uma transferência de carga do ligante sulfito para o metal do tipo $(\text{Co}^{3+})d_z^2 \leftarrow \sigma(\text{SO}_3^{2-})$.

Tabela 11 – Análise da transição $(\text{Co}^{3+})d_z^2 \leftarrow \sigma(\text{SO}_3^{2-})$ do complexo *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em diferentes solventes.

Solventes	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ Transição $(\text{Co}^{3+})d_z^2 \leftarrow \sigma(\text{SO}_3^{2-})$
Água	290
Metanol	297
Etanol	302
Dimetilformamida	307

A coordenação do ligante NCS^- não provoca alterações significativas em relação ao espectro eletrônico do complexo precursor *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)\text{Cl}]$. A banda referente à transição $d \leftarrow d$ no complexo é a mais sensível à substituição do ligante na posição axial, apresentando um deslocamento de 496 nm para 481 nm após a substituição do ligante cloreto pelo grupo NCS^- . O deslocamento para região de maior energia no complexo *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ está relacionado à maior força de campo ligante do grupo NCS^- comparativamente ao íon Cl^- o que implica em um maior desdobramento dos orbitais d do metal.

Complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{NCS})]$

A característica principal dos espectros eletrônicos de complexos do tipo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)\text{L}]^+$ consiste no aparecimento de uma banda de alto coeficiente de extinção molar (ϵ) com um máximo na região entre 310-347 nm. Essa banda tem sido atribuída à transição de transferência de carga do tipo LMCT do íon SO_4^{2-} para o centro de Ru^{3+} [155]. No espectro eletrônico do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{NCS})]$, Figura 29, esta banda é observada com máximo em 312 nm. Após redução em meio aquoso na presença de Zn/Hg ocorre o desaparecimento desta banda devido a formação do aquo-complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})]$. Observa-se, todavia, o surgimento de uma nova banda em 298 nm atribuída a transição de transferência de carga do tipo MLCT, $(\text{NCS}^-)p\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{2+})$, como ilustra a Figura 31.

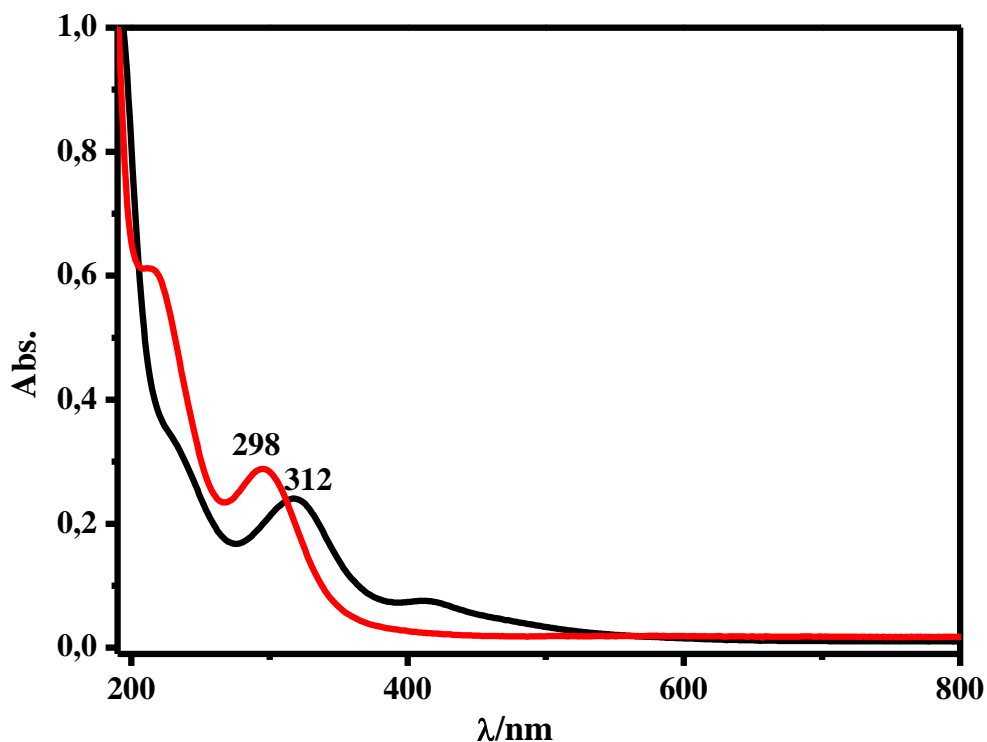


Figura 31 - Espectro eletrônico em água dos complexos $trans$ -[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)] (—) e $trans$ -[Ru^{II}(NH₃)₄(H₂O)(NCS)] (—).

No espectro eletrônico complexo $trans$ -[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)] observa-se, ainda, absorções em 228 e 413 nm. Estas bandas são atribuídas, respectivamente, a transições intraligantes e de campo ligante, visto que suas localizações no espectro não apresentaram dependência com a natureza do solvente. Comparativamente ao espectro obtido em água, entretanto, a absorção com máximo em 312 nm apresenta um deslocamento de 14 nm para região de menor energia em uma mistura 1:1 de CH₃CN:H₂O. Este resultado indica que esta absorção é atribuída a uma transição de transferência de carga do tipo LMCT (Ru³⁺)d π ← p π (SO₄²⁻).

Complexo $trans$ -[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)](BF₄)

A análise do espectro eletrônico do íon complexo $trans$ -[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)]⁺, ilustrado na Figura 30, foi feita de forma comparativa aos sistemas mononucleares e sistemas publicados na literatura. O espectro eletrônico deste complexo foi obtido na região do UV-Vis e infravermelho próximo (NIR – *Near Infrared*). Nessa região são observados quatro máximos de absorção: 365, 475, 550 e 732 nm. Sugere-se que a banda observada em 365 nm pode ser atribuída a transição (Co³⁺)d_{z²} ← σ (SO₃²⁻), a qual é observada no espectro eletrônico do monômero $trans$ -[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O em 290 nm. As

transições em 475, 550 e 732 nm estão relacionadas a transições de transferência de carga. Sabidamente, um dos métodos de atribuições de transferência de carga é o estudo de solvatocromismo. As bandas em 475, 550 e 732 nm mostram-se sensíveis a mudança de solvente. No solvente acetonitrila, estas bandas apresentaram deslocamentos de 20, 17 e 37 nm, respectivamente, para região de menor energia. Estas bandas podem, portanto, ser atribuídas à transferência de carga, conforme ilustrado na Tabela 12. Considerando que não há interações de transferência de carga para o ligante NCS^- no monômero *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, as bandas em 475 e 550 nm podem ser atribuídas à transições do tipo MLCT, $(\text{NCS}^-)\text{p}\pi^* \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{2+})$. Esta conclusão baseia-se no espectro eletrônico do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2]$ já publicado na literatura [159]. Para este complexo observa-se na região do visível uma única banda referente à transição $(\text{NCS}^-)\text{p}\pi^* \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{2+})$ em 490 nm, distintamente do que é verificado no espectro eletrônico do dímero, no qual estão presentes duas bandas de absorção para essa transição. A presença dessas bandas reflete a assimetria do complexo, como também as energias distintas dos orbitais π^* das moléculas NCS^- em ponte e terminal. O aquo-complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4\text{NCS}(\text{H}_2\text{O})]^+$, formado *in-situ* na reação, apresenta a transição $(\text{NCS}^-)\text{p}\pi^* \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{2+})$ na região do ultravioleta em 298 nm. De acordo com a literatura [147], um deslocamento de 198 nm para região de menor energia é observado em relação ao complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2]$. Comportamento similar é também verificado no espectro eletrônico do dímero, com o aparecimento das bandas na região do visível. Assim, por analogia, sugere-se que a transição associada ao ligante terminal (475 nm) esteja em energia mais alta comparada a transição relacionada ao ligante que está em ponte (550 nm). Isto pode ser justificado pelo fato que a deslocalização de densidade π do metal em direção ao NCS^- em ponte, promoveria uma desestabilização dos orbitais π^* desta molécula, assim como uma estabilização do ligante em posição terminal, o que reflete em valores maiores de λ para a transição $(\text{NCS}^-)\pi^* \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{2+})$ em relação à transição $(\text{NCS}^-)\pi^* \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{2+})$.

Tabela 12 – Análise das transições de transferência de carga do íon complexo *trans*- $[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}-\text{NCS}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})]^+$ em água e acetonitrila.

Solventes	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$			
	$(\text{Co}^{3+})\text{d}_z^2 \leftarrow \sigma(\text{SO}_3^{2-})$	$(\text{NCS}^-)\pi^* \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$	$(\text{NCS}^-)\pi^* \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$	$(\text{Co}^{\text{III}})\text{d}\pi \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$
Água	365	475	550	732
Acetonitrila	373	495	567	769

A transferência de intervalência (MMCT) é um caso particular de transferência de elétrons intramolecular que se manifesta em sistemas moleculares contendo centros redox em diferentes estados de oxidação [85]. É um processo induzido por luz que pode ser, normalmente, monitorado através de uma banda de absorção de baixa energia na região do infravermelho próximo. No entanto, algumas literaturas [82, 83] relatam a posição desta banda em comprimentos de onda menores, na região do visível. Bernhardt e colaboradores [83] atribuíram as bandas observadas em 380, 510 e 571 nm para os complexos $trans-[L^{14}CoNCFe(CN)_5]^-$, $trans-[L^{14S}CoNCFe(CN)_5]^-$ e $trans-[L^{14}CoNCRu(CN)_5]^-$, onde L^{14} e L^{14S} são, respectivamente, os ligantes macrocíclicos 6-metil-1,4,8,11-tetraazociclotetradecano-6-amina e 6-metil-1,11-diazo-4,8-ditio-ciclotetradecano, à transições de intervalência.

O espectro eletrônico para o complexo $trans-[(SO_3)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH_3)_4(NCS)]^+$, obtido na região do infravermelho próximo, em água deuterada (D_2O) e disperso em pastilha de KBr, estão ilustrados nas Figuras 32 e 33, respectivamente.

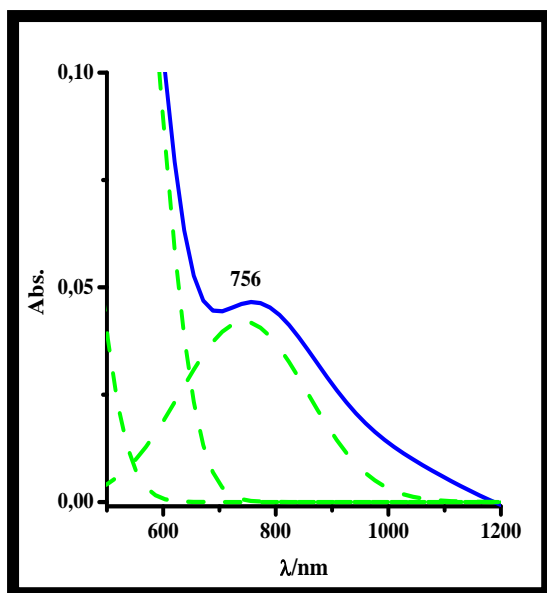


Figura 32 - Espectro de intervalência do íon complexo $trans-[(SO_3)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH_3)_4(NCS)]^+$ em água deuterada (—). Deconvolução Gaussiana do espectro (---).

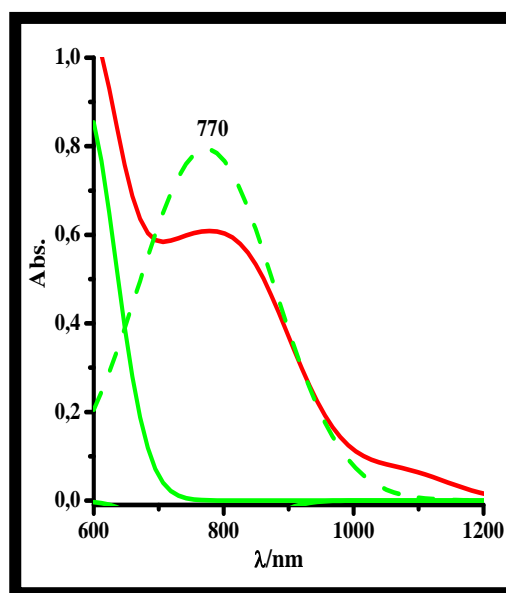


Figura 33 - Espectro de intervalência do complexo $trans-[(SO_3)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH_3)_4(NCS)](BF_4)$ em pastilha de KBr (—). Deconvolução Gaussiana do espectro (---).

Na região de estudo, somente uma banda foi observada nos espectros obtidos em D_2O ($\lambda_{m\acute{a}x} = 756$ nm) e em KBr ($\lambda_{m\acute{a}x} = 770$ nm). Assim a banda observada em 732 nm, no espectro do dímero obtido em H_2O , Figura 30, é atribuída a transição de transferência de carga MMCT $[(Co^{3+})d\pi \leftarrow d\pi(Ru^{2+})]$ entre os centros metálicos participantes deste íon complexo. A ausência desta banda nos espectros do dímero oxidado $[Co(III)-Ru(III)]$ e reduzido $[Co(II)-Ru(II)]$, Figuras

34 e 35, respectivamente, corroboram esta atribuição. Adicionalmente, o aparecimento desta banda em região de maior energia do espectro eletrônico é concordante com a literatura de complexos assimétricos de valência mista, contendo centros metálicos de Co^{3+} e Ru^{2+} [83].

