

SÍNTESE E ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS METAIS DE TRANSIÇÃO (Fe,
Co, Ni, Cu, Cr e Mn) COM O LIGANTE TPEN = N,N,N',N' TETRAKIS
(2-PIRIDILMETIL) ETILENODIAMINO. ESTRUTURA DO COMPLEXO DE
 $[\text{Ni}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$.

DENISE DA LUZ

DISSERTAÇÃO

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Físico-Química
da Universidade Federal de Santa Catarina
para obtenção do grau de

MESTRE EM CIÊNCIAS

UFSC

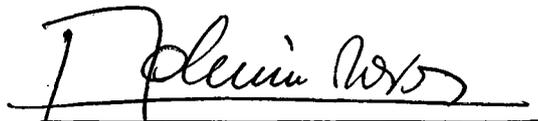
Florianópolis, 16 de setembro de 1991.

SÍNTESE E ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS METAIS DE TRANSIÇÃO
(Fe, Co, Ni, Cu, Cr e Mn) COM O LIGANTE TPEN= N,N,N',N',
TETRAKIS (2-PIRIDILMETIL) ETILENODIAMINO.

ESTRUTURA DO COMPLEXO DE $[Ni (TPEN)] (ClO_4)_2 \cdot \frac{2}{3} H_2O$.

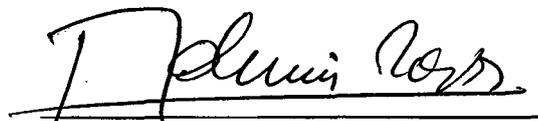
DENISE DA LUZ

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



PROF.DR. ADEMIR NEVES

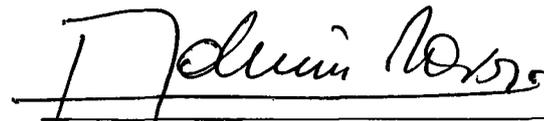
Orientador



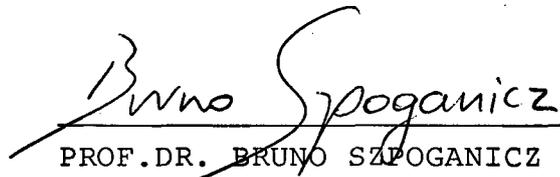
PROF.DR. ADEMIR NEVES

Coordenador

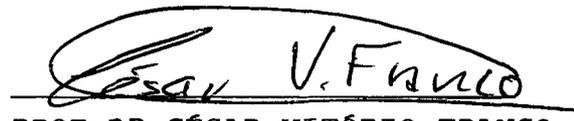
Banca Examinadora:



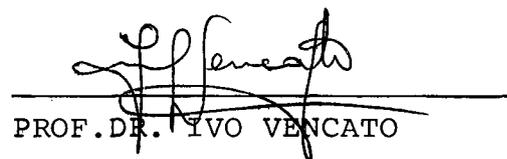
PROF.DR. ADEMIR NEVES



PROF.DR. BRUNO SZPOGANICZ



PROF.DR. CÉSAR VITÓRIO FRANCO



PROF.DR. IVO VENCATO

A minha querida mãe.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Ademir Neves pela orientação e importantes contribuições no trabalho.
- Aos professores: Dr. Karl Wieghardt, Dr. Chaudhuri Phalguni , Dr. Valderez Drago e Dr. Ivo Vencato pelas execuções de me didas e discussões no trabalho.
- A banca examinadora.
- Aos colegas de laboratório pelo ambiente e amizade.
- Aos professores e funcionários do curso de pós-graduação.
- Aos meus colegas e amigos: Suzana, Janice, Noel, Carlos, Ale xandre, Joselene, Flérida, Silvana, Vera, Jaime, Giane , Flávio, Ieda e Luis.
- Um agradecimento especial a Glicea N. Moritz e Wallace Lobo.
- A minha família pelo apoio e incentivo que sempre me deram.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

O meu muito obrigado!!!

R E S U M O

O ligante TPEN = N,N,N',N'-tetrakis (2-piridil metil) etilenodiamino reage em solução etanólica com $M(\text{Cl})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (estequiometricamente/1:1; $M = \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$) produzindo os complexos $[\text{M}(\text{tpen})] (\text{ClO}_4)_2$. O complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})] (\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi preparado nas mesmas condições dos complexos acima, usando o $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. O complexo de $[\text{Cr}(\text{tpen})] (\text{PF}_6)_3$ foi preparado numa solução de dimetil sulfóxido (DMSO), tpen e $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A estrutura do cristal de cor violeta do complexo de $[\text{Ni}(\text{tpen})] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ foi determinada por difração de raio-x. Dados cristalográficos: monoclinico, grupo especial C2/c: $a = 41,205(5)$, $b = 9,492(2)$, $c = 23,930(5) \text{ \AA}$, $V = 8900(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, $D_{\text{cal}} = 1,55 \text{ g.cm}^{-3}$; $R_{\text{final}} = 0,079$ para 3258 reflexões observadas. A estrutura consiste de dois cátions diferentes de Ni(II) com distorções octaédricas. O comportamento eletroquímico usando as técnicas de voltametria cíclica, coulometria e espectroeletróquímica UV-Visível em acetonitrila e em água, exibe reversibilidade ou quase reversibilidade para um processo de transferência de carga monoelétrônico. Os complexos de níquel(II) e cobre(II) podem ser reduzidos de forma reversível para os estados de oxidação níquel(I) e cobre(I). A estabilização dos diferentes estados de oxidação é discutida em termos de flexibilidade e capacidade acceptora π do ligante tpen.

ABSTRACT

The potentially hexadentate ligand N,N,N',N' -tetrakis (2-pyridylmethyl) ethylenediamine ($C_{26}H_{28}N_6$, tpen) reacts in ethanolic solution with $M(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Stoichiometry 1:1 : $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$) yielding the corresponding $[M(tpen)](ClO_4)_2$ complexes. The new complex $[Cr(tpen)](PF_6)_3$ was also prepared from a dimethyl sulfoxide solution of tpen and $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. The crystal structure of the violet, $[Ni(tpen)](ClO_4)_2 \cdot \frac{2}{3}H_2O$ has been determined by X-ray crystallography. Crystal data: monoclinic, space group $C2/c$: $a = 41.205(5)$, $b = 9.492(2)$, $c = 23.930(3)$ Å, $\beta = 108.02(3)^\circ$, $V = 8.900(6)$ Å³, $Z = 12$, $D_{cal} = 1.55$ g-cm⁻³, final $R = 0.071$ from 3 379 observed reflections. The structure consists of two distinct distorted octahedral $Ni(II)$ cations, perchlorate anions and water of crystallization. Electrochemical behavior of the cyclic voltammetry, and spectroelectrochemistry - UV - Vis techniques, in acetonitrile shows reversible or quasi-reversible one electron transfer process.

$Ni(II)$ and copper (II) complexes can be also reduced in a reversible form to the corresponding formal nickel (I) and copper (I) complexes. The stabilization of different oxidation states is discussed in terms of the flexibility and π - acceptor capability of the ligand tpen.

INDICE GERAL

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Objetivos.....	1
1.2 - Alguns aspectos da química bioinorgânica.....	2
1.3 - TPEN = Um quelante a nível celular.....	4
1.4 - Equilíbrio de spin ou spin Crossover.....	5
1.5 - Espectroscopia.....	6
1.6 - Voltametria cíclica.....	9
1.7 - Coulometria.....	12
1.8 - Espectroeletróquímica.....	14
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL.....	17
2.1 - Reagentes.....	17
2.2 - Sínteses.....	17
2.2.1 - Síntese do ligante tpen.....	17
2.2.2 - Síntese dos complexos.....	18
2.2.2.1 - Síntese do $[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$	18
2.2.2.2 - Síntese dos complexos de ferro, níquel, cobalto, cobre e manganês.....	19
2.3 - Caracterização.....	19
2.3.1 - Caracterização do ligante.....	19
2.3.2 - Caracterização dos complexos.....	20
2.4 - Equipamentos.....	26
2.4.1 - Medidas espectroscópicas.....	26
2.4.2 - Medidas de eletroquímica.....	26
2.4.2.1 - Medidas de voltametria cíclica.....	26
2.4.2.2 - Medidas de coulometria.....	26
2.4.2.3 - Medidas de espectroeletróquímica.....	26
2.4.3 - Espectros Mössbauer.....	27

2.5 - Obtenção das medidas de voltametria cíclica.....	27
2.5.1 - Tratamento dos parâmetros ou voltametria cíclica..	28
2.6 - Obtenção das Medidas de coulometria e tratamento de dados.....	29
2.7 - Obtenção dos dados de espectroeletrólise.....	30
2.7.1 - Tratamento dos dados de espectroeletrólise.....	30
2.8 - Obtenção dos dados de cristalografia de raios-X.....	31
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
3.1 - Descrição da estrutura do $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+}$	33
3.1.2 - Medidas de susceptibilidade magnética e voltametria cíclica do $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+}$	47
3.2 - Medidas de voltametria cíclica e coulometria do $[\text{Cu}(\text{tpen})]^{2+}$	51
3.3 - Medidas de voltametria cíclica, coulometria e espectroeletrólise do $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$	54
3.4 - Espectro UV-Visível e medidas de espectroscopia Mössbauer do $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{3+}$	57
3.5 - Espectro UV-Visível e medidas de voltametria cíclica do $[\text{Cr}(\text{tpen})]^{3+}$	60
3.6 - Medidas de voltametria cíclica e coulometria do $[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+}$	62
3.7 - Medidas de voltametria cíclica do $[\text{Mn}(\text{tpen})]^{2+}$	62
3.8 - Estudo comparativo dos potenciais redox dos complexos com o ligante tpen versus complexos com o ligante edta.....	65

CAPÍTULO IV	66
CONCLUSÃO	66
MATERIAL SUPLEMENTAR	68
Parte I.....	68
Parte II.....	68
Apêndice 1 e 2.....	71
BIBLIOGRAFIA	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ligante tpen: N,N,N',N' tetrakis (2-piridilmetil) etilenodiamino.....	4
Figura 2 - Possíveis transições eletrônicas nos íons complexos.....	8
Figura 3 - Voltamograma cíclico típico para sistemas monoelétrônicos reversíveis.....	9
Figura 4 - Espectro de NMR para o ligante tpen (material suplementar parte I).....	69
Figura 5 - Espectro do infravermelho para o ligante tpen (material suplementar parte I).....	70
Figura 6 - Espectro do infravermelho para o complexo de $[\text{Fe}(\text{tepn})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	22
Figura 7 - Espectro do infravermelho para o complexo de $[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$	23
Figura 8 - Espectro UV-Visível do complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em água.....	24
Figura 9 - Espectro UV-Visível do complexo de $[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$ em acetonitrila.....	25
Figura 10 - Molécula 1 para o cátion $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+}$	36
Figura 11 - Molécula 2 para o cátion $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+}$	36
Figura 12 - Voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$	50
A - Velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} para os acoplamentos $\text{Ni}^{\text{III/II}}$ e $\text{Ni}^{\text{II/I}}$	50
B - Acoplamento $\text{Ni}^{\text{II/I}}$ e velocidade de varredura 20,50,100,150,200,300,400 e 500 mVs^{-1} ..	50
C - Acoplamento $\text{Ni}^{\text{III/II}}$ e velocidade de varredura 50,100,150,200,300,400 mVs^{-1}	50

- Figura 13 - Voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Cu}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ e velocidade de varredura de 25, 50, 100 e 200 mVs^{-1} 52
- Figura 14 - Curva coulométrica de redução do complexo de $[\text{Cu}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ 53
- Figura 15 - Monitoramento espectrofotométrico de Cu(I) gerado coulometricamente para Cu(II) exposto ao ar..... 53
- Figura 16 - Voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ e velocidade de varredura de 25, 50, 100 e 200 mVs^{-1} 55
- Figura 17 - Curva coulométrica de oxidação do complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ 56
- Figura 18 - A - Espectros registrados durante o experimento espectroeletroquímico com $2,0 \times 10^{-4}$ M de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa 0,1 M de Na_2SO_4 . Potenciais aplicados em mV vs SCE: 20,23,26,29,32 e 35..... 56
- B - Plote Nernstiano de oxidação do complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ 56
- Figura 19 - Espectros Mössbauer para o complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de: A - 300 K ; B - 115 K ; C - 80 K..... 59
- Figura 20 - Voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$ e velocidade de varredura de 50, 100, 200 e 400 mVs^{-1} 61
- Figura 21 - Voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Co}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ e velocidade de varredura de 50, 100, 200 e 400 mVs^{-1} 63

Figura 22 - Potenciais redox (V vs NHE) para os acoplamen <u>to</u> s $M(\text{tpen})^{3+/2+}$ e $M(\text{edta})^{1-/2-}$	65
---	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	- Resultados de análise elementar para os complexos de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$.	21
Tabela 2	- Resumo dos dados cristalográficos.....	37
Tabela 3	- Parâmetros atômicos do $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$.	38
Tabela 4	- Distâncias interatômicas selecionadas (Å) e ângulos (°) do $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$	40
Tabela 5	- Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°).	41
Tabela 6	- Fatores anisotrópicos de temperatura do $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$	44
Tabela 7	- Coordenadas dos hidrogênios do $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$	46
Tabela 8	- Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Ni}^{\text{II/I}}$	49
Tabela 9	- Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Ni}^{\text{II/III}}$	49
Tabela 10	- Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Cu}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Cu}^{\text{II/I}}$	52
Tabela 11	- Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Fe}^{\text{II/III}}$	55
Tabela 12	- Parâmetros de Mössbauer ^{57}Fe para o complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	58

- Tabela 13 - Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Cr}^{\text{III/II}}$ 61
- Tabela 14 - Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Co}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Co}^{\text{II/III}}$ 63
- Tabela 15 - Potenciais redox dos complexos $[\text{M}(\text{tpen})]^{3+/2+}$ e $[\text{M}(\text{tpen})]^{2+/1+}$ na temperatura de 22°C 64

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - OBJETIVOS

A proposta de trabalho constitui-se nos seguintes pontos:

- Síntese e caracterização dos complexos de cromo, manganês, cobalto, níquel, ferro e cobre como ligante hexadentado TPEN = N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)etilenidiamino.

- Investigação do comportamento eletroquímico dos complexos, em solução orgânica e aquosa, quando possível, visando caracterizar a reversibilidade do processo de transferência de elétrons, avaliando o potencial redox, número de elétrons transferidos por técnicas de voltametria cíclica, coulometria e espectroeletroquímica, quando possível.

- Resolução das estruturas destes complexos por difração de raios-X, quando os cristais se mostrarem adequados; estes estudos fornecem a disposição dos átomos nas moléculas e suas respectivas orientações no retículo cristalino, fornecendo as distâncias e ângulos de valência.

- Medidas de espectroscopia Mössbauer e suceptibilidade magnética, quando se fizer necessário.

Com estes objetivos alcançados estaremos estendendo o uso de modelos inorgânicos sintéticos, como forma de contribuir para a compreensão dos processos bioinorgânicos.

1.2 - ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA BIOINORGÂNICA

É grande o interesse no estudo de modelos bioinorgânicos, pois eles desempenham papel fundamental nos sistemas biológicos, auxiliando na captação e transporte de gases atmosféricos, armazenando energia, transportando elétrons, fornecendo íons que mantêm o equilíbrio osmótico, e os mecanismos de ativação da membrana celular. Sua importância se estende ainda com relação à estabilidade conformacional de biomoléculas, além de proporcionarem centros de reatividade extremamente versáteis em enzimas. Formam, assim, as estruturas de sustentação da vida.¹

Os íons metálicos manganês, ferro, cobalto, cobre e outros são importantes catalisadores de várias reações enzimáticas, como por exemplo processos redox ou hidrolíticos, fazendo a transferência de elétrons e transporte de moléculas simples como o oxigênio molecular. Estes transportadores naturais de O₂ utilizam ferro ou cobre no sítio de ligação e formam alguns complexos importantes que são as hemoproteínas e hemeritrinas. As hemoproteínas apresentam o ferro porfirínico (grupo heme) ligado fortemente com a cadeia polipeptídica, e respondem pelo transporte (hemoglobina) e armazenagem (mioglobina) do oxigênio nos invertebrados. A hemeritrina (uma proteína não-heme), também contém ferro e encontra-se em algumas espécies de invertebrados marinhos, com função transportadora.²

Atualmente existe um grande interesse na química de complexos de níquel (I) e cobre (I), pois eles participam em reações de grupos prostéticos de enzimas que servem como modelo de centro ativo de proteínas.^{3,4}

Outro aspecto relevante no estudo de complexos metálicos é quando ao seu uso em tratamentos quimioterápicos de tumores. A droga mais usada até hoje é o cis-Pt(NH₃)Cl₂ e seus derivados que, em muitos pacientes causam efeitos colaterais como diminuição da hemoglobina, problemas renais e outros.⁵

Como nos demais setores da medicina, para que o especialista possa utilizar com real proveito as drogas que dispõe, é necessário que conheça a fundo suas propriedades, seu mecanismo e local de ação.

Não se conseguiu até hoje um medicamento que seja ativo somente sobre células tumorais. Todos agem indiscriminadamente sobre o tumor e células normais. Este é o principal empecilho para o emprego de tais substâncias e representa o campo para o qual os pesquisadores têm se dedicado de forma ativa.⁶

1.3 - TPEN: UM QUELANTE A NÍVEL CELULAR

O primeiro estudo para o TPEN (Figura 1) a nível celular foi feito em relação à concentração de cálcio livre intracelular, usando uma nova técnica, para verificar se havia influência na concentração em células tumorais. Como indicador usava-se o quim-2-(éster acetoximetil) e respectivas medidas de fluorescência. Observou-se que aumentando a concentração do cálcio livre intracelular, a presença de metais pesados inibiam a medida de fluorescência.

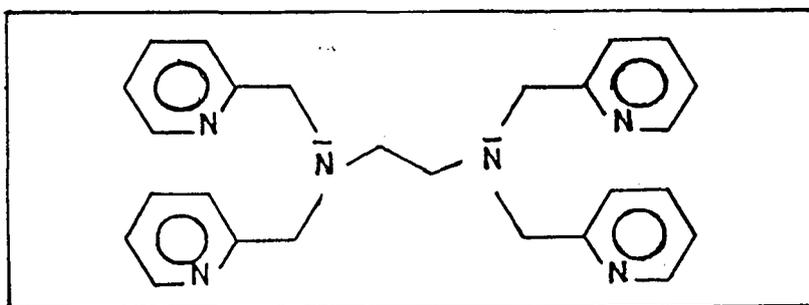


FIGURA 1 - Ligante TPEN: N,N,N',N' tetrakis (2-piridilmetil) etilenodiamino.

O uso do TPEN permitiu que estas medidas fossem feitas pois este atravessa a membrana plasmática quelando os metais pesados e mostrando que a concentração de cálcio livre intramolecular nas células tumorais está dentro da faixa de 100 - 200 nM das células normais. Estudos anteriores mostravam que a concentração de cálcio livre intracelular era aparentemente diferente da concentração em células normais.⁷

O grupo de antiobiotico antraciclina, que inclui a doxorubicina, daunorubicina e análogos constituem uma das mais importantes drogas usadas na quimioterapia dos carcinomas de pulmão, ovário e mama. Contudo, o efeito das antraciclina leva à formação em cadeia de espécies altamente reativas, com a produção de radicais hidroxil (.OH), ânion superóxido e água oxigenada chamado efeito "cascata". O poder oxidante do radical hidroxil é potencialmente letal, incluindo alterações como: na homeostase da cálcio (equilíbrio intra e extra-celular), produção de energia, integridade da membrana ou no potencial reprodutivo celular, com conseqüente cisão do fio do DNA.

Neste estudo foi mostrado que os agentes quelantes bipyridina (bpy) e TPEN contribuem significativamente para a diminuição do efeito cascata, devido a sua permeabilidade a membrana plasmática agindo como anticancerígeno.⁸

1.4 - EQUILÍBRIO DE SPIN OU SPIN CROSSOVER

Este fenômeno tem sido bastante comum em sistemas d^6 , especialmente de ferro(II) e alguns compostos de cobalto(III).⁹

Um dos exemplos clássicos da interconversão de spin é na reação de adição para oxigenação e carboxilação da mioglobina; as reações de transferência de elétrons das heme-proteínas são sempre associadas com a troca de estado de spin ou vice-versa.¹¹

Um amplo estudo feito por H. Toftlund e colabo

radores mostraram que o complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ é um verdadeiro equilíbrio de spin, apresentando um valor de T_c (temperatura na qual as quantidades de alto e baixo spin são iguais) para o estado sólido o valor de 365 K, e em solução 363 K. Várias técnicas tais como: infravermelho, medidas magnéticas, espectroscopia Mössbauer e estrutura do cristal foram usadas para caracterizar o equilíbrio de spin.^{10,11}

Alguns complexos de ferro com ligantes semelhantes ao TPEN também apresentam equilíbrio de spin.

O $[\text{Fe}(\text{tppn})](\text{ClO}_4)_2$ onde $\text{tppn} = \text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -tetrakis(2-piridilmetil)propilenodiamino, com $T_c = 402$ K e o $[\text{Fe}(\text{tpchxn})](\text{ClO}_4)_2$ onde $\text{tpchxn} = \text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -tetrakis(2-piridilmetil)-trans-1,2-ciclohexanodiamino com $T_c = 445$ K.¹²

1.5 - ESPECTROSCOPIA

Os espectros eletrônicos descrevem, de maneira precisa, aspectos fundamentais da radiação eletromagnética com a matéria, registrando mudanças nos estados eletrônicos e elucidando os diversos mecanismos responsáveis pelo aparecimento de cor.

