

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química

**ESTUDOS DE REATIVIDADE, ESPECTROSCOPIA E
ELETROQUÍMICA DE COMPLEXOS α -DIÍMICOS DE FERRO E
COBALTO, COM INTERESSE BIOINORGÂNICO.**

BS-CFM

TESE DE DOUTORADO

TEREZA CRISTINA ROZONE DE SOUZA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eduardo Stadler

1998

**ESTUDOS DE REATIVIDADE, ESPECTROSCOPIA E ELETROQUÍMICA DE
COMPLEXOS α - DIÍMINICOS DE FERRO E COBALTO, COM INTERESSE
BIOINORGÂNICO.**

Tese apresentada por

TEREZA CRISTINA ROZONE DE SOUZA

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador
e membros da banca examinadora.



Prof. Dr. Eduardo Stadler

Orientador

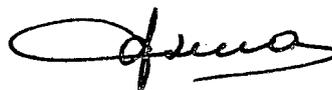


Prof. Dr. Valdir Soldi

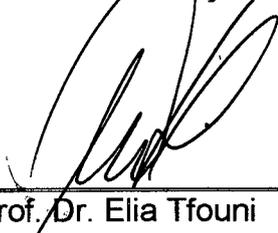
Coordenador do Curso



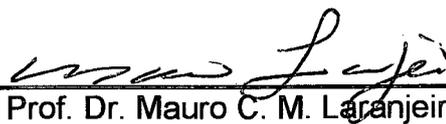
Prof. Dr^a. Maria da Graça Nascimento



Prof. Dr. Osvaldo Antônio Serra



Prof. Dr. Elia Tfouni



Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira



Prof. Dr. Valderes Drago

Meu eterno agradecimento:

*- Ao meu marido Wenilton por seu incentivo,
por seu amor e paciência.*

*- Aos meus queridos filhos João Leandro e
Laís Cristina pelo amor, pelo carinho e
pelas alegrias a nós proporcionadas.*

*- Aos meus pais João (in memoriam) e Tereza,
exemplos de vida, direcionado ao trabalho e
aos filhos, ensinando-nos a viver com dignidade.*

*- A minha irmã Gisele pelo incentivo e apoio
permanentes.*

O meu muito obrigada.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Eduardo Stadler pela orientação, estímulo e conhecimentos transmitidos durante a realização deste trabalho.
- Aos professores do Departamento de Química da UFSC, em especial a professora Maria da Graça Nascimento, pelas valiosas contribuições.
- Aos professores Dr. Valderéz Drago e Dr. Antônio Sálvio Mangrich, pela colaboração na realização dos espectros Mössbauer e EPR, respectivamente.
- Ao relator desta tese Pror. Dr. Osvaldo Antônio Serra.
- À banca examinadora.
- Aos colegas de curso e do laboratório QMC 313, em especial ao Clóvis, ao Carlos Stadler e Carlos Peixoto pelo convívio, pela amizade e pelas valiosas discussões.
- Aos funcionários da Secretaria da Pós-Graduação do Departamento de Química da UFSC, sempre atenciosos e prestativos.
- Às funcionárias da Biblioteca Setorial do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da UFSC, sempre prestativas.
- Aos funcionários da Central de Análises, pelos serviços prestados.
- À Deus, agradeço, por me proporcionar saúde e força para alcançar mais este objetivo.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	iii
Glossário	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	xi
1. INTRODUÇÃO	
1.1. Íons Metálicos em Sistemas Biológicos	01
1.2. Química Bioinorgânica do Ferro	04
1.3. Química Bioinorgânica do Cobalto	11
1.4. Compostos Modelos	17
1.5. Compostos Macro-cíclicos	23
1.5.1. Complexo Macro-cíclico $[\text{FeTIM}(\text{L})_2]^{2+}$: Síntese Bibliográfica	27
1.5.2. Complexo Macro-cíclico $[\text{CoTIM}(\text{L})_2]^{3+}$: Síntese Bibliográfica	31
2. JUSTIFICATIVA DA TESE	34
3. OBJETIVOS	
3.1. Geral	35
3.2. Específicos	35
4. PARTE EXPERIMENTAL	
4.1. Reagentes e Solução	37
4.1.1. Gases	37

4.1.2. Reagentes	37
4.1.3. Soluções	38
4.2. Instrumental	39
4.2.1. Espectroscopia Eletrônica	39
4.2.2. Espectroscopia Infravermelho	39
4.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio- RMN de ^1H	39
4.2.4. Espectroscopia Mössbauer	40
4.2.5. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica	40
4.2.6. Voltametria Cíclica	40
4.2.7. Espectroeletroquímica	41
4.2.8. Análise Elementar	41
4.2.9. Potenciometria	42
4.2.10. Pesagens	42
4.3. Técnicas Experimentais e Procedimentos de Medidas	43
4.3.1. Técnica de Trabalho em Atmosfera Inerte	43
4.3.2. Titulação Espectrofotométrica	43
4.3.3. Medidas Eletroquímicas de Voltametria Cíclica	44
4.3.3.1. Tratamento dos Voltamogramas Cíclicos	45
4.3.4. Tratamento dos Dados Espectroeletroquímicos	51
4.3.5. Medidas de Espectroscopia Mössbauer	52
4.3.6. Determinação dos pKa's	53
4.3.7. Titulação Voltamétrica	53
4.3.8. Medidas Cinéticas	54
4.4. Síntese e Caracterização dos Complexos Macrocíclicos	56
4.4.1. Complexo Macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$	
4.4.1. Síntese e Microanálise	57
4.4.1.2. Espectro Infravermelho	60

4.4.1.3. Espectro Mössbauer	62
4.4.2. Complexo Macrocíclico [FeTIM(H ₂ O) ₂](PF ₆) ₂	64
4.4.3. Complexo Macrocíclico [FeTIM(AmPy)(H ₂ O)](PF ₆) ₂	64
4.4.4. Complexo Macrocíclico [FeTIM(Bipy) ₂](PF ₆) ₂	65
4.4.4. Síntese e Microanálise	65
4.4.4.1. Espectro Infravermelho	66
4.4.5. Complexo Macrocíclico [CoTIM(Br) ₂](Br)	68
4.4.5. Síntese e Microanálise	68
4.4.5.1. Espectro Infravermelho	70
4.4.5.2. RMN de ¹ H	72
4.4.6. Complexo Macrocíclico [CoTIM(H ₂ O)](ClO ₄) ₃	74
4.4.5.1. Síntese e Microanálise	74
4.4.5.2. Espectro Infravermelho	75

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

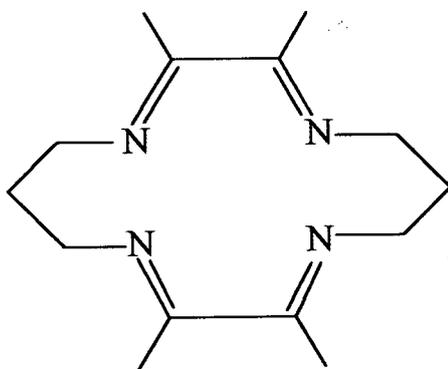
5.1. Complexo Macrocíclico [FeTIM(L ₂)] ²⁺	77
5.1.1. Espectroscopia Eletrônica	77
5.1.2. Titulação Espectrofotométrica do Complexo [FeTIM(AmPy)(H ₂ O)](PF ₆) ₂ com o Ligante 2- amino-metil-piridina	88
5.1.3. Determinação da Constante de Formação para o Complexo [FeTIM(AmPy)(H ₂ O)](PF ₆) ₂	95
5.1.4. Determinação da Constante de Dissociação do Complexo [FeTIM(AmPy)(H ₂ O)](PF ₆) ₂	100
5.1.5. Determinação Eletroquímica da Constante de Dissociação para a Espécie Oxidada	117
5.1.6. Espectroscopia Mössbauer	119
5.1.7. Estrutura Proposta para o Complexo [FeTIM(AmPy)(H ₂ O)](PF ₆) ₂	123
5.1.8. Determinação da Constante de Equilíbrio do Complexo [FeTIM(H ₂ O) ₂](PF ₆) ₂ com o Ligante Bidentado: 2,2'- Bipiridina	

(Bipy).	124
5.2. Complexo Macrocíclico $[\text{CoTIM}(\text{L})_2]^{3+}$	136
5.2.1. Espectroscopia Eletrônica	138
5.2.2. Comportamento Eletroquímico dos Complexos $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ e $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$	141
5.2.2.1. Complexo Macrocíclico $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$	142
5.2.2.2. Complexo Macrocíclico $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$	153
5.2.3. Espectroeletroquímica	164
5.2.3.1. Tratamento dos Dados Espectroeletroquímicos	169
5.2.4. Determinação do Coeficiente de Difusão para o Complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$	171
5.2.5. Determinação da Constante de Dimerização para o Complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$	174
5.2.6. Autorredução dos Complexos $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ e $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$	179
5.2.6.1. Estudo da Autorredução do Complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ por NMR	181
5.2.6.2. Estudo de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ na Presença da Base Pirazina	183
5.2.6.3. Cinética da Autorredução do Complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ em solução aquosa e na presença da base pirazina	190
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	200
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	203

RESUMO

Complexos de metais de transição com ligantes macrocíclicos despertam grande interesse devido à sua importância em catálise, conversão de energia e em química bioinorgânica.

Esta tese descreve a síntese, caracterização e a reatividade de complexos macrocíclicos de ferro (II) e cobalto (III), derivados da condensação da diacetilmonoxima com 1,3 diaminopropano. Nós nos detivemos nas propriedades e reatividade de complexos macrocíclicos derivados do ligante 2,3,9,10-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-1,3,8,10-tetraeno (TIM), apresentado abaixo:



Os complexos de fórmula geral $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{X})_2]^{n+}$ e $[\text{Co}(\text{TIM})(\text{X})_2]^{n+}$, apresentam um ligante equatorial planar TIM e dois ligantes axiais, X.

O comportamento do complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, diante dos ligantes bidentados 2-amino-metil-piridina e 2,2'-bipiridina, foi analisado através da espectroscopia eletrônica, eletroquímica e Mössbauer.

O espectro eletrônico do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ mostra duas bandas em 580 e 500 nm as quais sugerem uma possível mudança de geometria do complexo, com um desdobramento dos níveis de energia. Outra banda em 365 nm devida a transição de transferência de carga metal-ligante axial é observada.

Os equilíbrios de dissociação e formação do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ foram estudados em meio aquoso, através de métodos eletroquímicos e espectrofotométricos.

A espectroscopia Mössbauer indicou para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ através de comparação de seus parâmetros com outros sistemas similares, a possibilidade de existência de uma espécie heptacoordenada de ferro (II).

Um efeito oposto tem sido observado para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ diante do ligante α -diimínico 2,2'-bipiridina, sugerindo a formação de uma espécie mais simétrica na presença de ligantes desta natureza.

O comportamento eletroquímico dos complexos macrocíclicos $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ e $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ foi determinado em solução aquosa. No geral, os voltamogramas cíclicos apresentaram um comportamento pseudo-reversível com processos simultâneos de transferência de elétrons e prótons.

A redução do complexo macrocíclico de cobalto (III) à cobalto (I) foi acompanhada por espectroeletroquímica, apresentando uma espécie de coloração azul. Revertendo-se o processo o complexo de cobalto (III) é regenerado. Este resultado confirma o aparecimento de um complexo de estado de oxidação mais baixo observado nos traçados voltamétricos dos complexos de cobalto (III), atribuído ao acoplamento pseudo-reversível $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$.

O estudo de voltametria cíclica do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, forneceu evidências de formação de um dímero de cobalto (III) com ponte μ -hidroxo. A constante termodinâmica de dimerização (K_D) foi determinada por voltametria cíclica.

Os complexos de cobalto (III), $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ e $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, sofrem autorredução na presença de bases nitrogenadas e em solução aquosa.

A autorredução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, em solução aquosa e na presença da base pirazina, foi investigada por EPR e cinética, à 25 °C e $\mu=0,1$ M. Os resultados sugerem um mecanismo dissociativo, consistente com a formação de um intermediário pentacoordenado, gerando como produto a espécie cobalto (II).

ABSTRACT

Transition metal complexes with macrocyclic ligands are of great interest because of their relevance in catalysis, energy conversion and in bioinorganic chemistry.

In this work, it is reported the synthesis, characterization and the reactivity of iron (II) and cobalt (III) macrocyclic complexes, derived from the condensation reaction of biacetylmonoxime with 1,3-diaminopropane. The properties and reactivity of macrocyclic complexes derived from the 2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene ligand (TIM) are discussed.

Complexes of general formula $[\text{FeTIM}(\text{X})_2]^{n+}$ and $[\text{CoTIM}(\text{X})_2]^{n+}$ exhibited a planar equatorial ligand, TIM, and two axial ligands, X.

The behaviour of $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ in the presence 2-amino-methyl-pyridine and 2,2'-bipyridil bidentates ligands was analysed by electronic and Mössbauer spectroscopy.

The electronic spectra of $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, obtained "in situ", showed two bands in 580 and 500 nm suggesting a possible complex geometry change, with a separated energy level. Other band in 365 nm was observed, which arose from the metal-to-axial ligand charge transfer (CT) transitions.

The equilibria dissociation and formation of $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in aqueous solution were studied by electrochemical and spectrophotometric techniques.

Mössbauer spectroscopy indicated for the complex $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, from the comparison of its parameters with other similiares systems, the existence of an iron (II) heptacoordinated species.

An opposite effect was observed for the complex $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ in the presence of 2,2'-bipyridil α -diimine suggesting the formation symmetric species in the presence of ligands from this nature.

The electrochemical behaviour of macrocyclic complexes $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]^+$ and $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ were determined in aqueous solution. In general, cyclic

voltammograms were pseudo-reversible, exhibiting a number of features which arises from protons and electron transference simultaneous processes.

The reduction of the cobalt (III) macrocyclic complex to cobalt (I) was accompanied by spectroelectrochemical, leading to a blue species. By reversing the potential scan the starting cobalt (III) complex was regenerated. This result confirms the appearance of a low oxidation state complex, observed on cyclic voltammetric experiments of the cobalt complex assigned $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$ pseudo-reversible coupled.

Cyclic voltammetry study of the complex $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, provided evidences of cobalt (III) dimers formation with μ -hidroxo bridge. The dimerization thermodynamics constant (K_d) was determined by cyclic voltammetry.

The cobalt (III) macrocyclic complexes $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ and $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]^+$ were reduced in the presence of nitrogenate bases and in aqueous solution.

The autoreduction of cobalt (III) complex $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ in aqueous solution and in the presence of pirazyne base was investigated by NMR, EPR and kinetic techniques, at 25 °C and $\mu=0,1 \text{ M NaNO}_3$.

The results led to a dissociative mechanism, which is consistent with a pentacoordinate intermediate formation, generating cobalt (II) species.

GLOSSÁRIO

AmPy	2-Amino-metil-piridina
Pz	Pirazina
Bipy	2,2'-Bipiridina
Py	Piridina
L	Ligante, em geral
Bzm	α -5,6 Dimetil-benzimidazol
$E_{1/2}$	Potencial de oxiredução
E_{pc}	Potencial de pico catódico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
Ag/AgCl	Eletrodo de referência prata/cloreto de prata
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
Q.S.	Desdobramento quadrupolar
I.S.	Deslocamento isomérico
NHE	Eletrodo Normal de Hidrogênio
σ	Ligação sigma
π	Ligação pi
μ	Força iônica
Hb	Hemoglobina
Mb	Mioglobina
LMCT	Transição de transferência de carga ligante \rightarrow metal
MLCT	Transição de transferência de carga metal \rightarrow ligante

TIM = 2,3,9,10-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-1,3,8,10-tetraeno.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: a- porfirina (forma não-metalada); b - heme (Fe-protoporfirina IX).	07
FIGURA 2: Microsimetria de heme-proteínas.	07
FIGURA 3: Estrutura simplificada da unidade heme-deoxi em hemoglobina e mioglobina.	08
FIGURA 4: Estrutura da vitamina B ₁₂ .	12
FIGURA 5: Coenzima B ₁₂ .	13
FIGURA 6: Compostos modelos de ferro(II)	20
FIGURA 7: Cobaloxima.	21
FIGURA 8: Ligante macrocíclico TIM.	26
FIGURA 9: Estrutura Cristalina do Complexo [FeTIM(CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂	28
FIGURA 10: Voltamograma cíclico para um processo monoeletrônico e reversível.	46
FIGURA 11: Espectro infravermelho do complexo [FeTIM(CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂ , em pastilha de KBr.	61
FIGURA 12: Espectro Mössbauer do complexo [FeTIM(CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂ .	63
FIGURA 13: Espectro infravermelho do complexo [FeTIM(Bipy)](PF ₆) ₂ em pastilha de KBr.	67
FIGURA 14: Espectro infravermelho do complexo [CoTIM(Br) ₂]Br, em pastilha de KBr.	71
FIGURA 15: Espectro de RMN ¹ H do complexo [CoTIM(Br) ₂]Br, em D ₂ O.	73
FIGURA 16: Espectro infravermelho do complexo [CoTIM(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₃ , em pastilha de KBr.	76
FIGURA 17: Complexo macrocíclico [FeTIM(CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂ .	78
FIGURA 18: Espectro eletrônico do complexo [FeTIM(CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂ , em solução de acetonitrila (λ = 550 nm; ε = 8,80 · 10 ³ M ⁻¹ cm ⁻¹).	81
FIGURA 19: Complexo macrocíclico [FeTIM(H ₂ O) ₂](PF ₆) ₂ .	82
FIGURA 20: Espectro eletrônico do complexo [FeTIM(H ₂ O) ₂](PF ₆) ₂ , em	

- solução aquosa, ($\lambda = 646 \text{ nm}$; $\epsilon = 4,30 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). 83
- FIGURA 21:** Diagrama de orbitais moleculares simplificado para o íon complexo macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{L})_2]^{2+}$. 85
- FIGURA 22:** Ligante 2-amino-metil-piridina. 88
- FIGURA 23:** Titulação espectrofotométrica, em solução aquosa, do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o ligante 2 -amino- metil-piridina em 0,1 M de NaNO_3 à 25°C. 90
- FIGURA 24:** Espectro eletrônico do complexo macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{Py})_2](\text{PF}_6)_2$, em solução aquosa. 92
- FIGURA 25:** Dependência de ϵ/ϵ_i versus $1/[\text{AmPy}]$. 98
- FIGURA 26:** Voltamogramas cíclicos obtidos da titulação do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ com HClO_4 , em 0,1 M de NaNO_3 à 25°C (faixa de pH 1,03-9,00). 102
- FIGURA 27:** Dependência: potencial de pico catódico (Epc) vs pH. Faixa de pH: 9,00- 1,03. 105
- FIGURA 28:** Comportamento reversível dos voltamogramas cíclicos, obtidos da titulação voltamétrica do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ com HClO_4 em 0,1 M de NaNO_3 , a 25 °C (faixa de pH 1,03- 5,50). 108
- FIGURA 29:** Titulação voltamétrica do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ com HClO_4 . Dependência $E_{1/2}$ vs pH. 111
- FIGURA 30:** Espectro Mössbauer do complexo macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$. 119
- FIGURA 31:** Espectro Mössbauer do complexo macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{Py})_2](\text{PF}_6)_2$. 120
- FIGURA 32:** Estrutura proposta para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$. 123
- FIGURA 33:** Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, com o ligante 2,2'-bipiridina (Bipy) em solução aquosa, $\mu = 0,1 \text{ M NaNO}_3$ e $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 126
- FIGURA 34:** Gráficos da Equação de McConnel para o complexo

- [FeTIM(H₂O)₂]²⁺ com o ligante 2,2'-bipiridina. 128
- FIGURA 35:** Espectros Mössbauer para o complexo [FeTIM(Bipy)](PF₆)₂:
A) 298 K e B) 115 K. 130
- FIGURA 36:** Estrutura otimizada pelo método PM3 para o
o complexo [FeTIM(Bipy)](PF₆)₂. 132
- FIGURA 37:** Voltamograma cíclico do complexo [FeTIM(Bipy)](PF₆)₂,
1,0 · 10⁻³ M, t = 25 °C, μ = 0,1 M Bu₄NPF₆ em diclorometano. 134
- FIGURA 38:** Espectroeletróquímica do complexo [FeTIM(Bipy)](PF₆)₂,
em dicloro metano. Faixa de potencial: -0,5 V a -1,7 V
versus SCE. 135
- FIGURA 39:** Complexo macrocíclico [CoTIM(L)₂]³⁺. 137
- FIGURA 40:** Espectros eletrônicos dos complexos:
A) [CoTIM(Br)₂]Br; B) [CoTIM(H₂O)₂](ClO₄)₃. Solução
aquosa, t = 25 °C. 140
- FIGURA 41:** Voltamograma cíclico do complexo [CoTIM(Br)₂]Br. Solu
ção aquosa, 1,0 x 10⁻³ M. Eletrodos: trabalho-carbono vítreo;
auxiliar- Pt; referência Ag/AgCl, t = 25 °C e μ = 0,1 M NaNO₃. 143
- FIGURA 42:** Voltamogramas cíclicos para o complexo [CoTIM(Br)₂]Br
a pH's 2,88 e 7,03, t = 25 °C e μ = 0,1 M NaNO₃. 145
- FIGURA 43:** Dependência de E_{1/2} vs pH para o complexo
[CoTIM(Br)₂]Br, a 25 °C e μ = 0,1 M NaNO₃. Par redox:
Co(III)/Co(II). 148
- FIGURA 44:** Dependência: E_{1/2} versus pH para o complexo
[CoTIM(Br)₂]Br. Par redox Co(II) / Co(I). 151
- FIGURA 45:** Voltamograma cíclico da solução aquosa do complexo
[CoTIM(H₂O)₂](ClO₄)₃, a pH's 1,50 e 6,89, t = 25 °C e μ = 0,1 M
NaNO₃. 154
- FIGURA 46:** Dependência E_{1/2} versus Ph para o complexo
[CoTIM(H₂O)₂](ClO₄)₃. Par redox Co(III)/Co(II). pH's 1,50 -
8,10, t = 25 °C e μ = 0,1 M. 157

- FIGURA 47:** Dependência $E_{1/2}$ versus pH para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$. Par redox: Co(II)/Co(I). 163
- FIGURA 48:** Espectros eletrônicos obtidos durante a redução eletroquímica do complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, em solução aquosa, $\mu=0,1 \text{ M NaNO}_3$ e $t=25^\circ \text{ C}$. Potencial aplicado (V) versus NHE: A) $-0,396 \text{ V}$; B) $-0,446 \text{ V}$; C) $-0,496 \text{ V}$; D) $-0,516 \text{ V}$; E) $-0,536 \text{ V}$; F) $-0,556 \text{ V}$ e G) $-0,576 \text{ V}$. 165
- FIGURA 49:** Reversibilidade do processo redox. 167
- FIGURA 50:** Dependência: $\text{Log} [\text{Ox}] / [\text{Red}]$ versus $E_{\text{apl.}}$ (V) versus Ag/AgCl para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$. Solução aquosa. 170
- FIGURA 51:** Variação da corrente de pico catódico com a raiz da velocidade de varredura para o processo de eletrodo com o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $t=25^\circ \text{ C}$ e $\mu=0,1 \text{ M NaNO}_3$. 173
- FIGURA 52:** Voltamogramas cíclicos da solução aquosa do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ à diferentes velocidades de varredura, $t=25^\circ \text{ C}$ $\text{pH}=5,00$ e $\mu=0,1 \text{ M de NaNO}_3$. 176
- FIGURA 53:** Espectro eletrônico do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ obtido a partir da redução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ com amálgama de zinco, em solução aquosa. 180
- FIGURA 54:** Espectros de NMR da solução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, em D_2O a $t=25^\circ \text{ C}$. (A) 9:00 hs, (B) 11:30 hs, (C) 15:30 hs, (D) 17:30 hs e (E) 11:00 hs do dia seguinte. 182
- FIGURA 55:** Espectro de EPR em banda X ($\approx 9,15 \text{ GHz}$) do complexo de cobalto (II), obtido a partir da redução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ na presença da base pirazina. Solução aquosa a 77 K (Frequência: 100 KHz ; Amplitude: 10 G ; Largura de Linha = 200 G e Ganho: 10^4). $[\text{Complexo}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ e $[\text{Pirazina}] = 0,1 \text{ M}$. 184

- FIGURA 56:** Espectro de ressonância paramagnética eletrônica da B₁₂r. 187
- FIGURA 57:** (A) Variações espectrais observadas durante a autorredução do complexo [CoTIM(H₂O)₂]³⁺ 1,0 x 10⁻² M em solução aquosa e na presença da base pirazina (2,5 M), à 25 °C, [H⁺] = 2,45 x 10⁻⁵ M e μ = 0,1 M NaNO₃.
(B) Curva cinética associada. 191
- FIGURA 58:** Constantes de velocidades observadas de pseudo-primeira ordem versus a concentração de pirazina à 25 °C, para a reação de autorredução do complexo [CoTIM(H₂O)₂]³⁺. 194

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1: Dados da titulação espectrofotométrica do Complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o ligante 2- Amino - Metil - Piridina (AmPy) em solução aquosa, $\mu = 0,1 \text{ M}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $[\text{Fe}] = 3,60 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.	97
TABELA 5.2: Dados da titulação voltamétrica para a solução do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, $t = 25^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 (faixa de pH 1,03 - 9,00).	103
TABELA 5.3: Parâmetros eletroquímicos reversíveis para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$. Faixa de pH: 1,03-5,50.	107
TABELA 5.4: Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o ligante 2,2'- bipyridina (Bipy), em solução aquosa, $\mu = 0,1 \text{ M}$ NaNO_3 , $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}] = 2,27 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ e $[\text{Bipy}] = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.	127
TABELA 5.5: Dados de voltametria cíclica para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, em solução aquosa tamponada, $\mu = 0,1 \text{ M}$ NaNO_3 , $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e scan rate $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Redução $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ e $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$.	146
TABELA 5.6: Dados de voltametria cíclica para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ em solução aquosa tamponada, $\mu = 0,1 \text{ M}$ NaNO_3 , $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e scan rate $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Redução $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ e $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$.	156
TABELA 5.7: Dados de ipc e $v^{1/2}$ para o íon complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+/3+}$, a $t=25^\circ\text{C}$ e $\mu = 0,1 \text{ M}$ NaNO_3 .	172
TABELA 5.8: Parâmetros de EPR para o íon complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, em diferentes meios, à 77 K .	186

TABELA 5.9: Propriedades espectroscópicas de EPR de cobalamina cobaloximas e cobinamidas a 90 K. . Base em excesso.	189
TABELA 5.10: Dados cinéticos para a redução em solução aquosa do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ na presença da base pirazina, $\mu = 0,1 \text{ M NaNO}_3$, $[\text{complexo}] = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	193

INTRODUÇÃO

1.1. Íons Metálicos em Sistemas Biológicos.

Hoje é bem conhecido que os íons metálicos desempenham um papel vital em um vasto número de diferentes processos biológicos. Alguns destes processos são específicos de acordo com as propriedades dos íons metálicos, ou seja, certos íons, dependendo do estado de oxidação podem atuar na condição catalítica, estrutural ou transportadora de elétrons; enquanto outros processos são menos específicos, sendo possível a troca de um íon metálico por outro, embora a atividade possa ser reduzida⁽¹⁾.

Íons metálicos e seus complexos são indispensáveis para o adequado desempenho do centro ativo de um grande número de enzimas e proteínas⁽²⁾. Um dos principais papéis desempenhados pelos íons metálicos é apresentado nas metaloproteínas, as quais podem atuar como armazenadoras de metais, em sistemas de transferência de elétrons ou em sistemas de transporte de oxigênio.

Átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, presentes nos aminoácidos são bases de Lewis fundamentais em sistemas biológicos. É óbvio que a participação, em sistemas biológicos, de um grupo funcional contendo esses doadores, depende de sua disponibilidade para coordenação à pH fisiológico.

O papel dos íons metálicos, assim como os mecanismos de extração, transporte e incorporação biológica, estão diretamente relacionados com sua natureza química. Eles refletem, em primeiro plano, propriedades que tem origem na configuração eletrônica e espacial, influenciando na afinidade por centros coordenantes e no comportamento redox e espectroscópico⁽³⁾.

Nas metaloproteínas, a afinidade dos íons metálicos pelos grupos disponíveis é importante para a determinação do sítio de ligação. De modo geral, os resíduos básicos da cisteína, histidina e lisina interagem fortemente com os íons de metais de

transição; enquanto que os íons duros, como por exemplo cálcio(II) e magnésio(II), coordenam-se preferencialmente com grupos carboxilatos de resíduos de ácido glutâmico ou aspártico.

Os íons metálicos nos sítios ativos de metaloenzimas e metaloproteínas interagem com os substratos por meio de formação e quebra de ligações coordenativas. Essas interações são de natureza dinâmica e podem envolver várias etapas de substituição no íon metálico⁽³⁾.

Os íons metálicos sódio, potássio, magnésio, cálcio, mangânes, ferro, cobalto, cobre, zinco e molibdênio, atuam como catalisadores importantes de uma série de reações enzimáticas tais como, processos de transferência de grupo redox ou ainda participam de processos hidrolíticos⁽⁴⁾.