De acordo com o modelo perturbacional de Hush [79-81], a largura de meia-banda teórica ($\Delta\nu_{1/2}$) para complexos assimétricos de valência mista pode ser calculada através da Equação 05 (pg. 9). O termo ΔG° é a diferença de energia livre entre os isômeros redox ($\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}$ e $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$) e pode ser estimado através da diferença entre os potenciais redox dos centros doador ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$) e aceitador ($\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$) [83]. É importante ressaltar que a aproximação somente se torna válida em sistemas onde a reversibilidade redox é observada. A Tabela 13 apresenta os dados espectroscópicos obtidos através da análise da banda MMCT do complexo em estudo. O valor de $\Delta\nu_{1/2}$ experimental foi obtido conforme representado na Figura 06. Para isto, no entanto, a técnica de deconvolução *Gaussiana* foi aplicada ao espectro eletrônico do íon complexo, visto que a transição MMCT se sobrepõe a transição MLCT, como ilustra a Figura 30. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13, o valor de $\Delta\nu_{1/2}$ (experimental) > $\Delta\nu_{1/2}$ (calculado). O comportamento do sistema se enquadra no caráter de classe II, com descrição de cargas localizadas.

Tabela 13 - Parâmetros espectroscópicos obtidos da análise da banda MMCT em D_2O .

	E_{op} (cm^{-1})	λ^a (cm^{-1})	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})		$H^{a, d, e}$ (cm^{-1})	α^a
			(experimental) ^b	(calculado) ^{a, c}		
<i>trans</i> -[(SO_3)(<i>cyclam</i>) $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NCS-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})\text{J}^+$	13186	9962	7166	4797	599	0,045

^a Calculado usando as Fórmulas de Hush. ^b Estimado do espectro. ^c $\Delta G^\circ = 3224 \text{ cm}^{-1}$ [$\Delta G^\circ(\text{cm}^{-1}) = F\Delta E^\circ/11,97$]. ^d $\epsilon = 415 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$. ^e $d = 6,767 \text{ \AA}$ (separação geométrica metal-metal).

A Tabela 14 apresenta os valores dos coeficientes de extinção molar para as principais bandas dos complexos analisados em água.

Tabela 14 - Valores dos coeficientes de extinção molar para as principais bandas dos complexos analisados em água.

Complexos	λ/nm ($\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)	Tentativa de atribuição
<i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)Cl ₂]Cl ^a	315 (1,32x10 ³)	LMCT [(Co ³⁺)d π ← p π (Cl ⁻)]
	630 (31,47)	d ← d Co ³⁺
<i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)Cl] ^a	290 (6,68x10 ³)	LMCT [(Co ³⁺)d π ← p π (Cl ⁻)] e LMCT [(Co ³⁺)d _{z²} ← σ (SO ₃ ²⁻)]
	498 (112,39)	d ← d Co ³⁺
<i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O	290 (1,42x10 ⁴)	LMCT [(Co ³⁺)d _{z²} ← σ (SO ₃ ²⁻)]
	481 (254,95)	d ← d Co ³⁺
<i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ (SO ₄)(NCS)].	312 (1,22x10 ³)	LMCT [(Ru ³⁺)d π ← p π (SO ₄ ²⁻)]
	413 (375)	d ← d Ru ³⁺
<i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS) ₂] ^b	490 (2,1x10 ³)	MLCT [(NCS ⁻)p π * ← d π (Ru ²⁺)]
<i>trans</i> -[(SO ₃)(cyclam)Co ^{III} -NCS-Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (NCS)](BF ₄)	365 (9,1 x 10 ²)	LMCT [(Co ³⁺)d _{z²} ← σ (SO ₃ ²⁻)]
	475 (7,5 x 10 ²)	MLCT [(NCS ⁻)p π * ← d π (Ru ²⁺)]
	550 (7,1 x 10 ²)	MLCT [(NCS ⁻)p π * ← d π (Ru ²⁺)]
	732 (407)	MMCT [(Co ³⁺)d π ← d π (Ru ²⁺)]

^a Referência 28. ^b Referência 159.

4.4. Efeitos Específicos das Oxidações e Reduções Químicas

Os efeitos causados pela adição de agentes oxidantes e redutores, como persulfato de potássio (K₂S₂O₈) e ácido ascórbico ou amálgama de Zn, nos sistemas de valência mista têm sido extensivamente estudado e acompanhado através da espectroscopia eletrônica. As reações redox envolvidas estão relacionadas a processos redox de esfera externa, concernentes aos centros metálicos. Os centros metálicos, do complexo analisado, apresentam estados de oxidação 2+ e 3+. As bandas de transferência de carga relativas a estes centros são totalmente afetadas pela adição dos agentes redox. As mudanças na banda MMCT decorrentes da ação dessas substâncias, levam a diferenças do espectro eletrônico na região do visível, isto torna possível o estudo dessas reações em solução aquosa. A oxidação do centro de Ru²⁺ no dímero Co^{III}-Ru^{II} resulta na perda da banda MMCT, acompanhada por uma mudança de cor na solução analisada. O mesmo efeito é também observado com a redução do centro Co³⁺, aceitador de elétrons. A Figura 34, ilustra o efeito de oxidação do íon complexo *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-

NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)]⁺ decorrente da adição de 0,5 equivalente de K₂S₂O₈ ao sistema. A adição de 0,5 equivalente de K₂S₂O₈ deve conduzir a oxidação de um dos centros metálicos, isto é, a um processo envolvendo a transferência de apenas um elétron ($\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$), o que resulta na formação do dímero oxidado, *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{III}(NH₃)₄(NCS)]²⁺.

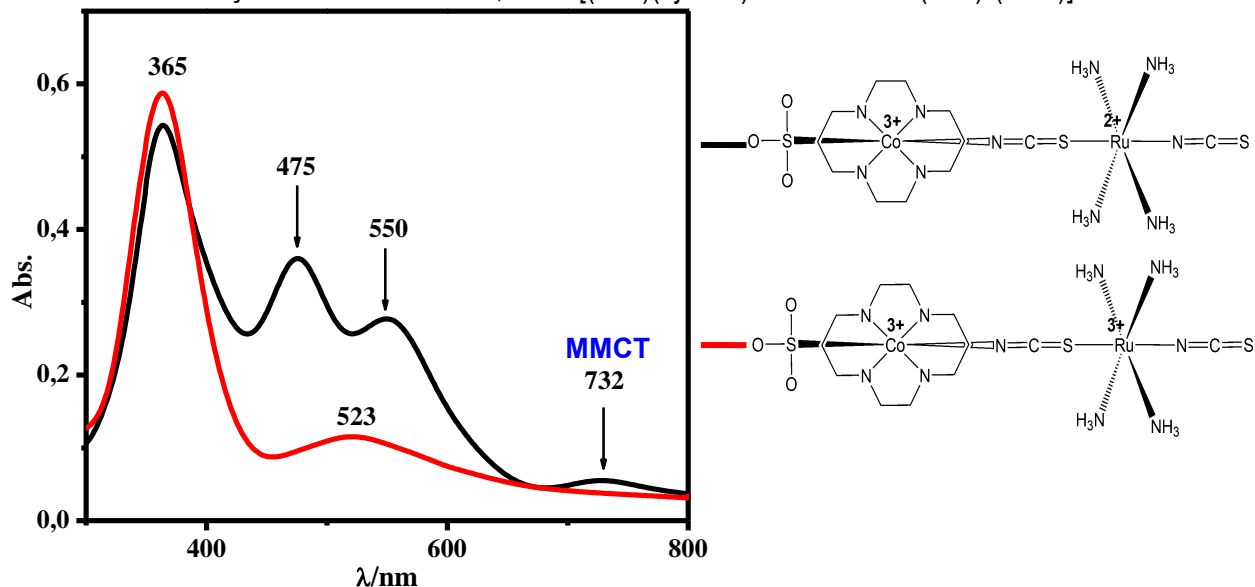


Figura 34 - Espectro eletrônico do íon complexo *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)]⁺ antes (—) e após (—) a adição de K₂S₂O₈

As bandas com máximos em 475, 550 e 732 nm desaparecem após a adição de K₂S₂O₈, devido a oxidação do centro de Ru²⁺. Este resultado reforça, portanto, a atribuição dessas bandas como transferência de carga. Adicionalmente, o aparecimento de bandas d-d relativas ao centro de Ru³⁺ é esperado. A banda, de baixa intensidade, observada em 523 nm, após a oxidação do dímero, é também visualizada no espectro do complexo oxidado *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(NCS)₂]⁺, sendo atribuída a uma transição d-d deste metal.

A adição de ácido ascórbico (C₆H₈O₆) ao sistema contendo o íon complexo *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)]⁺, Figura 35, promove a redução do centro de Co³⁺. De acordo com a literatura [160, 161], a redução dos complexos Co^{III}(cyclam) resulta na labilização e saída dos ligantes nas posições axiais, isto é atribuído ao fato de que o elétron adicionado ocupa um orbital antiligante na molécula, como consequência tem-se a fraca coordenação de moléculas do solvente ao centro metálico reduzido. As transições d-d em 355 e 419 são características de Co²⁺ [161] e estão relacionadas a absorção da espécie aquo formada após redução química. Por outro lado, o desaparecimento da banda em 475 nm e o surgimento de outra em 494 nm evidenciam a presença da espécie *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)(SCN)] livre, considerando que a absorção em 475 nm está relacionada a transição MLCT [(NCS⁻)π* ←

$d\pi(\text{Ru}^{2+})$. Esta atribuição baseia-se em uma correlação com dados publicados na literatura para um isômero de ligação dessa espécie, o *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})(\text{NCS})]$.

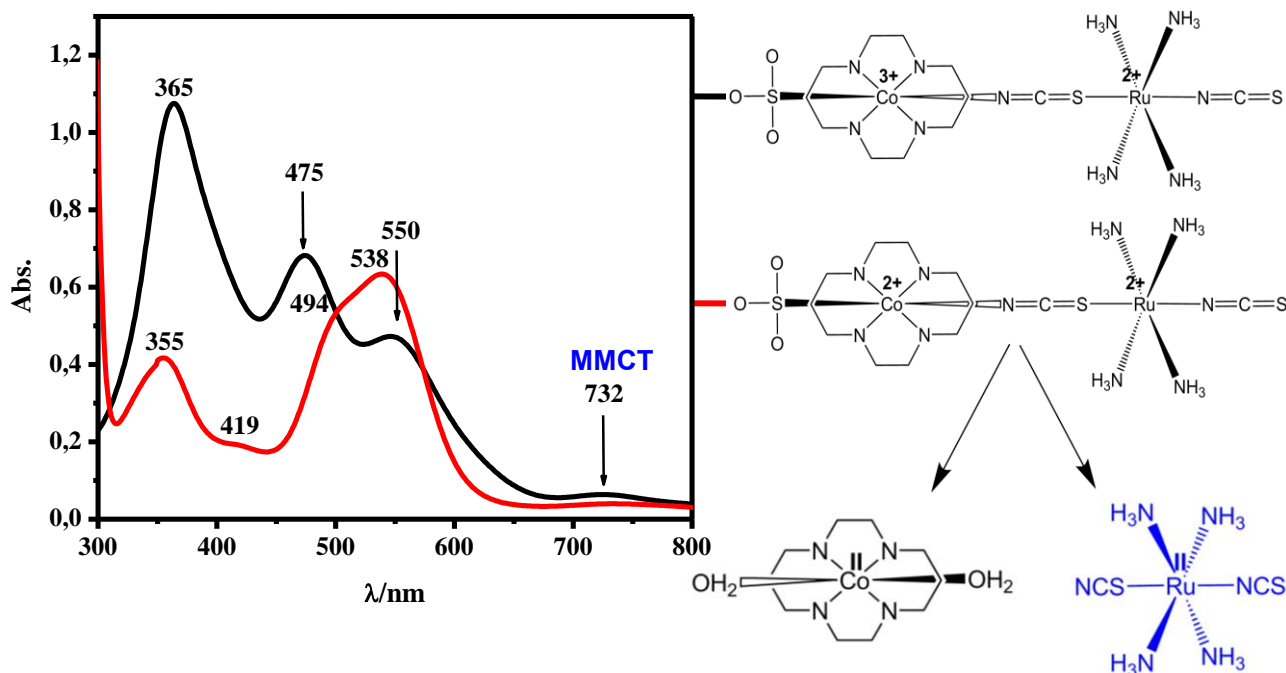


Figura 35 - Espectro eletrônico do íon complexo *trans*- $[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}-\text{NCS}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})]^+$ antes (—) e após (—) a adição de ácido ascórbico.