A absorção ou emissão da radiação eletromagnética implica na alteração dos níveis energéticos das moléculas. Pode envolver estados nucleares (raios gama), estados eletrônicos internos (raios-X), estados eletrônicos de valência (UV-Vis e infravermelho próximo), estados rotacionais de spin), etc. Tem-se então uma grande variedade de técnicas espectroscópicas, específicas para cada região do espectro eletromagnético.

As transições eletrônicas de complexos metálicos podem ser classificadas, em geral em três tipos:

- 1) transições d-d
- 2) transições internas no ligante (intraligante)
- 3) transições de transferência de carga

Os íons de metais de transição diferem dos demais pelo fato do nível de valência apresentar-se incompleto, possibilitando transições eletrônicas dentro do próprio nível. Estas transições eletrônicas são denominadas d-d, (Figura 2) e ocorrem no íon (gasoso) do orbital t_{2g} para o e_g . Elas aparecem no visível ou no infravermelho próximo no espectro de absorção e são relativamente pouco intensas, pois são proibidas pela regra de Laporte. Geralmente são responsáveis pela cor dos íons dos metais de transição nos complexos e também e dão informações sobre a estrutura eletrônica do íon metálico.

Muitos ligantes apresentam estados eletrônicos excitados de baixa energia, por exemplo moléculas aromáticas ou com conjugação, estas transições são de π para π^* e absorvem na região do visível-ultravioleta e são chamadas de transições interna no ligante (intraligante).

Da formação do complexo surge a possibilidade da excitação de um elétron, de um orbital ocupado, do metal para outro vazio do ligante, e vice-versa. Transições deste tipo são denominadas de transferência de carga, e não ocorrem no íon metálico, ou no ligante isoladamente. Essas transições são geralmente bastante intensas. Transições no sentido metal \rightarrow ligante são esperadas quando o metal for um bom doador de elétrons (caso de íons com baixo potencial de ionização ou caráter redutor) e o ligante um bom acceptor (com alta afinida

de eletrônica e caráter oxidante). Transições no sentido ligante \rightarrow metal são esperadas quando o metal for um bom receptor de elétrons (alto potencial de ionização e caráter oxidante) e o ligante um bom doador (baixa afinidade eletrônica e caráter redutor). A absorvidade molar destas transições são da ordem de $10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.¹³

A equação que relaciona a energia de transferência de carga é:

$$E_{TC} = PI - AE - C \quad (1)$$

onde,

PI = potencial de ionização do doador

AE = afinidade eletrônica do receptor

C = energia coulômbica de atração entre o metal-ligante no complexo.

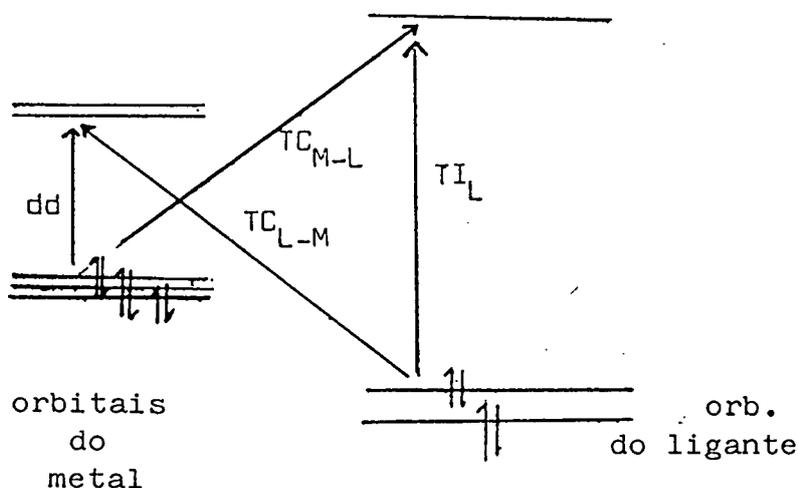


FIGURA 2 - Possíveis transições eletrônicas nos íons complexos.

1.6 - VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica muito usada por pesquisadores na área de química por ser um método rápido, prático e eficiente nos processos de oxidação-redução. Ela descreve com habilidade o comportamento redox das espécies eletroativas dentro de uma faixa de potencial.

Os voltamogramas registram corrente versus potencial numa varredura contínua e cíclica do potencial aplicado no eletrodo de trabalho, que está imerso numa solução estacionária. O potencial aplicado é controlado com o auxílio de um eletrodo de referência, que pode ser o SCE (eletrodo saturado de calomelano) ou o Ag/AgCl (prata-cloreto de prata).

A Figura 3 representa um voltamograma cíclico onde a corrente é registrada (eixo vertical) versus potencial (eixo horizontal).

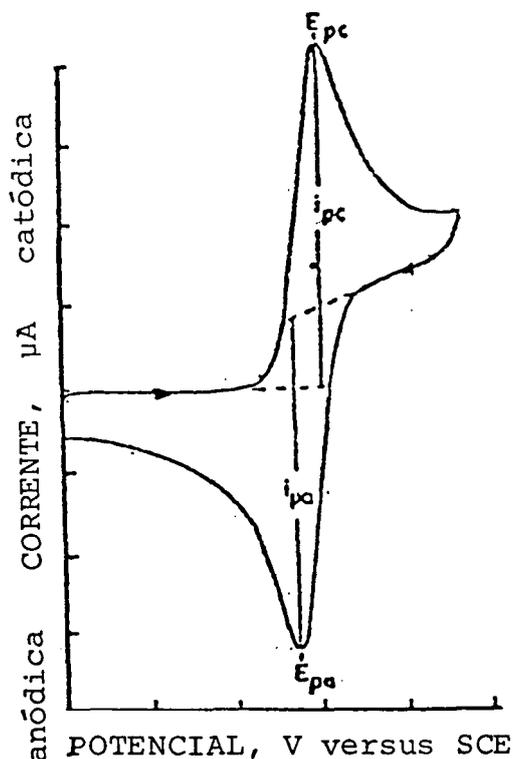
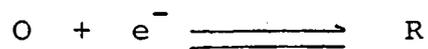
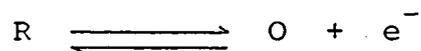


FIGURA 3 - Voltamograma cíclico típico para sistemas monoeletrônicos reversíveis.

Considerando um processo monoeletrônico reversível, a varredura do potencial no sentido negativo, provoca a redução da espécie, e o aparecimento de uma onda catódica, segundo a reação:



Após a inversão do potencial, para o sentido positivo, ocorre a oxidação da espécie, e o aparecimento de uma onda anódica, segundo a reação:



Estas reações são heterogêneas e ocorrem na superfície do eletrodo.

Para um sistema eletroquimicamente reversível, o equilíbrio entre as formas oxidada e reduzida na superfície do eletrodo é controlado pela equação de Nernst:

$$E = E^{o'} - \frac{0,059}{n} \log \frac{|O|}{|R|} \quad (2)$$

onde,

E = potencial em volt

$E^{o'}$ = potencial formal redox de acoplamento em volt

n = número de elétrons transferidos

$|O|$ = concentração da espécie oxidada

$|R|$ = concentração da espécie reduzida.

Os critérios que devem ser obedecidos para um sistema ser reversível, são os seguintes:

1. Pico de corrente (i_p) é fornecido pela equação de Randles-Sevick

$$i_p = (6,9 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o \quad (3)$$

onde,

i_p = corrente do pico em ampères

A = área do eletrodo em cm^2

D_o = coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

v = velocidade de varredura em v cm^{-1}

C_o = concentração da espécie em mol.cm^{-3}

n = número de elétrons transferidos.

2. i_p cresce com $v^{1/2}$, i_p vs $v^{1/2}$ é uma linha reta

3. $i_{pa}/i_{pc} \cong 1$

4. Potencial de pico $\Delta E_p = E^{o'}$ + 0,028/n

5. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,057/n$

Diferença entre o potencial de pico anódico e potencial de pico catódico igual a 0,057 volts para um elétron transferido.

O voltamograma da Figura 3 fornece os seguintes parâmetros diretamente do gráfico.

1. A corrente de pico anódico (i_{pa}) e a corrente de pico catódico (i_{pc}), que são obtidas medindo-se a distância, tomada

verticalmente, do máximo da corrente ao prolongamento da linha base.

2. O potencial de pico anódico (E_{pa}) e o potencial de pico catódico (E_{pc}), que são os potenciais onde ocorre o pico de corrente anódica e catódica.
3. O potencial de meia onda ($E^{O'}$), que é o potencial cujo valor de corrente corresponde a 85,17% da corrente de pico.
4. ΔE_p , que é a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico.

Ainda, os voltamogramas cíclicos quanto a reversibilidade eletroquímica podem ser classificados:

- Quase reversíveis: ocorrem quando a velocidade da reação depende tanto da transferência de carga como do mecanismo de difusão.
- Irreversíveis : ocorrem quando a velocidade de transferência de elétrons é baixa. Isto causa um aumento na separação de pico maior que $0,059/n$, caracterizando a irreversibilidade eletroquímica.¹⁴

1.7 - COULOMETRIA

A coulometria de potencial controlada tem sido aplicada para a determinação precisa do número de elétrons transferidos nas reações de eletrodo.

Um dos requisitos fundamentais de uma análise coulométrica, é que a reação de eletrodo seja reversível ou quase-reversível, para que esta determinação proceda com 100% de eficiência, de modo que a quantidade de substância possa

ser expressa por meio da lei de Faraday, a partir da quantidade de eletricidade (coulombs) medida, que é dada pela expressão:

$$N = \frac{Q \times \text{mol}}{F \times \text{massa}} \quad (4)$$

onde,

N = número de elétrons transferidos por molécula

Q = carga total passada em coulombs em C (coulombs)

mol = mol da substância a ser eletrolizada

F = constante de Faraday (96487 C)

m = massa da substância a ser eletrolizada em gramas (g)

Na coulometria de potencial controlado o potencial é aplicado no eletrodo de trabalho até completar a eletrólise. A carga total passada durante uma eletrólise é obtida por integração da corrente.

A seleção do potencial correto a ser aplicado pode ser obtido dos voltamogramas das espécies a serem eletrolizadas. O potencial aplicado poderá ser o "plateau" da corrente limite (i_l) para o processo redox durante a eletrólise. A equação (5) mostra a extensão da corrente limite obtida durante a eletrólise de potencial controlado. O eletrodo de trabalho deve estar imerso na solução com agitação constante para diminuir a camada de difusão.

$$i_l = \frac{nFADC^0}{\delta} \quad (5)$$

onde,

n = número de elétrons

- A = área total do eletrodo em cm^2
 F = constante de Faraday (96487 C)
 D = coeficiente de difusão em cm^2
 C^0 = concentração inicial da substância no tempo zero
 δ = espessura da camada de difusão em cm^2

A indicação de que a reação está completa é a queda da corrente praticamente a zero, ela decorre exponencialmente com o tempo de acordo com a equação:

$$i = i_0 e^{-(kt)} \quad (6)$$

onde,

i = corrente no tempo t

i_0 = corrente inicial no tempo $t = 0$

K = é uma constante, $2,58 \frac{DA}{\delta V}$

V = volume total de solução em cm^3 .

Em muitos casos se observa um fundo de corrente apreciável apenas com o eletrólito suporte; nestes casos, a corrente cai até o valor desta corrente de fundo e não a zero. Quando a corrente atinge um valor suficientemente baixo, a análise pode ser terminada.¹⁵

1.8 - ESPECTROELETROQUÍMICA

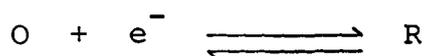
Duas técnicas, eletroquímicas e espectroscopia são combinadas para estudar reações redox de moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas. Estados de oxidação são troca

dos eletroquimicamente por adição ou remoção de elétrons no eletrodo, enquanto que medidas espectrais na solução adjacente ao eletrodo são tomadas simultaneamente.

Este experimento permite comparar os valores de $E^{o'}$ e o número de elétrons (n) com aqueles determinados por técnicas dinâmicas de voltametria cíclica ou coulometria envolvendo a equação de Nernst. Pode-se observar a reação química gerada eletroquimicamente, e também possíveis intermediários com certa estabilidade em mecanismos EC, EEC, etc.

Os experimentos de espectroeletroquímica são feitos usando um eletrodo de camada ótica fina transparente (OTTLE), no qual a luz passa através de eletrodo. O eletrodo consiste de um filme fino de material condutor (minigrad), tais como: Au e SnO_2 , o qual fica entre duas lâminas de quarzo ou vidro (dependendo da região de interesse), que são separadas com fitas de teflon, com uma distância aproximada entre 0,01 e 0,03 cm. Este eletrodo fica imerso numa pequena quantidade de solução de 2 a 4 ml dentro de uma cubeta de 1 cm.

O potencial redox da fina camada da solução é ajustado pelo potencial aplicado como o determinado para sistema reversíveis:



e pela equação de Nernst⁷

$$E_{\text{aplicado}} = E^{o'} - \frac{0,059}{n} \log \frac{|O|}{|R|} \quad (7)$$

O par redox é convertido gradualmente de um estado de oxidação a outro por uma série de potenciais aplicados para o qual, cada valor correspondente de $|O|/|R|$ é determinado espectralmente. Cada potencial é mantido até a eletrólise cessar, e assim que o valor de equilíbrio de $|O|/|R|$ é estabelecido como definido pela equação 7, um plote nernstiano pode ser feito frente a esses valores de E aplicados e os correspondentes valores de $|O| / |R|$ determinados espectralmente.¹⁶

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - REAGENTES

Os solventes usados foram: metanol, etanol, éter de petróleo, clorofórmio, acetonitrila e dimetil sulfóxido; todos de procedência da Merk ou da Riedel de Haen de grau analítico.

O cloreto de picolila (98%) foi de procedência da Aldrich, hidróxido de sódio da Merck e etilenodiamina também da Merck.

O argônio, procedente da White Martins, os sais usados para eletrólito suporte foram: tetrabutílamônio-hexafluorofosfato da Aldrich, sulfato de sódio da Vetec, perclorato de lítio trihidratado da Aldrich, e o amônio hexafluorofosfato da Aldrich.

2.2 - SÍNTESES

2.2.1 - SÍNTESE DE TPEN - (N,N,N',N' TETRAKIS (2-PIRIDILMETIL) ETILENODIAMINO

O ligante foi preparado pelo método modificado de Anderegg e Toftlund.¹⁷ Uma solução de hidróxido de sódio (10 M, 12,2 ml) foi adicionada vagarosamente com agitação numa solução aquosa (25 ml) de cloreto de picolila (10 g, 0,016 mol) e etilenodiamina (1,0 ml, 0,015 mol) a 70°C durante 45 minutos. Esta solução foi esfriada à temperatura ambiente e

extraída com clorofórmio. Sulfato de magnésio anidro foi usado para secagem. O clorofórmio foi evaporado à pressão reduzida até se obter um óleo avermelhado. Foi adicionado éter de petróleo (30-60°C) e imediatamente precipitaram agulhas brancas. O rendimento foi de 50%.

2.2.2 - SÍNTESE DOS COMPLEXOS

2.2.2.1 - SÍNTESE DO $[\text{Cr}(\text{tpen})] (\text{PF}_6)_3$

Este novo complexo foi preparado em uma solução de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,267 g, 1 mmol) em dimetil sulfóxido (15 ml) que foi aquecido à 150°C durante 15 minutos num balão aberto, obtendo-se uma solução cor de vinho, à qual o ligante foi adicionado (0,840 g, 2 mmol). Esta solução foi agitada por 8 horas à 60°C e foi adicionado o NH_4PF_6 (0,34 g, 2 mmol). Foi feita a destilação a vácuo sob pressão reduzida e adicionou-se aproximadamente 10 ml de etanol. A precipitação e formação de cristais foi muito lenta, em torno de 60 dias. Resultaram cristais cor de vinho escuro que foram filtrados e lavados com álcool e éter. O rendimento foi de 20%.

2.2.2.2 - SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE MANGANÊS, FERRO, NÍQUEL , COBALTO E COBRE

Todos os complexos foram sintetizados a partir dos respectivos sais de cloreto ou perclorato (1 mmol) em uma solução previamente aquecida a 50°C (1:1 metanol/água), na qual o ligante foi adicionado com excesso de 20% (0,50, 1,3 mmol) com agitação constante, durante aproximadamente 15 minutos. A precipitação dos complexos aconteceu imediatamente ou no dia seguinte, quando a mistura foi resfriada na geladeira.¹² Os cristais formados foram filtrados e lavados com álcool e éter. O complexo de ferro(II) foi passado por uma coluna Sephadex, com o objetivo de eliminar quaisquer traços de impureza.

Os cristais do complexo de $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ adequados para cristalografia de raio-X foram obtidos por uma evaporação lenta de uma solução aquosa.

2.3 - CARACTERIZAÇÃO

2.3.1 - CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE

O ligante tpen foi caracterizado através do infravermelho e NMR. (Ver material suplementar parte I - Figuras 4 e 5 respectivamente).

2.3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

A caracterização dos complexos de $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Co}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ através do infravermelho e UV-Visível estão de acordo com os dados da literatura.¹²

A caracterização dos complexos de $\text{Fe}(\text{tpen})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}(\text{tpen})(\text{PF}_6)_3$ foi feita através do infravermelho, UV-Visível e análise elementar de CHN; Cr e Fe (Tabela 1). Os complexos de ferro e cromo no infravermelho (Figuras 6 e 7, respectivamente) apresentaram as seguintes frequências vibracionais características: anel piridina em torno de 1605 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} , ClO_4^- em 1140 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} , PF_6^- em 850 cm^{-1} e 840 cm^{-1} .

O espectro UV-Visível para o complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 8) apresenta um ombro em 416 nm ($\epsilon \approx 1623 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), em água no intervalo de 300 a 700 nm .

O espectro UV-Visível para o complexo $[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$ (Figura 9) apresenta duas bandas com máximos em: 389 nm ($\epsilon \approx 189 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 534 nm ($\epsilon \approx 175 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

TABELA 1 - Resultados de análise elemental para os complexos de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$.

Complexo	C		H		N		Metal		%
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	
$[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	39,20	39,22	3,62	3,97	10,79	11,05	7,0	6,0	
$[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$	34,26	34,10	3,09	3,15	9,22	9,10	5,70	6,0	

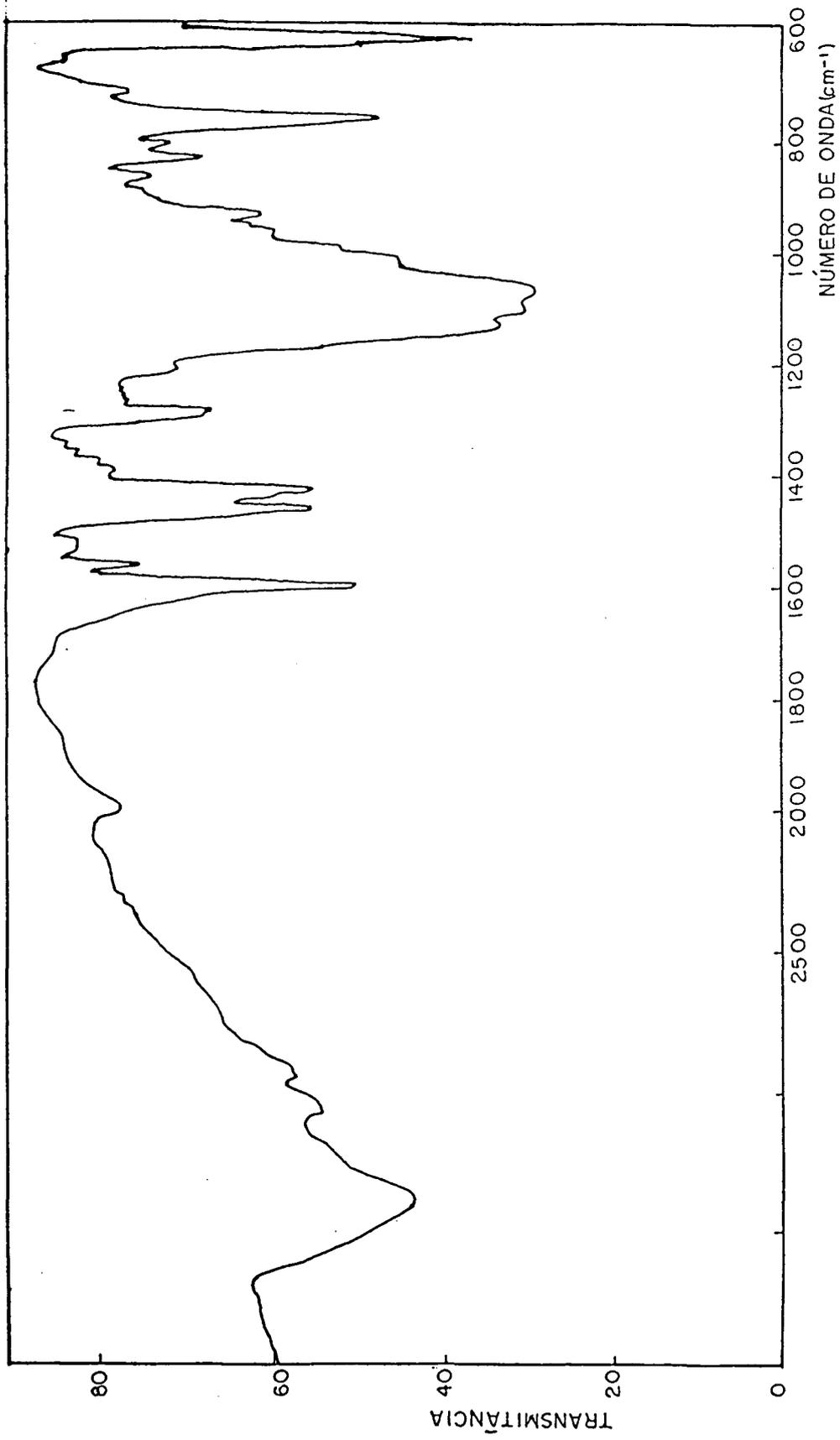


FIGURA 6 - Espectro do infravermelho para o complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})(\text{ClO}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