Sódio, potássio e cálcio estão fortemente envolvidos em certos controles e mecanismos fisiológicos, sendo particularmente importantes nos processos onde toma lugar o transporte ativo de metabólitos e processos energéticos; enquanto potássio, cálcio e magnésio são importantes na manutenção da estrutura e controle das funções da parede celular.

Estes metais não são os únicos envolvidos em processos biológicos. Outros, embora quantitativamente menos importantes, também apresentam funções biológicas. Os metais de transição vanádio, cromo, mangânes, cobalto, cobre e molibdênio participam da composição da biosfera na escala de traços, porém são elementos essenciais a vida. Um exemplo típico é a presença do molibdênio que apesar de raro na natureza, é essencial para a vida de várias classes de animais e plantas⁽⁴⁾.

Uma das características dos metais de transição é a sua capacidade para apresentarem-se em diferentes estados de oxidação, o que faz com que participem com frequência em processos redox⁽⁵⁾.

Os íons de metais de transição, tais como cobalto(II) são encontrados em várias metaloenzimas, onde coordenam com aminoácidos e ajudam no processo de catálises para o sítio ativo. Fazem parte do centro ativo de enzimas catalisadoras de reações tais como hidrólise, hidratação e descarboxilação de diferentes compostos. Estes íons metálicos atuam como catalisadores super ácidos, tendo um efeito direcional ou templatado. Zinco e cobalto são bons exemplos de catalisadores, na hidrólise

de fosfatos (por fosfatases) e ésteres (por estereases)⁽⁶⁾.

Íons cobalto exercem propriedades catalíticas interessantes sobre a hidrólise de ésteres e amidas. A hidrólise de amidas e ésteres está susceptível para a ação catalítica de uma variedade de íons metálicos, devido o grupo α -amino e o oxigênio da carbonila serem dois bons ligantes em potencial para formação de íons complexos. A polarização direta da carbonila por um íon metálico gera um centro de cobalto mais eletrofílico, favorecendo assim o processo de hidrólise⁽²⁾.

Naturalmente diferentes íons metálicos apresentam habilidades diferenciadas a este respeito, dependendo de sua carga total, tamanho, número de coordenação e da facilidade de deslocamento da molécula de água usualmente coordenada. Por exemplo, o íon cobalto(III) é muito mais efetivo do que o íon zinco(II) para polarizar o grupo carbonila de uma ligação peptídica⁽⁶⁾.

Os íons ferro(II) e cobre(II), atuando como centro ativo de diversas metaloenzimas, preferem se ligar a grupos prostéticos tipo porfirina, catalisando processos de transferência eletrônica, reações de oxidação e oxigenação e participando como transportadores de oxigênio⁽²⁾. Encontramos estes íons com maior frequência em funções redox, em virtude de suas características favoráveis para transferência de elétrons.

No estudo da química dos elementos inorgânicos em sistemas biológicos, a compreensão das propriedades e do papel desses elementos, constitui um ponto fundamental no entendimento de certos mecanismos de reações biológicas e de processos catalíticos importantes. As funções bioquímicas e fisiológicas destes íons metálicos em todos estes processos são naturalmente uma matéria de fundamental importância.

Assim, torna-se importante conhecer as características estruturais, os fatores termodinâmicos e cinéticos relacionados com o processo de coordenação, bem como os mecanismos que regem a transferência de elétrons destes íons em biomoléculas.

1.2. Química Bioinorgânica do Ferro.

Acredita-se que o ferro seja um elemento essencial para todas as formas de vida. Amplamente distribuído na natureza, nas rochas e no solo, é reconhecido como o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre.

É sem dúvida, o elemento metálico mais importante nos sistemas biológicos sendo encontrado em todas as células dos seres vivos, tanto animais quanto vegetais⁽²⁾.

No entanto, a falta de ferro é a deficiência nutritiva mais comum no mundo. Segundo as pesquisas de saúde pública, a incidência da anemia é consideravelmente maior nos países menos desenvolvidos do que nos mais desenvolvidos.

Em alguns aspectos o ferro pode ser considerado um oligoelemento, necessário em quantidades relativamente pequenas como cofator de muitas enzimas, mas sua presença em quantidades muito maiores nas heme-proteínas, faz com que as necessidades do organismo sejam mais difíceis de serem preenchidas, e em consequência é mais comum ocorrer os desequilíbrios⁽⁷⁾.

A importância biológica do ferro está na capacidade de existir em diversos estados de oxidação, de formar complexos de diferentes geometrias e aceitar ligantes tanto duros quanto moles na escala de Pearson⁽¹⁾.

Comparativamente aos demais elementos da primeira série de transição, os complexos de ferro são os menos estudados provavelmente devido a alta labilidade em meio aquoso, via de regra ocorrendo reações de hidrólises indesejáveis.

Uma propriedade do ferro, a qual é fundamental para seu desempenho biológico é a habilidade em apresentar-se em dois estados usuais de valência.

Em solução aquosa, a química do ferro é dominada por íons $\text{Fe}^{(II)}$ e $\text{Fe}^{(III)}$ e seus complexos são bem conhecidos por sofrerem reações fáceis de transferência de elétrons e ácido-base⁽⁵⁾.

O ferro é assim ideal para os papéis que desempenha no sistema biológico, os quais incluem o transporte e armazenagem de dioxigênio, transferência de elétrons, catálise enzimática e redox⁽¹⁻⁴⁾.

Apesar de ser um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre não é captado facilmente pelos organismos vivos por sua insolubilidade na água, exceto quando em solução ácida⁽⁷⁾. Os sais ferrosos são relativamente solúveis à pH neutro, mas na presença de oxigênio são rapidamente oxidados à forma férrica, quase insolúvel.

Embora não disponível, o ferro "livre" (não ligado a proteína ou enzimas) é tóxico em razão de sua capacidade de catalisar as reações de radicais livres que podem danificar células e tecidos⁽⁸⁾.

Em grande parte de sua química biológica o ferro, se encontra quelado por um ligante porfirínico. Assim, a química biológica do ferro, é essencialmente a química dos quelatos, envolvendo principalmente os ligantes proteicos. Desta forma, ele transporta e armazena dioxigênio, na hemoglobina (Hb) e mioglobina (Mb) respectivamente, e catalisa a oxidação de substratos orgânicos, como por exemplo, no citocromo P-450⁽⁹⁾.

Na função que desempenha de transportar e armazenar dioxigênio, função essencial para a vida de todos vertebrados, somente a forma $Fe^{(II)}$ participa. Nos citocromos, a oxidação e redução do átomo de ferro, é essencial para exercer sua função biológica (transferência eletrônica). Em contraste, a oxidação do $Fe^{(II)}$ da hemoglobina ou mioglobina, inibe as atividades biológicas dessas proteínas⁽¹⁰⁾.

A arquitetura molecular das proteínas transportadoras de oxigênio é fascinante, e no curso da evolução biológica, a natureza tem desenvolvido vários mecanismos moleculares alternativos para servirem como transportadores de dioxigênio. Cada uma das proteínas é notavelmente colorida e são classificadas dentro de três famílias maiores⁽¹¹⁾:

hemoglobina: substância amarela familiar, encontrada no sangue dos humanos e de muitos outros animais (Fe/O_2);

hemocianina: pigmento azul, encontrado no sangue de certos molus-

cos e artrópodos (2 Cu/O_2);

hemeretrina: proteína colorida, encontrada no sangue de uma minoria de invertebrados (2 Fe/O_2).

Todas são metaloproteínas. A hemoglobina contém ferro dentro do grupo heme; a hemocianina apresenta clusters diméricos de cobre e a hemeretrina possui centros de ferro diméricos. A hemeretrina e hemocianina não contém o grupo heme.

As metaloproteínas estão envolvidas em muitos processos vitais nos organismos vivos e uma variedade de funções biológicas tem sido observada para diferentes compostos desta classe. De todas as metaloproteínas, as que se tem estudado com mais profundidade são as proteínas heme. As proteínas heme desempenham importância fundamental em processos respiratórios e biológicos.

No centro das proteínas heme existe um núcleo porfirínico. Este atua como um ligante tetradentado para o íon metálico. Todas as proteínas heme contém ferro coordenado a uma protoporfirina IX.

As diferentes porfirinas derivam dos vários grupos e cadeias laterais ligadas, bem como do tipo de metal central e neste caso são denominadas de porfirinas metálicas. O sistema porfirínico é bastante rígido, sendo espacialmente uma estrutura planar possuindo alta aromaticidade. O anel porfirínico é enquadrado no grupo de simetria D_{4h} , e as transições nas regiões de 350-620 nm são, essencialmente, transições eletrônicas $\pi - \pi^*$.

Na ausência de metal, a molécula de protoporfirina IX, apresenta prótons unidos a dois de seus nitrogênios, Figura 1a. Estes prótons se ionizam quando se forma o complexo metálico^(2,10), Figura 1b, produzindo um complexo neutro quando o íon metálico central é divalente. A extensiva deslocalização eletrônica, a partir do ligante, é normalmente estendida ao centro metálico quando este se encontra ligado covalentemente a porfirina. Como esperado, tais complexos são extremamente estáveis.

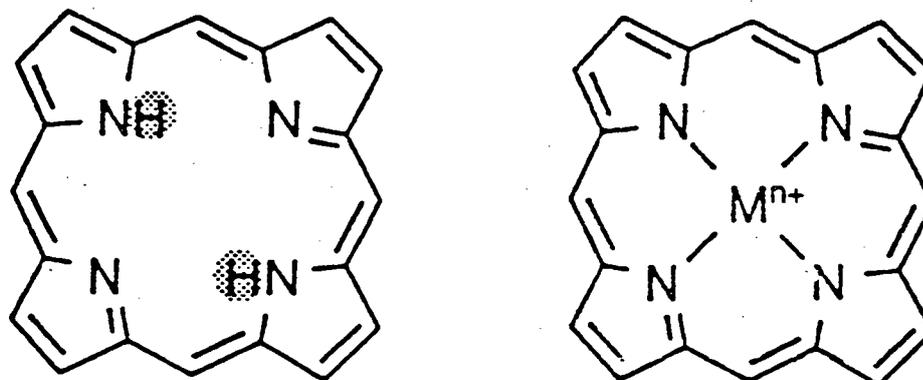


Figura 1: a - porfina

b - metaloporfirina

O grupo heme se forma pela inserção de um $Fe^{(II)}$ no ambiente de coordenação quadrado planar, proporcionado pelos quatro nitrogênios equivalentes.

A Figura 2, mostra esquematicamente a microssimetria de algumas heme-proteínas bem caracterizadas ⁽¹⁾:

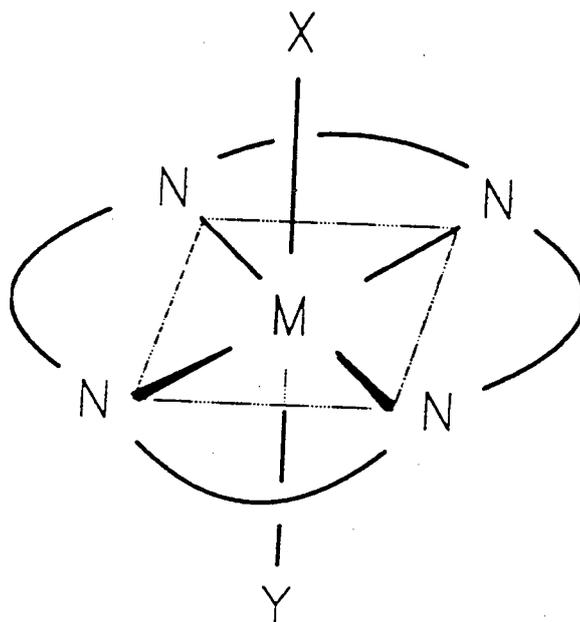


Figura 2: Microssimetria de heme-proteínas.

As metaloproteínas pentacoordenadas apresentam estereoquímica tetragonal piramidal. Um exemplo é fornecido pelo $\text{Fe}^{(II)}$ alto-spin porfirínico, onde o íon metálico está ligeiramente deslocado fora da cavidade ficando acima do plano molecular.

Na deoxi-hemoglobina e deoxi-mioglobina, o ferro encontra-se na forma $\text{Fe}^{(II)}$ alto spin, Figura 3, distorcendo a porfirina fora do plano em forma de cúpula. Em contraste na oxo-hemoglobina e oxo-mioglobina, os complexos porfirínicos $\text{Fe}^{(II)}$ e $\text{Fe}^{(III)}$ baixo spin, apresentam o metal no plano do ligante porfirínico⁽¹⁰⁾.

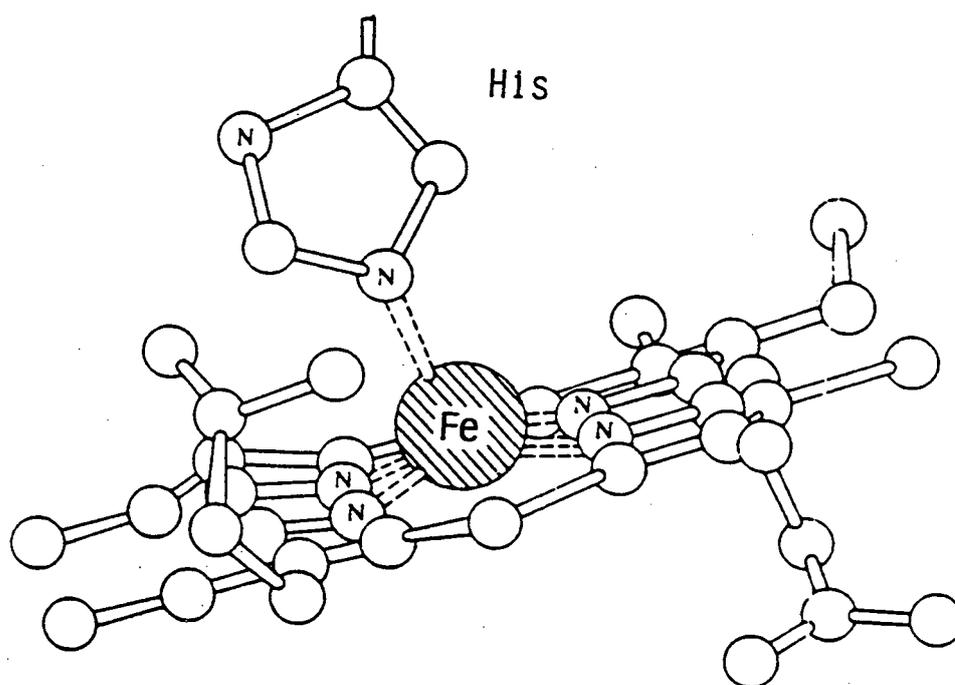


Figura 3: Estrutura simplificada da unidade heme-deoxi em hemoglobina e mioglobina.

Tanto na hemoglobina como na mioglobina, o grupo heme se une a proteína, coordenando-se com o grupo imidazol de um resíduo da histidina, Figura 3.

A oxigenação corresponde a coordenação reversível da molécula de O_2 , na sexta posição axial, a qual se encontra vazia. O ferro torna-se $Fe^{(II)}$ baixo-spin e move-se para o plano do anel porfirínico. A coordenação do dioxigênio resulta em características diamagnéticas devido a interação do elétron desemparelhado do orbital d_{z^2} do metal com um elétron do orbital π^* da molécula de oxigênio (O_2)⁽¹²⁾.

Reações reversíveis do dioxigênio (O_2) com complexos proteicos contendo $Fe^{(II)}$ ou $Cu^{(II)}$ são indispensáveis para todas as formas de vida.

O caráter doador π do ferro no grupo heme é importante para a interação efetiva com o oxigênio molecular e com as bases insaturadas ou sulfuradas da cadeia proteica.

Desta forma as funções desempenhadas pelo ferro nos processos biológicos, estão assim diretamente relacionadas com o sítio de coordenação em que ele se encontra. Os ligantes axiais e o meio próximo, controlam a química do ferro nas heme-biomoléculas. Torna-se assim, importante conhecer as formas de interação do ferro com biomoléculas, principalmente em sistemas porfirínicos, encontrados na hemoglobina, mioglobina e citocromos. Nessas biomoléculas, a interação do grupo heme com os ligantes axiais determina o estado de spin do íon metálico⁽¹³⁾.

As características dos ligantes macrocíclicos naturais influem bastante na reatividade do ferro. No caso do citocromo-c, temos um aumento da afinidade do ferro pelo enxofre da metionina. O grupo tio-éter não é considerado normalmente um bom ligante para íons da primeira série de transição, por isso no citocromo-c, essa afinidade é atribuída ao ligante macrocíclico que acentua as características mole do complexo de ferro^(14,15).

Dependendo das espécies químicas em volta do íon ferro, o potencial do par redox $Fe^{(II)} / Fe^{(III)}$ pode variar em larga faixa, -0,5 a +0,6 V^(16,17). O potencial de redução das proteínas do tipo ferro-porfirinas varia de -0,4 (como no citocromo c_3 de algumas bactérias anaeróbicas, catalase e citocromo P-450) até +0,5 V (citocromo a e a_3). Na faixa intermediária estão os potenciais de redução da hemoglobina e mioglobina⁽¹⁶⁾.

O aumento na insaturação do ligante coordenado favorece o íon $\text{Fe}^{(II)}$, o que é uma consequência tanto da possibilidade de ligação π em tais complexos, quanto da alta densidade eletrônica do íon $\text{Fe}^{(II)}$.

O íon $\text{Fe}^{(III)}$ apresenta baixa afinidade por ligantes amina, porém liga-se fortemente com átomos de oxigênio, como ocorre por exemplo, nos fenolatos, β -dicetonas e hidroximatos, os quais correspondem a grupos principais de siderocromos responsáveis pelo transporte e acúmulo de ferro em organismos inferiores, como bactérias e fungos ^(2,15).

Estas propriedades provavelmente tem exercido influência na seleção do íon ferro para muitos processos biológicos.

A química bioinorgânica do ferro vem sendo investigada, dando-se ênfase a modelos bioinorgânicos sintéticos de metaloenzimas que participam de processos redox e, a estudos de interação seletiva do metal com moléculas biológicas ^(15,17).

1.3. Química Bioinorgânica do Cobalto.

Apesar dos íons cobalto serem encontrados em ambos estados de oxidação +2 e +3, o composto biológico mais importante de cobalto é a vitamina B₁₂ ou cobalamina, onde a forma Co^(III) está presente⁽¹⁷⁾.

A vitamina B₁₂ é um complexo de cobalto octaédrico, vermelho e cristalino, sendo sintetizada por microorganismos. É um complexo que intervém em uma grande variedade de processos biológicos, pertencendo a um grupo de compostos chamados corrinoídes. Constituem um dos compostos de coordenação naturais mais complexos, encontrado na natureza⁽¹⁸⁾.

A vitamina B₁₂ é essencial na formação normal do sangue, em certos processos metabólicos fundamentais, em funções neurológicas e no crescimento e manutenção dos humanos e animais. Ela e seus derivados, são catalisadores de funções versáteis e estão envolvidos em numerosas transformações bioquímicas não usuais em vários organismos⁽⁴⁾.

O interesse pela vitamina B₁₂ nasceu com a observação de que a substância era eficiente no tratamento da anemia perniciosa, uma doença que por um longo período de tempo resistiu a vários tipos de tratamento. Esta doença é usualmente acompanhada em mamíferos pelo aumento de excreção do ácido metil malônico na urina. Hoje a anemia perniciosa é efetivamente controlada pela injeção de 100 µg de vitamina B₁₂.

A estrutura confirmada por numerosas investigações químicas e cristalográficas⁽¹⁹⁾, é apresentada na Figura 4. Consiste de um íon central metálico Co(III), ligado rigidamente a quatro grupos pirrólicos através dos nitrogênios destes anéis. Os quatro anéis pirrólicos formam um ligante tetradentado macrocíclico denominado de anel corrínico. Nos anéis corrínicos a conjugação não é inteiramente cíclica devido à ausência de uma das quatro pontes metínicas.

Todas as cadeias laterais são constituídas de grupos acetamida ou propanamida. As duas posições axiais são ocupadas por uma variedade de ligantes^(3,15).

A matriz da vitamina B₁₂, tem um grupo α -5,6 dimetil-benzimidazol (Bzm) na quinta posição de coordenação (posição de coordenação α , abaixo do plano da corrina) aproximadamente perpendicular ao núcleo corrina, e um ligante ciano na sexta posição (posição de coordenação β , acima do plano). Reações envolvendo esta sexta posição axial são de importância fundamental para a química biológica da vitamina B₁₂.

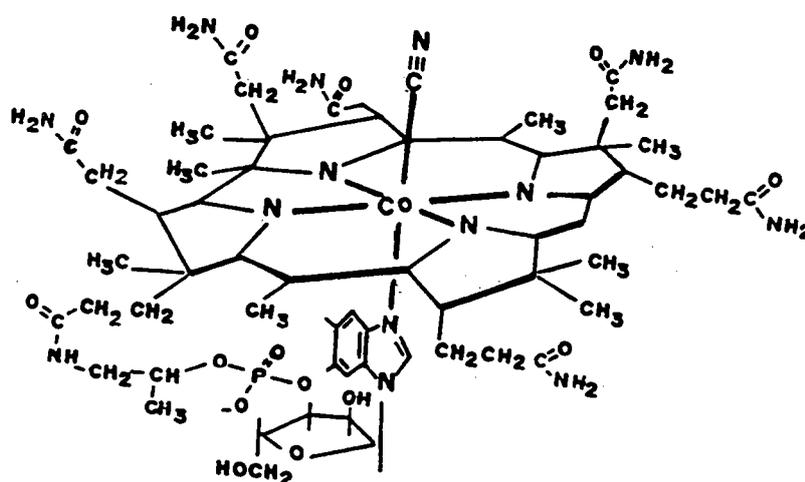


Figura 4 : Estrutura da Vitamina B₁₂.

Em sistemas biológicos o ligante que ocupa a posição β é usualmente um dos seguintes grupos: H₂O, OH⁻, CH₃ ou 5-deoxiadenosil. A aquocobalamina ou vitamina B_{12a}, corresponde ao derivado com uma molécula de água em posição axial ao complexo.

Muitas reações importantes envolvem o deslocamento da base heterocíclica na posição α de coordenação pelo solvente, usualmente água. Este deslocamento ocorre em soluções ácidas e resulta da protonação da base heterocíclica. A protonação está associada com uma mudança característica no espectro. O pKa para o equilíbrio "base on-base off" depende da natureza do ligante β ⁽¹⁹⁾.

A molécula da cobalamina apresenta um arranjo muito compacto. Medidas de susceptibilidade indicam o caráter diamagnético da vitamina.

Nas formas coenzimas da vitamina B₁₂, que são as espécies ativas em sistemas biológicos, encontra-se grupamentos alquílicos substituintes em posições axiais.

Na adenosilcoenzima, normalmente chamada coenzima B₁₂, o grupo adenosilo se liga covalentemente através do carbono ao átomo de cobalto central da vitamina B₁₂, Figura 5.

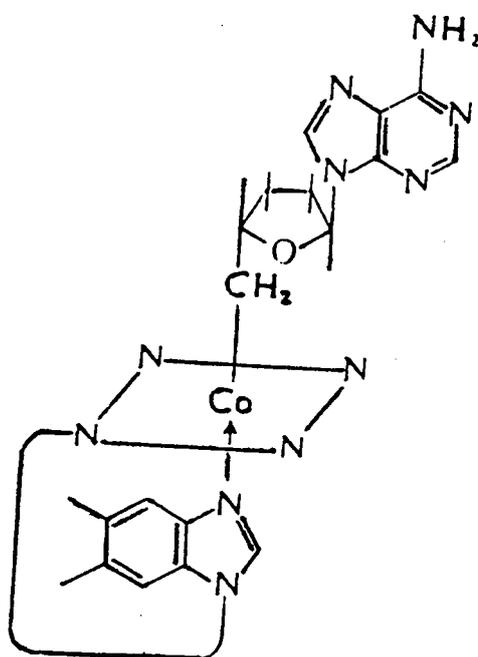


Figura 5 : Coenzima B₁₂.

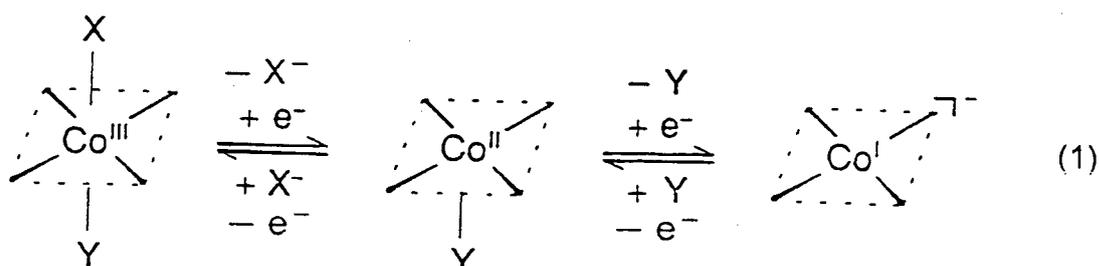
Mais de 80% da vitamina B₁₂ presente no fígado das aves e mamíferos se encontram em forma de coenzima, com o átomo de cobalto em um estado de oxidação formal +3. Os derivados metílicos da vitamina B₁₂, com um grupo metilo unido por ligação σ na sexta posição de coordenação, tem sido isolado a partir de alguns microorganismos⁽²⁰⁾.

Embora, a conversão da vitamina B₁₂ (cianocobalamina) para adenosil-B₁₂ (coenzima) pareça envolver o deslocamento de um grupo ciano pelo adenosil a partir do ATP, a conversão enzimática é considerada ligeiramente complexa. Acredita-se que a coenzima B₁₂ seja formada via um ataque nucleofílico sobre a molécula de ATP. A coenzima B₁₂ é o único composto organometálico conhecido, que possui um papel natural bem definido em bioquímica.

A natureza da ligação organometálica σ , cobalto-carbono, é a origem de uma parte importante da química de coordenação dos derivados da vitamina B₁₂, sendo que uma das propriedades extraordinárias da B₁₂ é a sua habilidade para formar derivados alquílicos. Os derivados alquílicos da vitamina B₁₂ são surpreendentemente estáveis e se formam com facilidade. Este é o primeiro e único exemplo de um composto organometálico estável em água, de ocorrência natural⁽²⁰⁾.

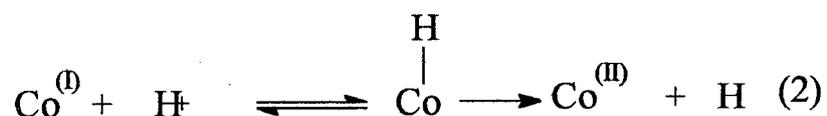
A química de coordenação da vitamina B₁₂, tem sido vista em termos de propriedades e reações do átomo de cobalto e dos ligantes axiais. Assim, incluem fatores como: velocidade e mecanismo de substituição de ligantes axiais, formação e dissociação da ligação cobalto-carbono, e as reações químicas redox do sistema.

As cobalaminas contém normalmente o cobalto sob o estado de oxidação +3. Porém, existe a possibilidade de reduzir o cobalto para os estados de oxidação +2 e +1⁽¹⁹⁾, Equação 1.



A vitamina B₁₂ pode ser reduzida enzimaticamente, quimicamente ou por via eletrolítica. A eletrólise controlada conduz a um derivado contendo Co^(II), que se denomina com frequência B_{12r}. Este mesmo estado de Co^(II) é também observado como intermediário na redução química da B₁₂ a B_{12s}(Co^I).

A vitamina B_{12s} (d⁸), sob o estado de oxidação Co^(I), é diamagnética, com uma configuração que se aproxima da quadrado planar, tendo o orbital dx²-y² vazio e o orbital dz², acomodando dois elétrons. A presença de dois elétrons nesse orbital, faz com que a espécie Co^(I) se comporte como uma base de Lewis e, sendo assim, é possível exibir um equilíbrio de protonação, resultando na formação de um hidreto de cobalto, o qual pode decompor-se em Co^(III) acompanhado da liberação de hidrogênio, Equação 2. Assim, como é de se esperar a espécie Co^(I) não é estável em soluções ácidas(19)



A presença destes dois elétrons, confere ainda a molécula um caráter nucleofílico extremamente forte possibilitando reações do tipo adição oxidativa, Equação 3.



Em presença de oxigênio o íon Co^(I) é facilmente convertido em Co^(III), como indica a Equação 1.

A vitamina B_{12r} (d⁷), sob o estado de oxidação Co^(II) é diferente da B_{12s}, devido a presença do grupo benzimidazol coordenado na quinta posição apresentando assim, uma estrutura piramidal quadrática em relação aos nitrogênios dos grupos ligantes.

O elétron no orbital $3dz^2$ está desemparelhado. Sendo assim, a vitamina B_{12} apresenta magnetismo e em consequência exibe um espectro característico de ressonância eletrônica de spin (EPR). O elétron desemparelhado no orbital dz^2 , fornece a molécula um caráter de radical, combinando-se reversivelmente com o oxigênio molecular.

A vitamina B_{12a} (d^6), possui o átomo central de cobalto na sua forma mais estável. O complexo de $Co^{(III)}$ neste caso é diamagnético.