O desaparecimento da banda em 732 nm, após redução química do centro de Co^{III} , reforça sua atribuição como MMCT, tendo em vista apresentar o mesmo comportamento frente as reações de oxidação com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, evidenciando, assim, a sua dependência com os estados de oxidação dos centros doador (Ru^{2+}) e receptor (Co^{3+}) do dímero, característica dos complexos de valência mista, nos quais os centros redox possuem estados de oxidação distintos.

4.5. Medidas Eletroquímicas

A voltametria cíclica é uma técnica bastante utilizada nas áreas de química inorgânica, físico-química e bioquímica para propostas analíticas, incluindo estudos fundamentais de processos de oxidação e redução em vários meios. Especificamente, no estudo dos compostos de coordenação, o uso dessa técnica permite a avaliação dos potenciais formais de redução das espécies metálicas, os quais podem ser correlacionados com os tipos de interação metal-ligante (π e σ) [162]. Além disso, diversas outras aplicações tais como monitoramento de reações de isomerização, transferência de elétrons e substituição [163], avaliação do grau de acoplamento entre centros metálicos de espécies polinucleares [164], medidas de pKa e determinação de constantes de equilíbrio [162, 165]. Os voltamogramas cíclicos dos complexos monômeros *trans*-

Resultados e Discussão

[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O, *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)] e do dímero *trans*-[(SO₃(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS))(BF₄), encontram-se ilustrados nas Figuras 36, 37 e 38, respectivamente. As análises foram realizadas usando eletrodo de carbono vítreo em solução de NaTFA 0,10 mol L⁻¹ pH 3,40 e PTBA 0,10 mol L⁻¹ em dimetilformamida (DMF).

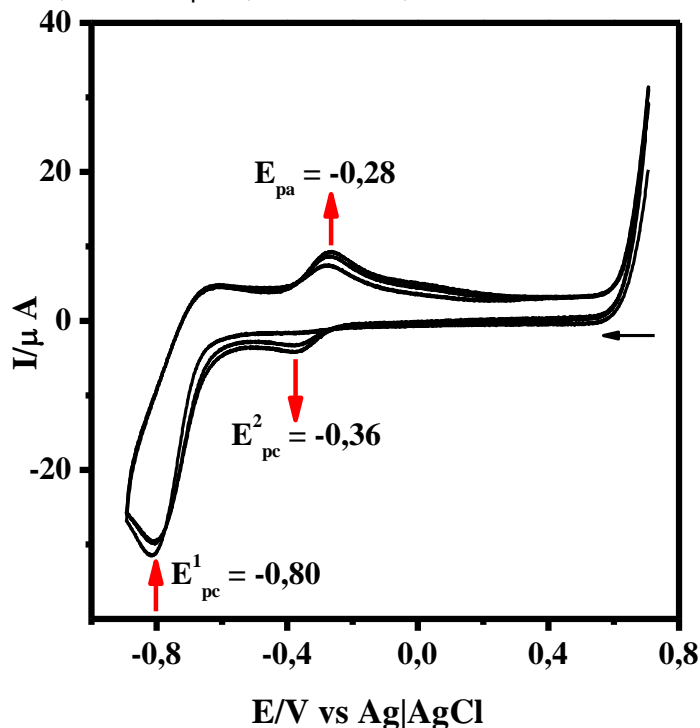


Figura 36 – Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a 0,10 V s⁻¹ em DMF contendo PTBA 0,10 mol L⁻¹ e o complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O. $Fc^{+/0} = 0,36$ V vs Ag|AgCl.

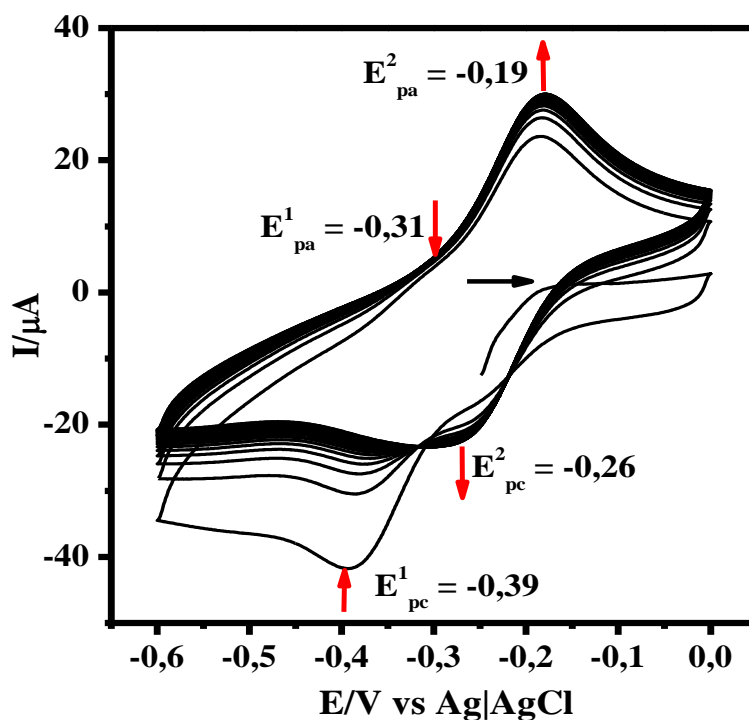


Figura 37 – Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a 0,20 V s⁻¹ em solução de NaTFA 0,10 mol L⁻¹ pH 3,40, contendo o complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)]. Temperatura do experimento: 10 °C.

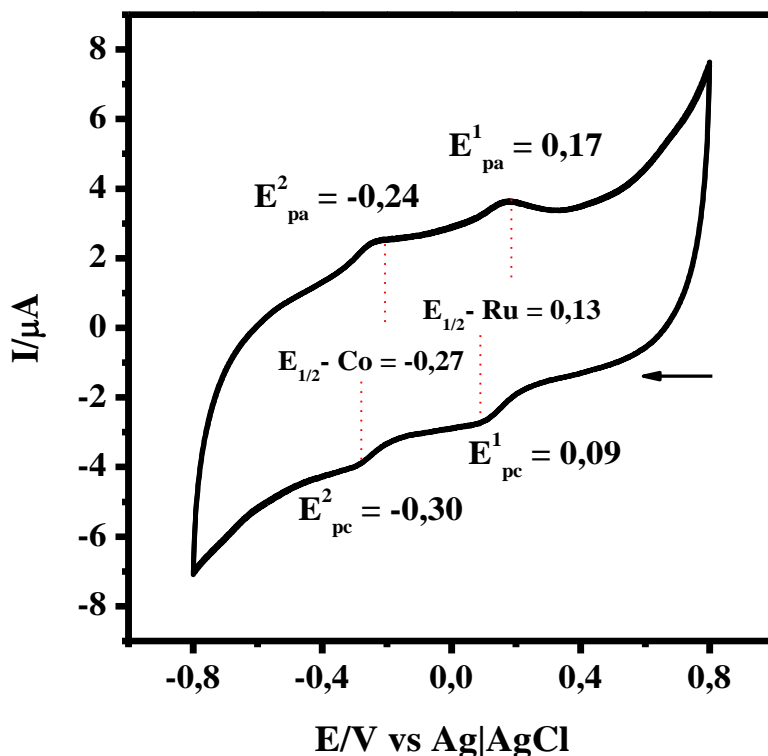


Figura 38 – Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ em solução de NaTFA $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,40, contendo o íon complexo $\text{trans}-(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}\text{-NCS-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})^+$.

Complexo $\text{trans}-(\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})).4\text{H}_2\text{O}$

O par redox $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}(\text{cyclam})$ comporta-se como um sistema não-nernstiano devido às lentas reações de troca dos ligantes axiais com moléculas do solvente acopladas às reações de transferência de elétrons [161, 162, 166]. A irreversibilidade observada nestes sistemas é atribuída a mudanças estruturais causadas pelo alongamento das ligações no eixo z e posterior perda dos ligantes axiais devido à adição de um elétron em um orbital antiligante d_{z^2} [167] da molécula. A espécie tetracoordenada formada se liga fracamente a moléculas do solvente. Se os ligantes axiais não estão presentes em excesso, a espécie $\text{Co}^{\text{II}}\text{cyclam}$ será a dominante na solução, de acordo com o equilíbrio estabelecido: $[\text{Co}^{\text{II}}\text{cyclam}] + 2\text{X} \leftrightarrow [\text{Co}^{\text{II}}\text{cyclam}(\text{X})_2]$ [168]. No ciclo-voltamograma do complexo $\text{trans}-(\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})).4\text{H}_2\text{O}$ obtido à uma velocidade de $0,10 \text{ V s}^{-1}$, iniciando a varredura no sentido catódico em $0,70 \text{ V}$, observa-se a presença de um processo irreversível em $-0,80 \text{ V}$ vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$, o qual pode ser atribuído a redução do centro de Co^{3+} no complexo, Figura 36. Em potenciais mais positivos, a varredura na direção reversa revela um pico anódico em $-0,28 \text{ V}$ referente, possivelmente, a oxidação da espécie $\text{trans}-(\text{Co}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{DMF})_2)^{2+}$ formada após a redução do complexo $\text{trans}-(\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})).4\text{H}_2\text{O}$ em $-0,80 \text{ V}$. Duas ondas redox centradas em $-0,32 \text{ V}$ são observadas após a redução deste complexo sendo atribuídas ao processo redox $\text{Co}^{3+/2+}$ do

complexo $trans\text{-[Co}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{DMF})_2]^{2+}$. Esta atribuição baseia-se nos experimentos obtidos em diferentes velocidades de varredura, cujas curvas encontram-se ilustradas na Figura 39.

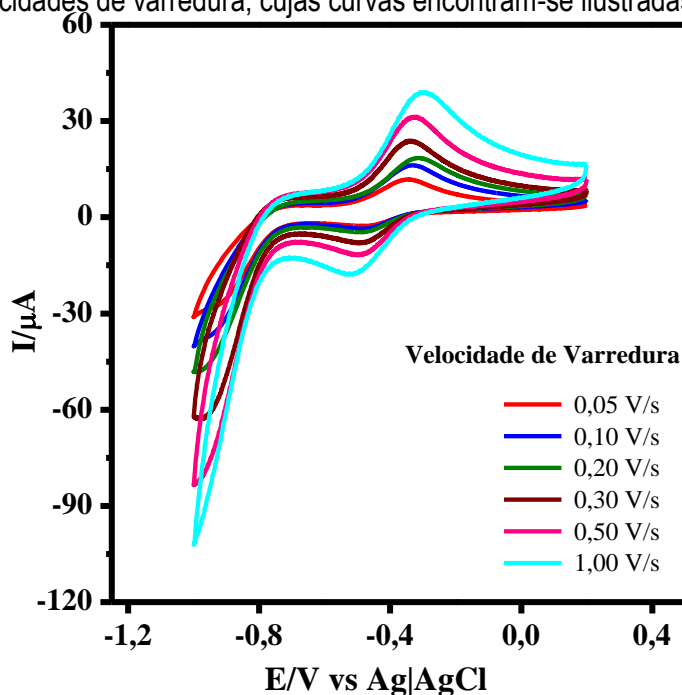
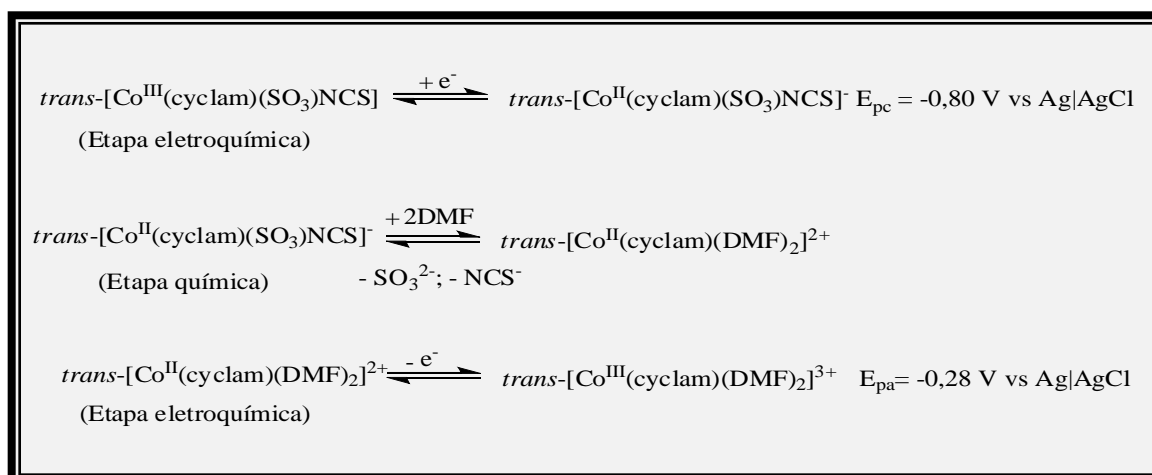