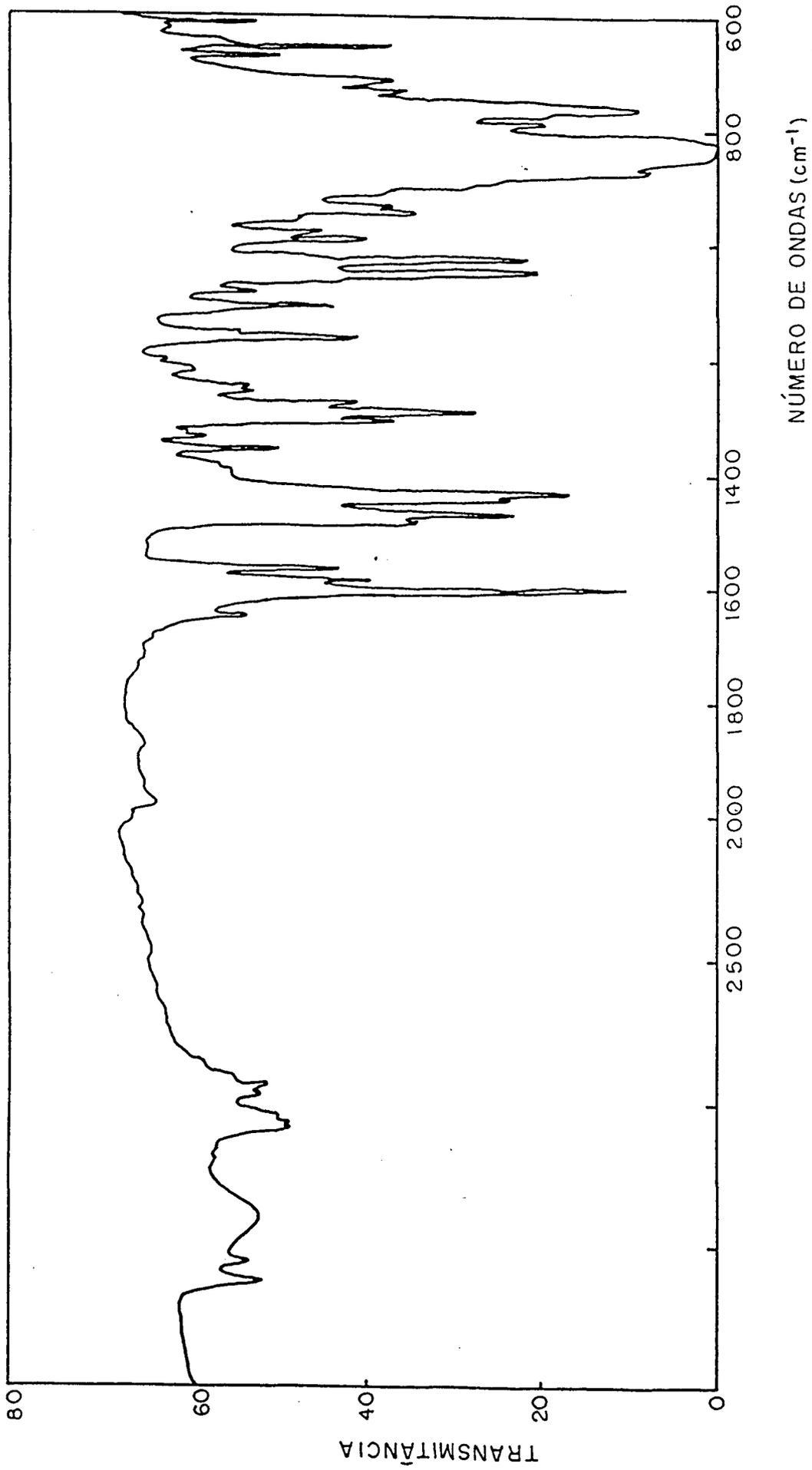


FIGURA 7 - Espectro do infravermelho para o complexo $Cr(tpen)(PF_6)_3$.

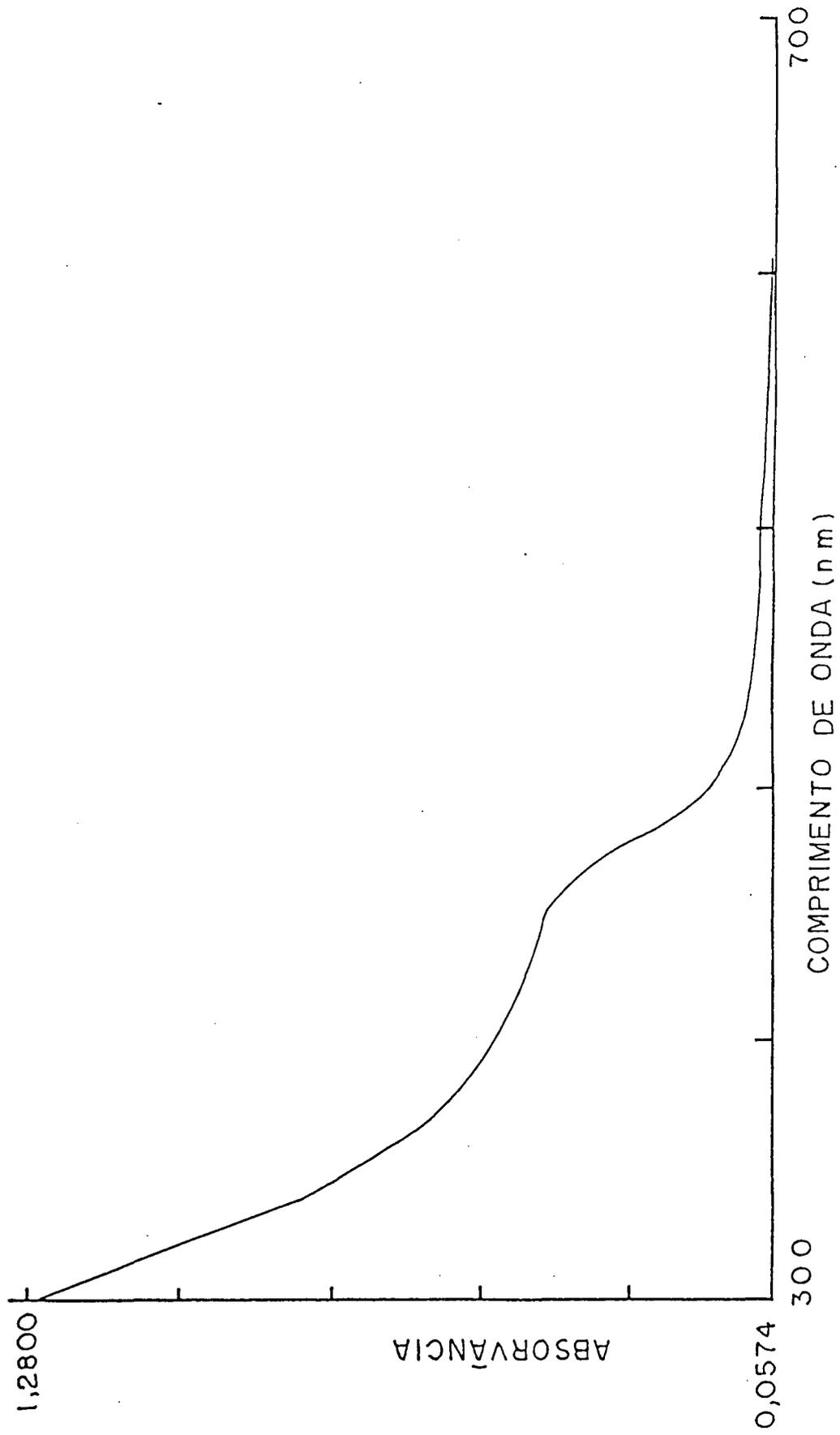


FIGURA 8 - Espectro UV-Visível do complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em água.

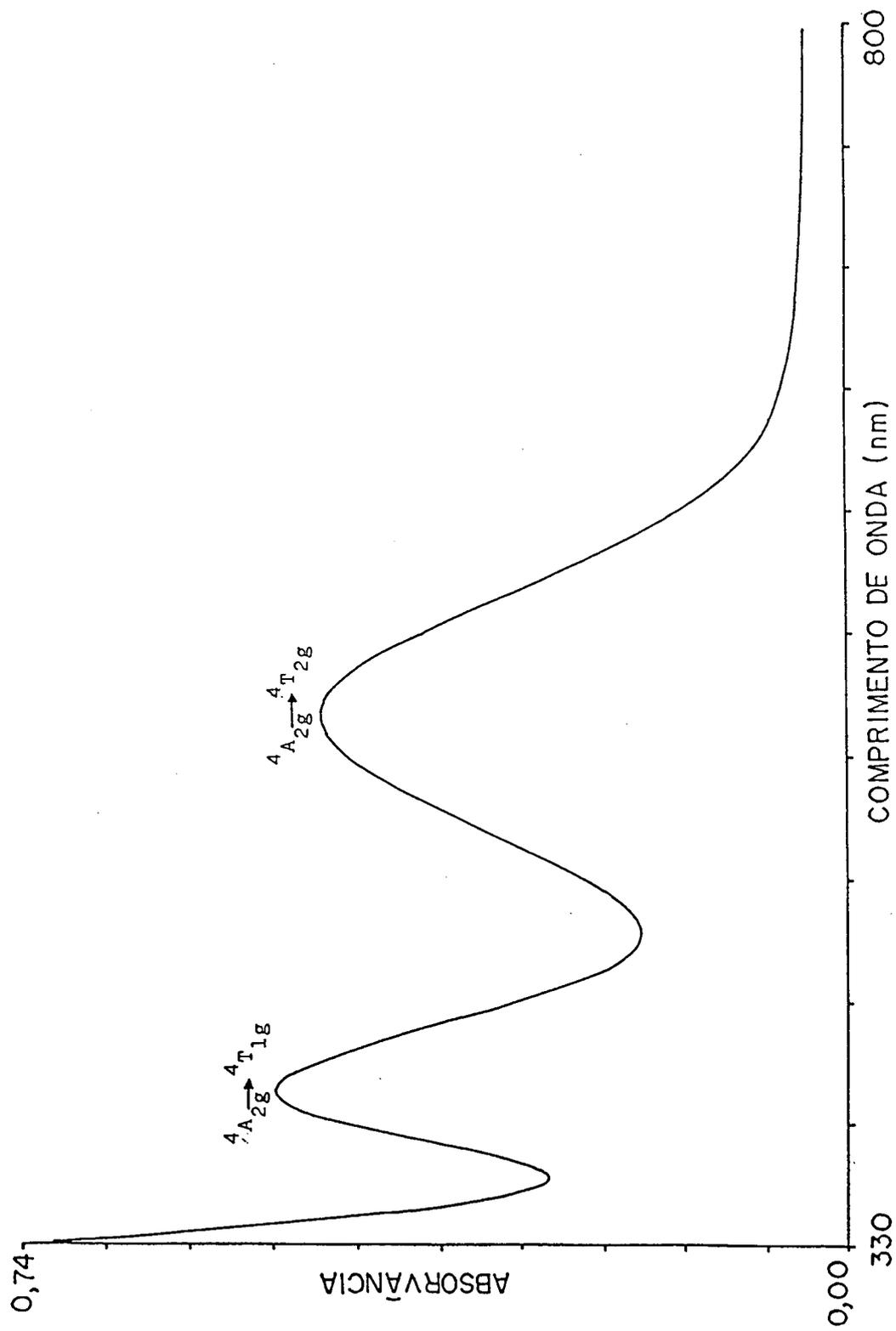


FIGURA 9 - Espectro UV-Visível do complexo de $[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$ em acetonitrila.

2.4 - EQUIPAMENTOS

2.4.1 - MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

Os espectros na região do visível foram obtidos no espectrofotômetro HEWLITT-PACKARD modelo 8450A. A cela usada foi de quartzo com caminho ótico de 1 cm^2 .

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro infravermelho da PERKIM ELMER modelo 781 com pastilhas de KBr.

2.4.2 - MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

2.4.2.1 - MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

As medidas de voltametria cíclica foram feitas num voltâmetro cíclico da BIOANALYTICAL SYSTEM IN., modelo CV-27 acoplado a uma plotadora X-Y DA HOUSTON INSTRUMENTS, modelo OMINOGRAPHIC 100.

2.4.2.2 - MEDIDAS DE COULOMETRIA

As medidas de coulometria foram feitas com um equipamento da EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH associado a um potenciostato BIOANALYTICAL SYSTEM BAS-SP-2.

2.4.2.3 - MEDIDAS DE ESPECTROELETROQUÍMICA

As medidas para este experimento foram feitas com o espectrofotômetro HP-8450A acoplado em paralelo a um po

tenciostatogalvanostato BIOANALYTICAL SYSTEM BAS-SP-2, sendo possível obter os espectros em vários potenciais aplicados.

2.4.3 - ESPECTRO MÖSSBAUER

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um aparelho convencional da marca WISSEL usando um cartão ACE MCS da marca EG&G ORTEC acoplado a um microcomputador PC-XT para a aquisição de dados. Usou-se uma fonte de 20 mCi de Co^{57} com matriz de ródio, que fornece uma largura de linha de $0,22 \text{ mm s}^{-1}$ para as linhas internas de um calibrador de α -ferro. Os espectros foram ajustados no computador, e os deslocamentos isoméricos são dados em relação ao α -ferro à temperatura ambiente.

As substâncias foram pesadas em uma balança analítica eletrônica modelo AE-100 e modelo H-31 da Metler.

As soluções foram preparadas usando técnicas volumétricas.

Todas as medidas foram feitas a 25°C e as soluções foram desoxigenadas com argônio durante 10 minutos.

Todos os valores dos potenciais redox foram corrigidos usando o ferroceno como padrão.

2.5 - OBTENÇÃO DAS MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

A acetonitrila usada foi de grau espectroscópico, com adição de peneira molecular; a água utilizada foi a bidestilada (miliport).

Após o borbulhamento de argônio inicia-se a eletrólise e o registro dos voltamogramas. A varredura do potencial inicia-se no lado anódico, com velocidades entre 10 e 500 mVs^{-1} , dependendo do composto em estudo.

Os voltamogramas foram obtidos usando-se uma célula eletrolítica adequada e capilar de Lüggin, já descritos em teses anteriores^{18,19}. Os eletrodos usados para executar estas medidas foram ouro, platina e carbono, como eletrodos de trabalho; fio de platina, como eletrodo auxiliar; Ag/AgCl (LiCl saturada em etanol) e SCE (eletrodo saturado de calomelano) como eletrodos de referência dentro de um capilar de Lüggin, com a finalidade de diminuir a queda ôhmica.

2.5.1 - TRATAMENTO DOS PARÂMETROS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os voltamogramas obtidos correspondem a processos monoelétrônicos reversíveis ou quase reversíveis na maioria das vezes, com linhas de base anódica e catódica bem definidas, que foram medidas diretamente das curvas corrente (i) versus potencial (E). Os parâmetros que podem ser obtidos, assim como a metodologia para suas caracterizações, têm sido extensamente analisados e descritos neste grupo de trabalho^{18,19}, bem como nos textos de eletroquímica.^{15,20}

2.6 - OBTENÇÃO DAS MEDIDAS DE COULOMETRIA E TRATAMENTO DE DADOS

Os solventes e os eletrólitos suporte foram os mesmos da voltametria cíclica. Depois argonizar a solução contendo o solvente e o eletrólito suporte, aplica-se uma determinada corrente para eletrolisar esta solução, a fim de eliminar quaisquer impurezas que venham a somar-se nas medidas coulométricas; esta corrente pode chegar até mais ou menos 1 mA. Coloca-se a substância a ser analisada, novamente argoniza-se a solução, e a partir daí inicia-se as medidas, registrando-se a corrente (i) versus tempo (t), até atingir a corrente mínima, igual ou próxima à aplicada para eletrolisar a solução com eletrólito.

Os componentes usados na célula eletroquímica são:

- 1 - Eletrodo de trabalho: utilizou-se como eletrodo de trabalho um anel de platina em forma de rede e de área igual a $10,5 \text{ cm}^2$.
- 2 - Eletrodo auxiliar: o material usado é a platina em forma de rede, porém a diferença do eletrodo de trabalho, é que ele é fino e comprido, mais ou menos 4 cm, e diâmetro aproximado de 0,3 cm, localizado dentro de um compartimento de vidro pirex cuja extremidade inferior termina em uma placa de vidro sinterizado (Vycor) de porosidade média, fazendo o papel de uma membrana semi-permeável, contendo a solução de eletrólito suporte.
- 3 - Eletrodo de referência: foi usado o Ag/AgCl (KCl 0,1 M) para meio orgânico ou o SCE (eletrodo saturado de calome-

lano) para meio orgânico ou aquoso. Este eletrodo também fica dentro de um compartimento de vidro pyrex com Vycor, semelhante ao do eletrodo auxiliar.

4 - Agitador de vidro: para que o potencial aplicado seja uniforme em toda a solução.

Os dados resultantes foram calculados através de programa feito em nosso laboratório para coulometria de potencial controlado.

2.7 - OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE ESPECTROELETROQUÍMICA

A técnica está descrita na referência¹⁶. Em nosso laboratório foi montado um sistema de três eletrodos para uma cela retangular de quartzo com caminho ótico estimado em 0,03 cm, contendo uma rede de ouro (minigrid), funcionando como eletrodo de trabalho, os demais eletrodos, de dimensões reduzidas foram de platina, como auxiliar, e SCE como referência.

2.7.1 - TRATAMENTO DE DADOS DE ESPECTROELETROQUÍMICA

A partir dos respectivos espectros, determina-se por medidas diretas, as absorvâncias das espécies oxidada e reduzida.

Um gráfico de voltagem versus $\ln(\text{ox/red})$ conduz a uma reta, cuja inclinação fornece o número de elétrons que participam do par redox (plote nernstiano). O valor de E°

será obtido do par ordenado (x,y) , quando x , isto é, $\ln (ox/red)$, for igual a zero.¹⁶

2.8 - OBTENÇÃO DOS DADOS DE CRISTALOGRAFIA DE RAIOS-X

Um monocristal violeta, de forma esférica, de $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ foi montado num difratômetro automático CAD-4 da ENRAF-NONIUS.* Os parâmetros de cela foram obtidos através de mínimos quadrados com 25 reflexões ($12,8^\circ < 2\theta < 20,9^\circ$). A coleta de dados foi obtida no sistema triclinico com parâmetros de cela $a = 9,492(2)$, $b = 21,141(10)$, $c = 23,930(5)$ Å, $\alpha = 107,55(3)^\circ$; $\beta = 89,95(2)^\circ$, $\gamma = 102,96(3)^\circ$, com 10.285 reflexões integradas até $(\sin\theta)/\lambda = 0,504 \text{ Å}^{-1}$, com técnica de varredura $w-2\theta$, e $(0,80 + 0,35 \tan \theta)^\circ$, hkl definidos por $0 < h < 9$, $-21 < k < 21$, $-24 < l < 24$, e varredura variável com máximo tempo de 20 segundos por reflexões. Não foi observado decréscimo significativo de intensidade de duas reflexões de controle ($1,2, \bar{1}7$ e $0 \bar{9} \bar{8}$). Os dados de intensidade foram corrigidos por efeitos de Lorentz e polarização, mas nenhuma correção por absorção foi aplicada devido ao baixo coeficiente de absorção linear, à forma esférica do monocristal e às intensidades semelhantes entre reflexões equivalentes. A nova cela unitária no sistema monoclinico foi obtida com a matriz $(1,2,0/1, 0, 0/0, 0,1)$, fornecendo os parâmetros resumidos na Tabela 2. As extinções sistemáticas foram $hkl:h+k = 2n + 1$ e $h0l:l = 2n + 1$, consistentes com o grupo espacial C/2/c. As reflexões equivalentes forneceram $R_{\text{int}} = 3,6\%$.

e sucessivas sínteses de Fourier. A estrutura foi refinada por mínimos quadrados, utilizando o algoritmo em blocos de programa SHELX-76.²² A função minimizada durante o refinamento por mínimos quadrados foi $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ com $w = k \sigma^2(F_o) + q F_o^2^{-1}$ onde $\sigma(F_o)$ é o desvio padrão estimado para a amplitude observada, baseada em estatística de contagem. As posições de apenas 16 átomos de H de metilas foram calculadas e incluídas no ciclo de refinamento final, com os parâmetros equivalentes térmicos dos átomos a que eles estão ligados, devido à limitação do número de parâmetros imposta pelo programa SHELX-76. Todos os átomos, exceto os hidrogênios, foram refinados com o uso de parâmetros térmicos anisotrópicos. O número de reflexões únicas foi de 379 satisfazendo ao critério $I \geq 3.0$ (I) sendo 634 parâmetros refinados até $R = 7,1$ %. No ciclo de refinamento final, o valor máximo de (Δ/σ) foi 0,42 e a altura máxima no mapa final ΔF foi de 0,71 e \AA^3 próximo do átomo Ni(2). No decorrer dos cálculos, os fatores de espalhamento atômicos dos átomos neutros foram corrigidos para os termos $\Delta f'$ e $i(\Delta f'')$. Os cálculos foram feitos usando um computador IBM/3090 usando o programa SHELX-76, obtidos na International Tables of X-Ray Crystallography.²³ (Ver material suplementar parte II).