O espectro eletrônico da vitamina B_{12} é dominado pelas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel corrínico. Estas transições são apenas indiretamente influenciadas pela variação dos substituintes axiais e são características mesmo para sistemas corrínicos livres de metal. Sendo assim os cobaltos corrínicos derivados da vitamina B_{12} através da troca de ligantes axiais mostram espectros de absorção similares. As transições d-d são obscurecidas pelas bandas mais intensas do sistema corrínico^(15,17). Assim, o espectro corrínico clássico apresenta, absorções típicas entre 350 e 620 nm, atribuídas às transições eletrônicas do tipo $\pi-\pi^*$ entre os orbitais moleculares associados ao anel.

Como os mecanismos das reações enzimáticas para a vitamina B_{12} , estão já bem estudados, algumas características importantes são requeridas pelo metal, como:

- 1- o metal deve ser capaz de se apresentar em três estados de oxidação (por exemplo I, II e III) em meio aquoso;
- 2- o estado de oxidação mais baixo deve ser altamente nucleofílico;
- 3- o estado de oxidação intermediário deve eventualmente ter um elétron não emparelhado.
- 4- o metal no estado de oxidação (III) é eletrófilo e faz reações de substituição de ligantes.

O íon cobalto apresenta três estados de oxidação, e satisfaz as quatro condições anteriores dando versatilidade a vitamina B_{12} ⁽²⁰⁾.

1.4. Compostos Modelos.

Os complexos macrocíclicos naturais desempenham papel fundamental nos sistemas biológicos, auxiliando na captação e transporte de gases atmosféricos, armazenando energia, transferindo elétrons e fornecendo íons para a manutenção do equilíbrio osmótico e dos mecanismos de ativação da membrana celular⁽³⁾.

A importância dos complexos macrocíclicos sintéticos está relacionada com a possibilidade de utilizá-los como modelos de complexos macrocíclicos naturais, simulando grande parte dos processos que ocorrem na natureza⁽²¹⁾.

Podemos definir um complexo modelo como sendo um complexo que, devido a sua estrutura e/ou reatividade simula o comportamento de determinada entidade biológica.

A maioria das moléculas biológicas são complexas e os problemas associados com seu estudo, dificultam em muito, o conhecimento de suas funções bioquímicas e fisiológicas. Em alguns casos estas são conhecidas, porém pouco se sabe a respeito de seu comportamento químico.

A vantagem de um complexo modelo está relacionada justamente com a complexidade desses sistemas naturais. Algumas questões são difíceis de serem compreendidas, porém com uma aproximação simplificada utilizando-se de modelos, nos quais os ligantes sintéticos se assemelham aos ligantes naturais, é possível obter informações úteis, que permitirão um melhor entendimento de um sistema biológico^(2,3).

O estudo com complexos de estrutura molecular mais simples, que possuam propriedades redox e espectrais simples de serem determinadas, pode proporcionar informações extremamente valiosas, sobre a estrutura eletrônica do íon metálico.

Essas informações são úteis no mapeamento dos níveis de energia na presença de vários doadores e receptores na biomolécula⁽²²⁾.

Com os complexos modelos, pode-se simular propriedades redox e espectroscópicas, afinidade metal-ligante, velocidade de transferência de elétrons e pro-

priedades catalíticas dos complexos macrocíclicos naturais.

No estudo de complexos modelos bioinorgânicos, a estrutura do ligante macrocíclico é fundamental para que sejam exploradas propriedades características dos processos naturais.

Os compostos modelos sintéticos devem apresentar como mínima exigência, propriedades físicas essenciais da molécula original, em particular propriedades espectroscópicas e características estruturais básicas do sistema natural, simplificadas por outras características específicas daquelas moléculas.

Assim, devem também apresentar propriedades tais como facilidade de obtenção e fácil solubilidade em meio semelhante ao fisiológico, para que sejam propícios aos estudos desejados.

Do ponto de vista estrutural, um complexo modelo deverá levar em conta os tipos de átomos que se encontram na esfera de coordenação da biomolécula, reproduzindo com uma razoável aproximação as distâncias e ângulos das ligações metal-ligante, que ocorrem no complexo natural.

Os modelos que mais se aproximam dos complexos macrocíclicos naturais como na hemoglobina, mioglobina, citocromos, peroxidases e vitamina B₁₂ (anéis porfirínicos e corrinóides em geral), são os que possuem ligantes tetraazamacrocíclicos, isto é, ligantes macrocíclicos com quatro átomos de nitrogênio coordenantes confinados ao plano, e dois sítios axiais livres para interação com substratos. Isto é devido ao fato que os sistemas de ocorrência natural tem essencialmente ligantes tetraazamacrocíclicos ao redor do íon metálico central.

Mantendo-se a estrutura básica, é possível alterar os substituintes axiais sistematicamente, bem como o grau de saturação e conjugação desejados.

Os tipos de ligante axial e equatorial são muito importantes na definição da estrutura eletrônica e das estabilidades termodinâmica e cinética de complexos macrocíclicos.

Pequenas alterações na estrutura do ligante macrocíclico, ou a troca de um ligante axial com propriedades eletrônicas diferentes, podem modificar totalmente a reatividade do complexo metálico, modulando suas funções.

Observa-se por exemplo, que o grupo heme, em suas funções biológicas coordena-se a diferentes grupos axiais, como os resíduos da histidina ou metionina, e tem seu grupamento planar modificado por sub-unidades vinílicas ou grupos alifáticos, dependendo da função específica a ser exercida. Estas observações sugerem que são os efeitos dos substituintes os responsáveis pelas propriedades e funções apresentadas pelo heme.

Através de compostos modelos que apresentam substituintes idênticos ao biológico pode-se avaliar os efeitos decorrentes desses substituintes sobre as propriedades do sistema natural.

Pesquisas sobre compostos modelos de baixo peso molecular, tem sido largamente realizadas pelos químicos inorgânicos para simular principalmente fatores espectroscópicos, estruturais e de reatividade de sistemas bioinorgânicos. Estes estudos são particularmente apropriados quando detalhes estruturais, por exemplo, de metaloproteínas não são avaliados.

Um dos primeiros passos na obtenção de complexos modelo foi dado na direção de se obter um composto capaz de simular o heme, na sua capacidade de transportar oxigênio.

Exemplo disto podem servir, complexos modelos de ferro para sistemas transportadores de oxigênio: hemoglobina e mioglobina. A principal dificuldade nestes estudos consiste em evitar a oxidação irreversível do átomo de $\text{Fe}^{(II)}$ a $\text{Fe}^{(III)}$. A fim de evitar este problema, foram elaborados complexos com estruturas complexas, denominadas "picket-fence". Nestes compostos o desprendimento da molécula de oxigênio é dificultado estericamente pela existência de grupos orgânicos volumosos em suas estruturas. Estas estruturas "picket-fence", inibem reações bimoleculares envolvendo dois centros de ferro e o oxigênio, favorecendo a formação de complexos penta coordenados. Infelizmente a grande maioria desses complexos só reage reversivelmente com o oxigênio, em solventes não aquosos e sob determinadas condições de baixa temperatura⁽²³⁾.

Alguns exemplos de compostos modelos de Fe(II) , são mostrados na Figura 6.

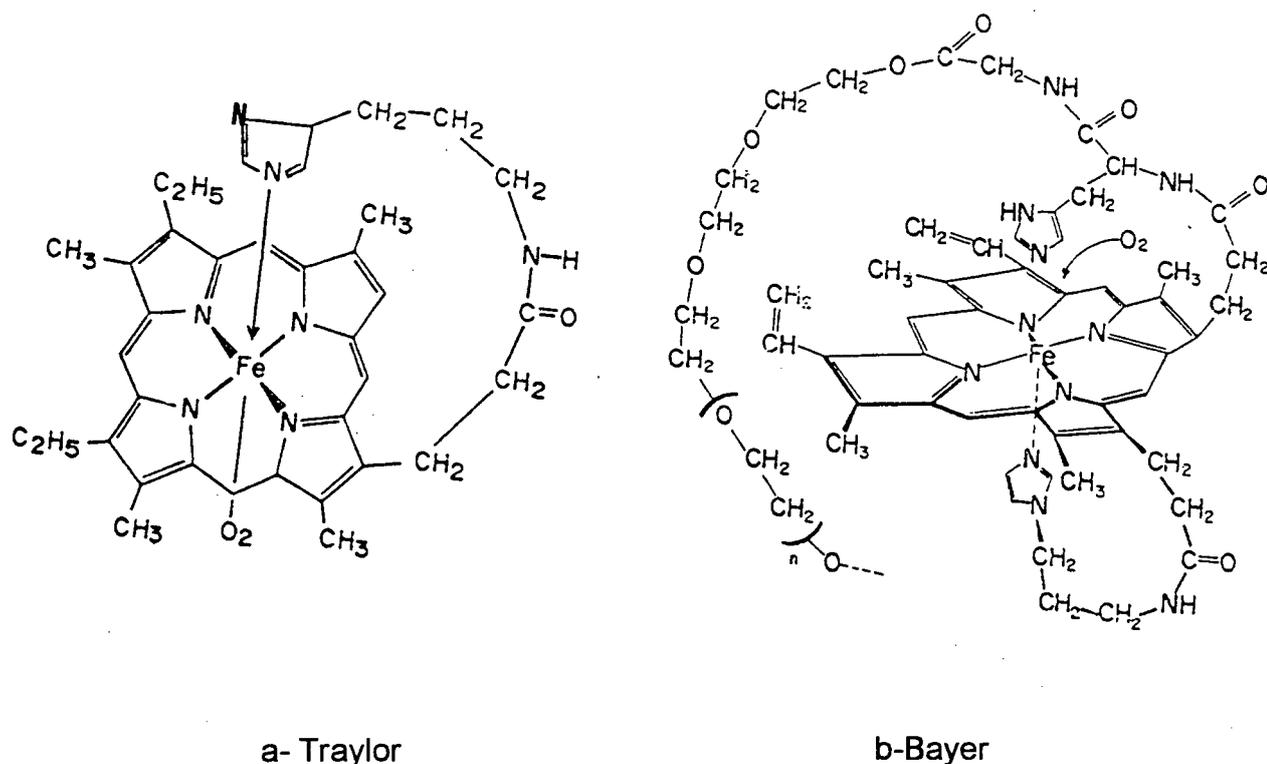


Figura 6 : Compostos Modelos de Ferro (II).

Um exemplo de complexo modelo mais realista para a reação reversível com o oxigênio molecular é o de Bayer, Figura 6.b. Este complexo modelo heme, coordena-se reversivelmente com o oxigênio molecular e é solúvel em água à temperatura fisiológica. O complexo de Bayer, apresenta o anel porfirínico ligado a um polímero, que lhe confere solubilidade em água, sendo a saída do oxigênio dificultada tanto pelo polímero quanto pelas duas moléculas de histidina⁽²⁴⁾. Estas duas moléculas simulam a histidina próxima e a distante presentes na molécula da hemoglobina.

A partir destes primeiros modelos, evoluíram outros mais sofisticados, que procuram reproduzir além das propriedades, as características estruturais do grupo heme.

Os complexos macrocíclicos de cobalto, $\text{Co}^{(II)}$, também apresentam habilidade de se ligar reversivelmente ao oxigênio.

O interesse por complexos macrocíclicos sintéticos de cobalto surgiu quando se percebeu sua importância como complexo modelo do heme e da vitamina B_{12} .

Compostos modelos da vitamina B_{12} e seus derivados tem sido sintetizados, com vistas a obter alguma informação sobre a natureza das ligações e os mecanismos das reações de compostos B_{12} ⁽¹⁹⁾.

Muitos sistemas modelos, os quais mimetizam o comportamento redox (por exemplo, redução a espécie Co(I) e a habilidade dos derivados da vitamina B_{12} de se ligar a grupos alquílicos tem sido investigados. Tem sido demonstrado que o grau de insaturação no ligante equatorial, influencia a estabilidade da ligação alquil-cobalto em derivados da B_{12} .

O complexo de cobalto bis-dimetilglioximato, conhecido como "cobaloxima", é um modelo efetivo da B_{12} ⁽²⁵⁾, Figura 7. Este complexo e seus derivados são provavelmente os mais efetivamente estudados para o propósito de comparação com as cobalaminas.

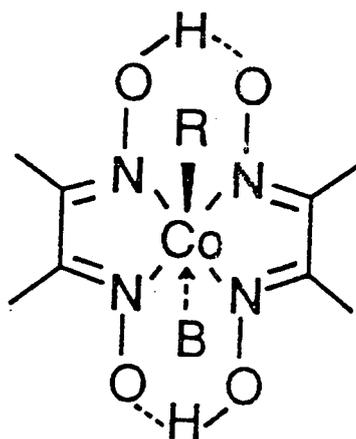


Figura 7: Cobaloxima.

Apesar das diferenças na natureza do ligante bis-dimetilglioximato comparado ao anel corrina, uma correspondência notável na química inorgânica dos dois sistemas tem sido documentada.

As cobaloximas podem ser reduzidas a cobaloximas (II) e cobaloximas (I). As reações apresentadas pelos derivados adenosil e alquil da cobaloxima (I) se assemelham aquelas da B_{12s} , incluindo transferência do grupo metil, redução e rearranjos. Outros modelos da B_{12} incluem as porfirinas de cobalto e complexos de cobalto de outros ligantes tetraazamacrocíclicos.

A similaridade estrutural destes complexos que são modelos simples, com aqueles sistemas complexos naturais, tem capacitado nosso entendimento das funções destes sistemas de uma melhor maneira.

1.5. Compostos Macrocíclicos.

O campo da química de coordenação de compostos macrocíclicos tem tido um crescimento espetacular há mais de três décadas. Este crescimento é devido a síntese de uma grande variedade e número de macrocíclicos sintéticos, os quais se comportam-se como ligantes coordenantes para íons metálicos.

Um composto macrocíclico é definido como um composto cíclico com nove ou mais membros (incluindo todos os heteroátomos) e com três ou mais átomos doadores⁽²¹⁾.

Os ligantes macrocíclicos estabelecem um ambiente quase planar ao redor do íon metálico deixando livre duas posições axiais: acima e abaixo do plano. Essas posições são geralmente ocupadas por resíduos coordenantes das cadeias proteicas em sistemas biológicos.

A importância destes ligantes é conhecida há bastante tempo, uma vez que muitos complexos contendo ligantes macrocíclicos estão envolvidos em vários sistemas biológicos fundamentais. A possibilidade de se utilizar compostos macrocíclicos sintéticos como modelo para importantes espécies biológicas, que contenham íons metálicos envolvidos por ligantes macrocíclicos, serviu de estímulo para a expansão destes compostos.

Complexos de porfirinas, corrinas e ftalocianinas tem sido estudados devido suas relações com espécies importantes de ocorrência natural contendo macrocíclicos tais como: clorofila, heme, citocromos ou vitamina B₁₂.

Desde o reconhecimento da importância destes complexos contendo estes ligantes, muitas pesquisas tem sido feitas em direção ao desenvolvimento da síntese, caracterização, estudos termodinâmicos e cinéticos de complexação destes compostos importantes e interessantes. Em particular, a investigação de propriedades não usuais frequentemente associadas com complexos de ligantes cíclicos tem recebido considerável atenção.

Provavelmente a característica mais intrigante dos compostos macrocíclicos seja a sua habilidade para se ligar seletivamente a certos cátions em preferência a

outros, os quais podem estar presentes em solução.

Os complexos contendo ligantes macrocíclicos apresentam grande estabilidade termodinâmica quando comparados com aqueles de ligantes não cíclicos de estrutura similar (efeito macrocíclico) apresentando constantes de formação relativamente altas para seus complexos metálicos.

Reações envolvendo oxidação-redução do íon metálico tem sido largamente investigadas. A produção de estados de oxidação não usuais do íon metálico nestes sistemas macrocíclicos, tem sido alcançada através de técnicas químicas e eletroquímicas. Os ligantes macrocíclicos se mostram particularmente efetivos na estabilização de uma ampla faixa de estados de oxidação de íons metálicos.

Muitas pesquisas sobre complexos macrocíclicos tem focado espécies contendo um íon metálico de transição da primeira série, e um ligante tetradentado. A ênfase sobre estas espécies é indubitavelmente relatada para a existência de complexos metálicos de ocorrência natural⁽²¹⁾.

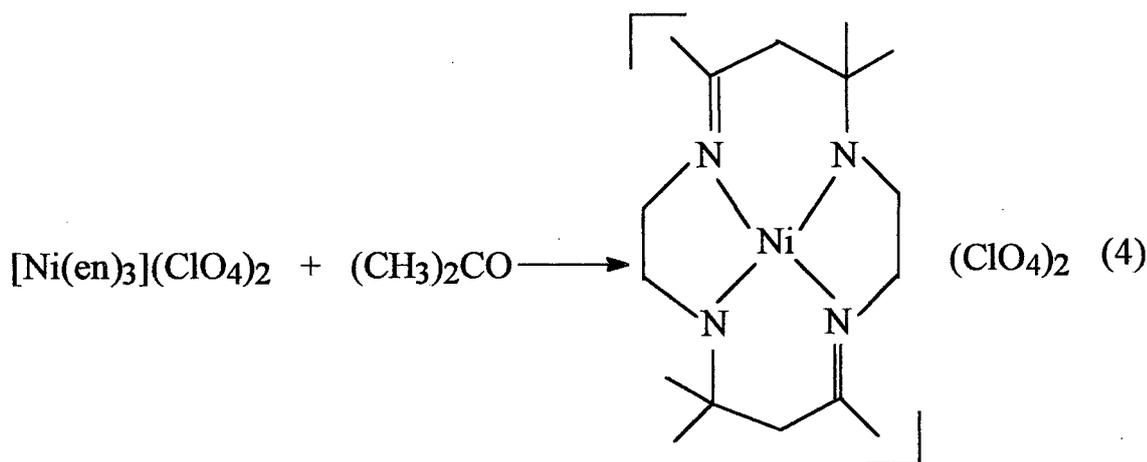
Geralmente, estes complexos contendo ligantes macrocíclicos tetradentados são sintetizados através da reação de condensação entre aminas e compostos carbonílicos. Normalmente, ocorre ionização do hidrogênio da amina resultando num ligante macrocíclico aniônico.

Reações de complexação entre um íon metálico e um ligante macrocíclico pré-sintetizado, e sínteses "in situ" tem sido empregadas⁽²¹⁾.

A formação do complexo macrocíclico depende da dimensão da cavidade interna do anel, da rigidez do macrocíclico, da natureza de seus átomos doadores e das propriedades complexantes do ânion envolvido na coordenação.

A estereoquímica do complexo macrocíclico é dependente da estrutura geométrica do ligante macrocíclico, da natureza do ligante axial, disposição geométrica dos átomos doadores e conformações do anel quelato.

A primeira e mais extensiva série estudada de compostos contendo ligantes macrocíclicos sintéticos tetraaza, foi inicialmente preparada por Curtis^(21,26) em 1960, o qual registrou a reação do perclorato de tris (etilenodiamina) níquel (II) e acetona a temperatura ambiente produzindo um produto cristalino amarelo de estrutura macrocíclica, Equação 4. O composto é diamagnético e muito resistente a hidrólise.



Seguindo este registro, a generalização destes tipos de reação foi demonstrada, e uma série de macrocíclicos sintéticos e seus complexos estão sendo sintetizados e estudados com importância, até os dias de hoje.

Dentro da linha de ligantes macrocíclicos sintéticos, o 2,3,9,10-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclodeca-1,3,8,10-tetraeno, TIM, despertou nosso interesse. Os complexos deste ligante macrocíclico apresentam interesse do ponto de vista bioinorgânico, catalítico e espectroscópico.

O ligante macrocíclico sintético de quatorze membros TIM⁽²⁷⁾, coordena-se fortemente com metais tais como Fe, Co, Ni e Cu sempre numa configuração planar, e apresenta dois grupos α -diimínicos, Figura 8.

Este ligante pode ser visto como um modelo mais simples para os macrocíclicos naturais, como a porfirina e o corrina.

A principal vantagem do ligante TIM como modelo, quando comparado com o ligante bis-dimetilglioxima citado anteriormente, está na sua solubilidade em água.

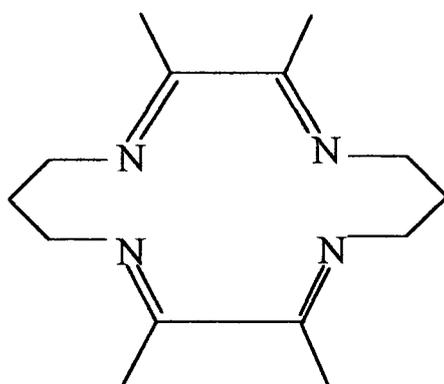
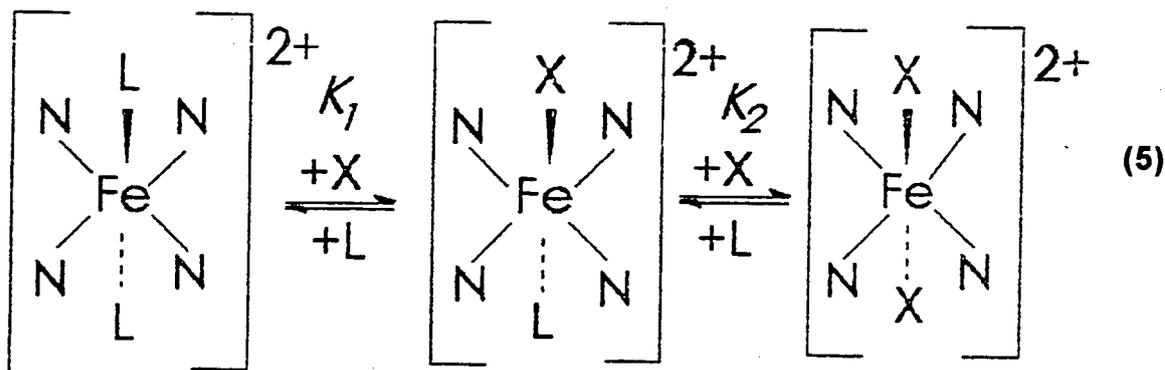


Figura 8 : Ligante Macrocíclico TIM.

O complexo $M(\text{TIM})$ resultante da coordenação, pode se ligar a uma vasta variedade de ligantes axiais para formar complexos penta e hexacoordenados⁽²⁸⁾.

Este ligante macrocíclico mostra pouca ou nenhuma tendência para adotar uma configuração “dobrada” na esfera de coordenação do metal, e são bastante apropriados para estudos de ligações reversíveis⁽²⁷⁾, sendo que somente os sítios axiais na esfera de coordenação do íon metálico estão realmente envolvidos nas reações de substituição, formando assim complexos adequados para estudos termodinâmicos e cinéticos de reações de substituição axial.

Os equilíbrios de interesse, são representados abaixo.



A seguir serão apresentadas as síntese bibliográfica referente aos complexos de nosso interesse: $[\text{FeTIM}(\text{L})_2]^{2+}$ e $[\text{CoTIM}(\text{L})_2]^{3+}$. A inspeção dos tipos de questão mecanísticas discutidas a seguir são relevantes a fim de se compreender a reatividade química dos sistemas naturais.

1.5.1. Complexo Macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{L})_2]^{2+}$: Revisão Bibliográfica.

O complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ foi primeiramente preparado por Rose e colaboradores, os quais demonstraram que o ligante axial acetonitrila pode ser deslocado por ligantes tais como imidazol e monóxido de carbono⁽²⁷⁾.

O complexo bis acetonitrila, $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, teve sua estrutura definitivamente estabelecida através de estudos de difração de Raio-X⁽²⁹⁾, Figura 9. Os dados estruturais obtidos juntamente com as propriedades observadas para este complexo, indicam que os complexo com o ligante TIM possui seus átomos de nitrogênio coordenados numa configuração planar. Os átomos de nitrogênio do macrocíclico TIM formam um retângulo de dimensões 2,52 Å por 2,97 Å. A faixa da distância de contato N(TIM-N(CH₃CN)) a partir de 2,712 a 2,774 Å, sendo a média 2,741 Å.

Os ligantes axiais apresentam ligações normais e esperadas: Fe-N(3) 1,929 (1) Å ; N(3) – C(8) 1,121(2) Å ; C(8)-C(9) 1,461(4) Å. A média da distância de ligação Fe-N(TIM) é 1,948 (1) Å.

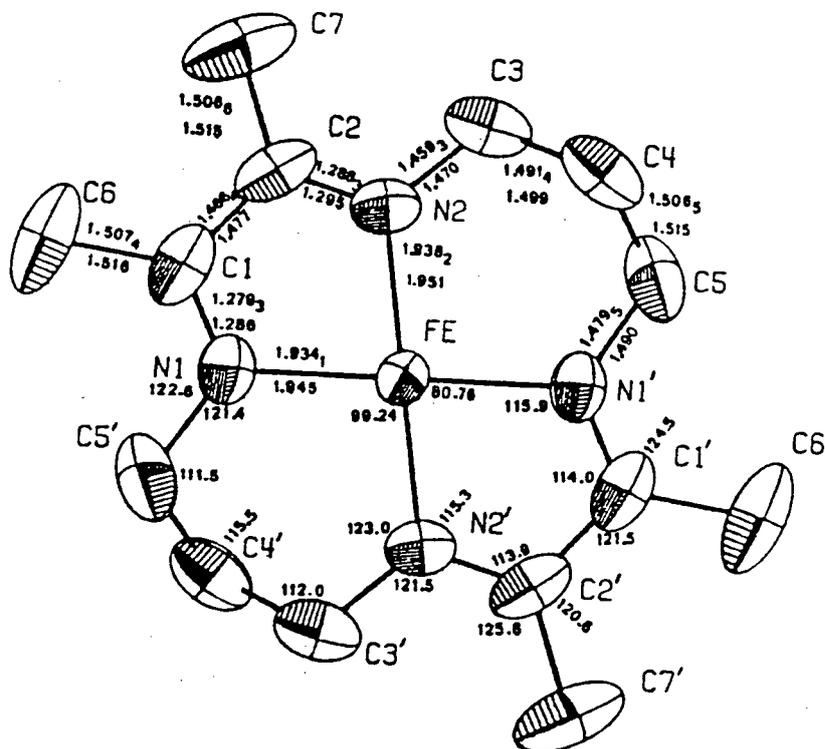


Figura 9: Estrutura Cristalina do Complexo $[FeTIM(CH_3CN)_2](PF_6)_2$.

Recentemente foi sintetizado e caracterizado por Raio-X o complexo trans- $[FeTIM(CNBPh_3)_2]$, confirmando as estruturas anteriormente registradas⁽³⁰⁾.

Os grupos metilas, doadores de elétrons diretamente ligados aos carbonos diimínicos, fornecem uma maior estabilidade ao complexo de ferro (II) bis-aquo⁽³¹⁾.

Estudos cinéticos e de equilíbrio, em reações de substituição, tem sido feito em solução aquosa, com complexos de ferro II do ligante macrocíclico TIM. Este estudos revelam a afinidade do complexo por ligantes como o CO e mostram a reversibilidade deste tipo de reação.

O valor da constante de equilíbrio, para o deslocamento da acetonitrila pela água no complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, é igual a $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, e o deslocamento da acetonitrila pela água no complexo $[\text{FeTIM}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ é igual a $1,1 \text{ M}^{(32)}$.

A substituição trans da acetonitrila pela água no primeiro caso é muito rápida, com o equilíbrio ocorrendo em uma escala de tempo de milissegundos.

Para o deslocamento da acetonitrila pela água no complexo $[\text{FeTIM}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ o processo é mais complicado, e a constante de velocidade depende diretamente da concentração da acetonitrila em solução. Para uma concentração igual a 1 M , a constante de velocidade determinada foi de $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Os mecanismos e as velocidades associadas a este equilíbrio são dramaticamente afetados pela natureza π acceptora do ligante na posição trans. Estes resultados sugerem que a densidade de elétrons sobre o metal é importante, influenciando a substituição da acetonitrila por um melhor doador σ , como a água⁽³²⁾.

As principais diferenças encontradas nos estudos de caracterização por Raião-X dos íons complexos $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ e $[\text{FeTIM}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, são as seguintes: 1) a distância $\text{Fe-N}(\text{CH}_3\text{CN})$ é maior na espécie contendo monóxido de carbono; 2) o íon Fe^{2+} está deslocado $0,06 \text{ \AA}$ em direção ao monóxido de carbono, com relação ao plano descrito pelos quatro átomos de nitrogênio do TIM, no complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})]^{2+}$. Estas diferenças são atribuídas a influência eletrônica trans⁽³³⁾. Em ambos os complexos, a distância $\text{C}\equiv\text{N}(\text{CH}_3\text{CN})$ é mais curta do que na acetonitrila livre indicando que nestas espécies a acetonitrila é significativamente um melhor doador σ do que um acceptor π .

Rose e colaboradores⁽²⁷⁾, propuseram um mecanismo de substituição predominantemente dissociativo em complexos de Fe^{II} baixo spin, confirmado por Holloway e colaboradores⁽³⁴⁾, que propõem um intermediário pentacoordenado.

Uma área de particular interesse do ponto de vista bioinorgânico é a labilização da ligação metal-ligante axial pelo ligante macrocíclico.