Figura 39- Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo nas velocidades de 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,50 e 1,00 V s⁻¹, em DMF contendo PTBA 0,10 mol L⁻¹ e o complexo $trans\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Com o aumento da velocidade de varredura, observa-se a diminuição da diferença entre os valores de potencial anódico e catódico (ΔE). Baseado em sistemas similares [28], sugere-se que o processo de redução do par $\text{Co}^{3+/2+}$ na espécie $trans\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é seguido por uma etapa química, onde há a labilização e saída dos íons sulfito e tiocianato e a coordenação de moléculas do solvente, neste caso o DMF. A etapa subsequente é descrita por uma reação eletroquímica atribuída ao processo de oxidação da espécie química gerada, observada em -0,28 V. O voltamograma cíclico obtido para o complexo $trans\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sugere um mecanismo do tipo EQE (eletroquímico – químico - eletroquímico), o qual pode ser explicado pelo esquema abaixo:



A Figura 40 apresenta o voltamograma cíclico obtido para o mesmo complexo a uma velocidade de $0,20 \text{ V s}^{-1}$, em sentido anódico, iniciando-se em um potencial de $-0,50 \text{ V}$. Na primeira varredura de $-0,50$ a $0,60 \text{ V}$, não se observa o processo referente a oxidação da espécie $\text{trans}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{DMF})_2]^{2+}$ em $-0,28 \text{ V}$. Entretanto, a varredura no sentido catódico de $0,80$ a $-1,00 \text{ V}$, permite a redução do complexo e, conseqüentemente, a formação do complexo com moléculas do solvente coordenadas ao centro metálico, o qual pode ser identificado pelo aparecimento da onda de oxidação em $-0,28 \text{ V}$ na segunda varredura na direção anódica. Dessa forma, verifica-se que a formação da espécie $\text{trans}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{DMF})_2]^{2+}$ é totalmente dependente do processo de redução do complexo $\text{trans}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

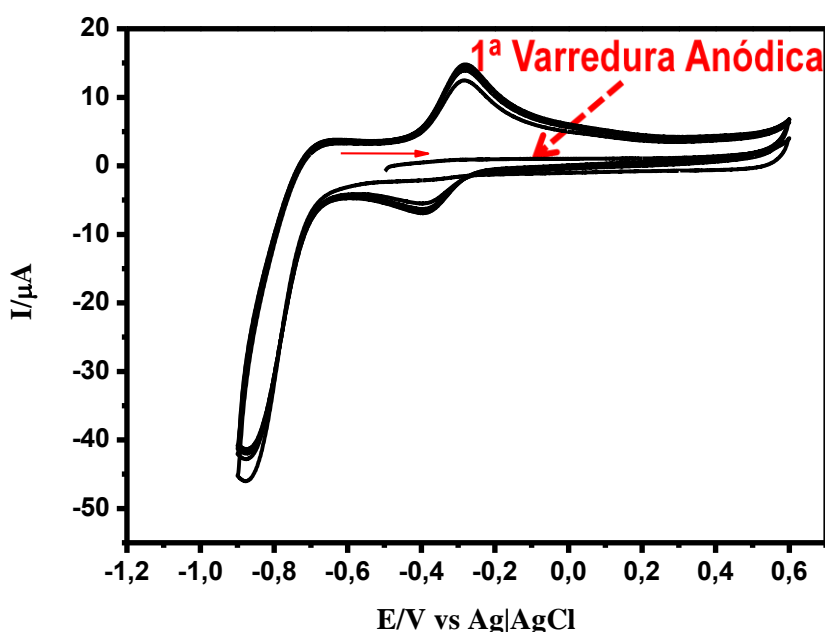


Figura 40- Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a $0,20 \text{ V s}^{-1}$, em DMF contendo PTBA $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e o complexo $\text{trans}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

O ciclo-voltamograma do complexo $\text{trans}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em solução de NaTFA $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, apresenta perfil semelhante àquele obtido em DMF contendo PTBA $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 36). Observa-se, também, a presença de reações químicas acopladas ao processo de transferência de elétrons do metal. Neste caso, entretanto, há a coordenação de moléculas de H_2O com a posterior formação do complexo $\text{trans}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Este complexo, por sua vez, apresenta ondas redox atribuídas ao par $\text{Co}^{3+/2+}$ centradas em $-0,01 \text{ V}$.

Os estudos eletroquímicos realizados com a espécie precursora, $\text{trans}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)\text{Cl}]$, reforçam a proposição mecanística. A presença de um processo irreversível é, também, observada em $-0,61 \text{ V vs Ag|AgCl}$ iniciando a varredura no sentido

catódico em 1,00 V. O pico anódico em -0,01 V refere-se à oxidação da espécie *trans*-[Co^{II}(cyclam)(H₂O)₂]²⁺ [169], formada quimicamente, após a redução eletroquímica do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)Cl] em -0,61 V, Figura 41-A. Adicionalmente, aplicando-se tempos de polarização distintos ao eletrodo de trabalho em um potencial de -1,00 V, observa-se um aumento da corrente de pico anódica referente ao processo do aquo-complexo. À medida que se aumenta o tempo de repouso nesse potencial tem-se a diminuição na corrente de pico catódico relativa ao processo de redução do complexo, conforme ilustrado na Figura 41-B.

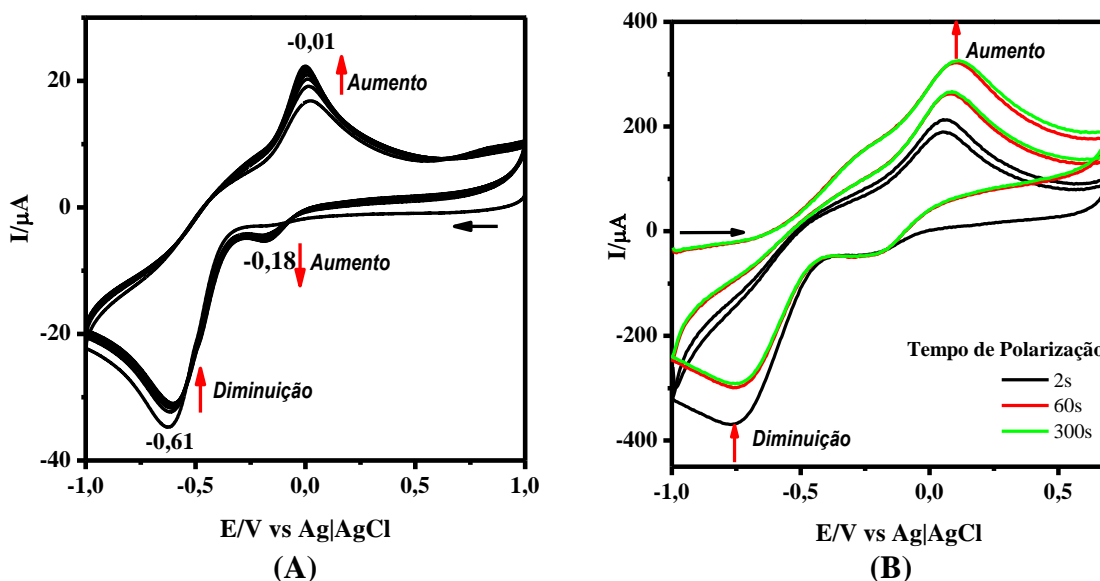


Figura 41 – Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo em solução de NaTFA 0,10 mol L⁻¹ pH 3,40, contendo o complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)Cl]. **A-** a 0,20 V s⁻¹; **B-** em diferentes tempos de polarização, a 0,50 V s⁻¹

O efeito da substituição de um dos ligantes cloretos presente no complexo precursor, *trans*-[Co^{III}(cyclam)Cl₂]Cl, pelo íon sulfito promoveu um deslocamento do potencial de redução para o par Co^{3+/2+} de 0,43 V para valores mais negativos, indicando uma maior estabilização do centro metálico no seu estado oxidado (Co³⁺). A estabilização do centro metálico na forma oxidada é atribuída ao maior caráter σ doador do íon sulfito, comparativamente ao cloreto do complexo precursor, tornando, assim, o centro metálico mais rico em densidade eletrônica. Além disso, o efeito da substituição do outro íon cloreto pelo grupo tiocianato, causa deslocamento negativo do potencial de redução observado para o par Co^{3+/2+} em relação ao precursor *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)Cl]. A Tabela 15 relaciona os valores dos potenciais de redução eletroquímica, em V vs Ag|AgCl, obtidos para o complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O e seus respectivos precursores

Tabela 15 – Valores de E_{pc} , em V vs Ag|AgCl, para os complexos *trans*-[Co^{III}(cyclam)Cl₂]Cl, *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)Cl] e *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O.

Complexos	E_{pc} (V vs Ag AgCl)
<i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)Cl ₂]Cl	-0,17
<i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)Cl]	-0,61
<i>trans</i> -[Co ^{III} (cyclam)(SO ₃)(NCS)]·4H ₂ O	-0,80

Eletrólise a Potencial Constante

A eletrólise a potencial controlado é um importante método eletroquímico onde o analito é completamente eletrolisado através da aplicação de um potencial fixo ao eletrodo de trabalho cuja área superficial é grande a fim de que o tempo de polarização seja mínimo. É um método muito utilizado em eletroanálise, eletrossíntese e no diagnóstico de processos eletroquímicos [170-172]. A combinação deste método eletroquímico com técnicas espectroscópicas permite a investigação dos processos que ocorrem na interface de um eletrodo opticamente ativo. Desta forma, aplicando potenciais variáveis, a natureza dos produtos eletroquimicamente formados e suas propriedades cinéticas e termodinâmicas podem ser estudadas [173].

➤ **Acompanhamento da Eletrólise por Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis**

Os experimentos espectroeletroquímicos (-0,80 V) do complexo precursor *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)Cl], Figura 42, reforçam a atribuição mecanística sugerida através dos estudos de voltametria cíclica. Os espectros eletrônicos registrados periodicamente durante a eletrólise (mesmas condições experimentais das medidas eletroquímicas) evidenciam a liberação do íon sulfito pela redução da banda em 290 nm, atribuída à transição LMCT [(Co^{III})d_{z²} ← σ(SO₃²⁻)], à medida que o tempo de polarização do eletrodo aumenta.

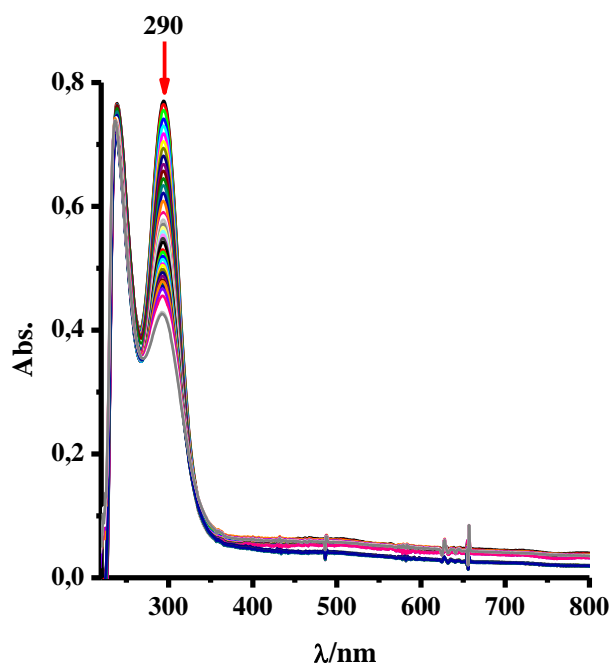


Figura 42 – Espectro eletrônico referente ao acompanhamento da eletrólise em -0,80 V do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)Cl] em solução de NaTFA 0,10 mol L⁻¹ pH 3,40.

➤ Voltametria Cíclica do Produto Isolado

O ciclo-voltamograma do produto isolado após a eletrólise, Figura 43, apresenta duas ondas redox centradas em -0,10 V vs Ag/AgCl. Este processo, também observado no composto *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)Cl] não eletrolisado, é atribuído ao par Co^{3+/2+} da espécie aquo, *trans*-[Co^{II}(cyclam)(H₂O)₂]²⁺, gerada eletroquimicamente. Geiger e Anson [169] apresentam o estudo eletroquímico do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(H₂O)₂]³⁺, em eletrodo de grafite pirolítico usando solução de HClO₄ 0,50 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, em diferentes velocidades de varredura. Para esta espécie, os autores observam um comportamento *quasi-reversível*. A irreversibilidade observada no voltamograma do produto isolado da eletrólise, *trans*-[Co^{II}(cyclam)(H₂O)₂]²⁺, pode ser atribuída ao efeito da presença de íons cloretos na solução, resultantes da precipitação do produto isolado. Após a oxidação em -0,01 V, estes íons podem coordenar-se ao centro de Co³⁺ e, assim, deslocar o potencial de pico catódico para valores mais negativos. Este deslocamento é justificável, tendo em vista a interação LMCT, [(Co³⁺)dπ ← π(Cl⁻)], que deixa o centro metálico rico em densidade eletrônica e assim estabiliza o metal no seu estado oxidado, dificultando, portanto, o processo de redução Co^{3+/2+}. Esta sugestão é reforçada pelos resultados obtidos em DMF onde há a indicação de formação do complexo *trans*-[Co^{II}(cyclam)(DMF)₂]²⁺ após a redução do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O (Figura 36).