* Agradecemos à Dra. Ivone Primerano Mascarenhas pela coleta de dados difratométricos no Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo.

** Agradecemos ao Dr. Ivo Vencato, professor do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, pela resolução da estrutura e participação na discussão.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA DO $[\text{Ni}(\text{tpe})]^{2+}$

Os parâmetros atômicos, distâncias interatômicas selecionadas, ângulos de valência, fatores anisotrópicos de temperatura e coordenados dos átomos de hidrogênio são dados nas tabelas 3,4,5 e 6 respectivamente. (Ver também material suplementar parte II - apêndice 1 e 2 tabelas de fatores de estrutura observados e calculados).

A estrutura consiste de dois dicâtions distintos contendo o Ni (Figura 10 e 11 respectivamente), três ânions não coordenadamente ligados de percloratos e água de cristalização.

O dicâtion designado como molécula 1 está sobre um eixo cristalográfico rotacional de ordem dois, o qual passa pelo átomo central Ni1, e o dicâtion em posição geral é designado como molécula 2. As denominações atômicas para molécula 1 estão na Figura 10, onde os apóstrofos são utilizados para representar átomos relacionados pela operação de simetria $-x, y, 1,5-z$. A molécula 2 está representada na Figura 11. Os desenhos foram feitos com o programa ORTEP.²⁴

O íon Ni²⁺ tem uma geometria octaédrica fortemente distorcida: dois átomos de nitrogênio alifáticos da unidade estrutural do grupamento etilediamino formam o plano equatorial, onde os nitrogênios de mesma natureza ocupam a posição cis entre si. Dois outros nitrogênios de piridina estão na posição axial com ângulo N12-Ni2-N42 de 174,8°.

A distância média de ligação entre o átomo Ni2 e os átomos de nitrogênio piridina do plano equatorial e os nitrogênios piridina das posições axiais são bem diferentes (2,069 e 2,121 Å^o respectivamente), em contraste com os valores de 2,090 no Ni(phen)₃²⁺ e 2,089 Å^o no Ni(bipy)₃²⁺.^{25,26} Provavelmente, isto é, devido a repulsão estérica entre os anéis piridínicos N12-CO12-CO22-CO32-CO42-CO52 e N32-CO62-CO72-CO82-CO92-CO102. O ângulo entre os anéis são dados pelos mínimos quadrados de seus planos e igual a 72,3^o e também entre os anéis da piridina N42-C142-C152-C162-C172-C182 e N62-C192-C202-C212-C222 -C232, com um ângulo de 69,5^o.

O íon Ni1 tem uma geometria octaédrica menos distorcida que o íon Ni2. As distâncias de ligação do Ni1 aos nitrogênios piridínicos são semelhantes, com valor médio de 2,076 Å^o, mas a distância Ni1-N21 (N21=Nalif.) de 2,110 Å^o está em concordância relativamente boa com 2,124 Å^o encontrado para o |Ni(en)₃|²⁺.²⁷

A tensão no |Ni(tpen)|²⁺ é suficientemente grande para deformar os dois octaédricos. Os ângulos N-Ni-N nas faces N12-N22-N32 e N42-N52-N62 são todos agudos. Como era de se esperar, os ângulos N-Ni-N fora destas faces são todos obtusos. Uma medida interessante da tensão geral nas moléculas 1 e 2 pelos ângulos N32-Ni1-N31'=114,9^o e N32-Ni2-N62 = 115,0^o. Estes ângulos estão no plano e oposto ao anel etileno diamino, e são os ângulos mais tensionados dos octaédros.

A rigidez da estrutura do anel piridil ocasiona a tensão nos anéis relativamente planares contendo átomos de nitrogênio piridina. Uma análise dos ângulos de torção entre as duas estruturas do anel em um plano equatorial forne

cem o grau de curvamento na região interna e externa destes anéis quelatos da moléculas Ni2. Os ângulos são: N32-Ni2-N22-C112 = -33,4° e Ni2-N32-CO62-C112 = -3,1°; N62-Ni2-N52-C242 = 35,3° e Ni2-N62-C192-C242 = 5,6°. Os correspondentes ângulos para moléculas Ni1 são: N32-Ni1-N21-C111 = 34,4° e Ni1-N31 -CO61-C111 = 1,8°. Os ângulos de torção do "backbone" do etilenodiamino das moléculas 1 e 2, N21-C131-C131'-N21' e N22-C132-C262-N52 são: 60,2° e 57,1° respectivamente, com configuração gauche.²⁸ Como os cinco anéis quelatos Ni1-N21-C131 -C131'-N51 e Ni2-N22-C132-C262-N52 não têm condições de desviar a planaridade devido à tensão do anel, foi associado um modelo aproximado do cátion.

O contra-íon CL(1)O₄⁻ exibe coordenação tetraédrica normal, mas cada um dos quatro átomos de oxigênio do ânion CL(2)O₄⁻ ocupa duas posições, com fatores de ocupação de 0,59 e 0,41. Estes oxigênios desordenados foram refinados anisotropicamente. Os parâmetros térmicos dos quatro oxigênios do ânion CL(3)O₄⁻ são muito grandes e claramente anisotrópicos, indicando possível desordem ocupacional. Nenhuma tentativa foi feita no sentido de analisar estes parâmetros térmicos em termos de movimentos de um corpo molecular rígido.

A molécula de água OW é ligada aos átomos de oxigênio O43 perclorato (x, 1-y, z) e O21 através de fracas ligações de hidrogênio, sugerida pelas distâncias e ângulo de 3,03 Å, 3,32 Å e 97,9° respectivamente.

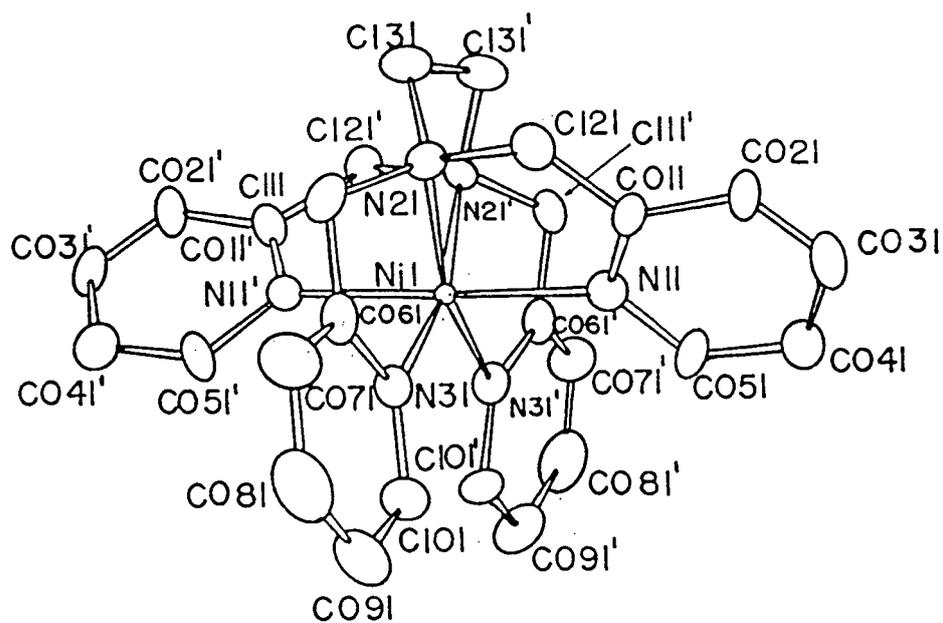


FIGURA 10 - Molécula 1 para o cátion $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+}$.

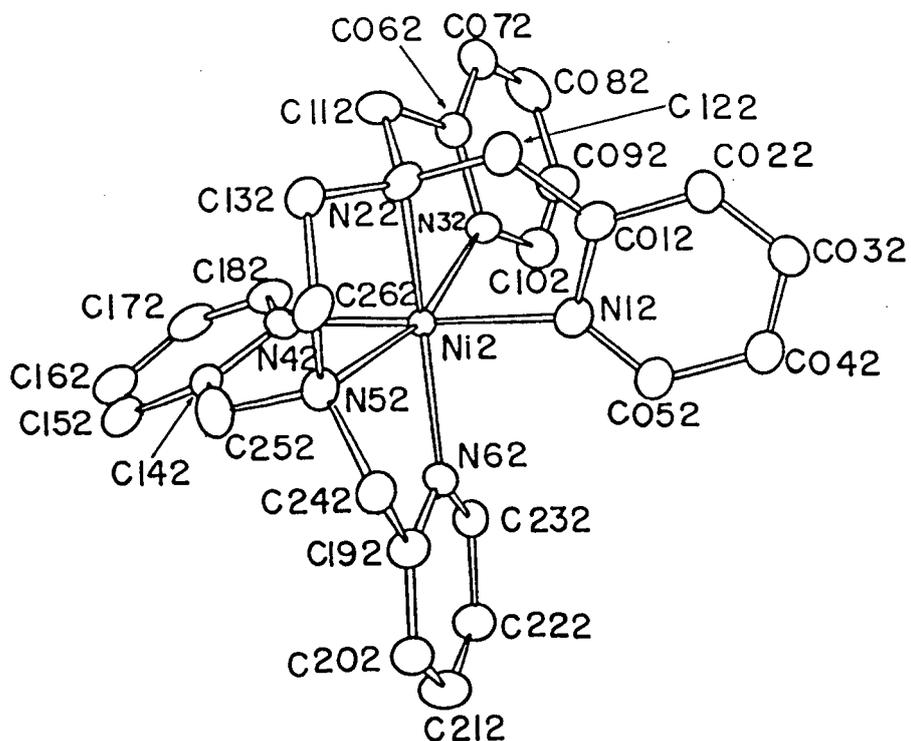


FIGURA 11 - Molécula 2 para o cátion $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+}$.

TABELA 2 - Resumo dos dados cristalográficos.

Fórmula	$C_{26} H_{28} N_6 Ni (ClO_4)_2 \cdot \frac{2}{3} H_2O$
Fórmula peso	694,22
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Z	12
a (Å)	41,205(5)
b (Å)	9,492(2)
c (Å)	23,930(3)
β (°)	108,02(3)
V (Å ³)	8900(6)
D_{calc} (g/cm ⁻³)	1,55
Diâmetro do cristal esférico	0,50 mm
Temperatura (°C)	25
Radiação	Mo K α (grafite), $\lambda = 0,71073$ Å
Tipo de varredura	θ -2 θ
Intervalo medido hkl (triclínico)	-41/39, 0/9, 0/24
No. dados coletados	10,285
No. dados únicos	4521 com 3379 ($I > 3,0 \delta(I)$)
Coefficientes de absorção (cm ⁻¹)	8.31
Parâmetros refinados	634
Parâmetros K e dg no sistema de pess	1,6868, 0,00258
R	0,067
R_w	0,076

TABELA 3 - Parâmetros atômicos do Ni |tpen|(ClO₄)₂ · $\frac{2}{3}$ H₂O .

Átomo	x	y	z	B _{eq.} * (Å ²)
Ni1	0.0000 ⁺	0.1779(1)	0.7500 ⁺	2.15(4)
N11	-0.0072(2)	0.1744(7)	0.6602(3)	4.0(2)
N21	-0.0358(2)	0.0122(6)	0.7267(3)	4.9(2)
N31	-0.0443(2)	0.2953(7)	0.7360(3)	4.2(2)
C011	-0.0307(2)	0.0815(9)	0.6295(4)	5.0(3)
C021	-0.0380(3)	0.060(1)	0.5686(4)	6.1(4)
C031	-0.0218(3)	0.141(1)	0.5399(4)	6.5(4)
C041	0.0026(2)	0.245(1)	0.5697(4)	5.8(3)
C051	0.0083(2)	0.2584(9)	0.6296(3)	4.9(3)
C061	-0.0711(2)	0.212(1)	0.7382(4)	5.1(3)
C071	-0.1027(3)	0.263(1)	0.7313(5)	7.5(5)
C081	-0.1077(3)	0.407(2)	0.7218(6)	9.1(5)
C091	-0.0811(3)	0.497(1)	0.7190(5)	7.9(4)
C101	-0.0483(2)	0.4345(9)	0.7269(4)	5.2(3)
C111	-0.0635(2)	0.060(1)	0.7512(4)	5.9(3)
C121	-0.0505(2)	-0.0006(9)	0.6611(3)	5.5(3)
C131	-0.0169(2)	-0.1140(8)	0.7545(4)	6.0(3)
Ni2	0.1677(0)	0.7583(1)	0.5944(0)	2.38(3)
N12	0.1416(2)	0.9527(7)	0.5871(3)	4.4(2)
N22	0.1337(2)	0.7044(7)	0.6401(3)	4.8(2)
N32	0.1275(2)	0.6947(7)	0.5243(3)	4.3(2)
N42	0.1916(2)	0.5602(7)	0.5935(3)	4.7(2)
N52	0.2041(2)	0.7694(6)	0.6780(3)	4.5(2)
N62	0.2078(1)	0.8542(6)	0.5726(3)	4.2(2)
C012	0.1132(2)	0.9454(8)	0.6049(3)	4.4(3)
C022	0.0880(2)	1.0467(9)	0.5886(4)	4.8(3)
C032	0.0910(2)	1.155(1)	0.5537(4)	5.6(3)
C042	0.1193(2)	1.1643(9)	0.5345(4)	5.8(3)
C052	0.1448(2)	1.0593(9)	0.5535(4)	5.2(3)
C062	0.1049(2)	0.6136(9)	0.5413(3)	4.5(3)
C072	0.0774(2)	0.551(1)	0.5010(4)	5.6(3)
C082	0.0732(2)	0.569(1)	0.4411(5)	7.0(4)
C092	0.0954(2)	0.656(1)	0.4248(4)	6.1(3)
C102	0.1214(2)	0.719(1)	0.4668(4)	5.4(3)
C112	0.1141(2)	0.5820(9)	0.6053(4)	5.5(3)

C122	0.1111(2)	0.825(1)	0.6423(4)	5.8(3)
C132	0.1553(2)	0.6631(9)	0.7000(3)	5.0(3)
C142	0.2213(2)	0.5491(8)	0.6368(4)	4.7(3)
C152	0.2461(3)	0.447(1)	0.6374(5)	6.7(4)
C162	0.2384(3)	0.351(1)	0.5915(6)	7.1(4)
C172	0.2065(3)	0.3596(9)	0.5486(5)	6.3(4)
C182	0.1846(2)	0.4636(9)	0.5497(4)	5.4(3)
C192	0.2318(2)	0.9095(8)	0.6205(3)	4.6(3)
C202	0.2604(2)	0.9753(9)	0.6160(4)	5.5(3)
C212	0.2654(2)	0.982(1)	0.5626(5)	6.3(4)
C222	0.2419(2)	0.925(1)	0.5135(4)	5.7(3)
C232	0.2134(2)	0.8603(9)	0.5197(3)	4.7(3)
C242	0.2222(2)	0.9010(8)	0.6772(3)	5.0(3)
C252	0.2281(2)	0.6494(9)	0.6864(4)	6.1(3)
C262	0.1846(2)	0.7673(8)	0.7192(3)	5.2(3)
CL1	0.1795(1)	0.2482(2)	0.7178(1)	5.09(7)
O11	0.2069(2)	0.2377(8)	0.6937(4)	9.5(4)
O21	0.1747(2)	0.1178(7)	0.7401(3)	8.8(3)
O31	0.1493(2)	0.2928(9)	0.6755(3)	9.4(3)
O41	0.1875(2)	0.3497(8)	0.7627(3)	8.5(3)
CL2	0.0088(1)	0.6767(2)	0.6064(1)	5.21(8)
O12	-0.0033(6)	0.636(2)	0.6508(7)	6.2(5)
O22	0.0296(5)	0.791(2)	0.615(1)	9.8(9)
O32	0.0268(6)	0.576(2)	0.590(1)	10.7(8)
O42	-0.0226(4)	0.704(2)	0.5578(8)	9.8(7)
O12'	-0.018(2)	0.685(6)	0.634(2)	20.(1)
O22'	0.0217(8)	0.819(3)	0.6116(9)	3.5(6)
O32'	0.0384(7)	0.607(3)	0.643(2)	13.(1)
O42'	-0.0025(9)	0.609(4)	0.5553(8)	10.(1)
CL3	0.1502(1)	0.7979(4)	0.8738(2)	8.6(1)
O13	0.1245(4)	0.818(2)	0.8264(8)	22.5(9)
O23	0.1387(6)	0.698(2)	0.9059(8)	26.(1)
O33	0.1738(4)	0.748(3)	0.8577(9)	31.(1)
O43	0.1604(8)	0.893(3)	0.9124(8)	35.(1)
OW	0.1819(3)	0.182(1)	0.8792(4)	14.5(5)

+ Para fixar o átomo Nil sobre o eixo de ordem 2.

$$* B_{eq.} = 4/3 \sum_i \sum_j B_{ij} (a_i \cdot a_j)$$

TABELA 4 - Distâncias Interatômicas selecionadas (Å) e ângulos (°) do $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$.

Molécula 1											
Ni1	-	N11	2.076(6)	N31	-	C061	1.372(12)				
Ni1	-	N21	2.110(7)	N31	-	C101	1.341(11)				
Ni1	-	N31	2.077(7)	N11'	-	C011'	1.347(10)				
Ni1	-	N11'	2.076(6)	N11'	-	C051'	1.367(12)				
Ni1	-	N21'	2.110(7)	N21'	-	C111'	1.505(13)				
Ni1	-	N31'	2.076(7)	N21'	-	C121'	1.503(10)				
N11	-	C011	1.347(10)	N21'	-	C131'	1.472(10)				
N11	-	C051	1.367(12)	N31'	-	C061'	1.372(12)				
N21	-	C111	1.505(13)	N31'	-	C101'	1.341(11)				
N21	-	C121	1.503(10)								
N21	-	C131	1.472(10)								
N11	-	Ni1	-	N21	-	Ni1	-	N31'	162.0(3)		
N11	-	Ni1	-	N31	-	Ni1	-	N11'	90.7(3)		
N11	-	Ni1	-	N11'	-	N31	-	Ni1	-	N21'	162.0(3)
N11	-	Ni1	-	N21'	-	N31	-	Ni1	-	N31'	115.1(3)
N11	-	Ni1	-	N31'	-	N11'	-	Ni1	-	N21'	81.4(3)
N21	-	Ni1	-	N31	-	N11'	-	Ni1	-	N31'	90.2(2)
N21	-	Ni1	-	N11'	-	N21'	-	Ni1	-	N31'	81.3(3)
N21	-	Ni1	-	N21'	-						
Molécula 2											
Ni2	-	N12	2.116(6)	N32	-	C062	1.363(11)				
Ni2	-	N22	2.091(8)	N32	-	C102	1.340(11)				
Ni2	-	N32	2.050(6)	N42	-	C142	1.343(10)				
Ni2	-	N42	2.126(7)	N42	-	C182	1.353(11)				
Ni2	-	N52	2.099(6)	N52	-	C242	1.459(10)				
Ni2	-	N62	2.089(7)	N52	-	C252	1.480(11)				
N12	-	C012	1.363(12)	N52	-	C262	1.455(13)				
N12	-	C052	1.324(11)	N62	-	C192	1.366(9)				
N22	-	C112	1.511(10)	N62	-	C232	1.356(11)				
N22	-	C122	1.481(12)								
N22	-	C132	1.487(10)								
N12	-	Ni2	-	N22	-	Ni2	-	N62	161.3(3)		
N12	-	Ni2	-	N32	-	Ni2	-	N42	89.5(2)		
N12	-	Ni2	-	N42	-	N32	-	Ni2	-	N52	162.3(3)
N12	-	Ni2	-	N52	-	N32	-	Ni2	-	N62	115.2(3)
N12	-	Ni2	-	N62	-	N42	-	Ni2	-	N52	81.8(2)
N22	-	Ni2	-	N32	-	N42	-	Ni2	-	N62	88.8(3)
N22	-	Ni2	-	N42	-	N52	-	Ni2	-	N62	80.1(3)

TABELA 5 - Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) para o Ni |tpen| (ClO₄)₂ · $\frac{2}{3}$ H₂O.