Kildahl e colaboradores^(35,36) realizaram estudos cinéticos de substituição axial no complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, relacionando a estrutura do anel macrocíclico com sua habilidade para labilizar o sítio axial do íon metálico. Estas substituições ocorrem via um mecanismo dissociativo (D), envolvendo intermediário pentacoordenado.

Constantes de velocidade dissociativas e parâmetros de ativação, estão correlacionados com a habilidade doadora do ligante macrocíclico⁽³⁶⁾ sendo também esta habilidade, representada quantitativamente pelo potencial de meia-onda, $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}})$, para a redução de Fe^{III} a Fe^{II} , na série apropriada de complexos em estudo.

Na substituição da acetonitrila axial no complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ pelo ligante metilimidazol⁽³⁶⁾, em acetonitrila, a constante de velocidade dissociativa diminuiu dramaticamente de 195 para $4,4 \text{ s}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, quando o substituinte metil do ligante macrocíclico foi substituído pelo grupo fenil, sendo que os potenciais de meia onda do par $(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}})$, também mudaram de 0,97 para 1,25 V, respectivamente.

A relação entre o tamanho da cavidade do macrocíclico e o tamanho do íon metálico, em estado de alto ou baixo spin, é outro estudo de interesse uma vez que acredita-se que esta relação desempenha um papel significativo na química de heme-proteínas⁽³⁷⁾.

Busch⁽³⁸⁾, tem demonstrado como o tamanho do anel e do metal, podem alterar a força do campo ligante, potencial redox e estado de spin do metal, em complexos de ferro e de cobalto da série de macrocíclicos saturados tetradentados aminas 13-16 ane.

O estudo das propriedades redox dos complexos macrocíclicos tetraaza tetradentados são importantes, a fim de se entender o papel catalítico de heme proteínas em várias reações redox.

Goel⁽³⁹⁾ e colaboradores, estudando a variação sistemática do potencial redox do par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ no complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, em função da variação de substituintes no anel macrocíclico, concluíram que o efeito eletrônico provocado pelos substituintes no anel macrocíclico, era transmitido diretamente ao átomo de ferro. As variações observadas no potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, para os complexos mostram claramente que o estado de oxidação Fe^{3+} é estabilizado com o aumento da força σ doadora dos ligantes macrocíclicos, enquanto que o estado de oxidação Fe^{2+} é estabilizado com o aumento na habilidade π acceptora dos ligantes.

1.5.2. Complexo Macrocíclico [CoTIM(L)₂]³⁺: Revisão Bibliográfica.

Complexos macrocíclicos de Co^(III) tem sido objeto de vários estudos relativos à aspectos de estereoquímica, eletroquímica e estrutura eletrônica. Considerações estereoquímicas levam a um melhor entendimento de fatores tais como efeito do tamanho do anel macrocíclico, interações estéricas e inflexibilidade de estruturas insaturadas.

As relações eletrônicas no caso dos complexos macrocíclicos de cobalto, tem ajudado a elucidar o entendimento dos efeitos de variação da posição e extensão de insaturações no anel macrocíclico sobre parâmetros como força do campo ligante e estabilidade de complexos de cobalto em determinados estados de oxidação.

Os estudos eletroquímicos de complexos macrocíclicos de cobalto, tem ajudado no entendimento da química de tais sistemas incluindo, a estabilização de estados de oxidação não usuais do metal e a fácil oxidação ou redução do íon metálico central com relação: ao tamanho do anel e a reatividade do ligante como uma função de substituintes doadores e aceptores de elétrons na sua periferia.

Busch e colaboradores, estudando uma série de ligantes macrocíclicos tetradentados correlacionaram significantes mudanças em propriedades espectroscópicas e redox que ocorrem como resultado de mudanças em parâmetros estruturais do ligante⁽⁴⁰⁾.

Estudos eletroquímicos de complexos macrocíclicos de cobalto (III) com diferentes graus de insaturação do anel, mostraram que o primeiro potencial de meia onda, torna-se mais anódico, isto é, a redução Co^(III)/Co^(II) torna-se mais fácil, com o aumento do grau de insaturação do anel.

Assim, foi observado que o primeiro potencial de meia onda (atribuído a redução Co(III)/Co(II)) é mais positivo, $E_{1/2} = -0,217$ V, para o complexo [CoTIM(NO₂)₂]⁺, do que para o complexo [CoDIM(NO₂)₂]⁺, $E_{1/2} = -0,266$ V, onde DIM é o ligante macrocíclico 2,3-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-1,3 diene. A redução Co^(III)/Co^(II) também é substancialmente mais facilitada para o complexo TIM do que para o DIM⁽⁴⁰⁾. Isto sugere que o grande efeito nefelauxético associado com os ligantes in-

saturados, permite uma delocalização dos elétrons d de maneira mais extensiva, facilitando então o processo de redução.

Os dados deste estudo, ilustram claramente que existe uma forte ligação π (M-L) para o macrocíclico mais altamente insaturado.

A presença de um ligante macrocíclico na primeira esfera de coordenação de um íon metálico pode levar a substancial labilização dos ligantes em posição axial⁽⁴¹⁾.

Imagina-se que este efeito é um aspecto importante de ação de certas enzimas e proteínas contendo metal-porfirinas, cujos substratos ficam ligados ao sítio ativo, sendo convertidos à produto.

Em particular, são de interesse os estudos eletrônicos do anel corrina sob a labilidade de ligantes axiais, observando-se mudanças sistemáticas na cinética e mecanismos de reações de substituição de complexos do tipo $\text{trans}[\text{CoN}_4\text{AX}]^{n+}$, onde N_4 representa um ligante macrocíclico amino tetradentado. Nestes estudos de substituição estão incluídos uma grande faixa de ligantes axiais de diferentes propriedades eletrônicas.

Poon e colaboradores⁽⁴²⁾ estudaram a velocidade de substituição axial em complexos de cobalto(III) com ligantes macrocíclicos sintéticos.

Em uma série de trabalhos, estudaram a hidrólise de ligantes axiais em complexos de cobalto (III) do tipo $\text{trans}[\text{Co}(\text{N}_4)\text{X}_2]^{n+}$, onde (N_4) é um ligante macrocíclico tetradentado tetraaza e $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , N_3^- , NH_3 , H_2O , SCN^- .

Foi encontrado que a velocidade de hidrólise ácida de complexos análogos, aumentava com aumento na extensão de insaturação no ligante macrocíclico. Por exemplo, um aumento de 10^4 em labilidade era observado para o complexo dicloro, quando N_4 era mudado a partir de [14] ane N_4 , para [14] 1,3-diene N_4 e para [14] tetraene N_4 .

A partir dos resultados experimentais obtidos, foi concluído que a medida que aumentava a extensão de insaturação do macrocíclico amina, o caráter mole do íon cobalto (III) progressivamente aumentava com correspondente aumento na labilidade do ligante em direção a reação de substituição.

Este efeito pode ser observado, também, em um dos trabalhos cinéticos realizado por Endicott e colaboradores, a fim de determinar a constante de velocidade

específica para aquação de complexos do tipo $[\text{CoN}_4\text{X}_2]^+$ ⁽⁴³⁾.

Este efeito de labilização pelo ligante macrocíclico tem sido estudado em uma série de complexos contendo ligantes macrocíclicos sintéticos e porfirínicos com diferentes íons metálicos.

Pasternack e colaboradores⁽⁴⁴⁾, examinando a labilização axial em uma série de complexos porfirínicos de cobalto(III), encontraram que a substituição, por exemplo da H_2O pelo SCN^- , ocorria 10^2 - 10^3 vezes mais rápida nos complexos aniônicos do que nos catiônicos. Este resultado foi atribuído a acentuada densidade eletrônica sobre o centro de cobalto(III) nas espécies aniônicas. Os resultados cinéticos de substituição foram consistentes com mecanismos dissociativos.

Kildahl e colaboradores⁽⁴¹⁾, estudando a labilização axial por ligantes macrocíclicos sintéticos, examinaram a substituição da acetonitrila pelo Br^- e Cl^- em uma série de complexos de cobalto(III) com diferentes habilidades doadoras do ligante macrocíclico, em solvente acetonitrila. O resultados foram consistentes com um mecanismo associativo para estes complexos.

Finalmente, foi observado que a substituição de ligantes em complexos macrocíclicos de cobalto(III) ocorre muito mais rapidamente do que em complexos típicos de cobalto(III). A constante de velocidade observada para a substituição da acetonitrila pelo brometo no complexo $[\text{CoTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{3+}$, é cerca de 1 s^{-1} à 30°C . Este valor pode ser comparado a constante de velocidade de $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para substituição da acetonitrila pela água no complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{CH}_3\text{CN}]^{3+}$ à 35°C ⁽⁴¹⁾. Esta diferença é resultante provavelmente, da cis-labilização do sítio axial pelo ligante macrocíclico.

Outros estudos enfocando complexos de cobalto do ligante macrocíclico TIM, estão disponíveis na literatura, sendo a reatividade o ponto central das discussões. Um dos pontos de bastante interesse, diz respeito ao estudo de compostos organometálicos de cobalto do ligante TIM, como modelo da vitamina B_{12} . Estes complexos organometálicos sofrem fotolabilização por absorção da luz visível, causando a cisão homolítica da ligação Co-R , produzindo um radical alquila e o correspondente complexo de cobalto (II)⁽⁴⁵⁾.

2. JUSTIFICATIVA DA TESE

A química dos elementos inorgânicos em sistemas biológicos é um campo aberto a investigação científica. Os estudos nesse campo tem contribuído para melhor compreensão da natureza e dos processos bioquímicos em geral.

Atualmente, existe interesse no estudo de modelos inorgânicos capazes de simular o comportamento de metaloproteínas e que possam ser sintetizados e caracterizados do ponto de vista de reatividade e comportamento redox.

Estes complexos de ligantes macrocíclicos sintéticos, exibem propriedades espectroscópicas menos complexas que permitem informações concernentes as interações entre o metal e os ligantes obtidos através de dados de absorção, além de poder exibir propriedades químicas tais como: transporte de dióxigênio e monóxido de carbono, reações de troca de ligantes e estabilização de estados de oxidação não usuais.

A grande atenção despendida nesse campo amplia significativamente o entendimento da química das biomoléculas.

Com esta tese tem-se o intuito de reproduzir modelos que simulem a afinidade entre os metais e os ligantes e estudar as propriedades redox e espectroscópicas, além de outras propriedades de macrocíclicos naturais, como as propriedades do grupo corrínico na vitamina B₁₂ e do grupo porfirínico na hemoglobina, esperando-se assim obter informações à cerca da reatividade redox e propriedades físico-químicas das metaloproteínas.

3. OBJETIVOS DA TESE

3.1. Objetivo Geral.

Síntese, caracterização, espectroscopia, eletroquímica e estudos de reatividade de complexos macrocíclicos sintéticos de Ferro e Cobalto, úteis como modelos de sistemas biológicos.

3.2. Objetivos Específicos.

- Síntese dos complexos macrocíclicos sintéticos, $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ e $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$.
- Caracterização dos compostos de coordenação sintetizados, através de análise elementar, espectroscopia infravermelho, UV-VIS e NMR.
- Estudar o mecanismo de reações de substituição de ligantes nas posições axiais dos complexos diimínicos sintetizados em relação a dissociação de ligantes.
- Verificar a estabilidade do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ perante os ligantes bidentados: 2-amino-metil-piridina (AmPy) e 2,2'-bipiridina (Bipy).
- Determinar por titulação espectrofotométrica a constante de formação do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com os ligantes bidentados 2-amino-metil-piridina (AmPy) e 2,2'-bipiridina (Bipy).

- Investigar o comportamento eletroquímico (voltametria cíclica) em meio aquoso dos compostos de coordenação sintetizados, a fim de verificar seus potenciais redox, critérios de reversibilidade e suas constantes de protonação.
- Caracterização por espectroscopia Mössbauer para os compostos de ferro.
- Acompanhar os processos de oxidação-redução dos compostos, através de medidas de espectroeletróquímica de forma a determinar propriedades espectroscópicas de compostos que não possam ser sintetizados devido a sua instabilidade, por possuírem estados de oxidação incomuns como Fe(I) e Co(I).
- Estudo da autorredução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, através das técnicas de EPR, NMR e cinética, em solução aquosa e na presença da base nitrogenada pirazina.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES.

4.1.1. Gases.

O argônio ultra puro e nitrogênio super seco utilizados nos trabalhos sob condições de atmosfera inerte foram de procedência da White Martins.

4.1.2. Reagentes.

Os reagentes: pentóxido de fósforo, cloreto férrico, hidróxido de sódio, nitrato de sódio, cloreto de potássio, ácido clorídrico, acetato de sódio, piridina, fosfato monoácido de sódio, tetraborato de sódio, fosfato diácido de potássio, ácido perclórico, ácido acético glacial, acetonitrila, acetona, álcool metílico, álcool etílico, éter etílico, cloreto de estanho e diclorometano foram adquiridos da Merck ou Vetec.

Os reagentes: hexafluorofosfato de amônio, 1,3-diaminopropano, 2,3-butanodiona e hexafluorofosfato de tetrabutylamônio foram de procedência Aldrich.

Os ligantes: 2-amino-metil-piridina (AmPy); 2,2'-bipiridina (Bipy) e pirazina (Pz) foram adquiridos da Aldrich.

Todos os reagentes foram de grau PA.

4.1.3. Soluções.

As soluções foram preparadas em água destilada de acordo com o pH, concentração e força iônica desejadas.

Soluções de nitrato de sódio foram utilizadas como eletrólito suporte e no controle da força iônica.

Soluções de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (NBu_4PF_6) 0,1 M foram utilizadas como eletrólito suporte nas medidas eletroquímicas efetuadas em solvente orgânico.

As soluções tampões foram preparadas pela mistura de quantidades adequadas de soluções padronizadas, segundo a maneira usual, na concentração de $2,5 \cdot 10^{-2}$ M.

As soluções empregadas e suas respectivas faixas de pH foram as seguintes: ácido clorídrico / hidróxido de potássio (pH 1,00 a 3,00); acetato de sódio / ácido acético (pH 3,50 a 5,50); fosfato monoácido de sódio / fosfato diácido de potássio (pH 6,00 a 8,00); tetraborato de sódio / ácido clorídrico (pH 7,80 a 9,20) e tetraborato de sódio / hidróxido de potássio (pH 9,30 a 11,00).

Em todos os trabalhos onde se fez necessário uma dependência de pH, este foi medido antes e depois da realização dos experimentos.

Os complexos sintetizados em solução, foram preparados por reações de troca de ligantes na presença de excesso de ligantes.

4.1.4. Amálgama de Zinco.

O amálgama de zinco foi preparado pela reação de uma solução saturada de cloreto de mercúrio (II) em HClO_4 com zinco metálico granulado, previamente tratado com uma solução de HCl. O amálgama é separado da solução e, lavado com água destilada, sendo utilizado imediatamente após sua preparação.

4.2. INSTRUMENTAL.

4.2.1. Espectroscopia Eletrônica.

Os espectros eletrônicos na região visível e ultravioleta foram obtidos em soluções aquosas de concentrações convenientes, empregando-se os espectrofotômetros Hewlett-Packard, modelo 8450 A, "Dyode-Array" ou Hitachi U-2000, acoplados a um microcomputador compatível.

Celas retangulares de quartzo, de caminho ótico de 1,00 (um) centímetro foram utilizadas para medidas de absorvância. Os dados foram registrados através de programas computacionais.

4.2.2. Espectroscopia Infravermelho.

Os espectros de infravermelho foram obtidos dos compostos pastilhados em brometo de potássio - grau espectroscópico, na faixa de 4000 - 400 cm^{-1} num espectrofotômetro FT da Perkin Elmer, modelo 16 PC.

4.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio- RMN de ^1H .

Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica foram obtidos no espectrofotômetro Bruker AC-200 F, na Central Analítica - CAI do Departamento de Química da UFSC.

4.2.4. Espectroscopia Mössbauer.

Os espectros Mössbauer foram realizados e ajustados pelo Prof. Dr. Valderes Drago do Departamento de Física/CFM da UFSC, em um equipamento Du Pont acoplado a um microcomputador.

A fonte radioativa utilizada foi de ^{57}Co em matriz de ródio com atividade de 25 mCi e largura de 0,28 mm/s, utilizando-se nitroprussiato como calibrador.

As medidas à baixa temperatura foram efetuadas com auxílio de criostato, constituído de uma barra cilíndrica de cobre usado como dedo frio.

Os dados de espectroscopia Mössbauer para os complexos foram obtidos a 115 e 298 K. Os dados de deslocamento isomérico foram ajustados a escala α -ferro à temperatura ambiente. Os espectros foram ajustados por curvas lorentzianas utilizando o programa "NORMOS" versão PC.

4.2.5. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica - EPR.

Os espectros de EPR foram realizados no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná em conjunto com o Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich.

As medidas de EPR foram obtidas de amostras líquidas e sólidas firmemente compactadas em tubos de quartzo, em um equipamento da Bruker, modelo ESP 300 E, a 77 e 300 K.

4.2.6. Voltametria Cíclica.

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica foram realizadas em um voltâmetro cíclico da Bioanalytical System Inc., modelo CV-27, acoplado a uma plotadora X-Y da Houston Instruments, modelo Omnigraph 100.

Utilizou-se um sistema de três eletrodos:

- *eletrodos de referência*: prata / cloreto de prata (Ag / AgCl) da Orion Research com solução interna de cloreto de potássio (KCl) 1M saturada com AgCl ou calomelano saturado (Hg / HgCl₂).
- *eletrodo de trabalho*: carbono vítreo.
- *eletrodo auxiliar* : fio de platina.

4.2.7. Espectroeletroquímica.

Os espectros a potenciais controlados foram obtidos acoplando-se o espectrofotômetro Hitachi U-2000 a um potenciostato da Bioanalytical System Inc., modelo CV- 27.

Um sistema de três eletrodos foi utilizado em uma cela retangular de quartzo de caminho ótico interno de 0,02 cm. Uma rede de ouro (minigrad) foi usada como eletrodo de trabalho transparente, na presença de um pequeno eletrodo de referência Ag/AgCl ou Hg/HgCl₂ e de um fio de platina como eletrodo auxiliar.

Os experimentos foram realizados a 25 °C e força iônica 0,1 M.

4.2.8. Análise Elementar.

As análises elementares de C, H e N dos complexos sintetizados, foram realizadas em um Analisador Elementar CHN - Perkin Elmer, modelo 2400, na Central de Análises do Departamento de Química (UFSC).

4.2.9. Potenciometria.

As medidas de pH nas titulações espectrofotométricas ou eletroquímicas, foram obtidas com um pH-metro da Micronal, modelo B-374 de três casas decimais.

Utilizou-se um microeletrodo de prata-cloreto de prata de 5 mm de diâmetro, contendo solução de KCl saturada de AgCl, como solução eletrolítica. A calibração do pH-metro foi feita com soluções tampões de pH 4,00, 7,00 e 10,00, conforme a faixa de trabalho desejada.

4.2.10. Pesagens.

As pesagens foram realizadas numa balança eletrônica Sartorius, modelo 210 S de quatro casas decimais.

4.3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E PROCEDIMENTOS DE MEDIDAS.

4.3.1. Técnica de Trabalho em Atmosfera Inerte.

Soluções sensíveis à oxidação pelo ar, foram manipuladas e preparadas sob atmosfera de nitrogênio ou argônio, utilizando-se frascos de vidro com rolhas de polietileno, apresentando três orifícios: um ligado à linha de nitrogênio, outro para saída do gás de borbulhamento e um terceiro utilizado para a adição de reagentes.

As transferências de material e filtrações foram feitas dentro de um “glove-bag”.

4.3.2. Titulação Espectrofotométrica.

Com o objetivo de verificar o efeito da troca do ligante aquo no complexo $[\text{Fe-TIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ pelos ligantes bidentados: 2-amino-metil-piridina (AmPy) e 2,2'-bipiridina (Bipy) foram realizadas titulações espectrofotométricas do complexo com estes ligantes em solução aquosa.

Todas as medidas espectrofotométricas foram obtidas em condições de atmosfera inerte, força iônica 0,1 M (NaNO_3) e temperatura de 25 °C.

As titulações espectrofotométricas foram realizadas através da adição sucessiva das soluções titulantes dos ligantes, em uma cubeta contendo solução do complexo $[\text{Fe-TIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ de volume e concentração conhecidos.

A cela espectrofotométrica utilizada para estas medidas contém um reservatório tipo um balão volumétrico colado a uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1,00 cm, possibilitando assim trabalhar com volumes maiores (± 10 ml) de soluções dos complexos. Através deste reservatório foram adaptados um capilar de teflon para a passagem de nitrogênio, que mantém a atmosfera inerte e o sistema sob agitação.

As soluções titulantes foram adicionadas controlando-se a quantidade medida de ligante através de uma microbureta de volume regulável.

Os espectros foram registrados após cada adição da solução titulante, sendo que o último espectro foi obtido com um excesso de ligante.

Os cálculos das variações das concentrações do complexo e dos ligantes foram feitos levando-se em consideração a diluição ocorrida com a adição dos ligantes.

4.3.3. Medidas Eletroquímicas de Voltametria Cíclica.

Para estas medidas foi utilizada uma célula eletroquímica especialmente projetada dentro dos requisitos eletroquímicos, consistindo num recipiente de vidro com uma tampa de teflon contendo vários orifícios através dos quais os sistemas de eletrodos e de desoxigenação foram introduzidos.

Uma variação linear de potencial em função do tempo é aplicada entre os eletrodos de referência e de trabalho. O voltamograma cíclico expressa a variação de corrente com o potencial aplicado⁽⁴⁶⁾.

A varredura de potencial iniciou-se quase sempre no sentido anódico. Para a obtenção dos voltamogramas inicialmente foi traçada a linha base, obtendo-se o voltamograma da solução do eletrólito suporte devidamente deaerada.

Foram obtidos voltamogramas das soluções aquosas dos complexos, nas concentrações em torno de 10^{-3} M a velocidades de varredura variáveis e a diferentes pH's. Em alguns estudos foi utilizado soluções tamponadas. Todos os estudos eletroquímicos de voltametria cíclica, em solução aquosa, foram realizados a temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C e força iônica 0,1 M NaNO₃. Para os trabalhos de voltametria cíclica em solvente orgânico foi utilizado hexafluorofosfato de tetrabutylamônio como eletrólito suporte (0,1 M NBu₄PF₆).

Entre dois ou mais voltamogramas sucessivos a solução era agitada com borbulhamento de nitrogênio. O registro dos voltamogramas foi feito com as soluções em repouso.

Após o registro de um voltamograma, o eletrodo de trabalho era submetido a um processo de limpeza seja através de polimento de sua superfície com alumina ou megulhando numa solução de ácido clorídrico, sendo em seguida lavado abundantemente com água destilada.

Todas as soluções foram desoxigenadas por borbulhamento com gás nitrogênio e mantidas anaeróbicas por passagem de nitrogênio sobre a solução. O sistema de desoxigenação é formado por um sistema que permite a passagem de nitrogênio através da solução e sobre a mesma antes e durante a eletrólise, respectivamente.

Os potenciais medidos foram referenciados ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH) adicionando-se 0,204 V aos potenciais obtidos contra Ag/AgCl e 0,242 V aos obtidos contra Hg/HgCl₂⁽⁴⁷⁾.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada como um meio de se obter informações sobre os potenciais de oxidação/redução e a natureza dos sistemas em estudo.

4.3.3.1. Tratamento dos Voltamogramas Cíclicos.

A técnica de voltametria cíclica consiste em submeter o eletrodo de trabalho a uma varredura cíclica de potencial. O voltamograma cíclico mostra a resposta do eletrodo de trabalho a esta variação de potencial^(46,47).

Os voltamogramas cíclicos correspondentes a processos monoeletrônicos e reversíveis, foram medidos diretamente das curvas corrente versus potencial. Dos voltamogramas são obtidos parâmetros experimentais, os quais podem ser utilizados em equações semi-empíricas de corrente em função do potencial. Esses importantes parâmetros de um voltamograma cíclico são apresentados na Figura 10, para um processo monoeletrônico reversível apresentando linha de base anódica e catódica bem definidas.

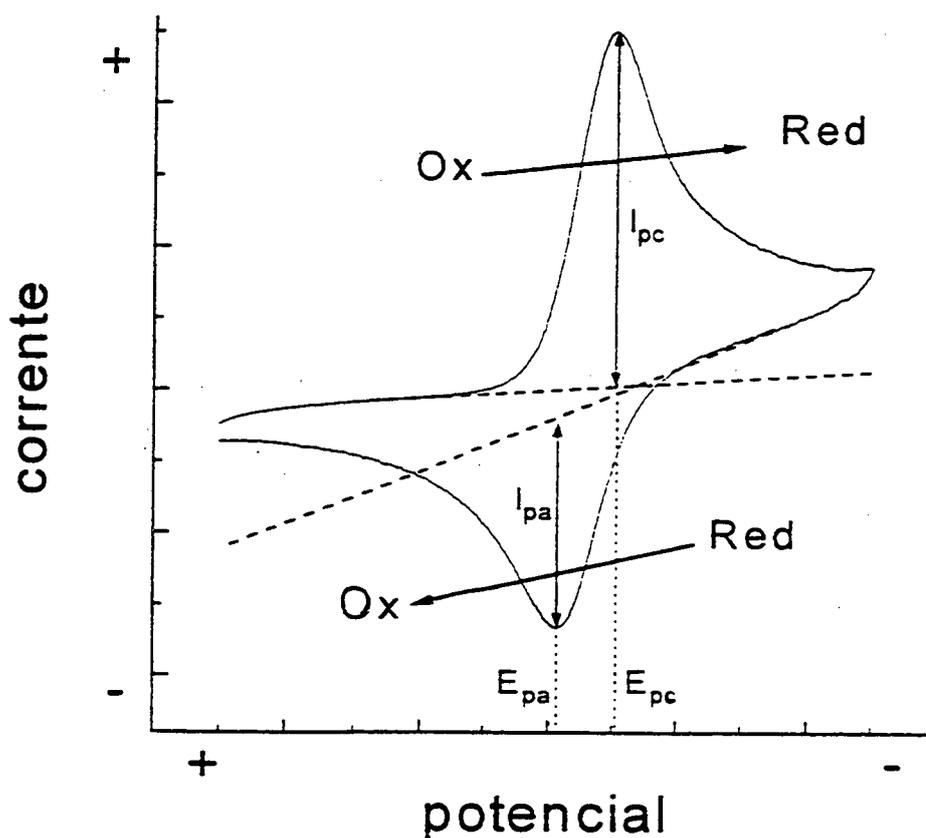


Figura 10 : Voltamograma Cíclico para um processo monoeletrônico e reversível.

Com o deslocamento do potencial para valores mais negativos, varredura catódica, tornamos o eletrodo progressivamente mais negativo, até atingir um valor suficiente para reduzir a espécie eletroativa oxidada (Ox) a reduzida (Red), gerando um pico de corrente. Este pico ocorre a um certo potencial de pico catódico (E_{pc}), que depende da espécie eletroativa, e apresenta uma corrente de pico catódica (i_{pc}) que depende da concentração da espécie eletroativa nas proximidades do eletrodo. Ao se inverter a direção de varredura de potencial para o sentido anódico (potencial positivo), tornamos o eletrodo de trabalho suficientemente positivo.

Ocorre o processo inverso, sendo a espécie reduzida novamente oxidada a um certo potencial chamado potencial de pico anódico (E_{pa}) gerando a corrente de pico anódica (i_{pa}).

O voltamograma cíclico da Figura 10, é típico para sistemas com a espécie eletroativa em solução, que apresentam comportamento controlado por difusão. Quando o potencial necessário para ocorrer o processo de redução ou oxidação é alcançado ocorre aumento das correntes de pico até um máximo. Esse máximo ocorre devido a oxidação / redução da espécie presente na superfície do eletrodo. Em seguida ocorre um decréscimo na corrente, devido ao processo de difusão da espécie eletroativa.

Os importantes parâmetros eletroquímicos apresentados na Figura 10, são definidos e obtidos, como se segue:

- 1- *Potencial de pico*: - E_{pa} : potencial de pico anódico
- E_{pc} : potencial de pico catódico

Obtido pela projeção do máximo de corrente sobre o eixo dos potenciais.

- 2- *Potencial de meio pico*: - $E_{pa}/2$: potencial de meio pico anódico
- $E_{pc}/2$: potencial de meio pico catódico

Valores de potenciais para os quais a corrente assume valor igual à metade da corrente de pico catódico ou anódico.

- 3- *Corrente de pico*: - i_{pa} : corrente de pico anódica
- i_{pc} : corrente de pico catódica

Um método para medida de i_p envolve extrapolação de uma linha base como mostrado na Figura 10. Obtém-se o valor de i_p , medindo-se a distância tomada verticalmente do máximo de corrente ao prolongamento da linha base. É muito importante para medidas de corrente de pico a presença de uma linha base bem definida.

4- Potencial de meia-onda: $E_{1/2}$ (potencial médio)

É a média entre os potenciais de pico anódico e catódico. Corresponde ao potencial cujo valor da corrente é igual a 85,17 % da corrente de pico.