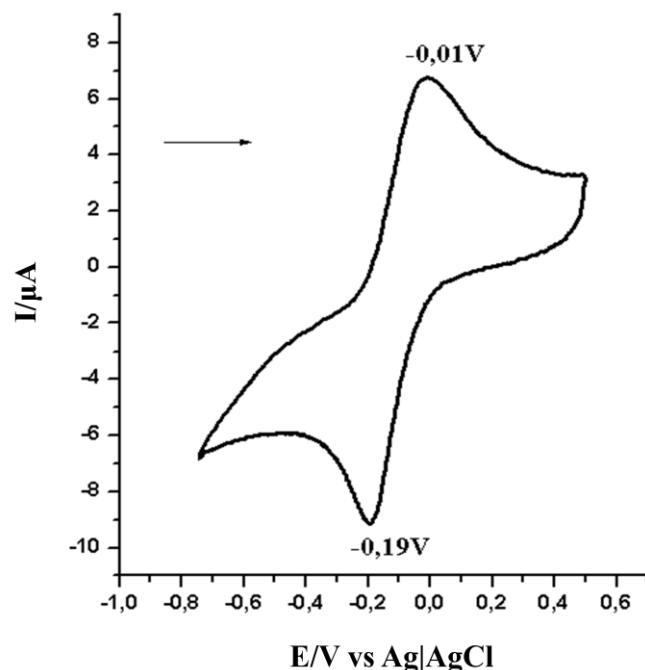


Figura 43 – Ciclo-voltamograma do eletrodo de carbono vítreo a $0,10 \text{ V s}^{-1}$, em solução de NaTFA $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,40, contendo o produto isolado da eletrólise do complexo $\text{trans-[Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3\text{)Cl]}$.

➤ Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O espectro vibracional na região do infravermelho do produto isolado após a eletrólise, o $\text{trans-[Co}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, encontra-se ilustrado na Figura 44.

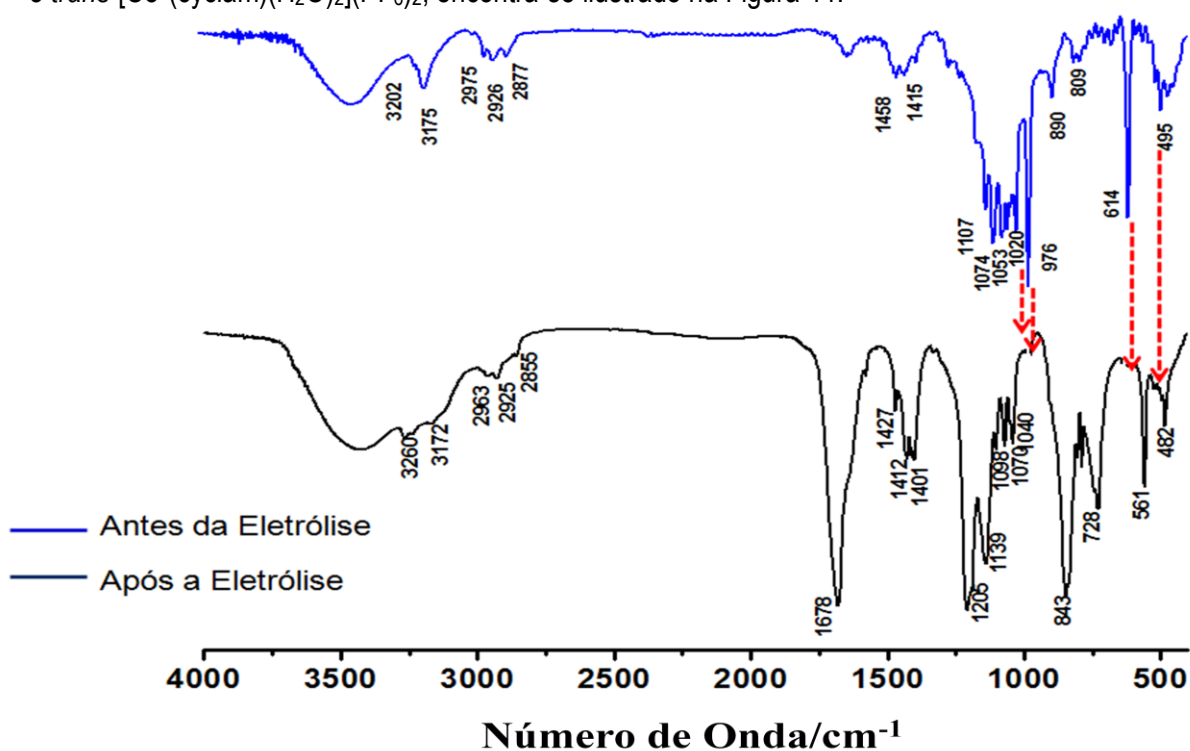
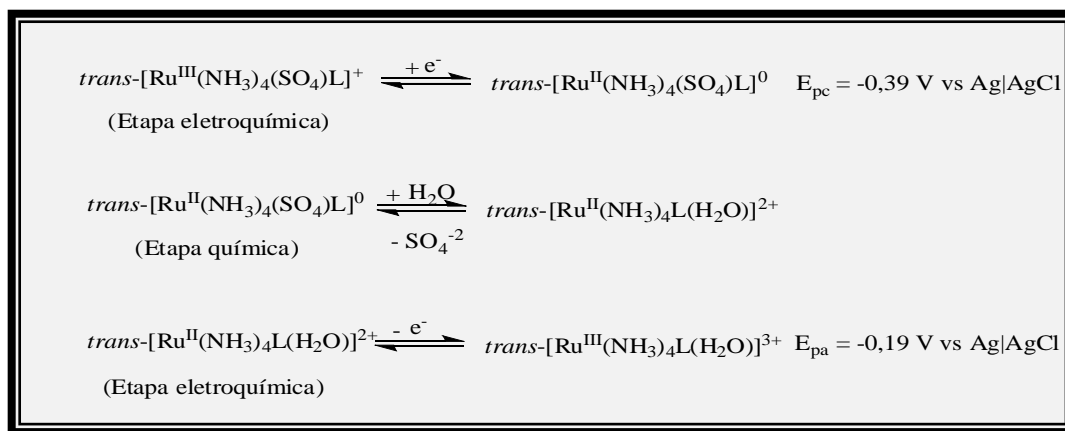


Figura 44 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo $\text{trans-[Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3\text{)Cl]}$ (—) e $\text{trans-[Co}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ (—) em pastilhas de KBr.

O espectro vibracional apresenta bandas características do ligante cyclam na região de 3290 a 2850 cm^{-1} [140], indicando que o processo de demetalção não ocorre após a redução do centro metálico. As bandas observadas em 1678, 728 e 482 cm^{-1} são atribuídas aos respectivos modos de deformação simétrica no plano $\delta(\text{HOH})$, deformação assimétrica fora do plano $\rho(\text{H}_2\text{O})$ e estiramento simétrico $\nu\text{Co}-(\text{OH}_2)$ das moléculas de H_2O coordenadas ao centro de Co^{3+} . As bandas atribuídas ao contra-íon PF_6^- aparecem em 843 e 561 cm^{-1} . Concomitantemente, as bandas relativas aos modos de νSO do íon SO_3^{2-} em 1020, 976, 614 e 495 cm^{-1} não são observadas no espectro do produto isolado após a eletrólise. Este resultado corrobora o mecanismo proposto para o comportamento eletroquímico das espécies *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)\text{Cl}]$ e *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{NCS})]$

O processo eletroquímico envolvendo complexos do tipo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)\text{L}]^+$ descreve um comportamento irreversível devido à rápida reação de aquação do grupo sulfato, após redução eletroquímica destas espécies. De um modo geral, o perfil do voltamograma cíclico para complexos sulfatos sugere um mecanismo do tipo EQE [155]:

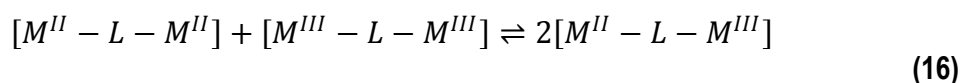


Nas condições experimentais de baixas temperaturas e altas velocidades de varredura, foi possível a observação do processo redox do par $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{NCS})]$, o que permitiu o cálculo do potencial formal de meia-onda, $E_{1/2}$, para essa espécie. Os valores de $E_{1/2}$ obtidos para o sulfato-complexo e seu aquo correspondente foram -0,35 e -0,22 V vs Ag|AgCl, respectivamente, de acordo com a Figura 37. Para os sulfato-complexos, os valores de $E_{1/2}$ são observados em regiões de potencial mais negativo, comparativamente aos correspondentes aquo-complexos, devido à forte habilidade σ doadora deste ligante que promove a estabilização do estado oxidado. A labilização do grupo sulfato e a

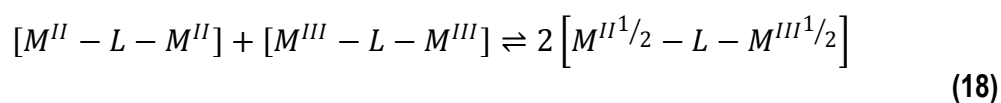
coordenação de uma molécula de água, após redução eletroquímica, deslocam o valor de $E_{1/2}$ do par Ru^{3+}/Ru^{2+} para regiões de potencial mais positivo. Adicionalmente, a capacidade de interação π *back-bonding*, $[(L)\rho\pi^* \leftarrow d\pi(Ru^{2+})]$, contribui fortemente para a estabilização do centro metálico na sua forma reduzida, sendo consistente com os valores de potenciais observados para espécie aquo.

Complexo *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co^{III}-NCS-Ru^{II}(NH₃)₄(NCS)](BF₄)

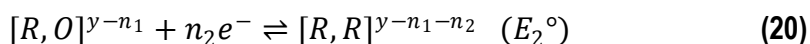
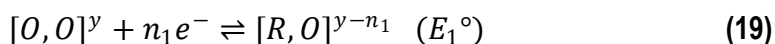
De acordo com Taube [174, 175], as reações de transferência de elétrons em complexos de valência mista, podem ocorrer através de dois tipos de mecanismos: (i) esfera externa – onde não há quebra ou formação intermediária de ligação química e (ii) esfera interna – onde um ligante do tipo ponte conecta os grupos doador e aceitador em um complexo binuclear durante a transferência eletrônica. Nos sistemas de esfera interna, a manifestação mais direta da comunicação eletrônica é a separação de potenciais redox para os centros metálicos em ambientes químicos aparentemente idênticos [64]. Esta interação propaga-se através do ligante ponte, isso porque os elétrons d do íon metálico estão em orbitais $d\pi$ que podem efetivamente se recobrir com aqueles π do ligante-ponte, tornando-os deslocalizados de uma certa extensão entre os centros metálicos através do ligante. A estabilidade de um complexo de valência mista hipotético, representado por $M^{II}-L-M^{III}$, em relação aos seus estados isovalentes $M^{II}-L-M^{II}$ e $M^{III}-L-M^{III}$ é expressa pela constante de comproporcionamento [176], K_c , que é a constante de equilíbrio da reação, conforme ilustram as Equações 16 e 17. No entanto, se o sistema se tratar de um complexo de valência mista de classe III, as cargas estarão completamente deslocalizadas e a reação de comproporcionamento será expressa pela Equação 18.



$$K_c = \frac{[M^{II}M^{III}]^2}{[M^{II}M^{II}][M^{III}M^{III}]} \quad (17)$$



O valor de K_c pode variar de 4, em sistemas fracamente acoplados de classe II, a maior que 10^{13} em sistemas fortemente acoplados de classe III. Nos sistemas de forte interação ($\Delta E_{1/2} > 100$ mV) a K_c poderá ser estimada diretamente através de dados eletroquímicos [177], já que $\Delta G^\circ_c = -RT(\ln K_c) = -n_1 n_2 F(\Delta E^\circ)$ (onde $\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$, E_1° e E_2° são os potenciais padrão associados aos pares redox, representados nas Equações 19 e 20, e n_1 e n_2 são os números de elétrons envolvidos nessas reações).