Molécula 1			
C011 - C021	1.410(12)	C061 - C071	1.354(15)
C011 - C121	1.492(14)	C061 - C111	1.488(13)
C021 - C031	1.338(16)	C071 - C081	1.381(20)
C031 - C041	1.431(13)	C081 - C091	1.411(18)
C041 - C051	1.387(13)	C091 - C101	1.435(15)
Ni1 - N11 - C011	115.0(6)	N21 - C111- C061	110.1(8)
Ni1 - N11 - C051	127.1(5)	N21 - C121- C011	112.3(7)
Ni1 - N21 - C111	103.1(5)	C111 - N21 - C121	108.7(6)
Ni1 - N21 - C121	111.1(5)	C111 - N21 - C131	115.5(7)
Ni1 - N21 - C131	104.9(5)	C121 - N21 - C131	113.0(6)
Ni1 - N31 - C061	111.1(5)	N31 - C061- C111	116.8(8)
Ni1 - N31 - C101	127.8(6)	N31 - C601- C071	122.7(9)
N11 - C011- C121	118.6(7)	N31 - C101- C091	119.6(9)
N11 - C051- C041	122.7(7)	C061 - C071- C081	117.6(9)
N11 - C051- C041	122.7(7)	C071 - C081- C091	122.1(9)
C011 - N11 - C051	117.8(7)	C081 - C091- C101	116.9(9)
C021 - C031- C041	121.7(8)	C061 - N31 - C101	120.1(9)
C031 - C041- C051	116.7(9)	C071 - C061- C111	121.5(9)

Molécula 2

C012 - C022	1.380(11)	C142 - C252	1.478(12)
C012 - C122	1.474(13)	C142 - C152	1.409(13)
C022 - C032	1.357(14)	C152 - C162	1.383(16)
C032 - C042	1.380(15)	C162 - C172	1.395(15)
C042 - C052	1.417(12)	C172 - C182	1.345(14)
C062 - C072	1.375(11)	C192 - C242	1.527(13)
C062 - C112	1.490(12)	C192 - C202	1.369(13)

C072 - C082	1.402(16)	C202 - C212	1.357(16)
C082 - C092	1.374(16)	C212 - C222	1.379(12)
C092 - C102	1.359(12)	C222 - C232	1.375(13)
		C132 - C262	1.518(12)

Ni2 - N12 - C012	113.1(5)	N32 - C062 - C112	116.1(6)
Ni2 - N12 - C052	125.0(6)	N32 - C062 - C072	121.8(8)
Ni2 - N22 - C112	103.3(6)	N32 - C102 - C092	122.6(9)
Ni2 - N22 - C122	112.1(6)	C062 - C072 - C082	118.5(9)
Ni2 - N22 - C132	105.7(5)	C072 - C082 - C092	118.9(8)
Ni2 - N32 - C062	112.1(5)	C082 - C092 - C102	119.6(9)
Ni2 - N32 - C102	129.5(6)	C062 - N32 - C102	118.3(6)
Ni2 - N42 - C142	112.1(5)	C072 - C062 - C112	121.7(8)
Ni2 - N42 - C182	128.3(5)	N42 - C142 - C152	123.1(8)
Ni2 - N52 - C242	104.4(4)	N42 - C142 - C252	118.1(7)
Ni2 - N52 - C252	110.0(5)	N42 - C182 - C172	122.0(8)
Ni2 - N52 - C262	105.2(5)	C142 - C152 - C162	117.2(8)
Ni2 - N62 - C192	112.4(6)	C152 - C162 - C172	118.7(9)
Ni2 - N62 - C232	128.9(5)	C162 - C172 - C182	120.9(9)
N12 - C012 - C122	116.5(7)	C142 - N42 - C182	118.0(7)
N12 - C012 - C022	121.3(8)	N52 - C242 - C192	109.3(6)
N12 - C052 - C042	122.0(9)	N52 - C252 - C142	115.7(6)
C012 - C022 - C032	119.9(9)	N52 - C262 - C132	111.1(7)
C022 - C032 - C042	120.0(8)	C242 - N52 - C252	109.8(7)
C032 - C042 - C052	117.9(9)	C242 - N52 - C262	114.4(6)
C012 - N12 - C052	119.0(7)	C252 - N52 - C262	112.6(6)
C022 - C012 - C122	122.3(9)	N62 - C192 - C242	114.0(7)
N22 - C112 - C062	109.6(7)	N62 - C192 - C202	121.9(8)
N22 - C122 - C012	115.0(8)	N62 - C232 - C222	121.2(7)
N22 - C132 - C262	107.6(7)	C192 - C202 - C212	118.6(8)
C112 - N22 - C122	112.1(6)	C202 - C212 - C222	120.9(9)
C112 - N22 - C132	112.8(6)	C212 - C222 - C232	118.7(9)
C122 - N22 - C132	111.4(7)	C192 - N62 - C232	118.6(7)
		C242 - C192 - C202	123.9(7)

CL1 tetraédro

CL1	-	O11	1.42(1)
	-	O21	1.386(7)
	-	O31	1.406(7)
	-	O41	1.404(8)

Média 1.404 Å

O11	-	CL1	-	O21	108.5(5)
O11	-		-	O31	111.6(5)
O11	-		-	O41	109.4(5)
O21	-		-	O31	110.2(5)
O21	-		-	O41	110.2(5)
O31	-		-	O41	106.8(5)
Average					109.5°

CL2 tetraédro

CL2	-	O12	1.36(2)
	-	O22	1.36(2)
	-	O32	1.34(3)
	-	O42	1.47(2)

Média 1.38 Å

O12	-	CL2	-	O22	118(2)
O12	-		-	O32	113(2)
O12	-		-	O42	103(2)
O22	-		-	O32	104(2)
O22	-		-	O42	110(2)
O32	-		-	O42	109(2)
Média					110°

CL3 tetraédro

CL3	-	O13	1.31(2)
	-	O23	1.40(2)
	-	O33	1.25(3)
	-	O43	1.27(2)

Média 1.31 Å

O13	-	CL3	-	O23	105(1)
O13	-		-	O33	107(1)
O13	-		-	O43	122(1)
O23	-		-	O33	110(2)
O23	-		-	O43	100(2)
O33	-		-	O43	112(2)
Média					109°

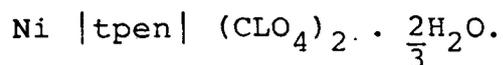
CL2' tetraédro

CL2'	-	O12'	1.46(7)
	-	O22'	1.44(3)
	-	O32'	1.43(3)
	-	O42'	1.33(3)

Média 1.42 Å

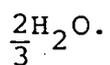
O12'	-	CL2'	-	O22'	103(3)
O12'	-		-	O32'	112(3)
O12'	-		-	O42'	110(3)
O22'	-		-	O32'	100(2)
O22'	-		-	O42'	123(2)
O32'	-		-	O42'	110(2)
Average					109°

TABELA 6 - Fatores anisotrópicos de temperatura do



Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Ni1	0.0352(8)	0.0282(8)	0.0190(8)	0.0000(0)	0.0092(6)	0.0000(0)
N11	0.050(4)	0.054(4)	0.044(4)	-0.004(3)	0.009(3)	-0.002(3)
N21	0.090(5)	0.051(4)	0.047(4)	0.001(3)	0.021(4)	-0.019(4)
N31	0.051(4)	0.064(5)	0.042(4)	-0.005(3)	0.013(3)	0.000(4)
C011	0.078(6)	0.067(6)	0.051(5)	0.017(5)	0.030(5)	0.008(5)
C021	0.099(7)	0.097(7)	0.042(6)	0.002(5)	0.032(5)	-0.002(6)
C031	0.106(8)	0.103(8)	0.040(5)	0.001(6)	0.025(6)	0.029(7)
C041	0.080(7)	0.079(7)	0.061(6)	0.004(5)	0.023(5)	0.017(6)
C051	0.071(6)	0.075(6)	0.045(5)	0.023(5)	0.027(4)	0.005(5)
C061	0.057(6)	0.085(7)	0.056(5)	-0.005(5)	0.026(4)	-0.006(5)
C071	0.076(8)	0.093(9)	0.118(9)	-0.006(7)	0.033(7)	0.006(7)
C081	0.057(7)	0.16(1)	0.14(1)	-0.04(1)	0.049(7)	-0.012(8)
C091	0.082(7)	0.102(9)	0.110(9)	-0.014(7)	0.022(6)	0.040(7)
C101	0.080(6)	0.053(6)	0.056(5)	-0.010(4)	0.009(5)	0.000(5)
C111	0.080(6)	0.086(7)	0.068(6)	-0.002(5)	0.039(5)	-0.032(5)
C121	0.089(7)	0.069(6)	0.044(5)	-0.018(4)	0.014(5)	-0.020(5)
C131	0.097(7)	0.048(5)	0.078(6)	0.003(5)	0.019(6)	-0.002(5)
Ni2	0.0316(6)	0.0303(6)	0.0291(6)	0.0027(5)	0.0105(5)	-0.0006(5)
N12	0.063(4)	0.045(4)	0.061(4)	0.003(4)	0.020(4)	-0.006(3)
N22	0.076(5)	0.054(4)	0.063(5)	0.007(4)	0.034(4)	-0.003(4)
N32	0.049(4)	0.058(4)	0.051(5)	0.002(3)	0.009(3)	-0.009(3)
N42	0.049(4)	0.058(4)	0.067(4)	-0.011(4)	0.011(3)	-0.006(3)
N52	0.073(5)	0.044(4)	0.049(4)	0.001(3)	0.013(3)	0.003(3)
N62	0.048(4)	0.055(4)	0.059(4)	-0.003(3)	0.020(3)	0.000(3)
C012	0.071(6)	0.047(5)	0.054(5)	-0.006(4)	0.027(5)	-0.001(5)
C022	0.056(5)	0.054(5)	0.072(6)	-0.001(5)	0.016(5)	0.006(5)
C032	0.058(6)	0.063(6)	0.086(7)	0.002(5)	0.014(5)	0.005(5)
C042	0.076(6)	0.059(6)	0.080(7)	0.010(5)	0.015(5)	0.000(5)
C052	0.065(6)	0.054(5)	0.073(6)	0.006(5)	0.015(5)	-0.004(5)
C062	0.050(5)	0.058(5)	0.060(6)	0.009(4)	0.012(5)	0.001(4)
C072	0.057(6)	0.076(6)	0.069(6)	0.006(5)	0.004(5)	0.000(5)

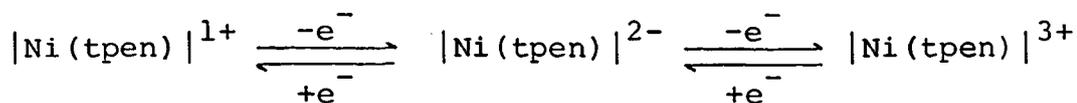
C082	0.063(6)	0.095(8)	0.092(8)	-0.011(6)	0.000(6)	0.001(6)
C092	0.065(6)	0.094(7)	0.067(7)	0.008(6)	0.014(5)	-0.008(6)
C102	0.075(6)	0.080(6)	0.045(6)	-0.005(5)	0.010(5)	-0.006(5)
C112	0.054(5)	0.073(6)	0.082(7)	0.009(5)	0.020(5)	-0.013(5)
C122	0.083(6)	0.078(6)	0.079(6)	0.019(5)	0.053(6)	0.019(5)
C132	0.076(6)	0.062(6)	0.052(5)	0.008(4)	0.017(5)	-0.003(5)
C142	0.058(5)	0.051(5)	0.076(6)	0.016(5)	0.028(5)	0.003(4)
C152	0.101(8)	0.062(6)	0.115(8)	0.026(6)	0.070(7)	0.012(6)
C162	0.100(8)	0.069(7)	0.117(9)	0.013(7)	0.060(8)	0.004(6)
C172	0.112(8)	0.045(6)	0.111(8)	0.001(5)	0.075(8)	-0.010(6)
C182	0.090(6)	0.047(5)	0.081(6)	-0.018(5)	0.048(5)	-0.019(5)
C192	0.065(5)	0.055(5)	0.058(5)	-0.009(4)	0.022(4)	-0.005(4)
C202	0.066(6)	0.064(6)	0.081(7)	-0.003(5)	0.028(5)	-0.007(5)
C212	0.073(6)	0.082(7)	0.099(8)	-0.008(6)	0.045(6)	-0.012(5)
C222	0.073(6)	0.073(6)	0.080(7)	-0.005(5)	0.039(6)	-0.006(5)
C232	0.061(5)	0.070(6)	0.055(5)	0.003(4)	0.026(4)	0.002(5)
C242	0.074(6)	0.058(5)	0.052(5)	-0.006(4)	0.011(4)	-0.008(4)
C252	0.084(6)	0.069(6)	0.067(6)	0.001(5)	0.005(5)	0.011(5)
C262	0.091(7)	0.060(5)	0.045(5)	0.002(4)	0.019(5)	-0.003(5)
CL1	0.069(2)	0.056(1)	0.069(1)	0.003(1)	0.023(1)	0.005(1)
O11	0.127(7)	0.116(6)	0.154(8)	0.023(5)	0.094(6)	0.009(5)
O21	0.173(7)	0.054(4)	0.146(7)	0.026(4)	0.106(6)	0.016(4)
O31	0.111(6)	0.123(6)	0.090(5)	-0.012(5)	-0.020(5)	0.022(5)
O41	0.112(5)	0.094(5)	0.104(6)	-0.032(5)	0.013(4)	-0.006(4)
CL2	0.074(2)	0.065(1)	0.068(2)	-0.007(1)	0.035(1)	-0.009(1)
O12	0.12(1)	0.09(1)	0.034(6)	0.006(7)	0.046(7)	-0.037(9)
O22	0.10(2)	0.09(2)	0.19(2)	-0.02(1)	0.06(1)	-0.05(1)
O32	0.14(2)	0.09(1)	0.21(2)	-0.06(1)	0.11(2)	0.01(1)
O42	0.09(1)	0.14(1)	0.11(1)	0.06(1)	-0.03(1)	-0.018(9)
O12'	0.27(6)	0.28(6)	0.34(7)	-0.22(5)	0.26(5)	-0.19(5)
O22'	0.08(2)	0.02(1)	0.04(1)	0.005(8)	0.04(1)	0.008(9)
O32'	0.12(2)	0.15(2)	0.18(3)	0.04(2)	-0.04(2)	0.01(2)
O42'	0.16(3)	0.20(3)	0.02(1)	-0.03(1)	0.02(1)	-0.10(2)
CL3	0.085(2)	0.147(3)	0.090(2)	-0.001(2)	0.023(2)	-0.010(2)
O13	0.24(2)	0.27(2)	0.26(2)	0.06(1)	-0.05(1)	0.13(1)
O23	0.41(3)	0.37(2)	0.22(2)	-0.01(2)	0.09(2)	-0.20(2)
O33	0.19(1)	0.81(5)	0.23(2)	0.10(2)	0.12(1)	0.21(2)
O43	0.71(5)	0.45(3)	0.20(2)	-0.19(2)	0.18(2)	-0.42(3)
OW	0.25(1)	0.19(1)	0.086(6)	0.013(6)	0.024(7)	-0.01(1)

TABELA 7 - Coordenadas dos hidrogênios do Ni |tpen| (ClO₄)₂ .

Átomo	x	y	z	U ₁₁
H'11(C111)	-0.0549	0.0439	0.7997	0.050
H"11(C111)	-0.0862	-0.0033	0.7335	"
H'12(C121)	-0.0516	-0.1112	0.6491	"
H"12(C121)	-0.0770	0.0388	0.6485	"
H'1(C112)	0.1291	0.4857	0.6166	"
H"1(C112)	0.0907	0.5655	0.6179	"
H'2(C122)	0.1168	0.8607	0.6871	"
H"2(C122)	0.0845	0.7861	0.6279	"
H'3(C132)	0.1402	0.6634	0.7302	"
H"3(C132)	0.1653	0.5568	0.6994	"
H'4(C242)	0.2054	0.9894	0.6790	"
H"4(C242)	0.2447	0.9071	0.7148	"
H'5(C252)	0.2286	0.5936	0.7256	"
H"5(C252)	0.2540	0.6940	0.6932	"
H'6(C262)	0.2013	0.7391	0.7631	"
H"6(C262)	0.1743	0.8719	0.7222	"

3.1.2 - MEDIDAS DE SUCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA E VOLTAMETRIA CÍCLICA DO $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+}$.

As medidas de susceptibilidade magnética para o complexo $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+}$ feitas na faixa de temperatura de 98 a 293 K pelo método Faraday apresentaram momento magnético efetivo (μ_{eff}) de 2,83 B.M.. Este resultado está em concordância com o valor de "spin only" para um sistema d^8 . As medidas de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+}$ (Tabelas 8 e 9, respectivamente) foram realizadas na faixa de potencial de 2,0 V a -1,60 V vs Ag/AgCl em acetonitrila (TBAPF₆ como eletrólito suporte). O voltamograma resultante mostra uma onda reversível (Figura 12 A) com $E^{\circ'} = 1,88$ V vs Fc⁺/Fc para o processo de transferência de elétrons, correspondente a formação da espécie $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{1+}$ e uma onda quase reversível (Figura 12 A) em $E^{\circ'} = +1,15$ V vs Fc⁺/Fc correspondente a formação da espécie $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{3+}$. Portanto, o processo está descrito de acordo com o seguinte esquema de reação:



As ondas dos voltamogramas cíclicos para o acoplamento $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+/1+}$ e $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{3+/2+}$ foram registradas independentes do caminho e confirmam a reversibilidade do acoplamento $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+/1+}$ e a quase reversibilidade para o acoplamento $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{3+/2+}$. Os voltamogramas cíclicos registrados no intervalo de potencial de -0,80 V a -1,60 V vs Ag/AgCl (Figura 12 B), nas velocidades de 20 a 500 mVs⁻¹, os resultados mostram $\Delta E_p = 60$ mV e a razão $i_{pc}/i_{pa} \approx 1,0$, e permanecendo

constante em velocidades altas. O complexo de níquel (I) é gerado eletroquimicamente em solução na superfície do eletrodo, sem mudança na primeira esfera de coordenação do níquel central. O acoplamento $|\text{Ni}(\text{tpen})|^{3+/2+}$ mostra uma onda no CV quase reversível (Figura 12 C), no intervalo de +1,95 V a +1,45 V vs Ag/AgCl. Os valores de E^0 são independentes das velocidades (50 mVs^{-1} a 500 mVs^{-1}), ΔE_p cresce com o aumento de velocidade, mesmo em velocidade baixa o valor de ΔE_p é bem maior que 60 mV. Destes resultados é evidente que a redução da espécie $|\text{Ni}(\text{tpen})|^{1+}$ é mais estável no meio aprótico do que a espécie $|\text{Ni}(\text{tpen})|^{3+}$. Em solução aquosa tanto Ni(I) e Ni(III) não apresentaram comportamento eletroquímico. Estes potenciais redox de -1,88 V e +1,18 V vs Fc^+/Fc para os acoplamentos $\text{Ni}^{2+/1+}$ e $\text{Ni}^{3+/2+}$, respectivamente asseguram que a espécie $|\text{Ni}(\text{tpen})|^{1+}$ é um forte redutor, enquanto a espécie $|\text{Ni}(\text{tpen})|^{3+}$ é um forte oxidante. A estabilidade da forma reduzida deste complexo pode ser interpretada em termos de flexibilidade e adaptabilidade do ligante tpen na troca de geometria da primeira esfera de coordenação, ocasionada durante a troca dos estados formais de oxidação (d^8 e d^9). Este fato é fortemente confirmado na determinação da estrutura por raios-X do íon $|\text{Ni}(\text{tpen})|^{2+}$, o qual mostra uma forte distorção para o complexo de Ni(II). Na soma deste efeito, com a estabilização da forma reduzida das espécies de Ni(I) e Cu(I) é evidente a capacidade π acceptora dos quatro anéis piridil do ligante tpen. A consistência desta interpretação sugere que o tpen pode ser um ligante de natureza de campo forte: A magnitude de Dq para o $|\text{Ni}(\text{tpen})|^{2+} = 1,216 \text{ cm}^{-1}$ é apenas 49 cm^{-1} mais baixo que o complexo $|\text{Ni}(\text{bipy})|^{2+}$ e 54 cm^{-1} mais baixo que o complexo $|\text{Ni}(\text{phen})_3|^{2+}$.²⁹ Entretanto, esses efeitos não são tão dramati

como é esperado e, portanto, o fracasso para isolar a espécie Ni(I) não surpreende.

TABELA 8 - Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Ni}^{\text{II/I}}$.

Velocidade (mVs^{-1})	$E^{\circ'}$ (V)	ΔE_p (mV)	i_{pc}/i_{pa}	Reação eletroquímica
20	-1,88	60	$\cong 1,0$	reversível
100	-1,88	60	$\cong 1,0$	reversível
200	-1,88	60	$\cong 1,0$	reversível
500	-1,88	60	$\cong 1,0$	reversível

TABELA 9 - Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Ni}^{\text{II/III}}$.

Velocidade (Mvs^{-1})	$E^{\circ'}$ (V)	ΔE_p (mV)	i_{pc}/i_{pa}	Reação eletroquímica
50	+1,18	80	-	quase-reversível
100	+1,18	80	-	quase-reversível
200	+1,18	110	-	quase-reversível
500	+1,18	130	-	quase-reversível

Todas as medidas foram medidos vs ferroceno (Ag/AgCl eletrodo de referência) em acetonitrila, com 0,1 M de TBAPF como eletrólito suporte: 10^{-3}M concentração do complexo; eletrodo de trabalho carbono.