A definição de $E_{1/2}$, provém do método polarográfico⁽⁴⁸⁾:

$$E_{1/2} = E_{298}^{o'} + \frac{RT}{nF} \left[\ln (D_{red}/D_{ox})^{1/2} \right] \quad (6)$$

onde:

$E_{298}^{o'}$ = potencial normal de redução;

D_{ox} e D_{red} = coeficientes de difusão das espécies oxidadas e reduzidas respectivamente;

n = número de elétrons envolvidos no processo redox;

R = constante dos gases;

T = temperatura e

F = constante de Faraday.

Um par redox no qual ambas as espécies rapidamente trocam elétrons com o eletrodo de trabalho é denominado um par eletroquimicamente reversível.

O potencial normal de redução ($E_{298}^{o'}$) para um par redox reversível, onde o valor de D_{ox} e D_{red} são considerados iguais para simplificação, é centrado entre E_{pc} e E_{pa} :

$$E_{298}^{o'} = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2} \quad (7)$$

Pode-se verificar na equação 6, que se $D_{red} = D_{ox}$ então $E_{1/2} = E_{298}^{o'}$.

5. Separação de picos : ΔE_p

Corresponde a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (8)$$

Através do valor de ΔE_p pode ser obtido o valor de "n" (número de elétrons transferidos), o qual deve ser igual a $59/n$ (mV) a 25 °C, para um par reversível.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx 0,059 / n \quad (9)$$

6. i_{pc} e i_{pa} : razão entre as intensidades dos picos catódico e anódico.

O valor de ΔE_p igual a aproximadamente $59/n$ (mV) e uma razão de aproximadamente 1 (um) para a razão i_{pc}/i_{pa} informam sobre a reversibilidade do sistema. Um outro critério de reversibilidade a ser verificado é a dependência das alturas dos picos com a raiz da velocidade de varredura. As correntes de pico, i_{pc} e i_{pa} aumentam com a velocidade de varredura na proporção $v^{1/2}$.

Para processos reversíveis, limitados por difusão, a equação que relaciona a corrente de pico com a concentração e velocidade de varredura, foi deduzida por Randles-Sevcik⁽⁴⁶⁾:

$$i_p = 269 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (10)$$

onde:

i_p = corrente de pico (Ampéres);

n = número de elétrons transferidos;

A = área do eletrodo (cm^2);

D = coeficiente de difusão da espécie eletroativa (cm^2/s);

C = concentração da espécie eletroativa em solução ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) e

v = velocidade de varredura de potencial (V/s).

4.3.4. Tratamento dos Dados Espectroeletróquímicos.

Duas técnicas bem diferentes, eletroquímica e espectroscopia podem ser combinadas para se estudar o comportamento redox de moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas⁽⁴⁹⁾.

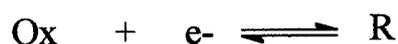
A técnica espectroeletróquímica é um meio conveniente para a obtenção de espectros, potenciais redox e para observação de reações químicas subsequentes de espécies eletroquimicamente geradas^(49,50).

O desenvolvimento inicial da espectroeletróquímica foi estimulado pela eficácia de eletrodos opticamente transparentes ("minigríd de ouro") os quais permitem a passagem de luz através de sua superfície e soluções adjacentes⁽⁵⁰⁾.

Nesta tese, empregou-se para o estudo espectroeletróquímico a técnica ótica mais freqüentemente usada que é a espectroscopia de absorção na região UV-VIS.

Foi utilizada uma das técnicas de espectroeletróquímica geralmente mais usada, denominada de camada fina, a qual envolve a observação de uma camada fina de solução ($\leq 0,2$ mm) confinada junto ao eletrodo transparente. O feixe ótico do espectrofotômetro passa diretamente através do eletrodo transparente e solução.

Este tipo de técnica permite de uma maneira simples e eficiente o controle dos estado de oxidação de espécies em um pequeno volume de solução e, simultaneamente, observações espectrais destas espécies geradas eletroquimicamente. O potencial redox da camada fina de solução é ajustado precisamente pelo potencial aplicado como determinado para sistemas reversíveis:



pela equação de Nernst:

$$E_{1/2} = E_{298}^{o'} + \frac{0,059}{n} \cdot \log [\text{Ox/Red}] \quad (11)$$

onde: Ox = espécie oxidada e Red = espécie reduzida.

Apesar do potencial controlado, E, controlar a razão [Ox/Red] na superfície do eletrodo, a razão na camada fina de solução rapidamente se ajusta a mesma proporção por eletrólise.

Através desta técnica se obtém espectro, potencial padrão de redução ($E^{o'}$) e estequiometria de elétrons (valor de n) do par redox⁽⁵¹⁾.

Nesta técnica o par redox é convertido a partir de um estado de oxidação a outro por uma série de potenciais aplicados, sendo que para cada potencial o valor da razão [Ox/Red] é determinada espectrofotometricamente. Cada potencial é mantido, até cessar a eletrólise, ou seja, até que o valor de equilíbrio da razão [Ox/Red] seja estabelecido como definido pela equação de Nernst.

Um gráfico Nernsteniano é feito a partir do valor de E e o correspondente valor da razão [Ox/Red] determinada espectrofotometricamente. Este gráfico origina uma reta cuja inclinação fornece o número de elétrons que participam do par redox.

O valor de $E_{298}^{o'}$, corresponde ao potencial no qual a razão $\log [\text{Ox/Red}]$ é igual a zero⁽⁴⁹⁾.

4.3.5. Medidas de Espectroscopia Mössbauer.

A partir de um espectro Mössbauer pode-se obter informações acerca das interações do núcleo metálico com os seus vizinhos.

Dois parâmetros Mössbauer refletem diretamente as propriedades relacionadas com os ligantes: I.S. (deslocamento isomérico) e Q.S. (desdobramento quadrupolar)⁽⁵²⁾.

Os valores de I.S. refletem a natureza do ambiente químico ao redor do núcleo Mössbauer e os valores de Q.S. indicam a distorção com relação a microssimetria cúbica imposta pelos ligantes.

Os parâmetros de espectroscopia Mössbauer para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ foram obtidos após preparo da amostra em um “glove-bag”, sob condições de atmosfera inerte.

Preparou-se o complexo na forma de uma “pasta”, colocando-se para reagir o complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ com uma solução aquosa (0,1 M) do ligante 2-amino-metil-piridina (AmPy).

Este material foi em seguida transferido para um porta amostra de acrílico ainda dentro do “glove-bag”, sendo em seguida congelado a nitrogênio líquido.

4.3.6. Determinação dos pKa's.

A determinação dos pKa's para os complexos: $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ e $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ foi realizada utilizando a técnica de voltametria cíclica em função do pH.

Nas determinações combina-se simultaneamente medidas de pH com parâmetros eletroquímicos.

Foram preparadas para este trabalho soluções tamponadas. Registrou-se o voltamograma para cada pH desejado traçando-se em seguida o gráfico de $E_{1/2}$ versus pH. A partir da intersecção das retas dos gráficos de $E_{1/2}$ versus pH, obteve-se os valores dos pKa's.

4.3.7. Titulação Voltamétrica.

Com o objetivo de determinar a constante de dissociação do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, foi realizada a titulação voltamétrica deste complexo com ácido perclórico (1 M).

Esta técnica foi utilizada por preservar a atmosfera inerte durante a realização do experimento.

Para realizar esta titulação partiu-se de uma solução do complexo $[\text{Fe-TIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ na concentração 1×10^{-3} M e pH 9,00, a qual foi sendo acidificada com ácido perclórico (1,0 M) até pH 1,03.

Para este trabalho o microeletrodo do potenciômetro era introduzido na solução através de um dos orifícios da célula eletroquímica e após cada adição de quantidade medida de ácido, a solução era devidamente agitada e obtinha-se o voltamograma correspondente a cada valor de pH.

Esta técnica foi empregada também para determinar eletroquimicamente os pKa's dos complexos $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2](\text{Br})$ e $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$. Uma solução 10^{-3} M do complexo foi titulada com hidróxido de sódio 0,1 M até pH 8,00. Para cada pH era registrado um voltamograma correspondente.

4.3.8. Medidas Cinéticas.

As medidas cinéticas foram acompanhadas no espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo HP 8452 A, provido de compartimento termostaticado para a cela, registrando-se a absorvância num determinado comprimento de onda convenientemente fixado, em função do tempo.

A redução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ em solução aquosa na presença da base pirazina foi acompanhada seguindo-se o aparecimento do produto em 520 nm.

As medidas cinéticas foram realizadas à 25 °C e força iônica 0,10 M (NaNO_3).

As cinéticas foram realizadas sob condições de pseudo primeira-ordem, com a concentração de base nitrogenada pelo menos 10 vezes maior que a concentração do complexo. As soluções do complexo e da base foram desaeradas e preparadas imediatamente antes de cada experimento cinético.

Dados de absorvância versus tempo foram armazenados diretamente em um

microcomputador usando uma placa de interface *Microquímica 16 bit A/D*.

As constantes de velocidade de primeira ordem, k_{obs} , foram estimadas a partir de plotes de $\ln(A - A_t)$ versus tempo usando um programa de mínimos quadrados iterativo. Os coeficientes de correlação, r , foram $>0,999$ para todas as corridas cinéticas.

Todas as soluções de cobalto foram padronizadas espectrofotometricamente nos seus respectivos comprimentos de onda máximo e coeficiente de absorvidade molar.

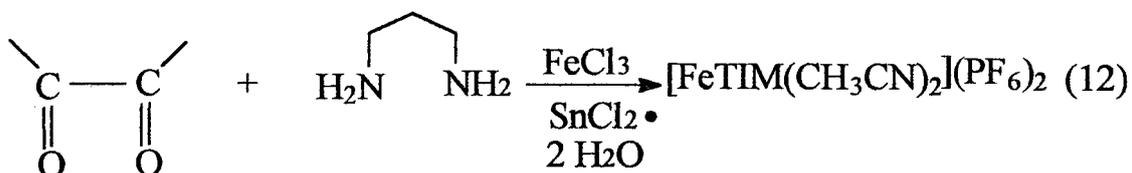
4.4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS MACROCÍCLICOS.

Os complexos macrocíclicos sintetizados nesta tese, foram obtidos através do “efeito templato de coordenação”. Este método envolve a síntese do ligante macrocíclico na presença do íon metálico. A função do íon metálico nestas sínteses é a de favorecer o processo de ciclização, direcionando o rumo estérico no processo de condensação, o qual termina com o fechamento do anel⁽²¹⁾.

Este método de síntese tem sido largamente usado na preparação de complexos macrocíclicos tais como: porfirinas, corrinas etc.

Uma das vantagens deste método é que em muitos casos o rendimento de um complexo macrocíclico particular pode ser melhorado pela adição do íon metálico durante o curso da reação, sendo que o aumento do rendimento do produto desejado é usualmente alcançado pela eliminação, ou a redução de reações paralelas tais como polimerizações ou reações com formação de produtos não macrocíclicos⁽²¹⁾.

4.4.1. Complexo Macrocíclico [FeTIM(CH₃CN)₂](PF₆)₂: hexafluorofosfato de bis(acetonitrila)(2,3,9,10-tetrametil -1,4,8,11-tetraazaciclotetra deca -1,3,8,10-tetraeno)ferro(II).



Esta síntese foi realizada de acordo com o método de Reichgott e Rose⁽²⁷⁾, no qual o complexo é preparado diretamente em solução utilizando o efeito template de coordenação obtido através de uma reação de condensação entre a 2,3-butanodiona e 1,3-diaminopropano.

Método de Síntese:

SOLUÇÃO "A"

Em um balão de 250 mL de três bocas, sob atmosfera de nitrogênio, adicionou-se 125 mL de metanol. Em seguida, acrescentou-se 3 gramas de ferro em pó (0,054 moles) e 8,62 gramas de cloreto férrico anidro (0,053 moles). Esta mistura foi levada lentamente à ebulição. A seguir, 1 grama de cloreto de estanho (0,004 moles) foi adicionado para reduzir os íons de ferro remanescentes. A solução resultante foi refluxada por aproximadamente dez minutos sob atmosfera de nitrogênio, e então resfriada à temperatura ambiente.

O uso do catalisador de íons estanho, pode aumentar o rendimento da reação, impedir a oxidação parcial dos íons ferro (II) e ainda melhorar a forma cristalizada do produto.

SOLUÇÃO “B”

Em um balão de 250 mL preparou-se outra solução, partindo de 100 ml de metanol esfriado a -10°C e mantendo a temperatura entre -5 e 5°C , durante a adição seqüencial de 13,4 mL de 1,3 diaminopropano (0,16 moles), 9,2 mL de ácido acético glacial (0,16 moles) e 14 mL de 2,3-butanodiona dissolvida em 14 mL de metanol. A solução amarela cristalina foi agitada sob fluxo de nitrogênio por 15 minutos.

Finalmente sobre a solução B, adicionou-se lentamente, a solução de ferro previamente filtrada (solução A), sempre sob atmosfera de nitrogênio, resultando uma solução de cor índigo intensa.

Imediatamente após ter terminado a adição, foram acrescentados 15,6 gramas de acetato de potássio (0,160 moles).

A reação foi deixada 24 horas em atmosfera de nitrogênio, com agitação constante, a 40°C , após o qual foi esfriada a 10°C . Após 4 horas a solução mudou para uma coloração verde oliva. A esta mistura foram adicionados 25 mL de acetonitrila (0,472 moles) e 25 mL de ácido acético glacial (0,436 moles), mudando a cor para vermelho intenso. Filtrou-se a solução e uma impureza sólida amarelada foi descartada. O filtrado foi resfriado a 10°C . A seguir 10 gramas de hexafluorofosfato de amônio em 80 mL de água foram adicionados ao filtrado, precipitando um produto vermelho.

Este produto foi coletado, lavado com etanol e éter dietílico, e seco a vácuo sob pentóxido de fósforo.

O complexo obtido foi recristalizado em acetonitrila e etanol.

O rendimento da reação foi em torno de 80 %.

MICROANÁLISE: Complexo: $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$

Peso Molecular: 676,3 g/mol

VALOR	% C	% N	% H
Calculado	31,9	12,4	4,5
Obtido	31,4	12,5	4,4

Os valores experimentais obtidos na análise elementar de CHN, para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$, apresentaram boa concordância com os valores calculados, comprovando a obtenção e pureza do mesmo.

4.4.1.1. Espectro Infravermelho do Complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$.

O espectro na região de infravermelho do complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$, obtido em pastilha de KBr, é apresentado na Figura 11.

As principais bandas atribuídas ao ligante TIM, aparecem no espectro em $\approx 1210 \text{ cm}^{-1}$ e 980 cm^{-1} . Estas absorções são atribuídas as vibrações do anel quelato⁽⁵³⁾.

A absorção em $\approx 1210 \text{ cm}^{-1}$ aparece nos espectros de infravermelho para todos os complexos do ligante TIM, sem levar em conta o íon metálico presente. Estas bandas são especialmente úteis na caracterização de novos complexos de Fe(II) do ligante macrocíclico TIM.

A banda forte em $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$, a qual é atribuída ao modo vibracional de estiramento C=N do anel TIM, esta ausente ou muito fraca nos derivados de Fe(TIM)⁽⁵⁴⁾. A ausência desta banda ou diminuição de sua intensidade em espécies pseudo-octaédricas de Fe(II), baixo spin, tem sido atribuída a deslocalização da densidade de elétrons d sobre os ligantes⁽⁵⁵⁾.

As bandas em 1536 e 1438 cm^{-1} são também atribuídas às vibrações do anel TIM; e as bandas em 836 e 558 cm^{-1} ao contra-íon PF_6^- .

Observa-se no espectro na região de infravermelho do complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ a ausência da banda associada a vibração C \equiv N. O espectro de infravermelho da acetonitrila livre mostra um forte duplete centrado em 2254 cm^{-1} , correspondente a vibração C \equiv N. Significativamente, uma banda fraca $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$, ocorre para outros complexos de Fe(II) baixo-spin.

Rose e colaboradores⁽²⁷⁾ observaram que após substituição do ligante trans à acetonitrila por monóxido de carbono ocorre um aumento acentuado na banda $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$, sendo sugerido que a intensidade desta banda, é muito sensível ao caráter da ligação FeNCCH₃, a qual pode estar sujeita a algum "efeito trans".

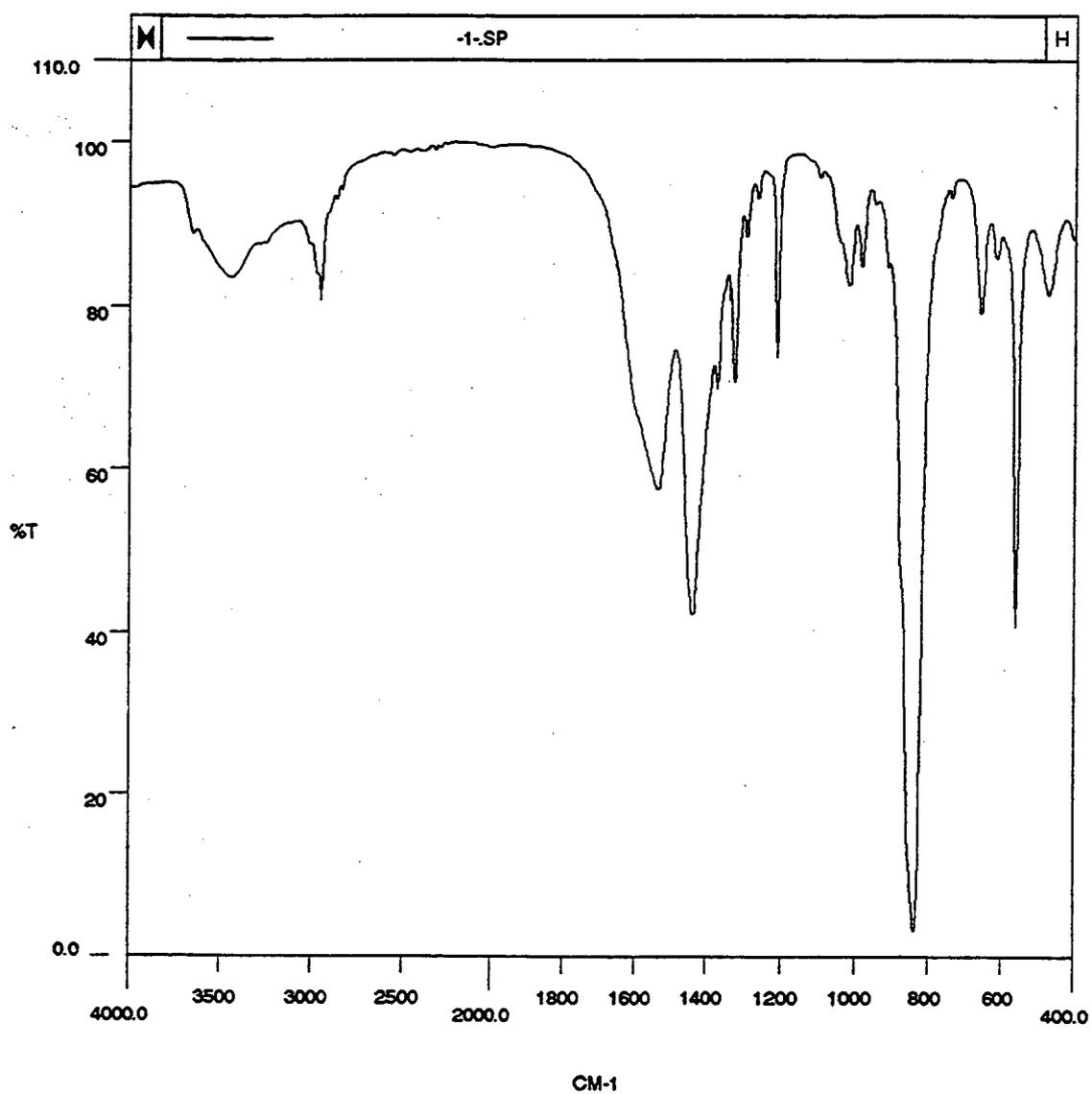


Figura 11: Espectro na Região de Infravermelho, em pastilha de KBr, do Complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$.

4.4.1.2. Espectro Mössbauer do Complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$.

O espectro Mössbauer do complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$, a 115 K, é apresentado na Figura 12. O espectro constitui-se de dublete simples, com larguras de linhas finas.

O valor do deslocamento isomérico, I.S. = 0,375 mm/s, encontrado para o complexo, é coerente com os valores de deslocamento isomérico, detectados para outros complexos de Fe(II) hexacoordenados, baixo-spin e diamagnéticos⁽⁵⁶⁾ refletindo com isso a força da ligação do TIM.

O desdobramento quadrupolar, Q.S. = 1,46 mm/s, é consistente com a propozição de uma estruturas trans⁽⁵⁶⁾ e simetria pontual D_{4h} , com os quatro nitrogênios α -diimínicos no plano equatorial.

A forma da curva do espectro Mössbauer e a ausência de outros picos dentro da faixa investigada, indica que o ferro encontra-se em apenas um tipo de microvizi-nhança e, em apenas um estado de oxidação, sugerindo assim a pureza da amostra.

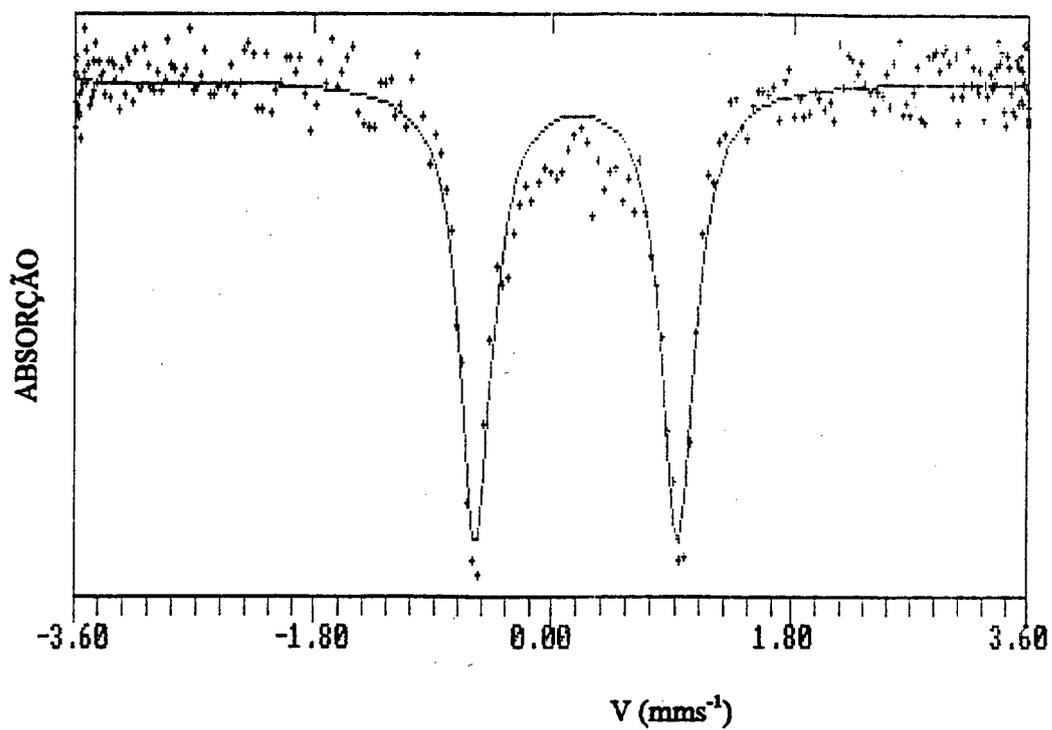


Figura 12: Espectro Mössbauer do Complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$.

4.4.2. Síntese do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$.

O complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ foi obtido "in situ", sob condições de atmosfera inerte, a partir da dissolução do complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ em água.

4.4.3. Síntese do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$.

O complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, onde AmPy é o ligante 2-amino-metil-piridina, foi obtido "in situ" sob condições de atmosfera inerte, a partir da adição de excesso do ligante 2-amino-metil-piridina a uma solução aquosa de aerada do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, originando uma solução de coloração violeta. Não foi possível obter o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ na forma sólida, tendo em vista sua extrema sensibilidade ao ar, mesmo sob condições de atmosfera inerte.

4.4.4. Complexo Macrocíclico [FeTIM(Bipy)](PF₆)₂: hexafluorofosfato de 2,2'-bipiridil(2,3,9,10-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-1,3,8,10-tetraeno)ferro(II).

O complexo [FeTIM(Bipy)](PF₆)₂ foi preparado em metanol substituindo-se o ligante acetonitrila (CH₃CN) do complexo precursor, [FeTIM(CH₃CN)₂](PF₆)₂, utilizando-se excesso de ligante 2,2'-bipiridina.

A uma solução do complexo [FeTIM(CH₃CN)₂](PF₆)₂ (0,68 g; 9,25.10⁻⁴ moles) em metanol, adicionou-se lentamente o ligante 2,2'-bipiridina (1,56 g; 0,012 moles), por um período de 4 horas sob agitação e sob condições de atmosfera inerte. Após filtração, o sólido obtido foi lavado com metanol e éter e seco sob vácuo.

O rendimento da reação foi em torno de 90 %.

MICROANÁLISE: Complexo: [FeTIM(Bipy)](PF₆)₂

Peso Molecular: 750,3 g/mol

VALOR	% C	% N	% H
Calculado	38,4	11,2	4,3
Encontrado	37,8	11,0	4,4

Os valores experimentais de microanálise para o complexo [FeTIM(Bipy)](PF₆)₂, apresentaram boa concordância com os valores teóricos.

4.4.4.1. Espectro Infravermelho do Complexo [FeTIM(Bipy)](PF₆)₂.

O composto [FeTIM(Bipy)](PF₆)₂ apresentou bandas bem definidas, mostrando as principais frequências dos cromóforos envolvidos neste complexo, Figura 13.

As principais absorções atribuídas ao ligante TIM aparece no espectro em 1204 cm⁻¹ e a 968 cm⁻¹, as quais são atribuídas as vibrações do anel quelato.

O espectro infravermelho mostra as bandas atribuídas aos grupos metila: 2976 cm⁻¹ (estiramento) e 1444 e 1388 cm⁻¹ (deformação).

Na faixa de 1608 cm⁻¹ a 1472 cm⁻¹, observa-se frequências atribuídas aos estiramentos C=C e C=N do ligante bipyridina e do anel TIM. A banda em 766 cm⁻¹ é atribuída a deformação angular (δ C-H_{ar}).

A banda atribuída ao anion (PF₆)⁻ aparece forte e larga em 836 cm⁻¹ e a 558 cm⁻¹ forte e aguda.

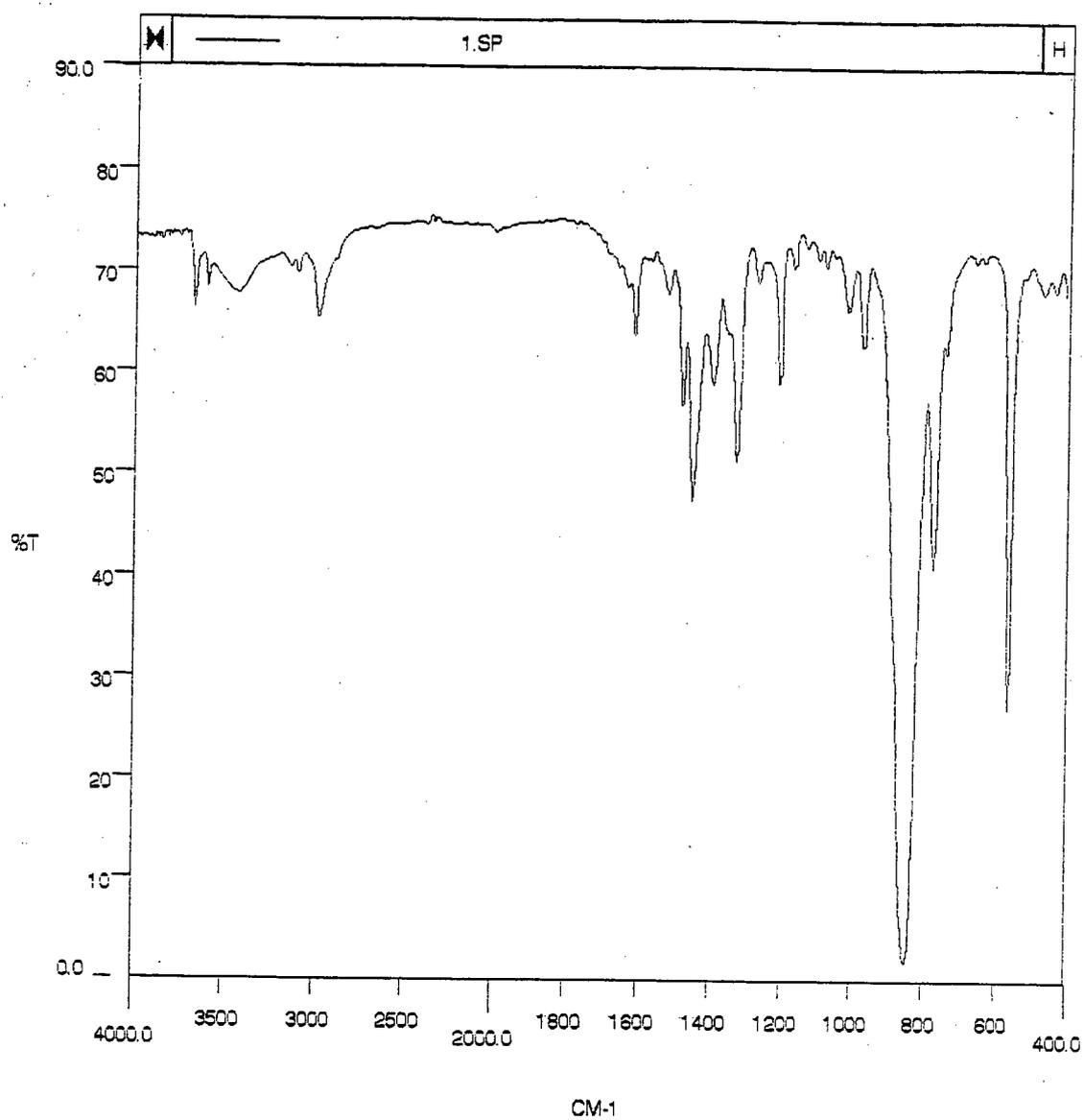


Figura 13: Espectro na Região de Infravermelho do Complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$, em pastilha de KBr.