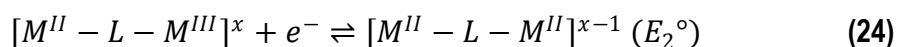
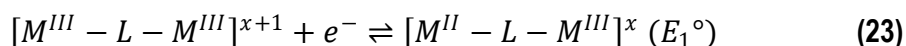
Para uma reação genérica, a expressão geral de K_c é dada por:

$$K_c = \exp \left[\frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)(n_1 n_2)F}{RT} \right] \quad (21)$$

Em muitos casos o valor de ΔE° pode ser estimado do $\Delta E_{1/2}$ obtido experimentalmente pelos métodos eletroquímicos. O potencial padrão está relacionado ao $E_{1/2}$ pela Equação 22. Se os coeficientes de difusão das formas reduzida (D_R) e oxidada (D_O) são aproximadamente iguais, o segundo termo do lado direito da Equação 22 se torna pequeno [ao menos na ausência de efeitos que fazem os coeficientes de atividade das formas oxidada (f_O) e reduzida (f_R) serem muito diferentes] e $E^\circ \approx E_{1/2}$. Por exemplo, uma diferença de 10% entre D_R e D_O produzem um valor de cerca de 3 mV para o segundo termo, se $f_O/f_R = 1$.

$$E^\circ = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} \left(\frac{f_O}{f_R} \right) \quad (22)$$

Para uma reação simples envolvendo um elétron ($n_1 = n_2 = 1$), como representado nas Equações 23 e 24 (que é o caso, normalmente, dos complexos de valência mista com metais de transição com configuração d^5/d^6 de spin baixo), a expressão de K_c pode ser descrita conforme a Equação 25.



$$K_c = \exp\left(\frac{\Delta E_{1/2}}{25,69 \text{ mV}}\right) \quad (T = 298 \text{ K}) \quad (25)$$

De acordo com a Figura 38, os valores de $E_{1/2}$ para o íon complexo binuclear $trans\text{-}[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}\text{-NCS-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})]^+$ relativos aos pares redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ ($E_{1/2}\text{-Ru}$) e $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ ($E_{1/2}\text{-Co}$) são 0,13 e -0,27 V vs Ag|AgCl, respectivamente. Comparativamente aos complexos monômeros os valores de potencial apresentam deslocamentos positivos o que reflete a estabilização do estado reduzido Ru^{II} , e desestabilização do estado oxidado Co^{III} , de acordo com a Tabela 16.

Tabela 16- Valores de $E_{1/2}$, em V vs Ag|AgCl, para os complexos $trans\text{-}[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}\text{-NCS-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})]^+$, $trans\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})]^+$, $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{NCS})]$ e $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2]$.

Complexos	$E_{1/2}$ (V vs Ag/AgCl)	
	Co^{III}	Ru^{II}
$trans\text{-}[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}\text{-NCS-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})]^+$	-0,27	0,13
$trans\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4 \text{H}_2\text{O}^a$	-0,80	-
$trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})]^+$	-	-0,20
$trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{NCS})]$	-	-0,35
$trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2]^b$	-	-0,17

^a Relativo ao potencial de redução eletroquímica (E_{pc}). ^b Referência 150.

A diferença observada de 0,4 V entre os valores de $E_{1/2}$ [$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2}\text{-Ru}) - (E_{1/2}\text{-Co})$] para os processos sequenciais de um elétron, sugere uma forte comunicação eletrônica entre os centros redox. O valor da $K_c = 5,78 \times 10^6$ para o complexo binuclear, calculado através da Equação 04, é consistente com o alto grau de deslocamento eletrônico. Este valor caracteriza o complexo em estudo como um sistema de valência mista de classe II, sendo concordante com os resultados espectroscópicos obtidos.

Nas condições experimentais realizada o estudo eletroquímico do íon complexo $trans\text{-}[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}\text{-NCS-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})]^+$, não observou-se no voltamograma cíclico processos

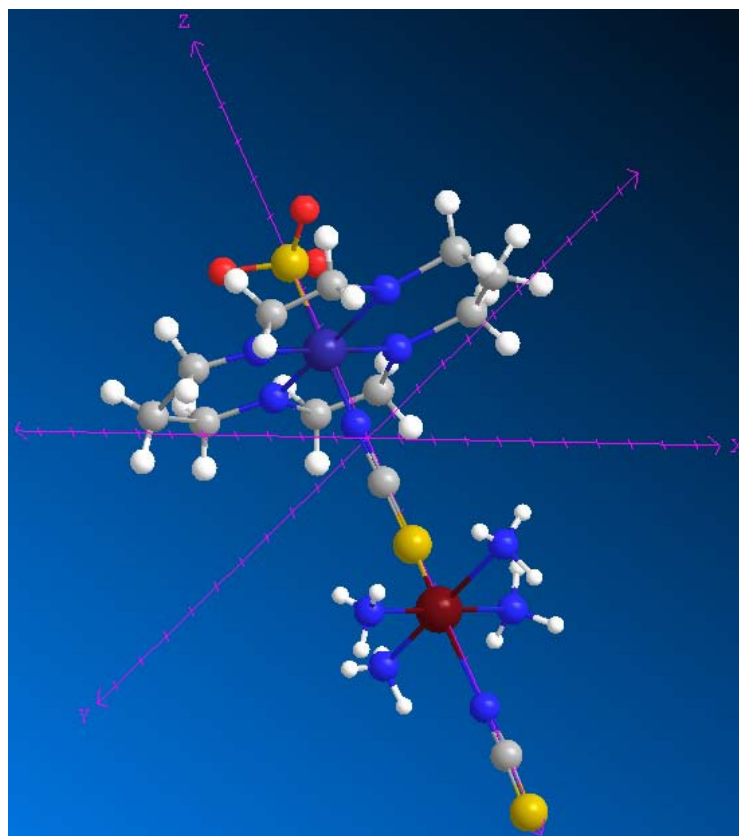
Resultados e Discussão

referentes as reações de substituição, decorrentes da redução eletroquímica do centro de Co^{3+} . Contrariamente, nas mesmas condições, estas reações são verificadas no voltamograma cíclico do monômero *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Estas observações são indícios de formação do complexo binuclear, tendo em vista que a ligação da unidade $-\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{NCS}$ ao monômero *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, confere uma maior estabilidade frente essas reações de substituição.

Síntese e Caracterização do Composto Heterobimetálico
trans-[(SO₃)(cyclam)Co-NCS-Ru(NH₃)₄(NCS)](BF₄)

Maria Aparecida Santiago da Silva

CONSIDERAÇÕES FINAIS



5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de difração de raios-X obtidos para o cristal do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O confirmam a coordenação dos grupos tiocianato e sulfito ao centro metálico. O ângulo (sulfito)S-Co-N(tiocianato) [175,22°], próximo à linearidade, indica que o complexo contém o ligante NCS⁻ coordenado ao metal na posição *trans* ao sulfito. Adicionalmente, os dados cristalográficos indicam uma conformação do tipo *trans*-III para o ligante cyclam no plano da molécula.

O espectro vibracional na região do infravermelho do monômero *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O apresenta bandas características do cyclam, como por exemplo, as bandas referentes às vibrações de νNH observadas na região de 3300-3100 cm⁻¹, como também as bandas atribuídas aos modos dos ν_sCH₂ e ν_{as}CH₂ na região de 3000-3265 cm⁻¹. Estes resultados evidenciam a presença do ligante cyclam na esfera de coordenação do metal. No espectro vibracional do complexo observam-se, ainda, bandas típicas associadas aos modos vibracionais do grupo SO do íon sulfito. Os dados de infravermelho são consistentes com a simetria C_{3v} para o ligante sulfito, indicando uma coordenação monodentada via átomo de enxofre. As bandas referentes aos modos de νCN em 2113 cm⁻¹, νCS em 760 cm⁻¹ e δ(NCS) em 475 cm⁻¹ evidenciam a coordenação do ligante NCS⁻ ao centro metálico de Co³⁺. De maneira análoga ao sistema de cobalto, observa-se no espectro vibracional do complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)], bandas correspondentes aos νSO dos grupos SO₄²⁻, indicando a coordenação monodentada através do átomo de oxigênio, em uma simetria C_{3v}. O grupo NCS⁻, neste complexo, foi identificado pela presença das bandas em 2132, 887 e 478 cm⁻¹ atribuídas aos modos de νCN, νCS e δ(NCS), respectivamente. Esses valores são consistentes com a ligação via átomo de nitrogênio ao centro de Ru³⁺ no complexo sulfato.

O espectro eletrônico, em meio aquoso, do complexo *trans*-[Co^{III}(cyclam)(SO₃)(NCS)]·4H₂O apresenta três máximos de absorção em 226, 290 e 481 nm. A banda observada em 290 nm é relativamente afetada pela natureza do solvente, tendo em vista seu deslocamento de 17 nm para região de menor energia em dimetilformamida, comparativamente a água. Essa banda é, portanto, caracterizada como uma transferência de carga do tipo (Co³⁺)d_{z²} ← σ(SO₃²⁻). O espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(SO₄)(NCS)], apresenta uma transição de transferência de carga do tipo ligante-metal (LMCT) [dπ(Ru³⁺) ← pπ(SO₄²⁻)] em 312 nm, característica de sistemas do tipo *trans*-

$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)\text{L}]^+$. Com a redução do centro metálico observa-se o desaparecimento dessa banda e o surgimento de uma nova em 298 nm, indicando a formação dos aquo-complexos.

Nos ciclos voltamogramas dos complexos *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{NCS})]$, observa-se a presença de reações químicas acopladas ao processo de transferência de elétrons do metal. A formação dos respectivos complexos ligados às moléculas do solvente é observada quando os centros metálicos são reduzidos eletroquimicamente. No caso particular do complexo *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{SO}_3)(\text{NCS})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ocorrerá a labilização e perda de ambos ligantes nas posições axiais. Os experimentos espectrofotoeletróquímicos reforçam a atribuição mecanística sugerida para a formação das espécies *trans*- $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ e *trans*- $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{DMF})_2]^{2+}$. Adicionalmente, o deslocamento do potencial de redução para o par $\text{Co}^{3+/2+}$ para menores valores, indica uma maior estabilização do centro metálico no seu estado oxidado (Co^{3+}) em relação ao complexo precursor *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

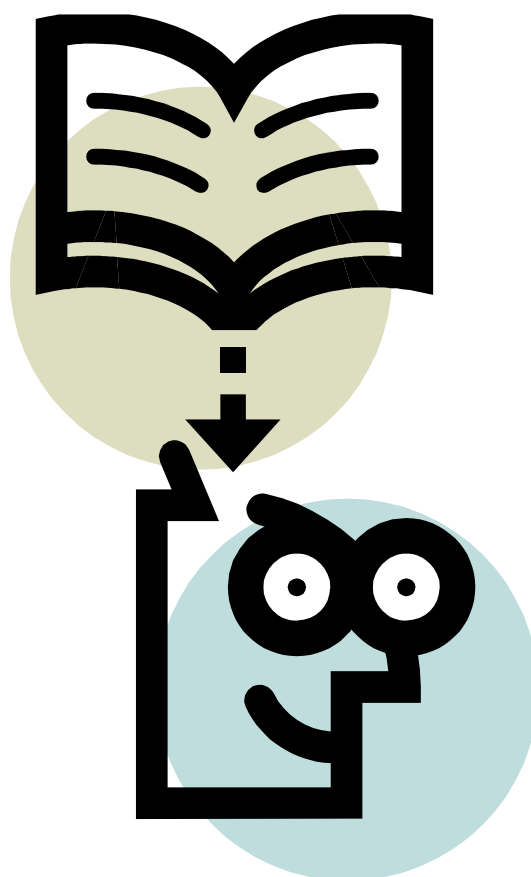
Em suma, a caracterização dos complexos mononucleares foi bastante elucidativa e as informações obtidas foram essenciais na caracterização do complexo binuclear.

No espectro vibracional na região do infravermelho do complexo binuclear *trans*- $[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}-\text{NCS}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})](\text{BF}_4)$ observa-se bandas características de coordenação dos ligantes. A redução observada nas frequências de ν_{CN} e ν_{CS} do ligante NCS^- coordenado em ponte, comparativamente aos complexos monômeros, deve-se a deslocalização de densidade σ desse grupo para os centros metálicos, o que acarreta a redução da ordem de ligação C-S e C-N. O dímero apresenta bandas de absorção referentes às transições de transferência de carga na região do UV-Vis em 365, 475, 550 e 732 nm. Os efeitos causados no espectro eletrônico desse complexo pela adição de agentes oxidantes e redutores, possibilitou a identificação da banda de intervalência em 732 nm. Os dados eletroquímicos obtidos para o dímero possibilitaram o estudo da comunicação eletrônica entre os centros metálicos. O valor de $K_c = 5,78 \times 10^6$ indica um forte acoplamento eletrônico dos centros de Co^{3+} e Ru^{2+} através do ligante ponte NCS^- . Em suma, o complexo isolado *trans*- $[(\text{SO}_3)(\text{cyclam})\text{Co}^{\text{III}}-\text{NCS}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})](\text{BF}_4)$ mostra-se interessante em estudos de propriedades magnéticas, sendo sua utilização uma estratégia para obtenção de magnetos moleculares em potencial.