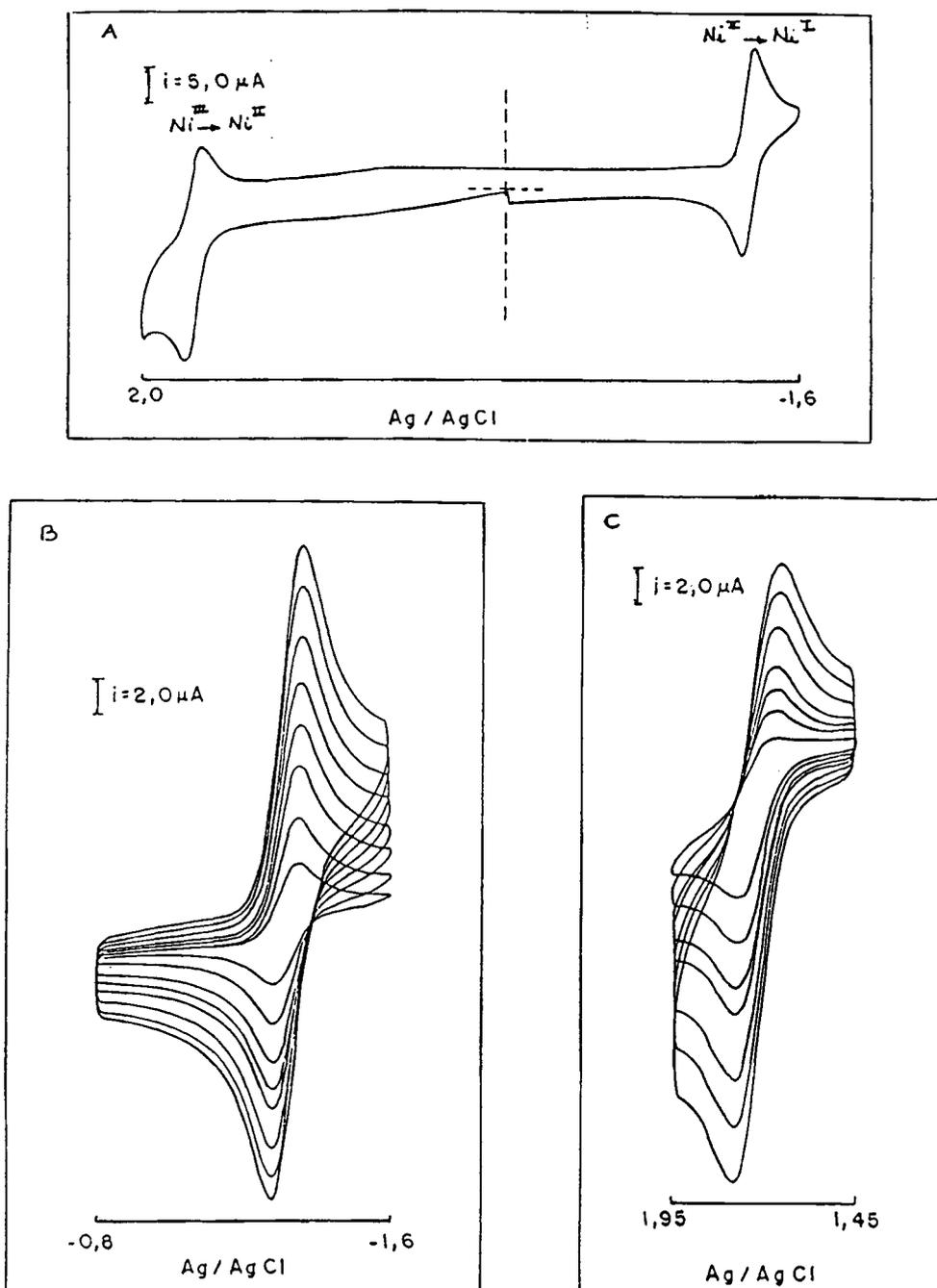


FIGURA 12 - Voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$.

A - Velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} para os acoplamentos $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ e $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$.

B - Acoplamento $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ e velocidade de varredura 20, 50, 100, 150, 200, 300, 400 e 500 mVs^{-1} .

C - Acoplamento $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ e velocidade de varredura 50, 100, 150, 200, 300, 400 e 500 mVs^{-1} .

3.2 - MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA E COULOMETRIA DO



As medidas de voltametria cíclica para o complexo de $[\text{Cu}(\text{tpen})]^{2+}$ (Tabela 10), foram realizadas na faixa de potencial de +0,35 V a -0,45 V vs Ag/AgCl em acetonitrila (TBAPF₆ como eletrólito suporte). O voltamograma resultante mostra uma onda reversível (Figura 13 com dependência de velocidade) com $E^{0'} = -0,60$ V vs Fc⁺/Fc, $\Delta E_p = 60$ mV e a razão $i_{pc}/i_{pa} \approx 1,0$ para o acoplamento $[\text{Cu}(\text{tpen})]^{2+/1+}$. Medidas de coulometria sobre o $[\text{Cu}(\text{tpen})]^{2+}$ (Figura 14), aplicando - se um potencial de -1,10 V vs Fc⁺/Fc confirmam a transferência de um elétron para cada sítio de cobre ($n = 1,0 \pm 0,2$). O voltamograma cíclico desta solução também confirma o potencial redox de acoplamento $\text{Cu}^{2+/1+}$, assegurando que a espécie $[\text{Cu}(\text{tpen})]^{1+}$ é um fraco redutor e sendo formado em solução sem mudança na primeira esfera de coordenação do cobre central. Dados de literatura propostos por Anderegg e Wenk³⁰, baseados em espectroscopia infravermelho sugerem que no complexo de $[\text{Cu}(\text{tpen})]^{2+}$ o ligante estaria pentacoordenado com o cobre, e que um grupo piridil estaria pendente. A Figura 15 mostra o monitoramento espectrofotométrico do complexo de cobre (I) para cobre (II) (gerado na coulometria). O ponto isobéstico em 545 nm reforça a presença das duas espécies em solução. Esta relativa estabilidade da espécie $[\text{Cu}(\text{tpen})]^{1+}$ evidencia a capacidade do tpen em estabilizar baixos estados de oxidação.

TABELA 10 - Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Cu}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Cu}^{\text{II/I}}$.

Velocidade (mVs^{-1})	$E^{\circ'}$ (V)	ΔE_p (mV)	i_{pc}/i_{pa}	Reação eletroquímica
25	-0,60	60	$\cong 1,0$	reversível
50	-0,60	70	$\cong 1,0$	reversível
100	-0,60	70	$\cong 1,0$	reversível
200	-0,60	70	$\cong 1,0$	reversível

Todos os potenciais foram medidos vs ferroceno (Ag/AgCl eletrodo de referência) em acetonitrila, com 0,1 M de TBAPF_6 como eletrólito suporte: 10^{-3} M concentração do complexo; eletrodo de trabalho carbono.

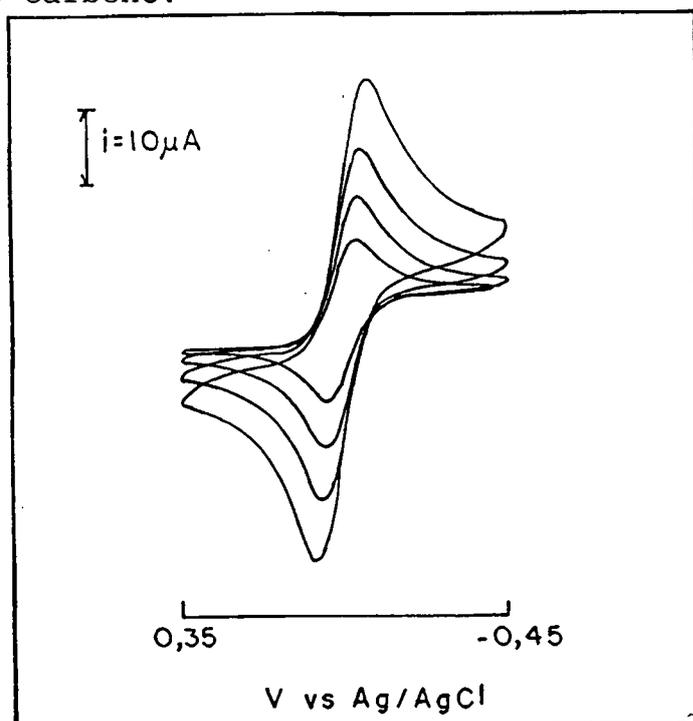


FIGURA 13 - Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Cu}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ e velocidade de varredura de 25, 50, 100 e 200 mVs^{-1} .

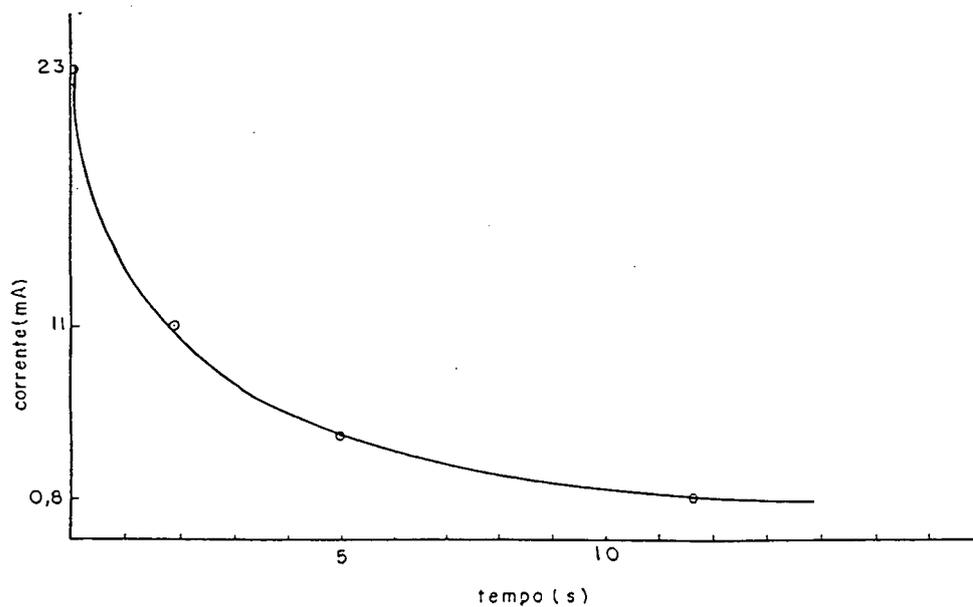


FIGURA 14 - Curva coulométrica de redução do complexo de $[\text{Cu}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$.

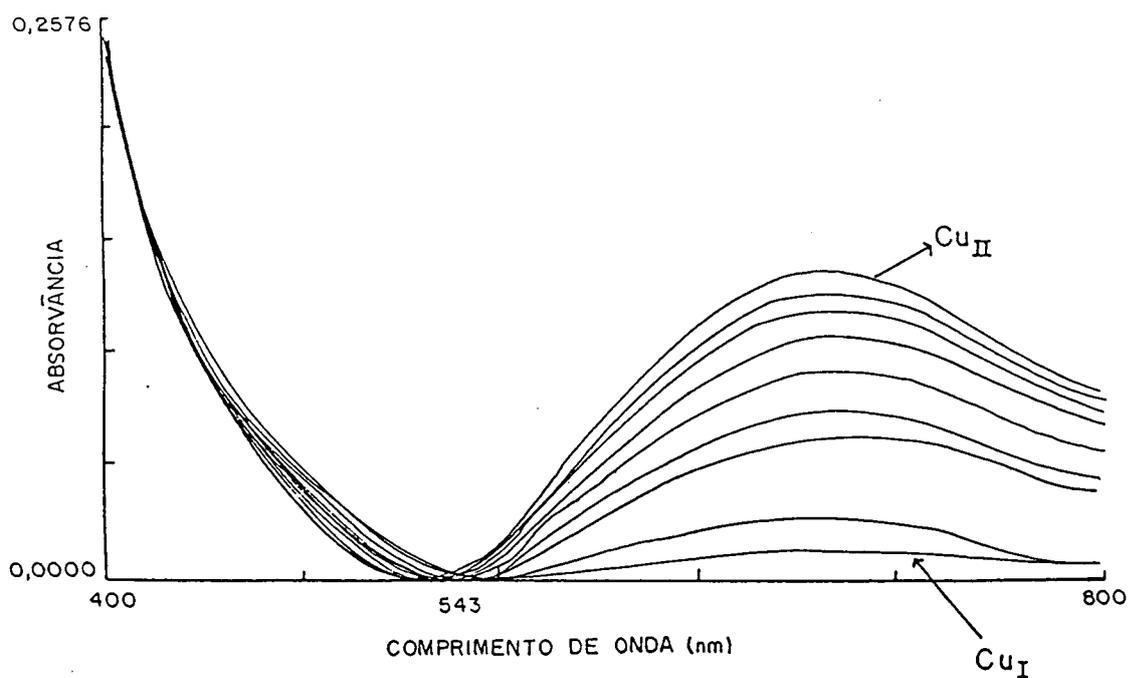


FIGURA 15 - Monitoramento espectrofotométrico de $\text{Cu}(\text{I})$ gerado coulometricamente para $\text{Cu}(\text{II})$ exposto ao ar.

3.3 - MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA, COULOMETRIA E ESPECTRO ELETROQUÍMICA DO $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$

Os estudos de cv com o complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$ em meio orgânico estão em concordância com os dados publicados na literatura.³¹ O voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$ (Figura 16), em solução aquosa (0,1 M Na_2SO_4 como eletrólito suporte) realizadas no intervalo de 0,00 V a +0,70 V vs SCE (Tabela 11). Os dados de cv mostram reversibilidade eletroquímica com $E^{\circ'} = 0,40$ V vs SCE, $\Delta E_p = 60$ mV e a razão $i_{pc}/i_{pa} \approx 1,0$ para o acoplamento $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{3+/2+}$. Na coulometria a espécie $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{3+}$ (Figura 17), é gerada em solução aplicando-se um potencial de +0,60 V vs SCE, com um valor de $n = 1,0 \pm 0,1$ elétron para cada sítio de ferro. O voltamograma cíclico e espectro UV-Visível também confirmam a formação da espécie oxidada. Os experimentos espectroeletróquímicos para o $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$ foram feitas nas mesmas condições experimentais empregadas para o cv. A Figura 18A mostra a dependência da mudança espectral na faixa UV-Visível em função do potencial aplicado, como resultado do processo de eletrólise de uma solução aquosa $2,0 \times 10^{-4}$ M do complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$. A espécie $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{3+}$ gerada exibe um ombro de 416 nm. Os dados espectropotenciostáticos em 416 nm (Figura 18 B) fornecem um plote Nernstiano com um valor $E^{\circ'} = +0,29$ V vs SCE e o número de elétrons transferidos é 0,84. Estes dados estão em plena concordância com os dados de cv e coulometria.

TABELA 11 - Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Fe}^{\text{II/III}}$.

Velocidade (mVs^{-1})	$E^{\circ'}$ (mV)	ΔE_p (mV)	i_{pc}/i_{pa}	Reação eletroquímica
25	0,40	60	$\cong 1,0$	reversível
50	0,40	60	$\cong 1,0$	reversível
100	0,40	70	$\cong 1,0$	reversível
200	0,40	80	$\cong 0,88$	reversível

Todas as medidas foram feitas vs SCE (eletrodo de referência) com 0,1 M de sulfato de sódio como eletrólito suporte : 10^{-3} M concentração do complexo; eletrodo de trabalho carbono.

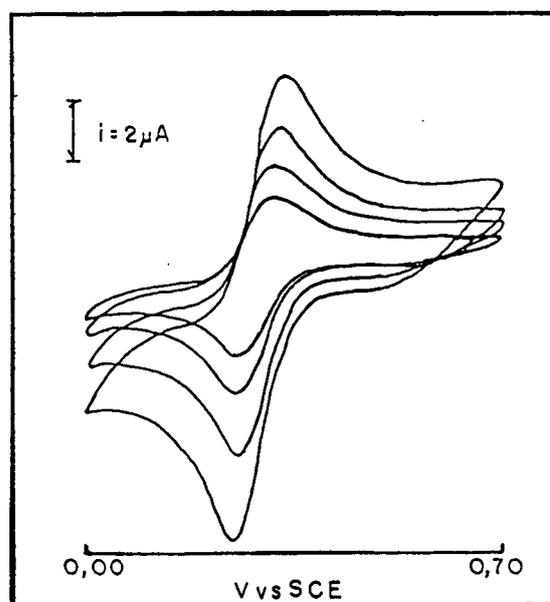


FIGURA 16 - Voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ e velocidade de varredura de 25, 50, 100 e 200 mVs^{-1} .

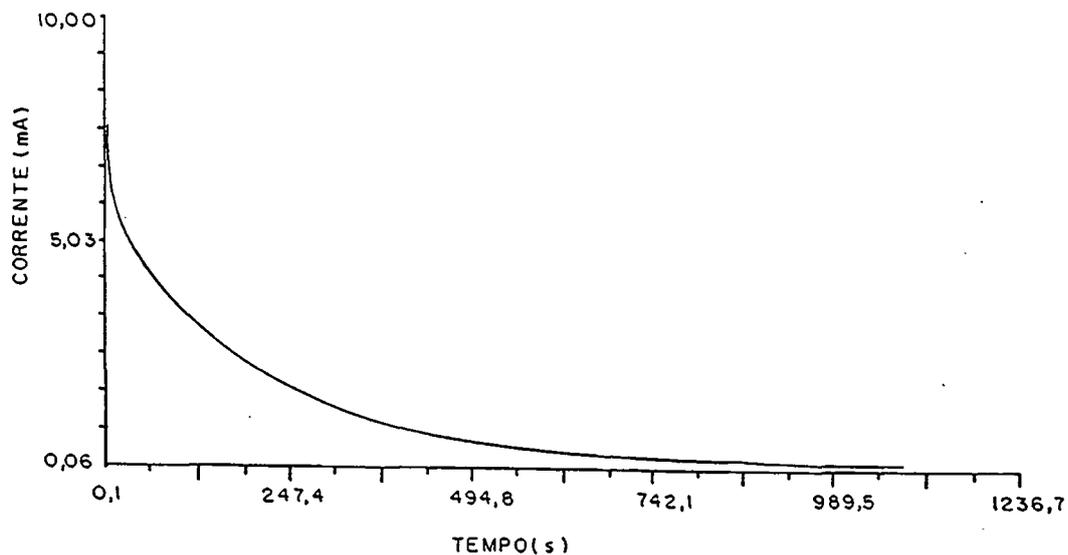


FIGURA 17 - Curva coulométrica de oxidação do complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$.

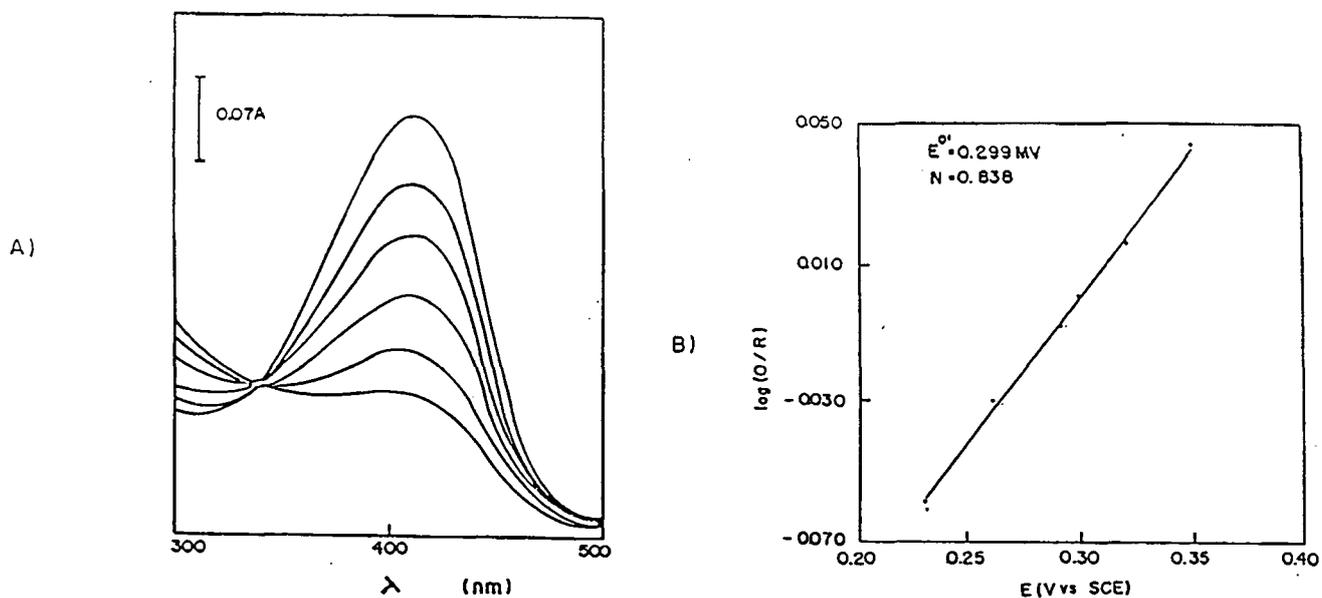


FIGURA 18 - A) Espectros registrados durante o experimento espectroeletróquímico com 2×10^{-4} M de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa 0,1 M de Na_2SO_4 . Potenciais aplicados em mV vs SCE: 20, 23, 26, 29, 32 e 35.

B) Plote Nernstiano de oxidação do complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$.

3.4 - ESPECTRO UV-VISÍVEL E MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA

MÖSSBAUER DO $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{3+}$

O espectro UV-Visível (300 - 700 nm) em água para o complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 8) apresenta um ombro em 416 nm ($\epsilon \cong 1623 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), proveniente de banda de transferência de carga próxima ao ultravioleta.³²

As medidas de Mössbauer*** para o composto $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{3+}$ (Tabela 12 e Figura 19-A e 19-B) realizadas na temperatura 300 K apresentam 100% para o composto na forma alto spin. Na temperatura de 115 K o espectro Mössbauer já indica uma transição localizada de equilíbrio de spin (fenômeno spin Crossover), Fe^{II} alto spin (88%) para Fe^{II} baixo spin (12%) juntamente com um processo de relaxação paramagnética das espécies Fe^{III} alto spin. Uma medida feita a 80 K (Figura 19-C) a população Fe^{III} baixo spin cresce com o aumento de Fe^{III} alto spin, ou seja o equilíbrio de spin e a relaxação paramagnética praticamente se mantém.

As medidas de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em meio aquoso e meio orgânico sob as mesmas condições do complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ confirmam os mesmos valores de $E^{\text{O}'}$, ΔE_p , i_{pc}/i_{pa} com o comportamento reversível.