Após completar a adição da 2,3-butanodiona, é adicionado a esta solução, acetato de cobalto (II) hidratado (24,9 g; 0,1 moles) e a solução é mantida sob nitrogênio, por mais três horas a temperatura ambiente.

A solução púrpura resultante é adicionado cerca de 70 mL de ácido bromídrico aquoso, e ar é borbulhado através da solução (1 noite) até precipitação completa do produto.

O precipitado verde resultante, é lavado com 5 % HBr / Metanol e seco a vácuo em pentóxido de fósforo.

O produto da síntese é recristalizado a partir de ácido bromídrico à quente, sendo o produto final lavado com metanol e seco novamente em pentóxido de fósforo sob vácuo.

MICROANÁLISE: Complexo : $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$

Peso Molecular: 547,0 g/mol

VALOR	% C	% N	% H
Calculado	30,7	10,2	4,4
Obtido	29,7	9,7	4,3

Os valores obtidos de CHN apresentam boa concordância com os valores calculados.

4.4.5.1. Espectro Infravermelho do Complexo Macrocíclico [CoTIM(Br)₂]Br.

O espectro na região de infravermelho do complexo [CoTIM(Br)₂]Br, Figura 14, não apresenta outras bandas, além da esperada a partir de um arranjo planar dos quatro átomos de nitrogênio do TIM.

Em toda região do espectro, 4000-400 cm⁻¹, não aparecem bandas que possam ser atribuídas aos grupos funcionais, C=O e NH₂, confirmando assim a estrutura macrocíclica do ligante.

Observa-se no espectro uma forte banda em torno de 1210 cm⁻¹, associada com a estrutura α -diimína do ligante. Esta banda é característica de complexos deste ligante, como já discutido anteriormente⁽⁵⁷⁾.

A banda encontrada em 1576 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{sym}}$, enquanto que a banda muito fraca em 1646 cm⁻¹ é atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{asym}}$.

O espectro mostra bandas atribuídas aos grupos metila a 2930 cm⁻¹ (deformação) e a 1414 e 1370 cm⁻¹ (estiramento).

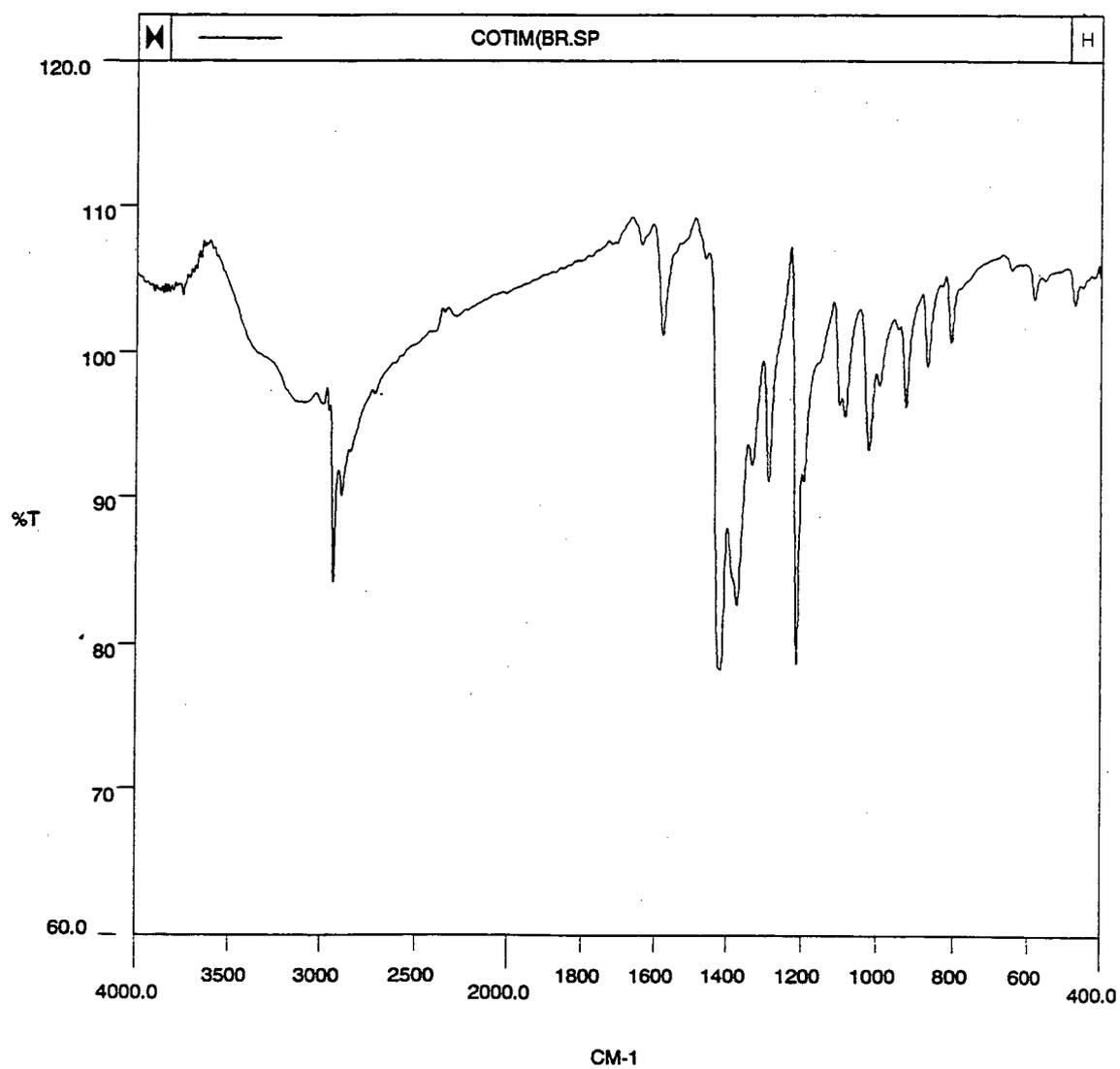


Figura 14: Espectro na Região de Infravermelho do Complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, em pastilha de KBr.

4.4.5.2. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Próton - RMN ^1H .

O complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de próton, Figura 15.

O espectro em D_2O , mostra um triplete largo centrado a 4,30 ppm, um multiplete centrado a 2,51 ppm e um singleto centrado a 3,03 ppm.

Os dados de NMR e suas atribuições são apresentados abaixo:

COMPLEXO	$=\text{C}-\text{CH}_3$	$\alpha-\text{CH}_2$	$\beta-\text{CH}_2$
$[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$	3,03 ppm (12 H)	4,30 ppm (8 H)	2,51 ppm (4 H)

Os dados de NMR - ^1H para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, estão de acordo com a estrutura do complexo.

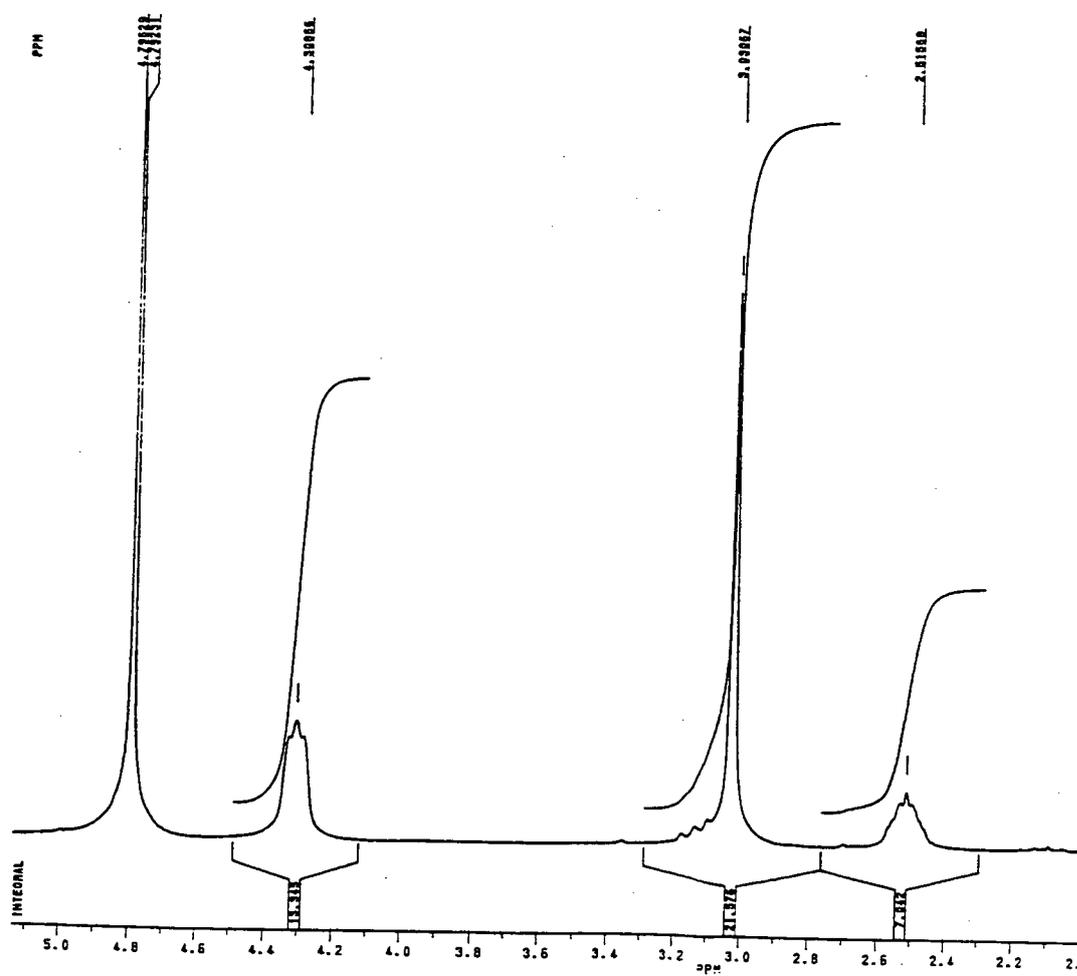


Figura 15: Espectro de RMN - ^1H do complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, em D_2O .

4.4.6. Complexo Macrocíclico [CoTIM(H₂O)₂](ClO₄)₃: diaquo-(2,3,9,10-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-1,3,8,10-tetraeno)cobalto(III)perclorato.

Esta síntese foi feita de acordo com o método de descrito na literatura⁽⁵⁸⁾.

Método de Síntese:

2,07 g (3,8 mmol) do complexo [CoTIM(Br)₂]Br é masserado juntamente com perclorato de prata, previamente dissolvido em 5 mL de água contendo duas gotas de ácido perclórico concentrado (60-62 %), em um "gral" durante 75 minutos.

Durante a masseração ocorre mudança da cor verde original do complexo [CoTIM(Br)₂]Br para a cor vermelho violeta. A mistura é então lavada em um bécker usando 100 mL de água, a qual foi anteriormente acidificada à pH 2 com ácido perclórico.

Em seguida, esta mistura é mantida sob agitação por trinta (30) minutos. Após filtração do brometo de prata, a solução vermelho violeta é levada a um rota evaporador até secura.

O material violeta resultante foi recristalizado a partir de um mínimo de metanol acidificado à quente. O produto final foi filtrado, lavado com éter, e seco à vácuo sob cloreto de cálcio anidro.

A reação apresentou um rendimento em torno de 70 %.

MICROANÁLISE: Complexo: $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$

Peso Molecular: 659,4 g/mol

VALOR	% C	% N	% H
Calculado	25,5	8,5	4,6
Obtido	25,5	8,2	4,6

Os resultados de microanálise apresentam boa concordância entre os valores calculados e obtidos.

4.4.6.1. Espectro Infravermelho do Complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$.

O espectro na região de infravermelho do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ confirma a estrutura do complexo, Figura 16.

O espectro de infravermelho apresenta a banda característica de complexos do ligante macrocíclico TIM em 1214 cm^{-1} . Esta banda foi praticamente encoberta pela banda intensa e larga do íon perclorato.

As bandas características da água foram identificadas a 3350 e 3272 cm^{-1} .

As bandas características do ânion perclorato $(\text{ClO}_4)^-$ aparecem em 1086 cm^{-1} (forte e larga) e 626 cm^{-1} (forte e aguda).

Outras bandas características do anel macrocíclico TIM já discutidas anteriormente, são observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$.

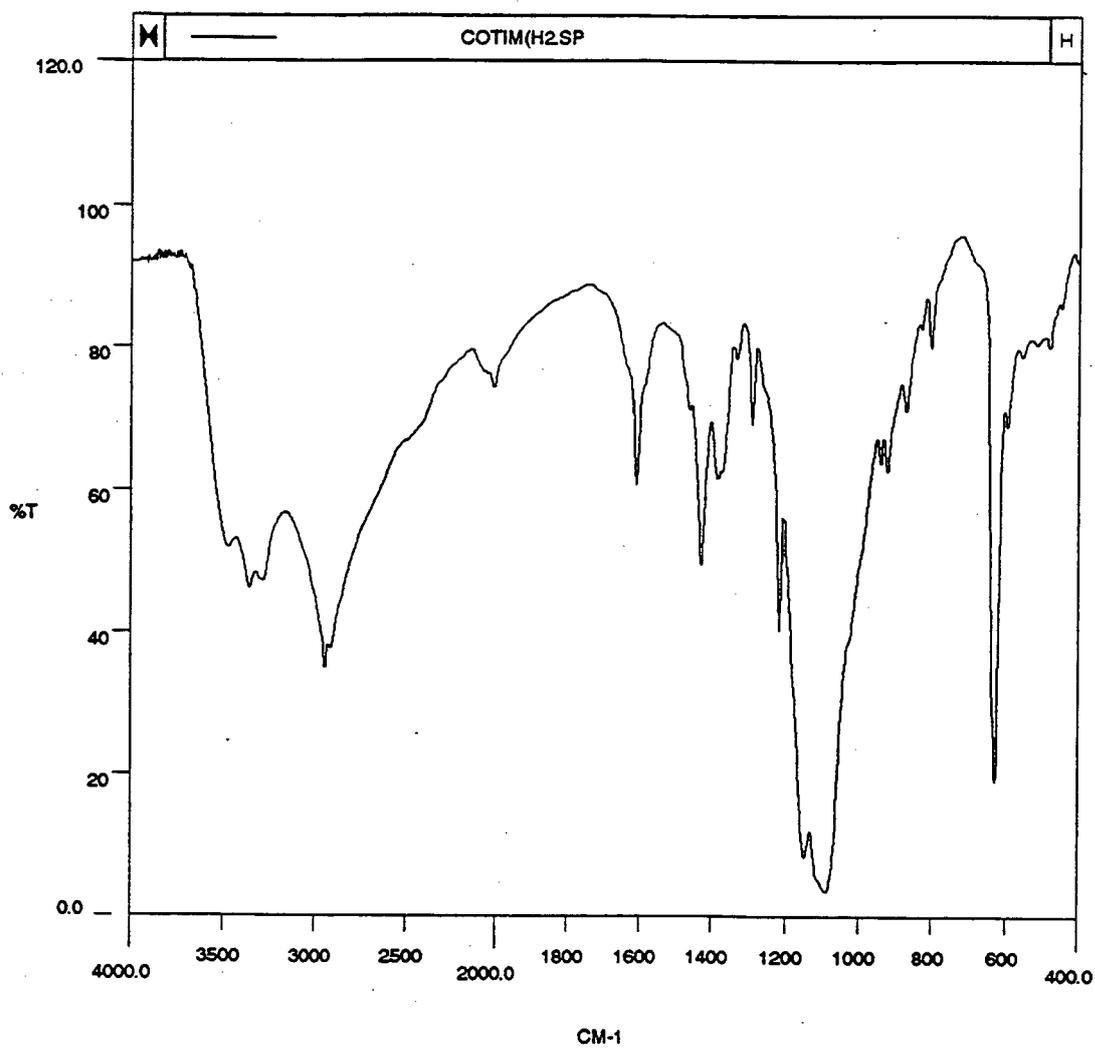


Figura 16: Espectro na Região de Infravermelho do Complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, em pastilha de KBr.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1. Complexo Macrocíclico $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$.

5.1.1. Espectroscopia Eletrônica.

Esta técnica é uma excelente ferramenta para o mapeamento da estrutura eletrônica dos compostos. É uma das técnicas que melhor ilustra as vantagens de utilização de sistemas modelo no estudo de espécies biologicamente importantes de estrutura complexa. Por exemplo, informações sobre a estrutura eletrônica nas heme-biomoléculas são dificultadas pelas transições internas do anel porfirínico que dominam todo o espectro visível. O sistema π do ligante gera transições eletrônicas extremamente intensas (bandas Soret e o conjunto α e β), mascarando as prováveis transferências de carga as quais se relacionam mais diretamente com o comportamento do íon metálico^(2,4,21).

Com a escolha adequada de um sistema modelo simples, como o complexo $[\text{FeT}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$, as transições internas do ligante deslocam-se para a região do ultravioleta, permitindo que se observe na região visível as transferências de carga envolvendo o metal.

As propriedades químicas, espectroscópicas e redox dos complexos macrocíclicos são fortemente dependentes do tipo de ligante equatorial envolvido, bem como da natureza dos ligantes axiais.

Os ligantes macrocíclicos normalmente produzem campos muito mais fortes, comparados com aqueles de ligantes não macrocíclicos⁽²¹⁾, devido ao efeito constritivo ou "constraining", o qual induz para configuração eletrônica do estado fundamental o que não ocorreria na ausência do ligante macrocíclico.

Menos frequente, mas de considerável importância, são aqueles casos onde as tensões impostas sobre o íon metálico são suficientemente fortes para produzir distorção e geometrias não usuais.

Sendo assim, esta propriedade se reproduz em configurações eletrônicas muito peculiares para seus respectivos complexos. As bandas observadas normalmente apresentam altos valores de ϵ coerentes com transições de transferência de carga.

Complexos macrocíclicos com ligantes insaturados α -diimínicos, baixo spin ferro(II), apresentam transições de transferência de carga (TC) que encobrem as bandas de campo ligante (d-d), apresentando uma intensa absorção na região do visível, atribuída a transição $d\pi \rightarrow \pi^*$ do composto, correspondente ao cromóforo ferro(II)-ligante diimína^(55,59,60).

Estas bandas de transferência de carga metal \rightarrow ligante macrocíclico TIM, foram estudadas para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$, Figura 17, variando-se os ligantes axiais⁽⁶¹⁾.

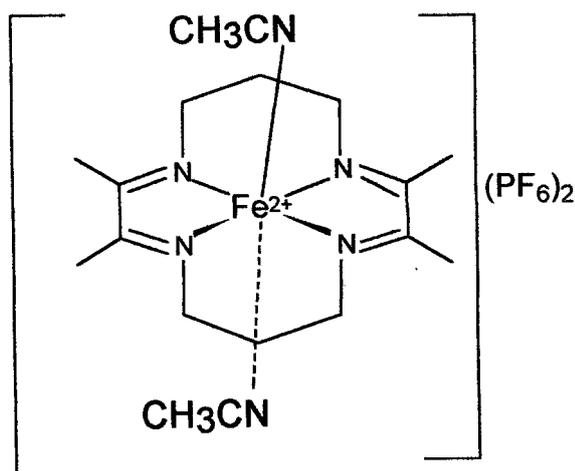


Figura 17: Complexo macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$.

A energia observada para estas bandas de transferência de carga metal \rightarrow ligante macrocíclico TIM, foi na ordem de 14,45 a 17,73 kK (1kK= 1000 cm^{-1}) para os seguintes ligantes axiais: amônia (14,45 kK), L-histidina (15,02 kK), imidazol (15,02 kK), metil imidazol (15,06 kK), piridina (15,53 kK), nitro (17,36 kK) e ciano (17,73 kK). A intensidade das bandas observadas permite associá-las a transições totalmente permitidas pelas regras de seleção. Este estudo revelou uma interação bastante forte entre o íon metálico e o anel macrocíclico.

Neste estudo, verifica-se a influência dos ligantes axiais amônia, L-histidina, imidazol, metil imidazol, piridina, nitro e ciano, na interação metal-ligante macrocíclico, observando-se um deslocamento da banda de transferência de carga metal \rightarrow ligante TIM do complexo, para regiões de mais alta energia, na presença do ligante axial ciano⁽⁶¹⁾. Isto acontece devido ao efeito sinérgico, provocado pela variação do caráter aceptor π dos ligantes axiais.

Com o aumento do poder aceptor π do ligante axial, ocorre uma diminuição da energia do nível t_{2g} do metal e conseqüentemente um aumento na energia de transferência de carga da transição $d\pi \rightarrow \pi^*$ do macrocíclico, tornando mais fraca a interação metal-ligante macrocíclico.

Para os complexos de ferro(II) quando se varia o ligante axial, observam-se novas bandas de transferência de carga atribuídas a transição metal-ligante axial⁽⁶²⁾. A energia destas bandas são fortemente dependentes dos substituintes na posição axial.

Quando a retrodoação entre o metal e o anel macrocíclico é muito intensa, isto é, quando existe uma grande interação entre os orbitais $d\pi$ do metal e os π^* do ligante equatorial, o estado fundamental sofre grande estabilização. Como consequência, as bandas de transferência de carga metal-ligante axial envolverão maiores energias, encontrando-se numa região de mais alta energia no espectro eletrônico, a qual normalmente está encoberta por outras bandas.

A variação de energia da transição de transferência de carga depende do nível de energia dos orbitais π^* vazios do ligante axial. Estes orbitais estabilizam-se através da ligação com grupos mais ácidos, que diminuem a densidade eletrônica sobre os mesmos, ocorrendo assim maior interação com os orbitais $d\pi$ do metal.

A energia de transferência de carga do metal para o ligante diminui, quando este aceita mais facilmente elétrons.

O espectro eletrônico do complexo macrocíclico de ferro (II), $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$, apresenta na região do visível, em solução de acetonitrila, uma banda em 550 nm ($\epsilon = 8,80 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) atribuída a transição de transferência de carga do orbital $d\pi$ do metal para o orbital π^* de mais baixa energia da diimína⁽³²⁾, Figura 18. O ombro em 510 nm é característico de complexos α -diimínicos de ferro(II)^(60,63). Trabalhos anteriores com macrocíclicos do tipo ferro-diimínas tetraenos, tem mostrado que estes ombros sugerem a existência de componentes vibrônicos da banda de transferência de carga (TC) mais intensa. Estes componentes vibrônicos, encontram-se separados por frequências da ordem de 1400 cm^{-1} , típicos de modos de estiramento do grupo diimínico⁽⁶²⁾.

O complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$, em solução de acetonitrila, apresenta uma coloração vinho intensa.

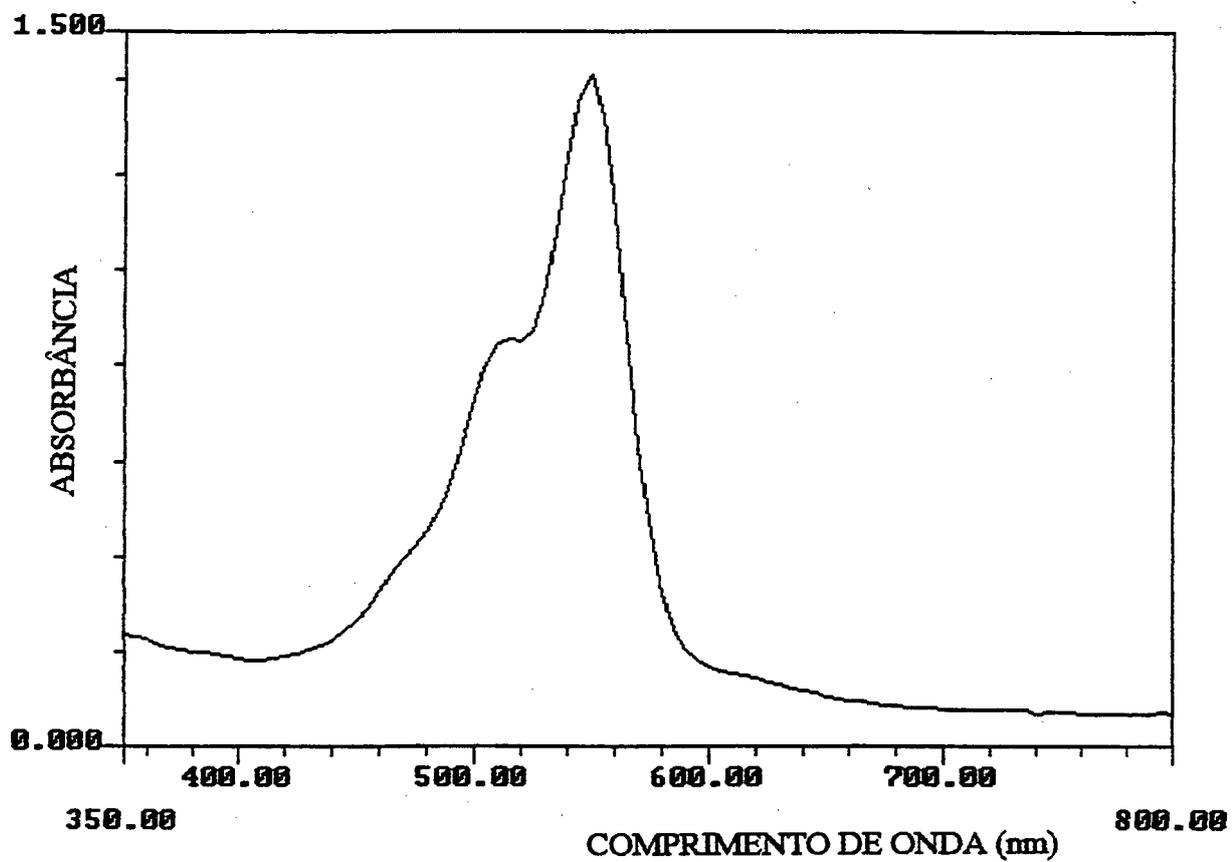


Figura 18: Espectro eletrônico do complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$, em solução de acetonitrila ($\lambda = 550 \text{ nm}$; $\epsilon = 8,80 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Vários íons complexos $[\text{FeTIM}(\text{L})_2]^{2+}$ podem ser obtidos quando o sólido $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ é dissolvido em solventes coordenantes. Este procedimento somente pode ser adotado, devido a grande labilidade dos ligantes axiais, característica dos complexos ferro-macrocíclicos.

Quando o complexo bis acetoneitrila é dissolvido em água, sob atmosfera de argônio, a cor da solução passa a ser azul com $\lambda_{\text{máx}} = 646 \text{ nm}$, indicando a presença do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, Figura 19.

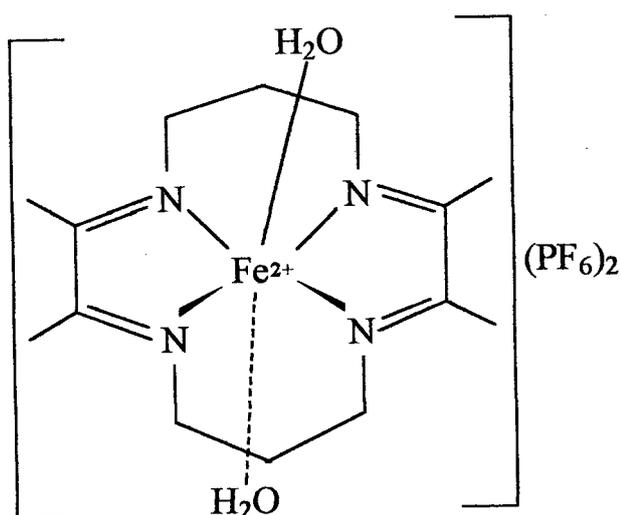


Figura 19: Complexo macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$.

A Figura 20, apresenta o espectro eletrônico do complexo aquo, $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ obtido em "in situ", sob condições de atmosfera inerte, partindo do derivado de acetoneitrila mediante troca de ligante axial.