*Síntese e Caracterização do Composto Heterobimetálico
trans-[(SO₃)(cyclam)Co-NCS-Ru(NH₃)₄(NCS)](BF₄)*

Maria Aparecida Santiago da Silva

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Than, R.; Feldmann, A.; Krebs, B.; *Coord. Chem. Rev.*, v. 182, p. 211, **1999**.
- [2]. Protasiewyck, G. M.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Paraná, Brasil, **2005**.
- [3]. Bernhardt, P. V. L.; *Coord. Chem. Rev.*, v. 104, p. 297, **1990**.
- [4]. Christen, J. J.; Eataigh, D. J.; Izatt, R. M.; *Chemical Rev.*, v. 74, p. 351, **1974**.
- [5]. Bosnich, B.; Poon, C. K.; Tobe, M. L.; *Inorg. Chem.*, v. 5, p. 1514, **1966**.
- [6]. Bosnich, B.; Poon, K.; Tobe, M. L.; *Inorg. Chem.*, v. 4, p. 1102, **1965**.
- [7]. Bosnich, B.; Tobe, M. L.; Webb, G. A.; *Inorg. Chem.*, v. 4, p. 1109, **1965**.
- [8]. Jackels, S. C.; Farnley, K.; Barefield, E. K.; Rose, N. J.; Busch, D. M.; *Inorg. Chem.*, v. 11, p. 2893, **1972**.
- [9]. Watkins, D. D.; Riley, D. P.; Stone, J.; Busch, D. M.; *Inorg. Chem.*, v. 15, p. 387, **1976**.
- [10]. Chan, P.; Poon, C. K.; *J. C. S. Dalton*, p. 858, **1976**.
- [11]. Bernhardt, P. V.; Jones, L. A.; *Inorg. Chem.*, v. 38, p. 5086, **1999**.
- [12]. Koteck, J.; Hermann, P.; Cisarová, I.; Rohovec, J.; Lukes, I.; *Inorg. Chim. Acta*, v. 317, p. 324, **2001**.
- [13]. Hubin, T. J.; Alcock, N. W.; Clase, H. J.; Seib, L. L.; Busch, D. H.; *Inorg. Chim. Acta*, v. 337, p. 91, **2002**.
- [14]. Tfouni, E.; Ferreira, K. Q.; Doro, F. G.; Silva, R. S.; Rocha, Z. N.; *Coord. Chem. Rev.*, v. 249, p. 405, **2005**.
- [15]. Kofod, P.; Harris, P.; *Inorg. Chem.*, v. 43, p. 2680, **2004**.
- [16]. Poon, C. K.; Tobe, M. L.; *J. Chem. Soc. A*, p. 1549, **1968**.
- [17]. Ferguson, J.; Tobe, M. L.; *Inorg. Chim. Acta*, v. 4, p. 109, **1970**.
- [18]. Holanda, A. K. M.; Silva, F. O. N.; Carvalho, I. M. M.; Batista, A. A.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; Moreira, I. S.; Lopes, L. G. F.; *Polyhedron*, v. 26, p. 4653, **2007**.
- [19]. Oshio, H.; *Inorg. Chem.*, v. 32, p. 4123, **1993**.
- [20]. Yoshida, T.; Adachi, T.; Ueda, T.; *Pure & Appl. Chem.*, v. 62, n. 6, p. 1127, **1990**.
- [21]. Lang, D. R.; Davis, J. A.; Lopes, L. G. F.; Ferro, A. A.; Vasconcellos, L. C. G.; Franco, D. W.; Tfouni, E.; Wierasko, A.; Clarke, M. J.; *Inorg. Chem.*, v. 39, p. 2294, **2000**.
- [22]. Isied, S. S.; *Inorg. Chem.*, v. 19, p. 911, **1980**.
- [23]. Busch, D. H.; Hung, Y.; Martin, L. Y.; Jackels, S. C.; Tait, A. M.; *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 99, n. 12, p. 4029, **1977**.

Referências Bibliográficas

- [24]. Wentworth, R. A. D.; Piper, T. S.; *Inorg. Chem.*, v. 4, p. 709, **1965**.
- [25]. Elias, H.; *Coord. Chem. Rev.*, v. 187, p. 37, **1999**.
- [26]. Bujno, K. B. R.; Segfried, L.; Kaden, T. A.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 445, p. 47, **1998**.
- [27]. Jacquinet, P. H. P.; *Electroanalysis*, v. 15, p. 1437, **2003**.
- [28]. Hu-Lin L.; Anderson, W. C.; Chambers, J. Q.; Hobbs, D. T.; *Inorg. Chem.*, v. 28, p. 863, **1989**.
- [29]. Boyds, S.; McFadyen, W. D.; Abrahams, B. F.; Grannas, M. J.; Ghiggino, K. P.; *Polyhedron*, v. 26, p. 1669, **2007**.
- [30]. Galanski, M. Y. A.; Slaby, S.; Jakupec, M. A.; Arion, V. B.; Rausch, M.; Nazarov, A. A.; Keppler, B. K.; *Eur. J. Med. Chem.*, v. 39, n. 8, p. 707, **2004**.
- [31]. Liang, X. S.; *Chem. Soc.*, v. 33, p. 246, **2004**.
- [32]. Holliday, B. J.; Mirkin, C. A.; *Angew. Chem.*, v. 40, p. 2022, **2001**.
- [33]. Mcauley, A.; Subramanian, S.; *Coord. Chem. Rev.*, v. 200, p. 75, **2000**.
- [34]. Battaglia, L. P.; Bianchi, A.; Corradi, A. B.; Garcia-Espafia, E.; Micheloni, M.; Julve, M.; *Inorg. Chem.*, v. 27, p. 4174, **1988**.
- [35]. Colacio, E.; Ghazi, M.; Stoeckli-Evans, H.; Lloret, F.; Moreno, J. M.; Pérez, C.; *Inorg. Chem.*, v. 40, p. 4876, **2001**.
- [36]. Hunter, T. M.; Paisey, S. J.; Park, H.; Cleghorn, L.; Parkin, A.; Parsons, S.; Sadler, P. J.; *J. Inorg. Biochem.*, v. 98, p. 713, **2004**.
- [37]. WU, Y.; Pfernning, B. W.; Vicenzi, E. P.; *Inorg. Chem.*, v. 34, p. 4262, **1995**.
- [38]. Rong, D.; Hong, H. G.; Kim, Y. I.; Krueger, J. S.; Mayer, J. E.; Mallouk, T.; *Coord. Chem. Rev.*, v. 97, p. 237, **1990**.
- [39]. Astruc, D.; *Acc. Chem. Res.*, v. 30, p. 383, **1997**.
- [40]. Creutz, C; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 95, p. 1086, **1973**.
- [41]. Taube, H.; *Eletron-Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*; Academic Press: New York, **1970**.
- [42]. Taube, H.; *Science*, v. 226, p. 1028, **1984**.
- [43]. Brown, V. B.; *Mixed-Valence Compounds: Theory and Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology*, Dordrecht: D. Reidel Pub. Company, **1980**.
- [44]. Mayerle, J. J.; "Mixed-Valence in the Organic Solid State". In: Brown, V. B.; *Mixed-Valence Compounds*, NATO Adv. Study Inst. Ser., Londres: D. Reidel Pub. Company, **1979**.
- [45]. Ludi, A.; "Descriptive Chemistry of Mixed-Valence Compounds". In: Brown, V. B.; *Mixed-Valence Compounds*, NATO Adv. Study Inst. Ser., Londres: D. Reidel Pub. Company, **1979**.

Referências Bibliográficas

- [46]. Hupp, J. T.; Kober, E. M; Neyhart, G. A.; Meyer, T. J.; "Solvent, and Temperature Effects in Mixed-Valence". In: Prassides, K.; *Mixed-Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology*, NATO Adv. Study Inst. Ser., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1991**.
- [47]. Hendrickson, D. N.; "Electron Transfer in Mixed-Valence Complexes in the Solide State". In: Prassides, K.; *Mixed-Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology*, NATO Adv. Study Inst. Ser., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1991**.
- [48]. Prassides, K.; "Valence Disproportional in Inorganic Solids" In: Prassides, K.; *Mixed-Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology*, NATO Adv. Study Inst. Ser., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1991**.
- [49]. Burns, R. G.; "Mixed Valence Minerals: Influences of Crystal structures on optical and Mossbauer spectra". In: Prassides, K.; *Mixed-Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology*, NATO Adv. Study Inst. Ser., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1991**.
- [50]. Lippard, S. J.; "Descriptive Chemistry of Mixed-Valence Compunds" In: Brown, V. B.; *Mixed-Valence Compounds*, NATO Adv. Study Inst. Ser., Londres: D. Reidel Pub. Company, **1979**.
- [51]. Launay, J. P.; "Applications: Energy Storage and Molecular Electronics", In: Prassides, K.; *Mixed-Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology*, NATO Adv. Study Inst. Ser., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1991**.
- [52]. Chalkley, L.; *J. Opt. Soc. Am.*, v. 44, p. 669, **1954**.
- [53]. Joly, M. A.; *Compt. Rend*, v. 115, p. 1299, **1982**.
- [54]. Jeffery, G. H.; Basset, J.; Mendham, J.; Denney, R. C.; *Vogel's Textbook of Qualitative Inorganic Analysis*, Halsted Pr., **1989**.
- [55]. Johnston, D. C.; *J. Low Temp. Phys.*, v. 25, p. 145, **1976**.
- [56]. Jonker, G. H.; Van Santen, J. H.; *Physica*, v. 16, p. 337, **1950**.
- [57]. Robbins, D. W.; Strens, R. G. J.; *Mineral Mag.*, v. 38, p. 551, **1972**.
- [58]. Holm, R. M.; Ciurli, A.; Weigel, A.; *Prog. Inorg. Chem.*, v. 38, p. 1, **1991**.
- [59]. Bruhn, S. L.; Toney, J. H.; Lippard, S. J.; *Prog. Inorg. Chem.* v. 38, p. 447, **1991**.
- [60]. Goffer, Z.; *Archaeological Chemistry*, New York: Wiley, **1980**.
- [61]. Toma, H. E.; *J. Inorg Nucl. Chem.*, v. 38, p. 431, **1976**.
- [62]. Matsumoto, F. M.; Temperini, M. L. A.; Toma, H. E.; *Electrochim. Acta*, v. 38, p. 385, **1994**.

Referências Bibliográficas

- [63]. Cowan, D. O.; Kaufman, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 92, p. 219, **1970**.
- [64]. Creutz, C.; *Prog. Inorg. Chem.*, v. 30, p. 1, **1983**.
- [65]. Seddon, E. A.; Seddon, K. R.; *The Chemistry of Ruthenium*, Amsterdam: Elsevier Science Pub., **1984**.
- [66]. Toma, H. E.; Santos, P. S.; *Can. J. Chem.*, v. 55, p. 3549, **1977**.
- [67]. Robin, M. B.; Day, P.; *Adv. Inorg. Chem. Rad.*, v. 10, p. 247, **1967**.
- [68]. Isied, S. S.; *Adv. Chem. Ser.*, p. 229, **1991**.
- [69]. Ulstrup, J.; Jortner, J.; *Chem. Phys.*, v. 63, p. 4358, **1975**.
- [70]. Chance, B.; Devault, D. C.; Frauenfelder, H.; Marquardt, R. A.; Schrieffer, J. R.; Sutin, N.; *Tunneling in Biological Systems*, New York: Academic Press, **1979**.
- [71]. Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J.; *Photochem. Photobiol. A*, v. 111, p. 111, **1997**.
- [72]. Wherland, S.; Gray, H. B.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, v. 73, p. 2950, **1976**.
- [73]. Gray, H. B.; Winkler, J. R.; *Annu. Rev. Biochem.*, v. 65, p. 537, **1996**.
- [74]. Das, A.; Bajaj, H. C.; *Polyhedron*, v. 16, p. 1023, **1997**.
- [75]. Crustchley, R. J.; *Adv. Inorg. Chem. Rad.*, v. 41, p. 273, **1994**.
- [76]. Ward, M. D.; *Chem. Soc. Rev.*, v. 24, p. 121, **1995**.
- [77]. Tom, G. M.; Creutz, C.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 96, p. 7828, **1974**.
- [78]. Alexiou, A. D. P.; Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; *Quim. Nova*, v. 23, p. 785, **2000**.
- [79]. Hush, N. S.; *Prog. Inorg. Chem*, v. 8, p. 391, **1967**.
- [80]. Hush, N. S.; *Trans. Faraday Soc.*, v. 57, p. 557, **1961**.
- [81]. Hush, N. S.; *Coord. Chem. Rev.*, v. 64, p. 135, **1985**.
- [82]. Bernhardt, P. V.; Bozoglian, F.; Macpherson, B. P.; Martinez, M.; *Dalton Trans.*, p. 2582, **2004**.
- [83]. Bernhardt, P. V.; Bozoglian, F.; Macpherson, B. P.; Martínez, M.; *Coord. Chem. Rev.*, v. 249, p. 1902, **2005**.
- [84]. Ishiruji, F. H. O.; Evans, D. J.; Benedito, F. L.; Nunes, F. S.; *Spectrochim. Acta A*, v. 70, p. 1029, **2008**.
- [85]. Rocha, R. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, **2000**.
- [86]. Marcus, R. A.; *Angew Chem. Int.*, 32 ed., p. 1111, **1993**.
- [87]. D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R.; *Chem. Rev.*, v. 106, n. 6, p. 2270, **2006**.
- [88]. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Adv. Inorg. Chem.*, 5 ed., New York, **1987**.
- [89]. Elliott, C. M.; Derr, D. L.; Matyusha, D. V.; Newton, M. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 120, p. 11714, **1998**.
- [90]. Creutz, C.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 91, p. 3988, **1969**.