***Agradecemos ao Prof. Dr. Valderez Drago do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina pela exeção das medidas Mössbauer e discussões enriquecedoras no trabalho.

TABELA 12 - Parâmetros de Mössbauer⁵⁷ Fe para o complexo
 $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

T (K)	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	ω_1	ω_2	ABS (%)
300	+0,100(1)	0,919	0,265(2)	0,257(2)	100 .
115	+0,082(1)	1,096(2)	0,84 (1)	0,46 (1)	88 ..
	+0,400(1)	0,517(2)	0,28 (1)	0,28 (1)	12 ...

. 100% - Fe^{III} alto spin
 .. 88% - Fe^{III} alto spin que está se transformando competi-
 tivamente para baixo spin e por relaxação paramag-
 nética
 ... 12% - Fe^{III} baixo spin

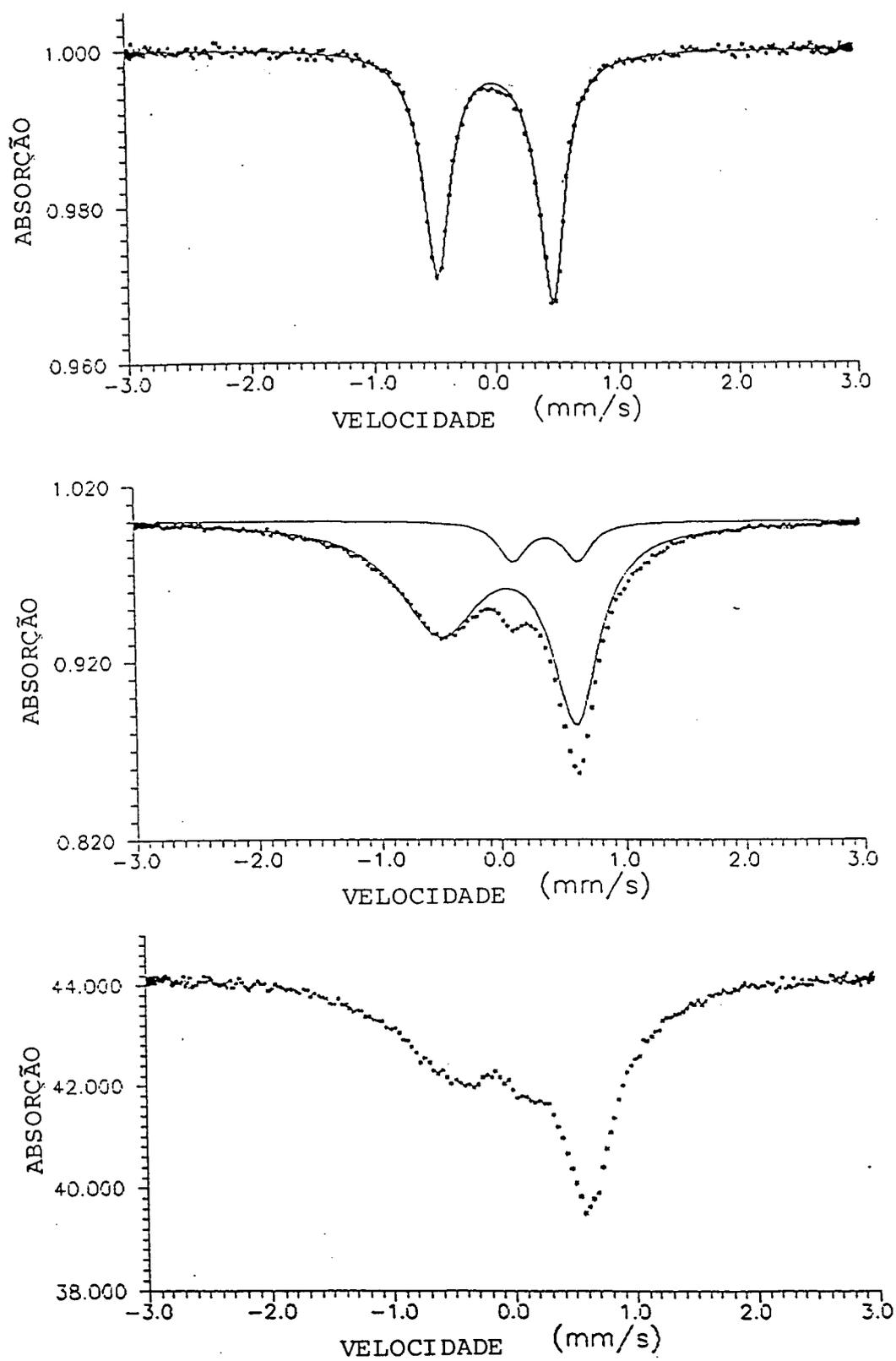


FIGURA 19 - Espectros Mössbauer para o complexo de $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de:
A - 300 K ; B - 115 K ; C - 80 K

3.5 - ESPECTRO UV-VISÍVEL E MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO $|\text{Cr}(\text{tpen})|^{3+}$

As medidas de voltametria cíclica para o complexo $|\text{Cr}(\text{tpen})|^{3+}$ (Tabela 13) foram realizadas na faixa de potencial de -0,10 V a -1,40 V vs SCE em acetonitrila e TBAPF_6 como eletrólito suporte. O voltamograma resultante mostra quase reversibilidade (Figura 20 com dependência de velocidade) para o processo de transferência de um elétron que corresponde a formação da espécie $|\text{Cr}(\text{tpen})|^{2+}$, $E^{\circ} = -1,34$ V versus Fc^+/Fc mostrando a forte estabilização do estado de oxidação Cr^{3+} . Os valores de E° são independentes das velocidades (50 mVs^{-1} a 400 mVs^{-1}), o ΔE_p cresce com o aumento de velocidades.

No espectro UV-Visível (330 a 800 nm) do complexo $|\text{Cr}(\text{tpen})|^{3+}$ (Figura 9) são observadas duas bandas d-d bem definidas, com λ máximos em 389 nm e 543 nm, correspondendo as transições eletrônicas dos estados ${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ e ${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}$, de mesma multiplicidade de spin e portanto totalmente permitidas por Laporte. Nos espectros de complexos $\text{Cr}(\text{III})$ são esperadas três transições (${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, ${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}$, ${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$), e elas tem sido observadas em um número considerável de complexos. Para o complexo de $|\text{Cr}(\text{tpen})|^{3+}$ a última transição não é observada, devido estar encoberta por uma banda de transferência de carga ligante \rightarrow metal. Os valores de $10Dq$ correspondem a transição de menor energia (${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g}$). A comparação dos valores de $10Dq$ com os complexos $|\text{Cr}(\text{en})|^{3+} = 22300 \text{ cm}^{-1}$; $|\text{Cr}(\text{bipyNO})|^{3+} = 18150 \text{ cm}^{-1}$ e para o $|\text{Cr}(\text{tpen})|^{3+} = 18727 \text{ cm}^{-1}$, podendo ser considerado dentro da série espectroeletróquímica um ligante de natureza

de campo forte.³³

TABELA 13 - Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Cr}^{\text{III/II}}$.

Velocidade (mVs^{-1})	$E^{\circ'}$ (V)	ΔE_p (mV)	i_{pc}/i_{pa}	Reação eletroquímica
50	-1,34	90	$\cong 1,2$	quase-reversível
100	-1,34	90	1,08	quase-reversível
200	-1,34	110	0,5	quase-reversível
400	-1,34	190	0,5	quase-reversível

Todas as medidas foram feitas vs ferroceno (SCE eletrodo de referência) em acetonitrila, com $0,1 \text{ M}$ de TBAPF_6 como eletrólito suporte: 10^{-3} M concentração do complexo, eletrodo de trabalho carbono.

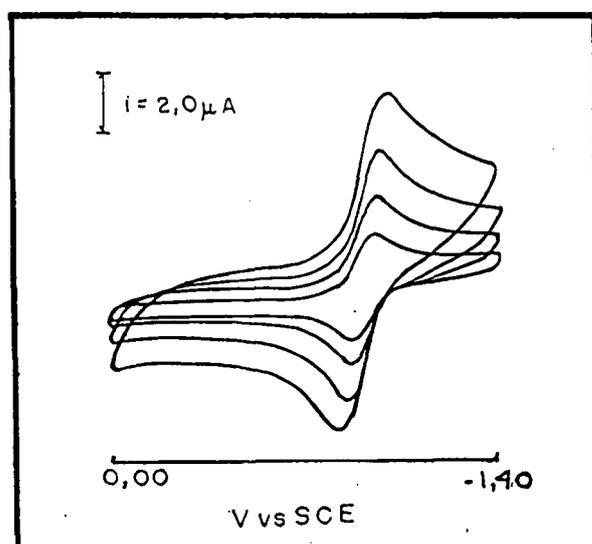


FIGURA 20 - Voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Cr}(\text{tpen})](\text{PF}_6)_3$ e velocidade de varredura de 50, 100, 200 e 400 mVs^{-1} .

3.6 - MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA E COULOMETRIA DO



As medidas de voltametria cíclica para o complexo de $[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+}$ (Tabela 14) foram realizadas na faixa de potencial de -0,10 V a +0,65 V vs SCE em acetonitrila utilizando tetrabutil amônio hexafluorofosfato (TBAPF_6) como eletrólito suporte. O voltograma resultante mostra uma onda reversível (Figura 21) com $E^{\circ'} = -0,12$ V vs Fc^+/Fc , $\Delta E_p = 60$ mV e a razão $i_{pc}/i_{pa} = 1,0$. Estas medidas para o meio aquoso são: $E^{\circ'} = 0,20$ V vs NHE, $\Delta E_p = 60$ mV e a razão $i_{pc}/i_{pa} \cong 1,0$. Medidas de coulometria sobre o complexo $[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+}$ aplicando-se um potencial de 0,65 V vs SCE em acetonitrila confirmam a transferência de um elétron para cada sítio de cobalto ($n = 0,90$). O espectro UV-Visível confirma a formação da espécie $[\text{Co}(\text{tpen})]^{3+}$ com $\lambda_{\text{máximo}}$ em 468 nm^{17} e o cv mostra o mesmo potencial redox do acoplamento $\text{Co}^{3+}/2+$, assegurando que a espécie $[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+}$ como um fraco oxidante.

3.7 - MEDIDAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO $[\text{Mn}(\text{tpen})]^{2+}$

O complexo de $[\text{Mn}(\text{tpen})]^{2+}$ apresenta um comportamento eletroquímico irreversível na velocidade de 20 mVs^{-1} , $E^{\circ'} = 0,70$ V vs Fc^+/Fc , $\Delta E_p \cong 500$ mV para o acoplamento $\text{Mn}^{2+}/3+$.

TABELA 14 - Parâmetros de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Co}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ na temperatura de 22°C para o acoplamento $\text{Co}^{\text{II/III}}$.

Velocidade (mVs^{-1})	$E^{\circ'}$ (V)	ΔE_p (mV)	i_{pc}/i_{pa}	Reação eletroquímica
50	-0,12	60	= 1,0	reversível
100	-0,12	70	\cong 1,0	reversível
200	-0,12	100	\cong 1,0	reversível
400	-0,12	120	\cong 1,0	reversível

Todas as medidas foram feitas vs ferroceno (SCE eletrodo de referência) em acetonitrila, com 0,1 M de TBAPF_6 (tetrabutilamônio hexafluorofosfato) como eletrólito suporte: 10^{-3} M concentração do complexo, eletrodo de trabalho ouro.

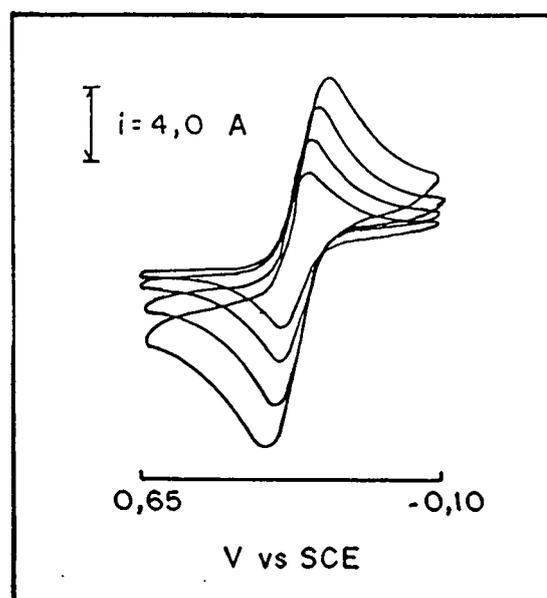


FIGURA 21 - Voltamograma cíclica do complexo $[\text{Co}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ e velocidade de varredura de 50, 100, 200 e 400 mVs^{-1} .

TABELA 15 - Potenciais redox dos complexos $M(tpen)^{3+/2+}$ e $M(tpen)^{2+/1+}$ na temperatura de 22°C
(vs ferroceno)^a.

Acoplamento	$E^{o'}$ (V)	ΔE_p^b (mV)	ipc/ipa	Eletrodo	Reação eletro- química
$Ni(tpen)^{2+/1+}$	-1,88	60	$\approx 1,0$	carbono	rev.
$Ni(tpen)^{3+/2+}$	+1,18	80	-	carbono	qr
$Cu(tpen)^{2+/1+}$	-0,60	60	$\approx 1,0$	carbono	rev.
$Fe(tpen)^{3+/2+}$	+0,40	60	$\approx 1,0$	carbono	rev.
$Cr(tpen)^{3+/2+}$	-1,34	70	1,2	carbono	qr
$Co(tpen)^{3+/2+}$	-0,12	60	1,0	ouro	rev.
$Co(tpen)^{3+/2+}$	+0,20 ^c	65	$\approx 1,0$	platina	rev.
$Mn(tpen)^{3+/2+}$	+0,70	500	-	carbono	irr.

^aMedidas em acetoneitrila com 0,1 M de TBAPF₆ como eletrólito suportado: 10⁻³M de concentração do complexo: 10⁻³M ferroceno.

^bSeparação entre os picos anódicos e catódicos do voltamograma cíclico na velocidade de 50 mVs⁻¹.

^cMedidas em água com 0,1 M de perclorato de lítio como eletrólito suportado.

Abreviações usadas: qr, quase-reversível; rev., reversível; irr., irreversível.

3.8 - ESTUDO COMPARATIVO DOS POTENCIAIS REDOX DOS COMPLEXOS COM O LIGANTE TPEN VERSUS COMPLEXOS COM O LIGANTE EDTA

A Figura 22 mostra um estudo comparativo de potenciais redox vs NHE de complexos da primeira série de transição com o ligante EDTA (ácido etileno diamintetraacetato) com os potenciais redox dos complexos com o ligante TPEN. Os potenciais redox estão todos abaixo da linha de $M(\text{EDTA})^{4-}$, a exceção é apenas para o $\text{Co}^{3+/2+}$ que o valor é maior; a provável causa é que com o EDTA^{4-} ele está na forma pentacoordenada³⁴, e no complexo com TPEN no estado de oxidação II ou III é hexacoordenado^{17 e 30}. O gráfico mostra claramente que a capacidade π acceptora do ligante TPEN hexacoordenado com os metais da primeira série de transição é inferior ao EDTA^{4-} . Somente com o complexo de Fe que a diferença é mais pronunciada.

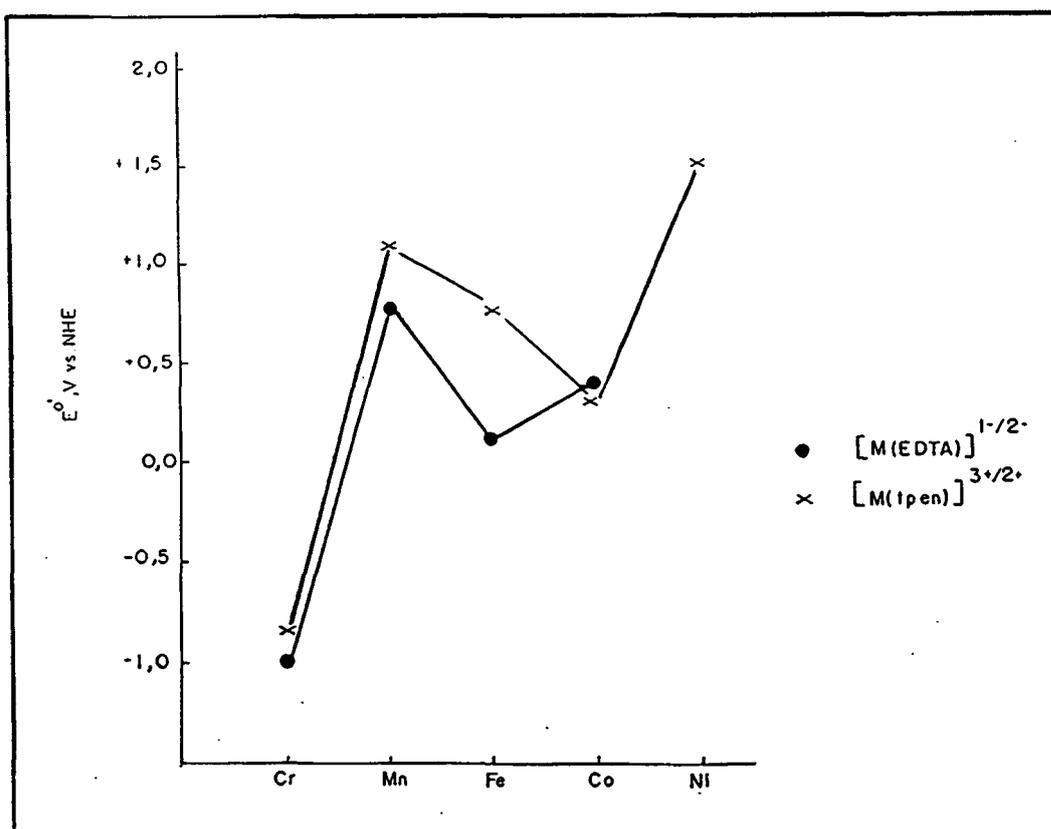


FIGURA 22 - Potenciais redox (V vs NHE) para os acoplamentos $M(\text{tpen})^{3+/2+}$ e $M(\text{edta})^{1-/2-}$ (valores da referência 34).

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

Os complexos apresentaram comportamento eletroquímico reversível ou quase reversível para o processo de transferência monoelétrônico, a exceção é o complexo de $[\text{Mn}(\text{tpen})]^{2+}$, que é eletroquimicamente irreversível.

O complexo de $[\text{Ni}(\text{tpen})](\text{ClO}_4 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O})$ cristaliza de duas formas diferentes na cela elementar. A estrutura consiste de dois cátions distintos, três ânions não coordenadamente ligados de perclorato e água de cristalização. O dicatión $\text{Ni}1$ está sobre um eixo cristalográfico de ordem dois e o $\text{Ni}2$, em posição geral. Os dois octaédricos apresentaram distorção trigonal esperada para sistemas com coordenação seis, porém o cátion 2 é mais distorcido que o 1.

O complexo $[\text{Ni}(\text{tpen})]^{2+}$ é gerado eletroquimicamente para o estado de oxidação III e para o estado I sem mudança na primeira esfera de coordenação do átomo central. Assegurando que a espécie I é um forte redutor ($E^{01} = 1,88 \text{ V}$) e a espécie III é um forte oxidante ($E^{01} = 1,18 \text{ V}$). Não sendo assim possível o isolamento destas espécies. Mesmo gerados eletroquimicamente estas espécies são relativamente raras em literatura.

O novo complexo sintetizado $[\text{Cr}(\text{tpen})]^{3+}$ também é um forte redutor com $E^{01} = -1,34 \text{ V}$. Em contrapartida a espécie $[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+}$ é um fraco oxidante com $E^{01} = -0,12 \text{ V}$.

Ficando assim, evidenciada a capacidade π acceptora do ligante tpen com seus quatro anéis piridínicos, causan

do a estabilização dos baixos estados de oxidação. Dentro da série espectroeletroquímica pode ser considerado um ligante de campo de natureza forte.

O novo complexo $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{3+}$ isolado no estado sólido e também gerado eletroquimicamente a partir do ferro II, pelas medidas de Mössbauer na temperatura de 115 K já apresenta o fenômeno de spin-crossover, sendo raro para complexos de ferro III.