O espectro eletrônico UV-Vis apresenta uma absorção em 646 nm ($\epsilon = 4,30 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) atribuída a transição de transferência de carga metal-ligante macrocíclico ($\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \alpha\text{-diimína}$), e um ombro em 585 nm, característico de complexos desta natureza, como já discutido anteriormente. Uma banda adicional centrada a 300 nm ($\epsilon = 3,30 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) é atribuída a transição eletrônica do orbital do metal para o orbital da água.

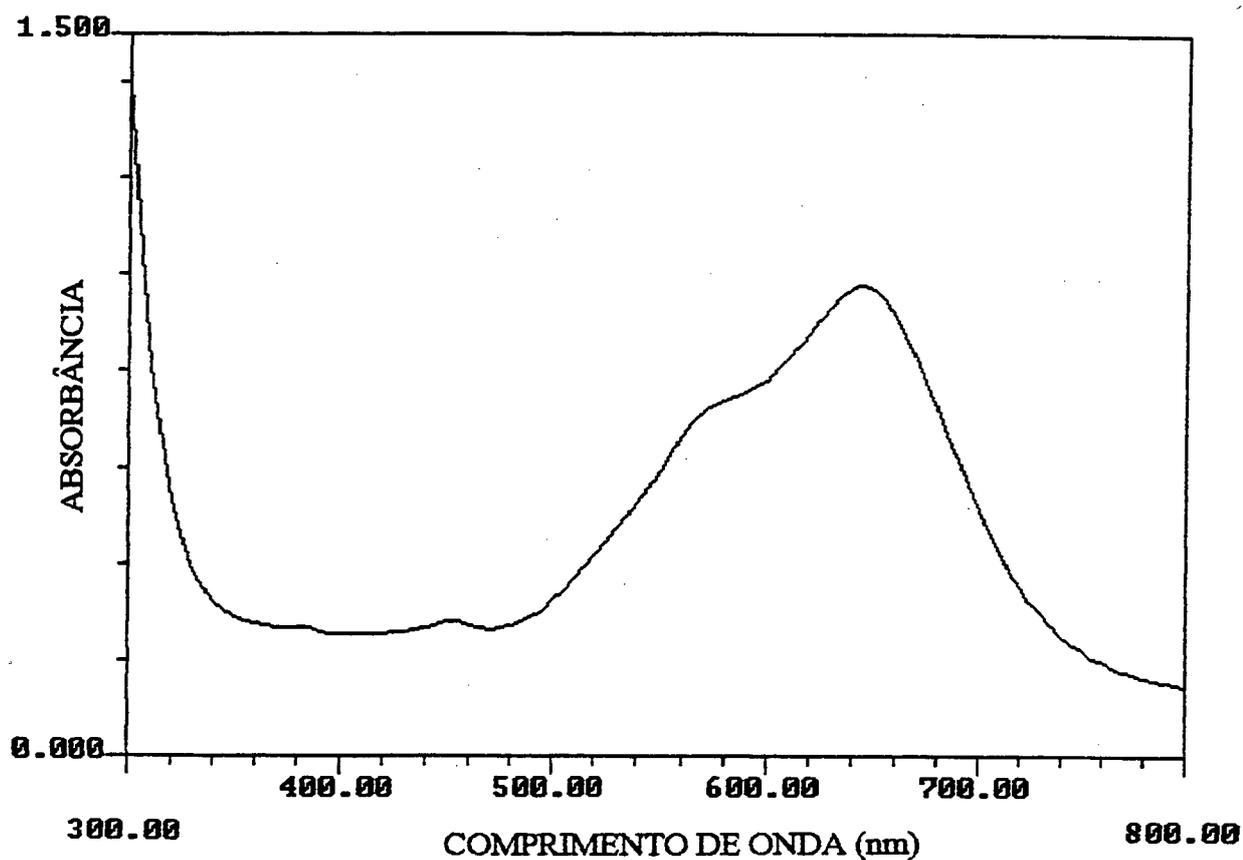


Figura 20: Espectro eletrônico do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, em solução aquosa, ($\lambda = 646 \text{ nm}$; $\epsilon = 4,30 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

O deslocamento da banda de transferência de carga de 550 nm para 646 nm, respectivamente para os íons complexos $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ e $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, indica que está ocorrendo um aumento na densidade eletrônica sobre o centro metálico de ferro (II), favorecendo com isso o processo de transferência de carga metal \rightarrow ligante macrocíclico TIM, no íon complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

A sensibilidade do íon complexo $[\text{FeTIM}(\text{L})_2]^{2+}$ à oxidação é muito maior quando a água é o ligante axial em comparação com o ligante acetonitrila.

A solução azul torna-se amarela quando exposta ao ar ou se armazenada por longo período de tempo. Em contraste, as soluções de $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, em acetonitrila, são relativamente estáveis com relação à oxidação, embora sob períodos de dias ou semanas pode ser percebida alguma decomposição pelo forte odor característico de biacetil.

A Figura 21, apresenta o diagrama de orbitais moleculares simplificado para o íon complexo $[\text{FeTIM}(\text{L})_2]^{2+}$, onde L representa ligantes aromáticos N-heterocíclicos ou outros ligantes monodentados. A transição mais energética corresponde a de transferência de carga $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow$ ligante axial, e a transição menos energética é atribuída a transferência de carga $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow$ macrocíclico TIM.

Este diagrama foi construído por Toma, baseado em cálculos efetuados por Norman et al, para o complexo macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$ ^(64,65).

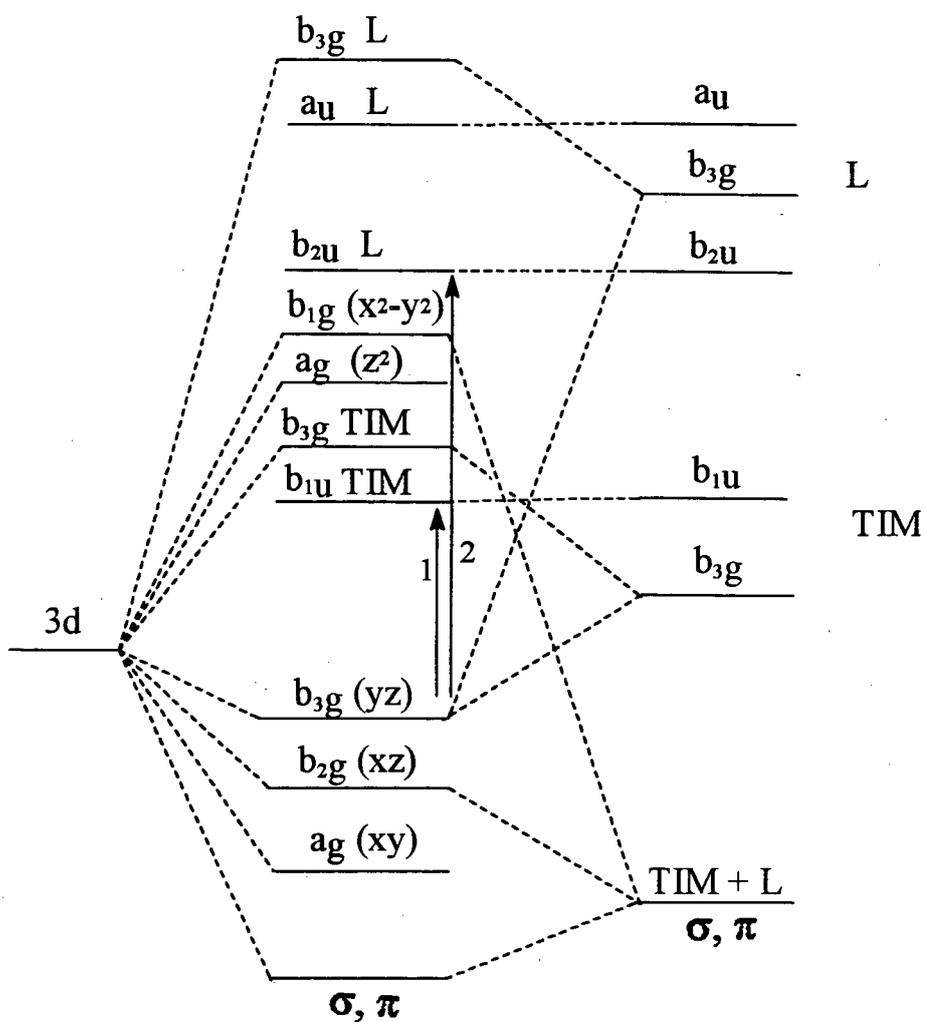


Figura 21: Diagrama de orbitais moleculares simplificado para o íon complexo macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{L})_2]^{2+}$.

Os orbitais π preenchidos do metal apresentam simetria a_g (x^2-y^2), b_{2g} (xz), b_{3g} (yz), sendo que os orbitais vazios σ tem simetrias a_g (z^2) e b_{1g} (xy). A combinação dos orbitais π do ligante macrocíclico diimínico resulta em orbitais vazios de simetria b_{3g} e b_{1u} , sendo que a combinação dos orbitais π dos ligantes axiais (L) resulta em orbitais vazios de simetria b_{2u} e b_{3g} . Os orbitais π com as representações b_{1u} e b_{2u} permanecem não ligantes, pela inexistência de orbitais de mesma simetria no íon metálico.

De acordo com o diagrama as transições de transferência de carga, permitidas por simetria, de menor energia são as seguintes:

- 1- $b_{3g} \rightarrow b_{1u}$ (transição: metal \rightarrow ligante macrocíclico TIM)
- 2- $b_{3g} \rightarrow b_{2u}$ (transição: metal \rightarrow ligante axial L)

As transições de transferência de carga $Fe^{II} \rightarrow$ macrocíclico TIM apresentadas nos espectros eletrônicos das Figuras 18 e 20, correspondem a transição de um elétron do orbital dyz (b_{3g}) do metal para o orbital π^* de simetria b_{1u} do ligante macrocíclico TIM, segundo diagrama qualitativo de orbitais moleculares do complexo $[Fe-TIM(L)_2](PF_6)_2$, apresentado na Figura 21.

O modelo mais simples que pode ser imaginado para a porfirina é o ferro-bis(diimina) pois, quanto menos conjugado for o anel, maior a chance de se observar a estrutura eletrônica do ferro.

É fácil de se imaginar que o íon $[FeTIM(L)_2]^{2+}$ com micro simetria C_{4v} se assemelha muito com a estrutura apresentada pelas metaloproteínas ferro-heme onde os quatro nitrogênios equatoriais tomam o lugar do anel porfirínico.

Por outro lado, estes complexos de ferro (II) são solúveis em água, o que permite estudos comparativos com compostos "heme" biológicos.

Os complexos de ferro (II) do ligante macrocíclico TIM, podem ser usados como modelos para a investigação de reações específicas com biomoléculas, pelo

fato de não formarem quelato podendo-se assim, avaliar a afinidade específica do íon metálico em relação a um determinado grupo funcional presente nas moléculas biológicas.

Estes complexos são exemplos interessantes de compostos de coordenação que mimetizam a hemoglobina e a mioglobina em suas habilidades de se ligar reversivelmente, por exemplo, ao monóxido de carbono⁽³²⁾.

Reações de substituição em complexos macrocíclicos de ferro biologicamente importantes, como por exemplo, hemoglobina, citocromos e em compostos modelos heme, desempenham um papel relevante em suas propriedades químicas e catalíticas⁽⁶⁶⁾.

Em sistemas biológicos a estrutura e atividade de várias espécies porfirinas de ferro são fortemente dependentes da natureza dos ligantes axiais.

Reações de substituição de ligantes axiais de íons metálicos envolvidos por ligantes macrocíclicos, tem despertado interesse, uma vez que são obviamente relevantes para sistemas bioinorgânicos. Estudos neste sentido ajudam por exemplo, a aumentar nosso entendimento do modo de ligação do oxigênio molecular em transportadores naturais de oxigênio, tipo hemoglobina e mioglobina^(66,67).

Nesta parte da tese, estudou-se o comportamento da troca do ligante aquo no complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ pelos ligantes bidentados: 2-amino-metil-piridina (AmPy) e 2,2'-bipiridina (Bipy). Estas bases apresentam a habilidade de formar complexos bastante estáveis com uma grande variedade de íons metálicos⁽⁶³⁾.

Através do estudo do comportamento do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ diante do ligante 2-amino-metil-piridina, foi possível avaliar a reatividade, especiação e caracterização de um complexo ferro-macrocíclico heptacoordenado.

Este estudo originou uma publicação intitulada: "Espectroscopia e Eletroquímica de um Complexo Macrocíclico de Ferro Heptacoordenado com Ligante Axial 2-Amino-Metil-Piridina"⁽⁶⁸⁾, cujos resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

5.1.2. Titulação Espectrofotométrica do Complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, com o Ligante 2-Amino-Metil-Piridina (AmPy).

O comportamento espectroscópico do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ diante do ligante 2-amino-metil-piridina, foi estudado através da técnica de titulação espectrofotométrica.

A titulação espectrofotométrica é um método bastante eficiente para se determinar a força do campo ligante e conseqüentemente a reatividade do complexo⁽⁶⁹⁾.

As titulações foram feitas em solução aquosa, força iônica 0,1 M e sob condições de atmosfera inerte.

Sobre o complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ foi feita a adição sucessiva da solução titulante do ligante bidentado 2-amino-metil-piridina (solução aquosa 0,1 M), Figura 22.

Antes do início das titulações, as soluções do complexo foram desaeradas.

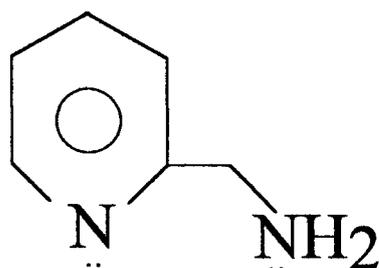


Figura 22: Ligante 2-amino-metil-piridina.

Os espectros mostrando as variações espectrais observadas durante o processo de substituição da água pelo ligante 2-amino-metil-piridina, foram registrados após cada adição de ligante, até uma proporção equimolar (1:1) confirmada pelo ponto isobéstico, Figura 23.

Os últimos espectros foram registrados após adição de excesso do ligante, não observando-se com isso alterações nos valores das absorbâncias. A formação do produto foi acompanhada nos respectivos comprimentos de onda.

Observou-se mudanças na coloração da solução durante a titulação, partindo-se de uma solução de um azul intenso (condições de atmosfera inerte) característico do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, chegando-se a uma solução de coloração violeta.

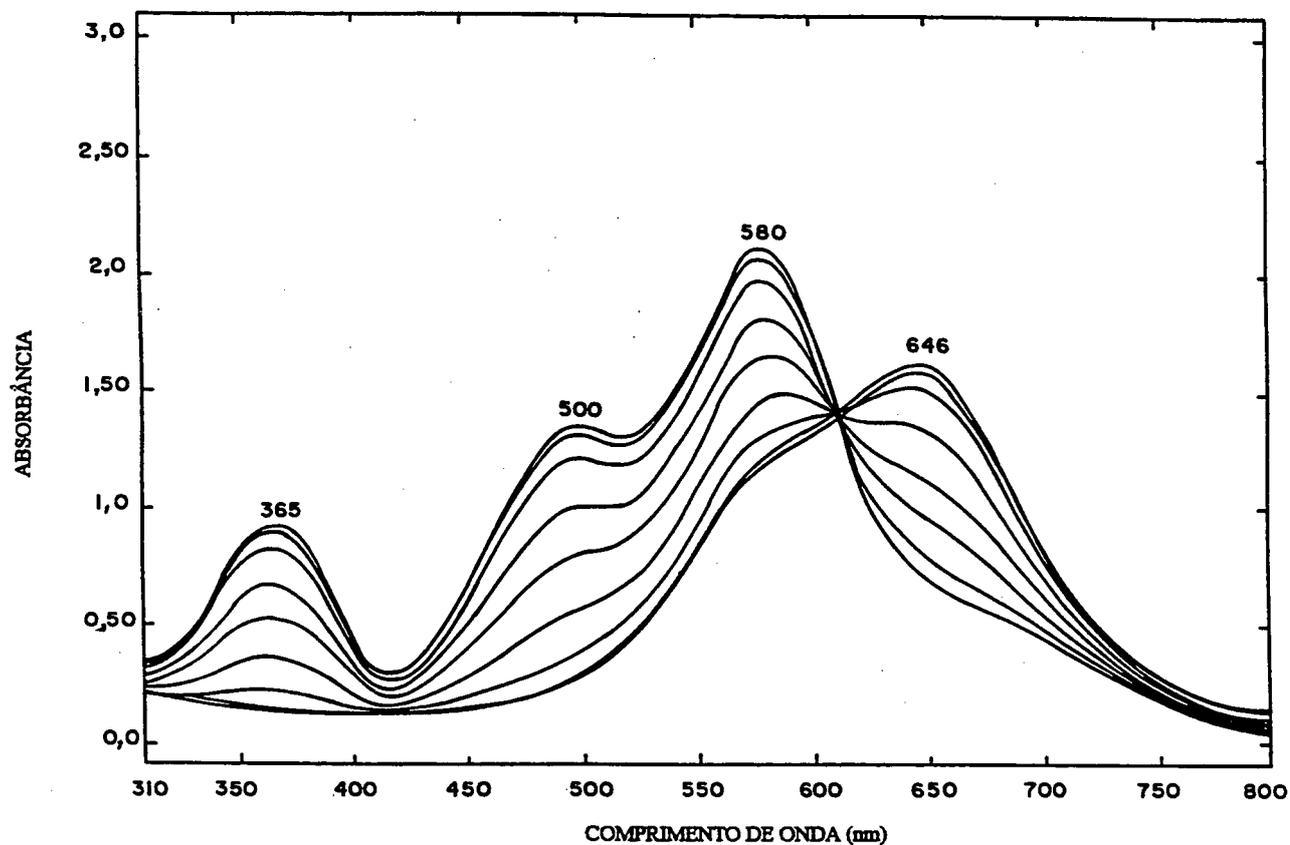


Figura 23: Titulação espectrofotométrica, em solução aquosa, do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o ligante 2-amino-metil-piridina em 0,1 M de NaNO_3 à 25°C.

A diminuição da intensidade da banda de transferência de carga metal-ligante (MLCT) em 646 nm correspondente ao complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, e o aparecimento da banda de transferência de carga (MLCT) a 580 nm ($\epsilon = 1,44 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e outra a 500 nm ($\epsilon = 5,17 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) com ponto isobéstico a 620 nm, sugere o seguinte equilíbrio:



Os complexos ferromacrocíclicos derivados das piridinas apresentam além da transição de transferência de carga do ferro para o ligante macrocíclico, outras transições associadas as interações com os ligantes axiais. Salvo raras exceções, as bandas de campo ligante encontram-se completamente encobertas pelas bandas de transferência de carga⁽⁶²⁾.

A banda a 365 nm ($\epsilon = 4,27 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) no espectro da Figura 23, é atribuída à transição de transferência de carga do metal para o anel piridínico do ligante 2-amino-metil-piridina. A presença de dois grupos α -diimínicos conjugados no anel macrocíclico conduz a um aumento na deslocalização eletrônica ao longo do plano e a uma diminuição na tendência retrodoadora na direção axial, sendo portanto coerente a atribuição feita para a banda de maior energia a 365 nm.

Se for considerado uma geometria octaédrica (Oh idealizado) para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, esta transição a 365 nm corresponderia a promoção de um elétron do orbital d_{yz} (b_{3g}) do metal para o orbital π de representação b_{2u} do ligante axial AmPy, conforme diagrama qualitativo de orbitais moleculares apresentado na Figura 21.

Esta mesma transição aparece no espectro do complexo macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{Py})_2](\text{PF}_6)_2$, Figura 24, onde Py é o ligante axial piridina.

A banda situada à 644 nm com seu respectivo ombro à 600 nm no espectro do complexo $[\text{FeTIM}(\text{Py})_2](\text{PF}_6)_2$, é atribuída a transição de transferência de carga do metal para o ligante macrocíclico TIM, em analogia com outros complexos α -diimínicos de ferro(II).

O espectro apresenta ainda uma banda em 393 nm, atribuída a transição de transferência de carga do metal para a piridina coordenada nas posições axiais do complexo.

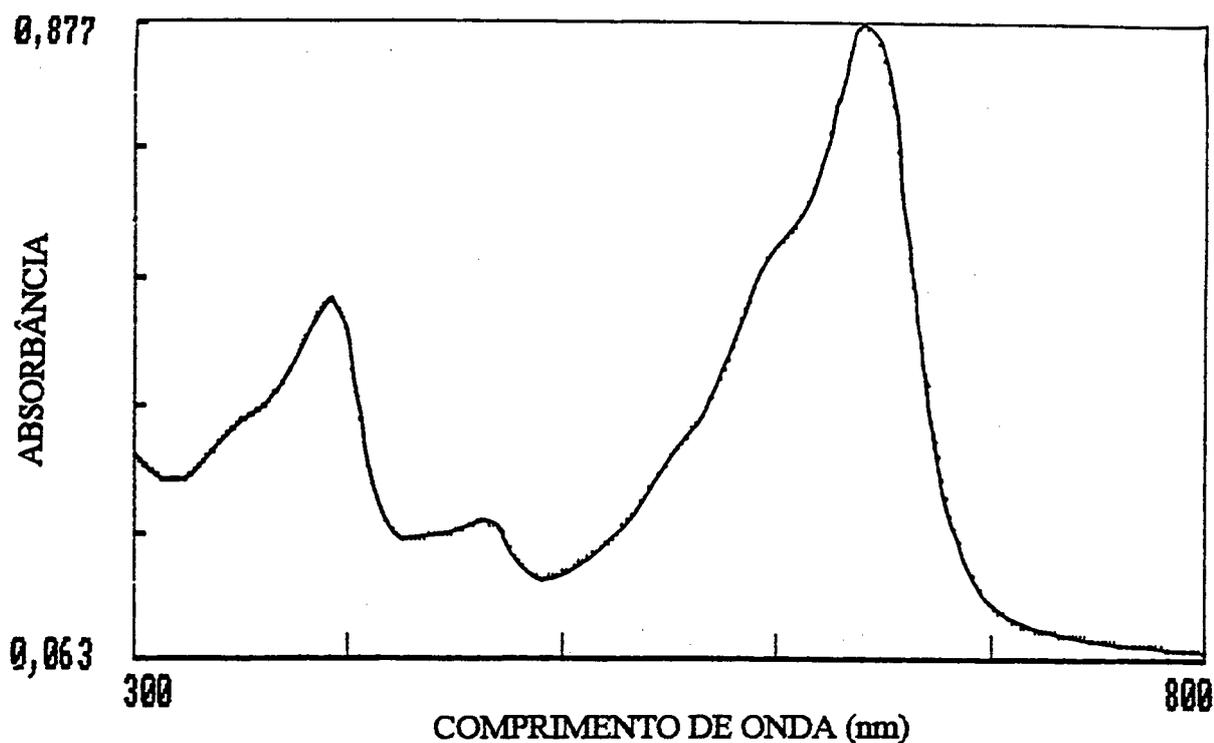


Figura 24: Espectro eletrônico do complexo macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{Py})_2](\text{PF}_6)_2$, em solução aquosa.

A banda de menor energia a 580 nm no espectro eletrônico do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, Figura 23, é atribuída a transição de transferência de carga do metal para o ligante macrocíclico, porém a transição intermediária a 500 nm requer uma análise mais detalhada da estrutura eletrônica do complexo. Esta transição a 500 nm pode estar associada, a interações de transferência de carga para os ligantes axiais.

A fim de facilitar o entendimento da estrutura eletrônica dos complexos macrocíclicos Zwickel e Creutz, formularam modelos teóricos extremamente simples para explicar os espectros de transferência de carga de complexos de pentaamin e tetraaminrutênio (II) com ligantes piridínicos e pirazínicos nas posições cis e trans⁽⁷⁰⁾. De acordo com estes modelos os complexos que não possuem centro de inversão devem apresentar duas bandas de transferência de carga.

No caso do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, além da banda de transferência de carga $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \alpha$ -diimína (macrocíclico) são observadas duas outras bandas que em princípio poderiam ser de transferência de carga $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow$ ligantes axiais. Se esta hipótese fosse correta, de acordo com o modelo de Zwickel e Creutz os ligantes axiais estariam em posição cis, o que não seria o caso tendo em vista a planaridade e rigidez do anel bis α -diimínico⁽³⁰⁾.

O aparecimento das bandas em 580 nm e 500 nm no espectro eletrônico do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, além de outros resultados que serão apresentados e discutidos a seguir, nos sugere uma possível mudança de geometria, ocasionando um desdobramento dos níveis de energia, para este complexo^(21,71).

Uma hipótese é que o átomo central de ferro possa estar deslocado do plano do anel diimínico, com perda do centro de inversão, como ocorre em alguns casos com os complexos porfirínicos.

A partir de estudos cinéticos da hidrólise do íon complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, Cole e Linck⁽⁷¹⁾, através de considerações sobre orbitais e estruturas, propuseram que o mecanismo da reação envolve o deslocamento do íon metálico para fora do plano do anel macrocíclico. O íon $\text{Fe}(\text{II})$ no complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, sofre uma vibração que causa uma movimentação parcial do íon para fora do plano do anel macrocíclico.

Este processo diminui a energia do orbital dz^2 e eleva as dos orbitais dxz e d_{yz} e do mesmo modo os elétrons σ dos nitrogênios imina começam a se sobrepor com os lóbulos destas funções.

Neste processo de ativação, a energia do orbital muda e altera o estado de spin do íon Fe (II), resultando em um aumento no tamanho efetivo do íon metálico, ocorrendo em seguida a sua remoção a partir do plano do anel macrocíclico.

Este processo, envolvendo a movimentação do íon metálico para fora do plano do ligante macrocíclico com conseqüente mudança de spin, foi sugerido ser importante em reações de substituição envolvendo vários sistemas porfirínicos^(72,73).

5.1.3. Determinação da Constante de Formação para o Complexo [FeTIM(AmPy)(H₂O)](PF₆)₂.

A constante de formação (K_f) para o complexo [FeTIM(AmPy)(H₂O)](PF₆)₂, foi determinada levando-se em consideração a banda de transferência de carga Fe^{II}→Py do ligante 2-amino-metil-piridina ($\lambda = 365$ nm), Figura 23, pois sua formação não demonstra sofrer interferências relacionadas com mudanças de geometria. As bandas observadas nas regiões de $\lambda = 580$ nm e $\lambda = 500$ nm sofrem influências de equilíbrios sucessivos devido a mistura de espécies.

Para o equilíbrio (14), K_f é dado por:

$$k_f = \frac{[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{+2}}{[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2} \cdot [\text{AmPy}]} \quad (15)$$

A concentração total de Ferro na solução é:

$$[\text{Fe}_T] = [\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + [\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \quad (16)$$

De (15) e (16) obtêm-se:

$$[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{+2} = \frac{[\text{Fe}_T]}{1 + \frac{1}{K_f[\text{AmPy}]}} \quad (17)$$

A absorvidade molar total do sistema é :

$$A_T = \varepsilon_2[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + \varepsilon_1[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \quad (18)$$

onde: A_T = absorvância no tempo t e ε = absorvidade molar das espécies.

Considerando-se o termo $\varepsilon_1[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ igual a zero nesta região, temos:

$$A_T = \varepsilon_2[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \quad (19)$$

A partir das expressões (17) e (19), pode-se chegar a seguinte equação:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_i} = 1 + \frac{1}{K_f[\text{AmPy}]} \quad (20)$$

onde, ε_i = absorvidade molar da espécie no instante t .

Os dados obtidos da titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o ligante bidentado 2-amino-metil-piridina são apresentados na Tabela 5.1.

TABELA 5.1. Dados da Titulação Espectrofotométrica do Complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o ligante 2- Amino - Metil - Piridina (AmPy) em solução aquosa, $\mu = 0,1 \text{ M}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $[\text{Fe}] = 3,60 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

A_i	$[\text{AmPy}], 10^{-4} \text{ M}$	$\epsilon_i, 10^3$	ϵ/ϵ_i	$1/[\text{AmPy}], 10^3 \text{ M}^{-1}$
0,396	0,8	1,10	2,00	12,5
0,542	1,0	1,51	1,46	10,0
0,688	1,2	1,91	1,15	8,33
0,792	1,4	2,20	1,00	7,14

A partir da equação (20), obtêm-se o valor da constante de formação (K_f) para o complexo $[\text{Fe}(\text{TlM})(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, através da inclinação do gráfico de $\varepsilon/\varepsilon_i$ versus $1/[\text{AmPy}]$, Figura 25.