Referências Bibliográficas

- [91]. Ward, M. D.; *Chem. Soc. Rev.*, v. 121, p. 92, **1995**.
- [92]. Benmansour, S.; Setifi, F.; Triki, S.; Thétiot, F.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Colacio, E.; *Polyhedron*, v. 28, p. 1308, **2009**.
- [93]. Palaniappan, V.; Sathaiah, S.; Bist, H. D. e Agarwala, U. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 110, p. 6403, **1988**.
- [94]. Mrozinski, J.; Klak, J.; Kruszynski, R.; *Polyhedron*, v. 27, p. 1401, **2008**.
- [95]. Verdaguer, M., *Polyhedron*, v. 20, p. 1115, **2001**.
- [96]. Steel, P.J., *Coord. Chem. Rev.*, v. 106, p. 227, **1990**.
- [97]. Chen, C.T.; Suslick, K.S., *Coord. Chem. Rev.*, v. 128, p. 293, **1993**.
- [98]. Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J.S.; Palacio, F.; *Magnetic Molecular Materials*. In: *NATO ASI Series*, Dordrecht: Kluwer, **1991**.
- [99]. Kou, H. Z.; Zhou, B. C.; Liao, D. Z.; Wang, R. J. e Li, Y.; *Inorg. Chem.*, v. 41, p. 6887, **2002**.
- [100]. Wrzeszcz, G.; Dobrzanska, L.; Wojtczak, A.; Grodzicki, A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2862, **2002**.
- [101]. Chrzaszcz, M.; Grodzicki, A.; *Polish J. Chem.*, v. 66, p. 923, **1992**.
- [102]. Grodzicki, A.; Chrzaszcz, M.; Kachniarz, E.; Piszczek, P.; Rozploch, F.; *Polish J. Chem.*, v. 68, p. 445, **1994**.
- [103]. Krajewski, K.; Grodzicki, A.; Szlyk, E., *Polish J. Chem.*, v. 66, p. 239, **1992**.
- [104]. Sutton, J. E.; Taube, H.; *Inorg. Chem.*, v. 20, p. 3125, **1981**.
- [105]. Shen, Liang; Xu, Y.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 3413, **2001**.
- [106]. Kahn, O.; *Molecular magnetism*, New York: VCH, **1993**.
- [107]. Kahn, O.; *Adv. Inorg. Chem.*, v. 43, p. 179, **1996**.
- [108]. Nonius, B. V.; *Delft. Enraf-Nonius COLLECT*, **1997-2000**.
- [109]. Otwinowski, Z.; Minor, W., *HKL Denzo and Scalepack*. In: Carter, J. C. W.; Sweet, R. M. *Methods in Enzymology*, v. 276, p. 307-326, New York: Academic Press, **1997**.
- [110]. Blessing, R.H.; *Acta Cryst. A*, v. 51, p. 33, **1995**.
- [111]. Sheldrick, G.M.; *SHELXS-97. Program for Crystal Structure Resolution*, **1997**.
- [112]. Sheldrick, G.M.; *SHELXL-97. Program for Crystal Structures Analysis*, **1997**.
- [113]. Farrugia, L. J.; ORTEP3 for Windows. *J. Appl. Cryst.*, v. 30, p. 565, **1997**.
- [114]. Terra, L. H.; Torres, N.; Agostinho, S. M. L.; *Quim. Nova*, 26, n. 1, p. 21, **2003**.
- [115]. Mok, K. S.; Poon, C. K.; *Inorg. Chem*, v. 10, p. 225, **1971**.
- [116]. Taube, H.; *Comments Inorg. Chem.*, v. 1, p. 17, **1981**.
- [117]. Armon, J. N.; *Tese de Doutorado*, Stanford University, **1976**.

Referências Bibliográficas

- [118]. Ladd, M. F. C.; Palmer, R. A.; *Structure determination by X-ray crystallography*. 3 ed., New York: Plenum Press, **1994**.
- [119]. Sosa-Torres, M. E.; Toscano R.; *Acta Crystallogr. Sect. C.*, v. 53, p. 1585, **1998**.
- [120]. Burgess, J.; Fawcett, J.; Haines, R. I.; Singh, K.; Russell, D. R.; *Transition Met. Chem.*, v. 24, p. 355, **1999**.
- [121]. Westcott, T. J.; White A. H.; Willis, A. C.; *Aust. J. Chem.*, v. 33, p. 1853, **1980**.
- [122]. Matsumoto, K.; Kawaguchi, H.; Nakano M.; Kawaguchi, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 55, p. 1840, **1982**.
- [123]. Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Macartney, D. H.; Sham T.-K.; Sutin, N.; *Faraday Disc. Chem. Soc.*, v. 74, p. 113, **1982**.
- [124]. Whimp, P.O.; Bailey, M. F.; Curtis, N. F.; *J. Chem. Soc. A*, p. 1956, **1970**.
- [125]. Vasconcellos, L. C. G.; Oliveira, C. P.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; Moreira, I. S.; *Polyhedron*, v. 20, p. 493, **2001**.
- [126]. Jurisson, S.; Halihan, M. N.; Lydon, J. D.; Barnes, C. L.; Nowotnik, D. P.; Nunn, A. D.; *Inorg. Chem.*, v. 37, p. 1922, **1998**.
- [127]. Cerrini, S.; Colapietro, M.; Spagna, R.; Zambonelli, L. ; *J. Chem. Soc. A*, p. 1375, **1971**.
- [128]. Snow M. R.; Boomsma, R. F.; *Acta Crystallogr. Sect. B*, v. 28, p. 1908, **1972**.
- [129]. Hartl H.; Steidl, S.; *Acta Crystallogr. Sect B*, v. 36, p. 65, **1980**.
- [130]. Drew, M. G. B.; Gray, N. I.; Cabral, M. F.; Cabral, J. O.; *Acta Crystallogr. Sect. C*, v. 41, p. 1434, **1985**.
- [131]. Ballester, L.; Gutierrez, A.; Perpnan, M.; Rico, S.; *Inorg. Chem.*, v. 38, p. 4430, **1999**.
- [132]. Nagao, H.; Oyama, D.; Hirano, T.; Naoi, H.; Shimada, M.; Sasaki, S.; Nagao, N.; Mukaida, M.; Oi, T.; *Inorg. Chim. Acta*, v. 320, p. 60, **2001**.
- [133]. Basolo, F.; Pearson., G. R.; *Mechanism of Inorganic Reactions*, 2 ed., New York: John Wiley & Sons, **1967**.
- [134]. Gibney, S. C.; Ferraudi, G.; Shang, M., *Inorg. Chem.*, v. 38, p. 2898, **1999**.
- [135]. Kettle, S. F. A.; *Physical Inorganic Chemistry - A Coordination Chemistry Approach.*, **1996**.
- [136]. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York: John Wiley & Sons, **1978**.
- [137]. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., e Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos*, 5 ed., Rio de Janeiro, **1994**.
- [138]. Diaz, G.; Clavijo, R. E.; Campos, M. M.; Saavedra, M.; Diez, S.; Muñoz, R.; *Vibrational Spectroscopy*, v. 15, p. 201, **1997**.

Referências Bibliográficas

- [139]. Airey, S.; Drljaca, A.; Hardie, M. J.; Raston, C. L.; *Chem. Commun*, p. 1137, **1999**.
- [140]. Dodziuk, H.; Kolinski, R. A.; Korybut B.; *Spectrochim. Acta 29 A*, p. 511, **1973**
- [141]. Scott, K. L.; Wieghardy, K.; Sykes, A. G.; *Inorg. Chem.*, v. 12, p. 655, **1973**.
- [142]. Guilard, R.; Siri, O.; Tabard, A.; Broeker, G.; Richard, P.; Nurco, D. J.; Smith, K. M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 3459, **1997**.
- [143]. Chan, P.; Poon, C. K.; *J. Chem. Soc. Dalton*, p. 858, **1976**.
- [144]. Varhélyi, C.; Zsakó, J.; Gyorgy, L.; Dóbo, A.; Kóvacs, A.; Feldiorean, L., *Periódica Polytechnica Ser. Chem. Eng.*, v. 43, p. 51, **1999**.
- [145]. Baldwin, M. E.; *J. Amer. Chem. Soc.*, p. 3123, **1961**.
- [146]. Bailey, R. A.; Kozak, S. L.; Michelsen, T. W.; Hills, W. N.; *Coord. Chem. Rev.*, v. 6, p. 407, **1971**.
- [147]. Jones, L. H.; *J. Chem Phys.*, v. 25, p. 1069, **1956**.
- [148]. Pauling, L.; *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, **1945**.
- [149]. Busch, D. H; Hung, Y.; Martin, L. Y.; Jackels, S. C.; Tait, A. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 99, n. 12, p. 4029, **1977**.
- [150]. Chryssou, K.; Stergiopoulos, T.; Falaras P.; *Polyhedron*, v. 21, p. 2773, **2002**.
- [151]. Lewis, J., Nyholm, R. S.; Smith, P. W.; *J. Chem. Soc.*, p. 4590, **1961**.
- [152]. Sabatini, A.; Bertini, I.; *Inorg. Chem.*, p. 4959, **1965**.
- [153]. Mitra, S.; Dey, D. K; Karan, N. K., *Transition Met. Chem.*, v. 27, p. 613, **2002**.
- [154]. Schimidt, K.H; Muller, A.; *Coord. Chem. Rev.*, v. 19, p. 41, **1976**.
- [155]. Silva, H. A. S.; McGarvey, B. R.; Santos, R. H. A.; Bertolti, M.; Mori, V.; Franco, D. W.; *Can. J. Chem.*, v. 79, p. 679, **2001**.
- [156]. Albada, A. V.; DeDraaff, G.; Haasnoot, G. A.; Reedjik, J.; *Inorg. Chem.*, v. 23, p. 1404, **1984**.
- [157]. Moreira, I. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, **1990**.
- [158]. Parola, A. J.; Pina, F.; Manfrin, M. F.; Moggi, L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1005, **1998**.
- [159]. Pinheiro, S. O.; Paulo, T. F.; Andrade, G. F. S.; Temperini, M. L. A.; Diógenes, I. C. N., *Eur. J. of Inorg. Chem.*, **2009** (Trabalho submetido).
- [160]. Lever, A. B. P., *Inorg. Eletronic Spectroscopy*, 2 ed., Amsterdam: Elsevier, p. 479, **1984**.
- [161]. Toma, H. E., *Tese de Livre Docência*, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, **1979**.

Referências Bibliográficas

- [162]. Diógenes, I. C. N., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, **1999**.
- [163]. Johnson, C. R.; Shepherd, R. E.; *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.*, v. 14, p. 339, **1984**.
- [164]. Lang, D. R.; Davis, J. A.; Lopes, L. G. F.; Ferro, A. A.; Vasconcellos, L. C. G.; Franco, D. W.; Tfouni, E.; Wieraszko, A.; Clarke, M. J.; *Inorg. Chem.*, v. 39, p. 2294, **2000**.
- [165]. Simon, E.; Haridon, P. L.; Pichon, R. e Her, M. L.; *Inorg. Chim. Acta*, v. 282, p. 173, **1998**.
- [166]. Khandar, A. A; Shaabani, B.; Belaj, F.; Bakhtiari, A.; *Polyhedron*, v. 25, p. 1893, **2006**.
- [167]. Bottcher, A.; Takeuchi, T.; Hardcastle, K. I, Meade, T. J.; Gray, H. B., *Inorg. Chem.*, v. 36, p. 2498, **1997**.
- [168]. Geiger, T. ; Anson, F. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 103, p. 7489, **1981**.
- [169]. Duñach, E.; Esteves, A. P.; Medeiros, M. J. ; Pletcher, D.; Olivero, S.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 566, p. 39, **2004**.
- [170]. Marquez, V. E.; Anacona, J. R.; e Barbarin, C. R., *Polyhedron*, v. 20, p. 1885, **2001**.
- [171]. Persinger, J. D.; Hayes, J. L.; Klein, L. J.; Peters, D. G.; Karty, J. A.; Reilly, J. P.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 568, p. 157, **2004**.
- [172]. Mendhan, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K.; *Análise Química Quantitativa*, 6 ed., Londres, **2002**.
- [173]. Taube, H.; Myers, H.; Rich, R. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 75, p. 4118, **1953**.
- [174]. Taube, H.; Myers, H; *J. Am. Chem. Soc*, v. 76, p. 2103, **1954**.
- [175]. Creutz, C.; *Prog. Inorg. Chem.*, v. 30, p. 1, **1983**.
- [176]. Kaim, W.; Kasack, V.; *Inorg. Chem.*, v. 29, p. 4696, **1990**.
- [177]. Skoog, D. A.; Leary, J. J.; *Principles of Instrumental Analysis*, 5 ed., New York: Saunders College Publishing, USA, **1997**.