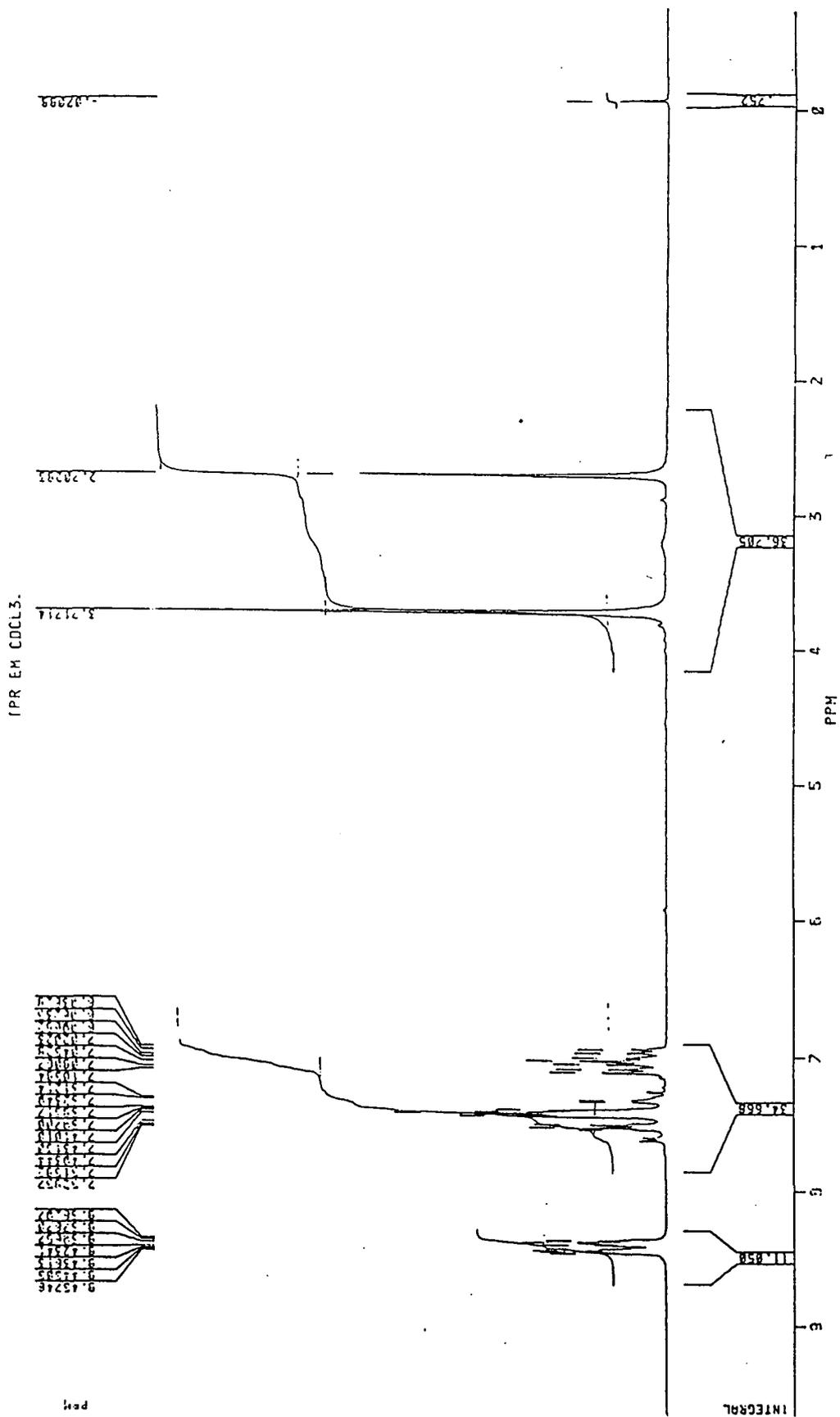
MATERIAL SUPLEMENTAR**PARTE I**

ESPECTROS: Infravermelho e NMR do Ligante tpen

PARTE II

Apendicê 1 e 2: Tabelas de Estrutura Observadas e Calculadas*

* As tabelas restantes estão a disposição no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina com o Prof. Dr. Ivo Vencato.



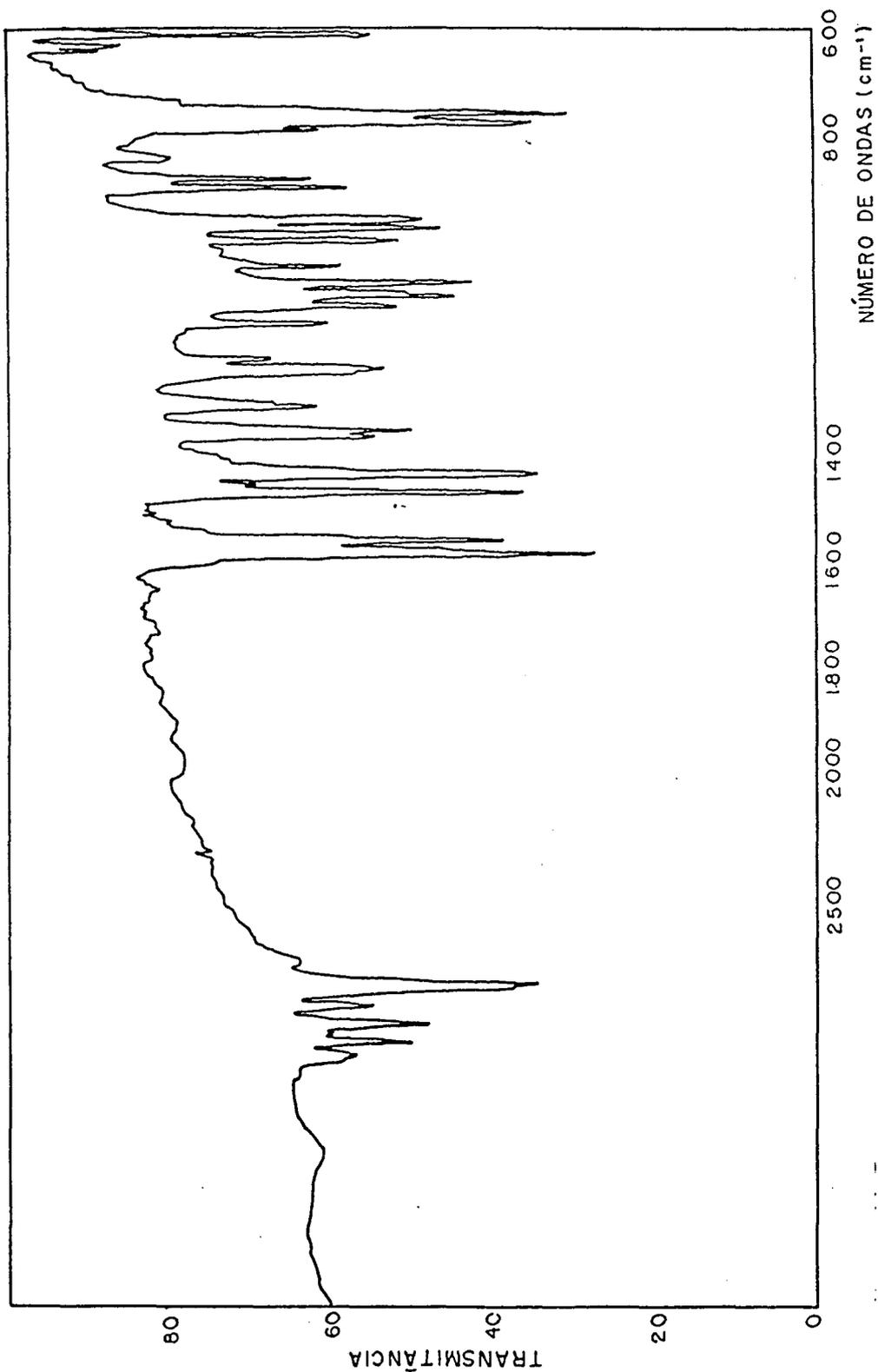


FIGURA 4 - Espectro do infravermelho para o ligante tpen.

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

K= 0 L= 0	4	1656	1652	11	9	573	589	19	12	1681	1719	10
4 964 851 6	6	1187	1325	11	K= 1 L= 1				14	1106	1075	11
8 2392 2504 7	8	2058	2023	11	-39	688	625	20	16	864	917	12
10 1729 2019 8	10	1575	1542	12	-37	406	394	21	18	979	901	13
12 2850 2742 9	12	748	851	14	-35	725	714	21	20	196	284	22
16 996 931 11	14	913	1023	14	-33	1056	998	19	22	861	934	15
18 1588 1504 11	16	234	220	18	-31	951	950	19	24	981	898	15
22 830 864 14	20	693	733	17	-27	990	955	15	26	451	468	14
24 1157 1141 14	24	827	856	17	-25	974	965	15	28	917	940	17
26 492 596 15	26	345	334	17	-21	1516	1427	12	30	372	342	19
28 1010 1012 16	30	315	316	19	-19	1783	1731	11	32	815	793	19
30 361 412 18	32	363	389	19	-17	571	704	12	34	293	322	28
32 248 337 23	K= 5 L= 0				-15	718	605	11	36	382	355	19
34 537 495 19	1	603	599	14	-13	395	340	13	K= 3 L= 1			
K= 1 L= 0	3	254	267	14	-11	3734	3960	9	-35	373	404	20
1 1089 1124 5	9	210	314	17	-9	351	477	10	-29	1021	986	18
3 389 368 7	11	1069	1125	14	-7	1475	1757	7	-27	998	960	17
5 589 433 7	13	376	371	14	-5	797	1082	7	-25	941	937	16
7 1791 1520 7	15	241	150	21	-3	2994	3104	6	-23	323	384	15
9 1360 1269 8	19	1080	1073	16	-1	2503	2449	5	-21	340	381	14
11 1363 1426 9	25	300	314	20	1	1900	1988	5	-19	586	578	15
17 940 1010 11	27	505	502	19	3	1718	1683	6	-15	221	140	15
19 552 605 15	29	384	395	18	5	716	910	7	-13	871	829	12
21 323 349 15	33	226	94	35	7	2814	2733	7	-11	1376	1198	11
23 556 516 16	K= 6 L= 0				9	186	282	12	-9	1593	1528	10
25 317 318 15	0	494	608	20	11	952	950	9	-7	697	630	11
29 386 368 15	2	1613	1600	14	13	1900	1814	10	-5	1573	1378	9
33 539 581 16	4	1225	1140	14	15	1433	1369	10	-3	438	313	11
35 654 586 21	6	338	345	15	17	1643	1635	11	-1	472	573	11
K= 2 L= 0	8	1722	1803	14	19	1531	1668	12	1	701	696	10
2 537 500 8	10	859	865	16	21	1938	1854	13	3	1036	843	9
4 1926 1787 8	12	257	268	23	23	1404	1482	14	5	3358	3185	9
8 837 684 9	14	1437	1506	15	25	1054	1018	15	7	1096	988	10
10 2757 2566 9	16	461	460	14	27	1050	1101	16	9	2627	2534	10
12 2169 2055 10	18	382	386	15	29	1091	993	17	11	1624	1510	11
14 330 388 12	20	1015	986	17	31	1007	983	18	13	305	311	11
16 898 792 12	22	408	428	16	33	518	526	18	15	1116	1126	12
18 2136 2156 12	26	497	449	16	35	269	261	24	17	805	849	13
24 1340 1321 14	30	261	223	24	K= 2 L= 1				19	572	583	15
26 649 732 18	K= 7 L= 0				-30	847	902	18	21	801	787	15
30 653 722 20	3	652	575	17	-28	308	338	18	23	705	710	17
K= 3 L= 0	5	417	410	15	-26	330	336	16	25	1806	1787	15
1 174 138 16	9	276	244	22	-24	365	364	14	27	1022	917	18
3 1046 1082 9	13	814	794	18	-22	442	379	16	29	513	511	18
5 1537 1444 9	15	466	467	16	-20	339	273	14	31	548	515	16
7 925 1043 10	23	349	308	19	-18	630	673	14	K= 4 L= 1			
9 518 424 13	K= 8 L= 0				-16	993	801	11	-34	475	373	18
11 1733 1764 11	2	1183	1179	17	-14	1652	1518	10	-30	427	428	16
13 729 766 13	4	318	345	20	-12	1804	1638	10	-22	445	446	13
17 632 602 14	6	417	429	17	-10	2354	2235	9	-20	780	825	15
21 706 759 15	8	1273	1309	18	-8	1038	998	9	-18	553	545	16
25 466 456 16	12	398	344	18	-6	4925	5201	8	-16	1670	1694	13
27 310 331 20	14	925	952	19	-4	142	83	16	-14	1873	1872	13
29 297 320 24	16	436	482	17	-2	797	874	8	-12	1813	1787	12
33 532 481 16	18	399	401	20	0	441	495	9	-8	1817	1696	11
35 349 370 21	20	687	609	22	2	4292	4608	7	-6	2015	1878	11
37 265 283 28	K= 9 L= 0				4	3160	3268	8	-4	1399	1580	11
K= 4 L= 0	3	372	377	21	6	1092	920	9	-2	846	722	11
0 1721 1618 15	5	657	663	20	8	307	307	10	0	420	315	11
2 998 845 11	7	369	359	19	10	182	202	16	2	609	822	12

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

4	1531	1634	11	20	214	234	29	-16	1253	1419	10	-24	1118	1085	14	
6	939	969	12	22	191	130	31	-14	1591	1512	9	-22	1957	1939	13	
8	2023	2321	11	28	341	291	20	-12	1107	817	9	-20	222	213	16	
10	1543	1707	12	K=	7	L=	1	-10	1204	1558	8	-18	1040	1190	12	
12	931	1020	13	-25	492	522	17	-8	1047	1122	7	-16	1981	1953	11	
14	703	654	14	-23	781	834	20	-6	809	859	6	-14	918	807	11	
16	1008	1068	14	-19	307	403	26	-2	2029	2574	4	-12	630	512	12	
18	943	941	15	-17	1023	1061	18	0	1696	2157	5	-10	1656	1814	9	
22	898	916	16	-11	741	715	18	4	2280	2520	6	-8	2373	2297	8	
24	693	763	19	-9	300	372	18	6	2977	3138	7	-6	1468	1291	8	
26	359	410	17	-7	312	284	16	8	4240	5123	8	-4	615	368	9	
28	416	434	18	-5	933	889	16	10	1386	1330	9	-2	2466	2483	7	
30	274	240	21	-3	587	559	18	12	1551	1522	9	0	2253	2415	7	
34	512	504	18	1	830	770	17	14	782	599	11	2	1029	1378	8	
	K=	5	L=	1	3	461	434	16	16	800	897	12	4	158	150	12
-29	695	727	21	5	276	218	18	18	1658	1738	12	6	2817	2832	9	
-27	259	286	27	7	220	212	26	20	2325	2151	12	8	290	256	9	
-25	489	500	15	11	486	520	14	22	768	704	14	10	231	211	10	
-23	1141	1160	17	13	874	921	18	24	294	361	15	12	1028	1117	11	
-21	257	271	21	15	306	342	20	26	1425	1410	15	14	1124	1061	11	
-17	744	741	16	17	528	459	18	28	442	483	16	16	143	144	23	
-15	565	530	17	19	562	556	18	30	232	221	23	20	1559	1477	13	
-11	1451	1508	13	25	632	684	20	32	896	809	19	24	344	351	15	
-7	261	256	14	K=	8	L=	1	34	368	390	20	26	1708	1727	15	
-5	813	765	13	-20	320	241	26	36	248	304	28	30	349	362	18	
-3	1120	1003	12	-18	344	324	22	38	1013	904	21	32	660	560	17	
-1	1657	1641	12	-14	292	310	22	K=	1	L=	2	36	254	217	31	
1	661	710	14	-12	364	345	18	-39	249	249	31	K=	3	L=	2	
3	732	617	13	-10	286	314	27	-33	725	667	20	-35	714	667	21	
7	604	533	15	-6	275	252	22	-31	306	268	20	-33	280	282	27	
11	433	403	15	-4	315	333	19	-29	639	632	18	-31	591	624	17	
13	397	407	13	-2	266	245	23	-27	431	423	14	-29	1005	1038	18	
15	592	647	16	0	616	591	21	-19	440	450	12	-27	772	794	17	
17	509	498	15	2	332	332	19	-17	1559	1528	11	-23	1393	1466	14	
19	743	774	17	4	397	384	18	-13	604	461	11	-21	734	839	15	
21	703	704	18	6	615	567	20	-11	2041	2185	8	-19	526	413	16	
23	649	662	19	8	234	167	25	-9	1610	1471	8	-17	1894	1853	12	
25	557	502	19	12	220	225	30	-7	2671	2632	7	-15	2236	2242	11	
29	316	302	21	14	813	826	19	-5	1193	1276	6	-13	863	950	12	
31	889	869	21	18	529	488	18	-3	1253	1356	6	-9	3252	3191	10	
33	433	407	19	K=	9	L=	1	-1	1531	1599	6	-7	1230	1177	10	
	K=	6	L=	1	-11	394	411	18	1	929	983	6	-5	1052	1168	10
-30	277	244	29	-5	446	416	16	3	1451	1314	6	-3	856	719	10	
-26	326	239	20	-3	352	303	19	5	1078	823	7	-1	1501	1429	9	
-16	250	202	25	1	209	202	33	7	2860	2945	8	1	246	268	10	
-14	841	891	17	5	330	297	21	9	1162	998	9	3	1353	1145	9	
-12	615	538	18	7	404	412	19	11	426	394	12	5	917	965	10	
-10	186	173	30	11	418	429	18	15	1392	1302	11	7	2251	2120	10	
-8	657	736	17	K=	0	L=	2	17	824	763	12	11	2149	2197	11	
-6	204	313	21	-40	631	580	18	21	399	368	14	13	1056	992	12	
-4	765	762	16	-38	376	389	21	25	268	220	21	15	374	293	13	
-2	314	353	15	-36	470	456	16	31	547	540	17	19	192	244	19	
0	250	160	20	-34	798	772	19	33	482	488	18	23	235	274	21	
2	651	607	16	-32	210	258	31	K=	2	L=	2	25	415	375	17	
4	636	455	15	-30	606	607	18	-36	445	442	18	27	367	355	17	
8	520	456	17	-28	1633	1610	15	-34	655	564	21	K=	4	L=	2	
10	1109	1104	15	-24	1137	1222	14	-32	693	665	21	-36	707	644	18	
12	570	576	18	-22	2315	2226	12	-30	927	904	18	-34	435	501	18	
14	422	466	14	-20	714	524	13	-28	2191	2138	15	-32	451	506	17	
16	971	1004	16	-18	537	560	13	-26	747	652	17	-30	565	522	18	

BIBLIOGRAFIA

1. TOMA, H .E., Química Bioinorgânica, P.R.D.C.T., pag. 1 , 1984.
2. COTTON-WILKINSON, Química Inorgânica. Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., Rio de Janeiro, 571-573, 1978.
3. GAGNÉ, R.R., KREH, R.P., DODGE, J.A., MARSH, R.E. e MCCOOL, Inorg. Chem., 21:254-261, 1982.
4. CHMIELEWSKI, P., CRZESZCZUK, M., LATOS-GRAZYNSKY, L. e LISOWSKI, J. Inorg. Chem., 28:3546-3522, 1989.
5. HUGHES, M.N., The Inorganic Chemistry of Biol. Process., 2ª ed., 306.
6. CORBETT, E.C., Farmacodinâmica, Guanabara Koogan S.A., 6ª ed., 743, 1982.
7. ARSLAN, P., DI VIRGILIO, F., BELTRAME, M., TSIEN, R. e POZZAN, T., The Journal of Biol. Chem., Vol. 260, nº 5, 2719-2727, 1985.
8. DOROSHOW, J.H., Biochem. Biophys. Res. Commun., 135:330 - 335, 1986.
9. COTTON e WILKINSON, Advanced Inorganic Chemistry, 4ª ed., 649.
10. TOFTLUND, H., Coordination Chem. Reviews, 94:67-108, 1989.
11. CHANG, H.R., MCCUSKER, J., TOFTLUND, H., WILSON, S.R. , TRAUTWEIN, A., WINKLER, H. e HENDRICKSON, D. N., J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 6814-6827.
12. TOFTLUND, H., YDE-ANDERSEN, S., Acta Chem., Scand, A35: 575-585, 1981.

13. FERREIRA, A.M.C., TOMA, H.E. e IHA, N.Y.M., Química de Coordenação, 1ª ed., 1984.
14. KISSINGER, P.T. e HEINEMAN, W. R., Journal Chem. Educations, Vol. 60, 9:702-706, 1983.
15. KISSINGER, P.T. e HEINEMAN, W. R., Laboratory Techniques Electroanalytical Chemistry, New York, Marcel Dekker , 114, 119-120.
16. DE ANGELIS, T.P. e HEINEMAN, W.R., Journal of Chem. Education, 53, 9:594-597, 1976.
17. MANDEL, J.B., MARICONDI, C., DOUGLAS, B.E., Inorganic Chemistry, 27: 2990-2996.
18. LEVY, N.M., Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1988.
19. KIST, L.T., Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1989.
20. BARD, A.J. e FAULKNER, L.R., Eletrochemical Methods, New York, 1980.
21. MAIN, P., FISKE, S.J., HULL, S.E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO e WOOLFSON, M., MULTAN-80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, Universidade de York, England and Louvain, Bélgica, 1980.
22. SHELDRIK, G.M., SHELX-76. Programme for Crystal Structure Determination. Universidade de Cambridge, Inglaterra , 1976.
23. International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV , Kynoch Press, Birmingham, U.K., 1974.

24. JOHNSON, C.K., ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
25. FRENZ, B.A., IBERS, J.A., Inorg. Chemistry, 11, 1109, 1972.
26. WADA, A., SAKABE, N. e TANAKA, J., Acta Cryst., B32, 1111, 1976.
27. HAQUE, M., CAUGHLAN, C.N. e EMERSON, K., Inorg. Chem., 9, 2421, 1970.
28. GILLARD, R.D. e IRVING, H.M., Chem. Rev., 65, 603, 1965.
29. OGINO, H., NAGATA, T. e OGINO, K., Inorganic Chemistry , 28, 3656, 1989.
30. ANDEREGG, G., HUBMANN, E., WENK, F., Helvética Química , 60:1, 123-139, 1977.
31. BOGGESS, R.K., HUGHES, J.W., C.W. e KEMPER, J., Journal Inorganic Nucl. Chemistry, 43: 939-945, 1981.
32. LEVER, A.P., Inorganic Eletronic Spectroscopy, 2ª ed. , 419-453, 1984.
33. HUHEEY, J.E., Química Inorgânica-Princ. de Estruct. y Rea tividad, Harla, México, 2ª ed., 389, 1981.
34. REAGOR, B.T. e HUCHITAL, D.H., Inorg. Chem., 21, 703, 1982.