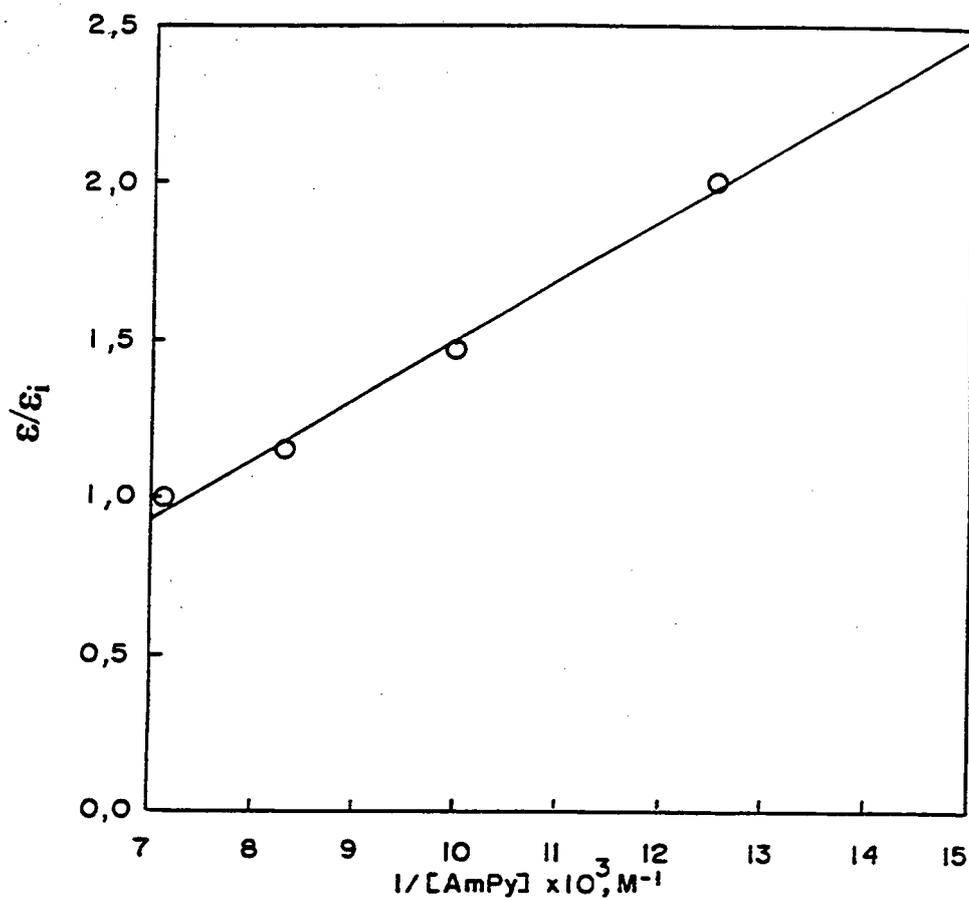


Figura 25: Dependência de $\varepsilon/\varepsilon_i$ versus $1/[\text{AmPy}]$.

O valor da constante de formação encontrada para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, $K_f = 5,27 \times 10^3 M$, é superior aos valores obtidos para ligantes monodentados em complexos macrocíclicos semelhantes⁽⁷⁴⁾ e comparável aos observados para os ligantes bidentados: $2,3 \times 10^3 M$ e $5,7 \times 10^4 M$ para os ligantes 2-piridinaldoxima e 2,2'-bipiridina, respectivamente encontrados para o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ ^(75,76).

O valor da constante de formação obtida espectrofotometricamente para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ indica a dimensão da estabilidade da ligação $\text{Fe} \rightarrow \text{AmPy}$.

5.1.4 Determinação da Constante de Dissociação do Complexo [FeTIM(AmPy)(H₂O)](PF₆)₂.

A eletroquímica tem sido bastante utilizada como uma técnica de caracterização, analogamente às espectroscopias infravermelho, UV-visível e técnicas de ressonância magnética nuclear e de elétrons (NMR e EPR).

Na realização deste trabalho, a técnica de voltametria cíclica foi muito importante. Esta técnica foi utilizada para obter informações das condições de reversibilidade na oxidação-redução do sistema estudado, permitindo assim conhecer melhor a reatividade do centro metálico. A técnica de voltametria cíclica tem se tornado uma ferramenta básica em investigações mecanísticas e cinéticas de processos de eletrodo e em solução, permitindo analisar os produtos de reação, intermediários eletroativos, constantes de velocidade e fenômenos de adsorção.

Quando se estuda sistemas que apresentam estados de oxidação comuns, e comportamento reversível, é muito importante estabelecer a natureza dos produtos formados na eletrólise, e nestes casos medidas quantitativas são muito úteis.

A constante de dissociação axial do íon complexo [FeTIM(AmPy)(H₂O)]²⁺, foi obtida eletroquimicamente, através da técnica de voltametria cíclica, a partir da titulação ácida de uma solução aquosa (1,0 · 10⁻³ M) do complexo.

Os equilíbrios de dissociação axial envolvidos foram estudados, fornecendo-se um tratamento quantitativo aos dados experimentais.

Analogamente a uma titulação espectrofotométrica pode-se registrar sucessivos voltamogramas para cada valor de pH, já que existem sistemas fortemente dependentes do meio. Com isso, pode-se determinar os diferentes valores de pK_a correspondentes aos grupos funcionais presentes no sistema, permitindo assim a elucidação do efeito de vizinhança destes grupos funcionais na coordenação.

A solução do íon complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ de coloração violeta, foi titulada voltametricamente com HClO_4 1M, em 0,1 M de NaNO_3 , à 25 °C e em atmosfera inerte de N_2 , na faixa de pH 1,03 - 9,00.

Através da titulação ácida do complexo foram determinadas também as reações redox dos diferentes acoplamentos.

Foram obtidos voltamogramas a diversos pH's, nos limites de potencial de +0,80 a -0,80 volts versus Ag/AgCl .

Das curvas corrente (i) versus potencial (E_p) foram determinados diretamente os parâmetros eletroquímicos.

O comportamento sistemático dos voltamogramas selecionados em função do pH, está ilustrado na Figura 26.

A Tabela 5.2, apresenta o valor do potencial de pico catódico, (E_{pc}) para todos os voltamogramas cíclicos obtidos na titulação do complexo.

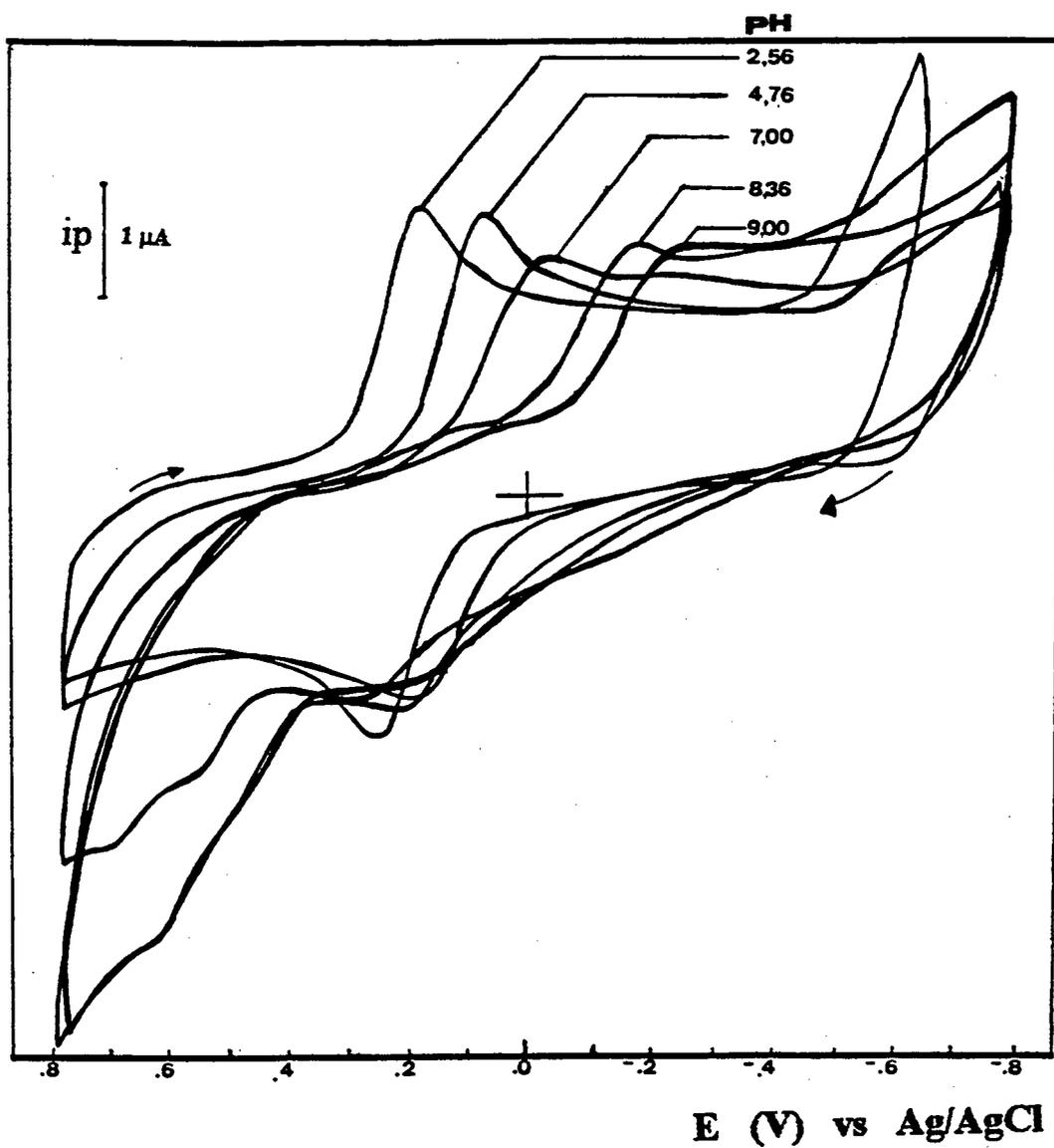


Figura 26: Voltamogramas cíclicos obtidos da titulação do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ com HClO_4 , em $0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 à 25°C (faixa de pH 1,03-9,00).

TABELA 5.2: Dados da Titulação Voltamétrica para a Solução do Complexo
 $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, $t = 25^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1 \text{ M}$ de NaNO_3
 (faixa de pH 1,03 - 9,00).

V_{HClO_4} , ml	pH	E_{pc} , V vs NHE
0,040	9,00	-0,046
0,058	8,77	-0,031
0,074	8,57	-0,026
0,088	8,36	0,024
0,104	8,05	0,044
0,114	7,75	0,089
0,128	7,00	0,174
0,134	6,60	0,204
0,140	5,83	0,264
0,144	5,35	0,259
0,148	4,76	0,274
0,152	4,26	0,284
0,154	4,00	0,309
0,160	3,58	0,334
0,166	3,32	0,359
0,180	3,00	0,364
0,196	2,74	0,384
0,214	2,56	0,384
0,240	2,35	0,404
0,310	2,06	0,409
0,400	1,83	0,414
0,600	1,53	0,404
0,850	1,32	0,409
1,500	1,03	0,404

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos a uma velocidade de varredura de 40 mV/s.

A influência do pH nos voltamogramas cíclicos pode ser observada na Figura 27. Observa-se em determinados pH's, uma dependência do potencial de pico catódico (E_{pc}) com o pH.

A partir do gráfico de E_{pc} versus pH, pode-se observar a presença de quatro acoplamentos para os estados de oxidação $Fe^{II/III}$.

No acoplamento (A), os valores de E_{pc} mantêm-se constantes na faixa de pH de 1,03 a 2,35, deslocando-se para regiões mais catódicas com o aumento de pH. O acoplamento (B) mostrou uma dependência dos valores de E_{pc} versus pH entre os pH's 2,56 - 4,26. O acoplamento (C) mostrou-se independente da concentração de $[H^+]$ entre os pH's 4,73 - 5,83 e o acoplamento (D) também mostrou uma dependência de $[H^+]$, na faixa de pH 6,50 - 9,00.

Observa-se no gráfico da Figura 27, a presença de três inflexões em pH's \approx 2,50, 4,60 e 6,00.

Essas observações são consistentes com a ocorrência de equilíbrios tipo ácido-base, envolvendo três possíveis sítios de protonação/desprotonação no complexo $[FeTIM(AmPy)(H_2O)](PF_6)_2$.

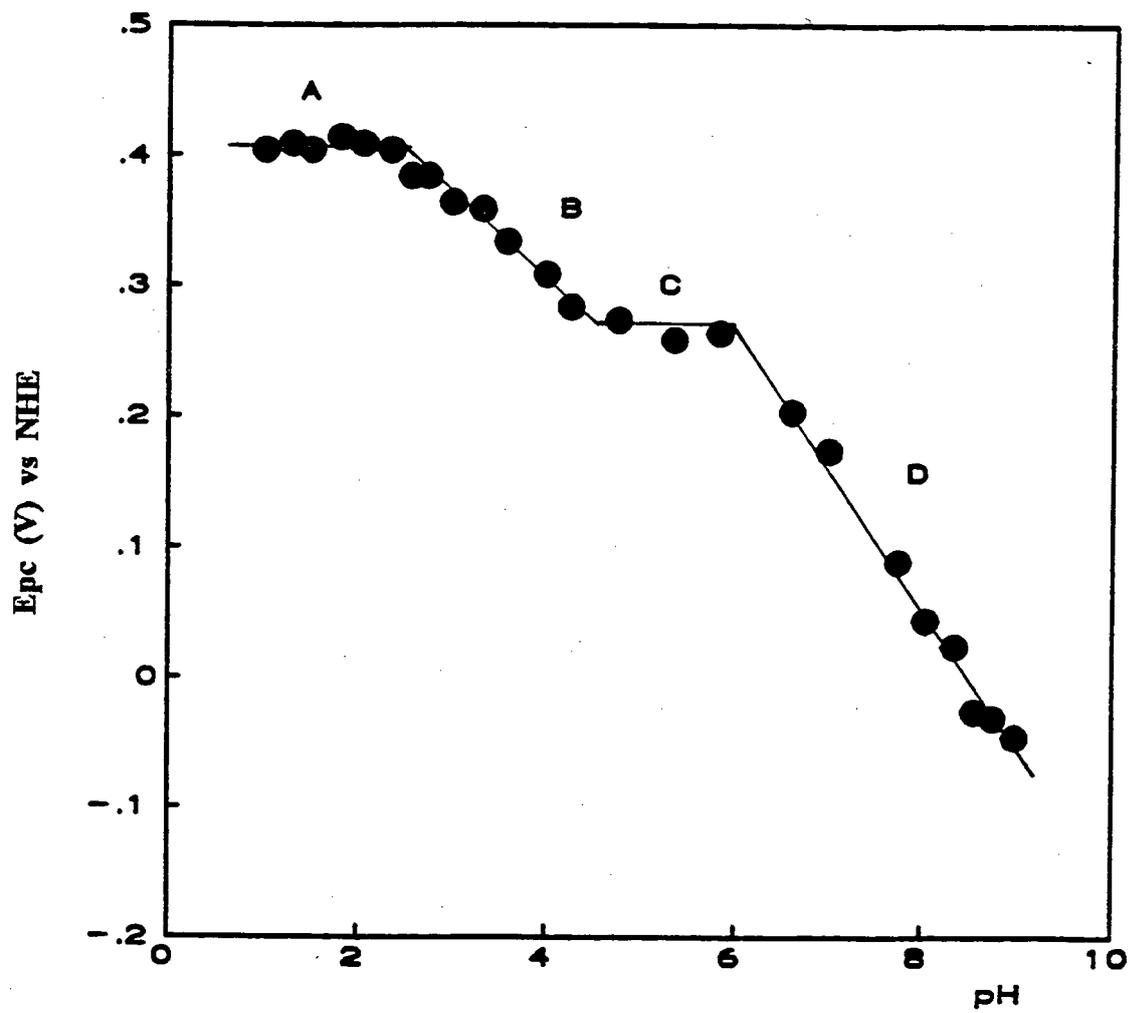


Figura 27: Dependência: Potencial de pico catódico (E_{pc}) vs pH.

Faixa de pH: 1,03 - 9,00 .

A reversibilidade do processo em condições alcalinas não foi satisfatória. A potenciais mais negativos, acima de pH 5,50, os voltamogramas mostraram-se irreversíveis apresentando somente o pico catódico. Observa-se a reversibilidade do processo na faixa de pH 1,03 - 5,50 (ligante 2-amino-metil-piridina livre apresenta um $pK_a = 8,62$)⁽⁷⁷⁾.

A Figura 28, mostra o comportamento dos voltamogramas cíclicos abaixo de pH 5,50.

A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros eletroquímicos encontrados para os voltamogramas de comportamento reversível, obtidos da titulação voltamétrica do complexo $[FeTIM(AmPy)(H_2O)](PF_6)_2$.

TABELA 5.3: Parâmetros eletroquímicos reversíveis para o complexo
 $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$. Faixa de pH: 1,03-5,50.

pH	$E_{1/2}$, V vs NHE	ΔE_p (mV)	i_{pc}/i_{pa}
5,35	0,333	100	0,92
4,76	0,337	100	0,95
4,26	0,339	110	0,93
4,00	0,362	105	0,96
3,58	0,379	90	1,00
3,32	0,399	90	1,00
3,00	0,409	90	0,90
2,74	0,419	80	1,04
2,56	0,424	87	1,00
2,35	0,442	80	1,00
2,06	0,454	95	0,90
1,83	0,454	85	0,94
1,53	0,447	95	1,00
1,32	0,451	85	0,90
1,03	0,449	85	0,90

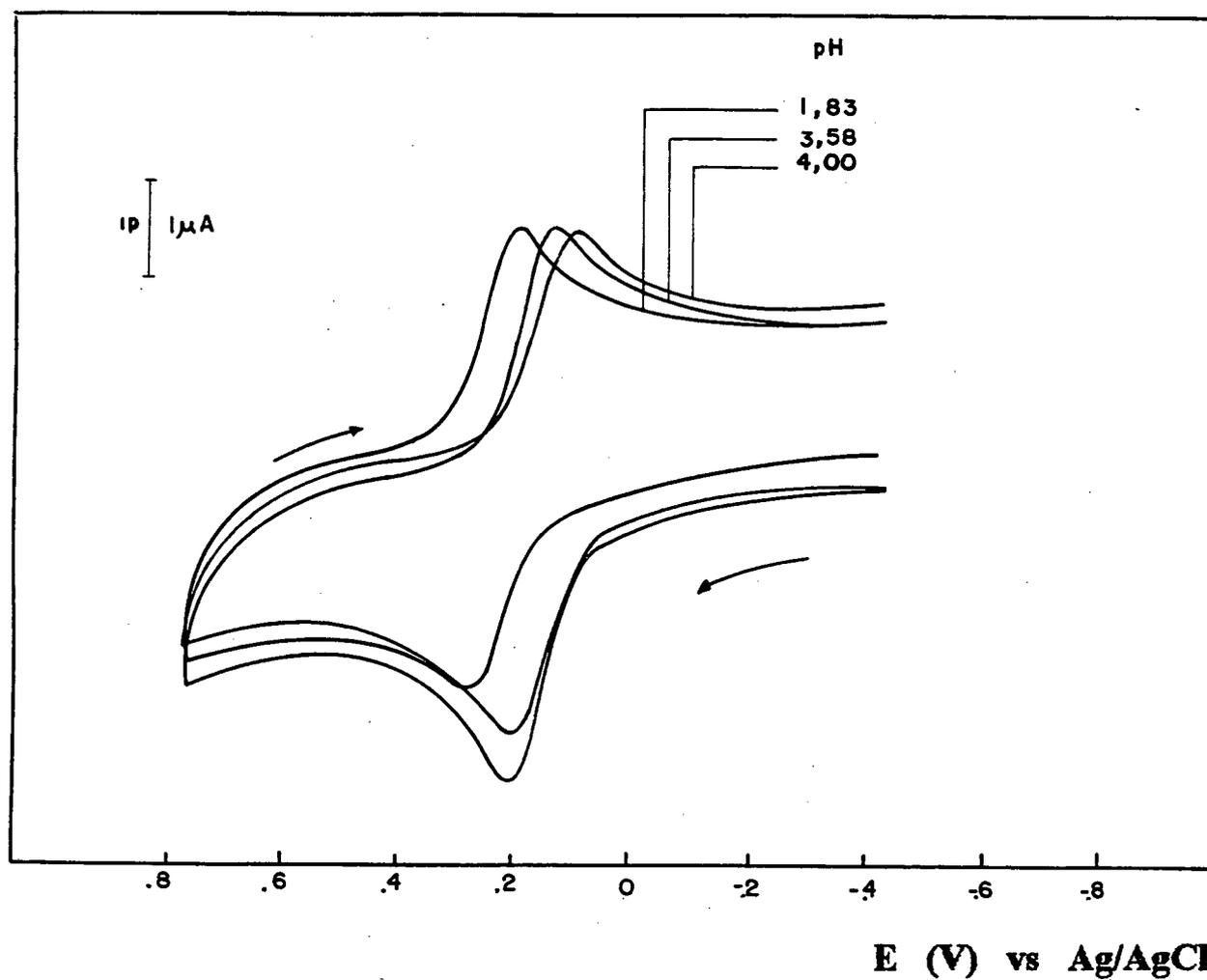


Figura 28: Comportamento reversível dos voltamogramas cíclicos, obtidos da titulação voltamétrica do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ com HClO_4 em $0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 , a 25°C (faixa de pH $1,03$ - $5,50$).

Em meio prático, os prótons estão frequentemente envolvidos nas reações de eletrodo. Para explicar o comportamento eletroquímico observado nestes voltamogramas, utilizamos a equação de Nernst^(47,48,49), a qual para uma reação reversível do eletrodo:



pode ser facilmente deduzida obtendo-se:

$$E_{1/2} = E_{298}^{\circ'} - \frac{0,059}{n} \cdot \log(D_{\text{Ox}}/D_{\text{Red}})^{1/2} - 0,059 (m/n) \cdot \text{pH} \quad (21)$$

onde: m = número de prótons ; n = número de elétrons e D_{Ox} e D_{Red} são os coeficientes de difusão das espécies oxidada e reduzida, respectivamente.

Na derivação da equação 21, assume-se que a concentração de prótons na superfície do eletrodo é igual a de toda solução.

Visto que a difusão de prótons deve ser muito rápida num meio bem tamponado, pode-se assumir usualmente que D_{Ox} é aproximadamente igual a D_{Red} . Neste caso a equação 21, fica reduzida a:

$$E_{1/2} = E_{298}^{\circ'} - 0,059 (m/n) \cdot \text{pH} \quad (22)$$

onde

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} (E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}}) \quad (23)$$

A partir da equação 22, pode-se obter o número de prótons envolvidos, quando o número de elétrons é conhecido, através da relação:

$$m = (n / 0,059) \cdot (\Delta E_{1/2} / \Delta \text{pH}) \quad (24)$$

onde $\Delta E_{1/2}$ é a diferença entre os $E_{1/2}$ devido as mudanças de pH.

O valor de E°_{298} é determinado através do gráfico de $E_{1/2}$ versus pH relativo a equação 22, onde do coeficiente linear obtém-se o valor de E°_{298} e do angular a razão entre o número de prótons e elétrons. Conhecendo-se o número de elétrons transferidos, pode-se avaliar também graficamente, o número de prótons envolvidos no processo redox (equilíbrio ácido-base).

Quando não há participação de prótons no processo redox (caso em que as formas oxidadas e reduzidas estão protonadas ou desprotonadas, simultaneamente) os valores de $E_{1/2}$ são constantes, conduzindo a um patamar nos gráficos de representação da equação 22. Desta forma, pode ser demonstrado que a intersecção das retas nos gráficos de Nernst deve ocorrer nos pontos em que $\text{pH}=\text{pKa}^{(46)}$.

A Figura 29, corresponde ao gráfico de $E_{1/2}$ vs pH, para a solução do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$.

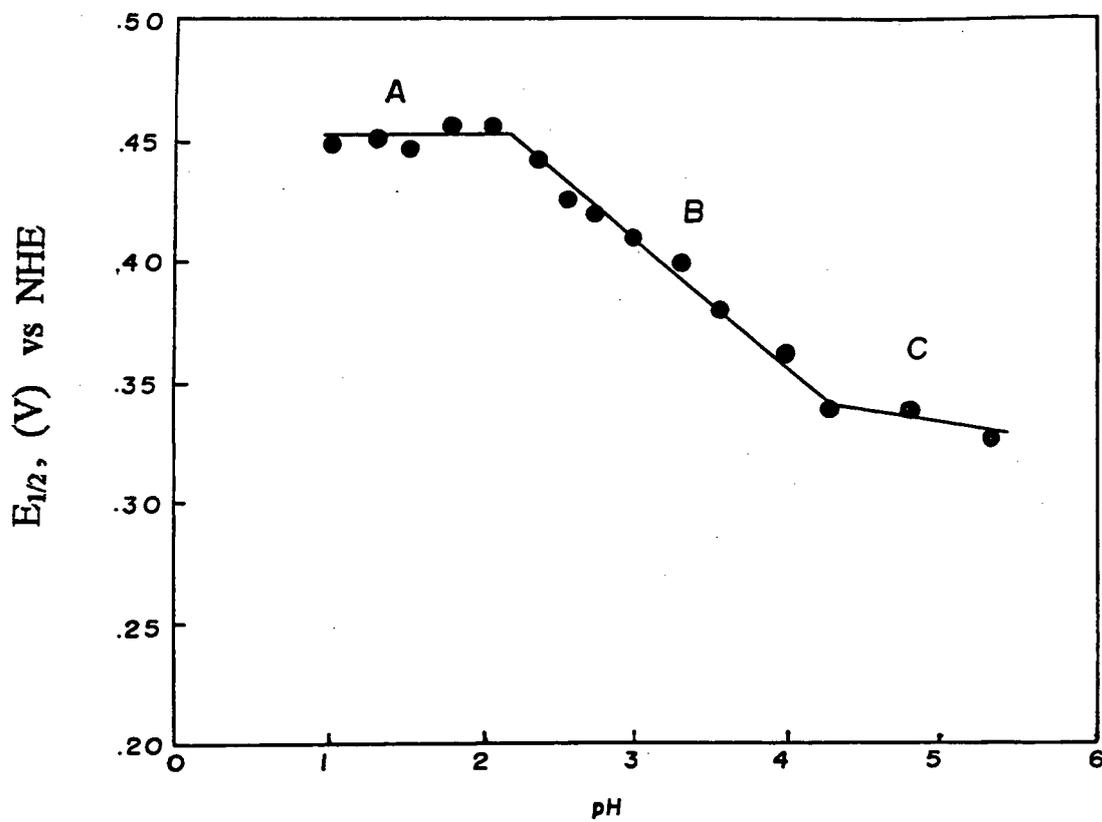


Figura 29: Titulação voltamétrica do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ com HClO_4 . Dependência $E_{1/2}$ vs pH.

Par Redox : Fe (III/II)

Observa-se no gráfico da Figura 29, três acoplamentos para os estados de oxidação Fe (III/II). No acoplamento (A), o $E_{1/2}$ permaneceu independente da concentração de H^+ , na faixa de pH 1,03 - 2,06. O acoplamento (B) mostrou uma dependência de $E_{1/2}$ vs pH entre os pH's 2,35 - 4,00 e o acoplamento C apresentou uma dependência entre os pH's 4,00 - 5,50.

Acoplamento (A):

Na faixa de pH 1,03-2,06 (A), observa-se voltamogramas reversíveis de transferência de um elétron e independente da concentração de ácido com $E_{1/2} = +0,44$ V versus NHE e ΔE_p 75-95 mV.

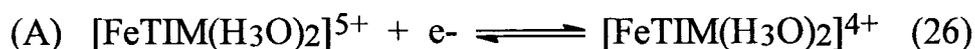
O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela equação 24, e está em concordância com a inclinação da reta obtida do gráfico $E_{1/2}$ versus pH, Figura 29, para a transferência de um elétron.

O valor de E°_{298} foi obtido através da equação 22 e a média encontrada de +0,45 V versus NHE está de acordo com o intercepto +0,44V do plote $E_{1/2}$ versus pH, Figura 29.

Considerando o envolvimento de um elétron e nenhum próton na reação de eletrodo ($m=0$) nesta faixa de pH, a equação 22 fica reduzida a:

$$E^{\circ}_{298} = E_{1/2} \quad (25)$$

e o seguinte processo redox é proposto para o acoplamento (A) da Figura 29.



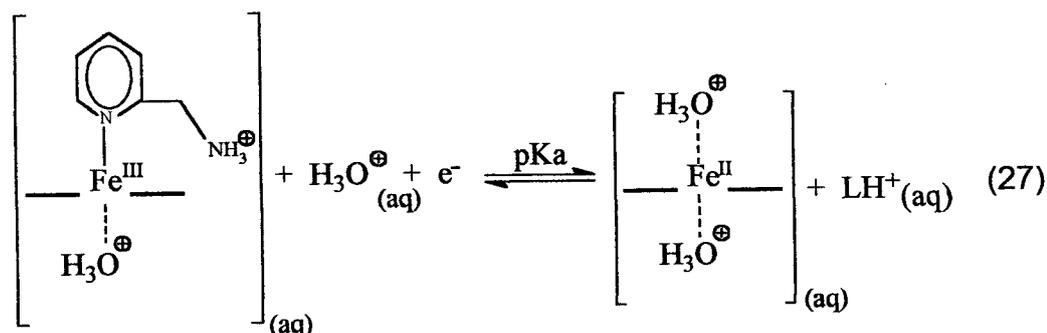
Acoplamento B:

Na faixa de pH 2,35 - 4,00 os potenciais de pico catódico e anódico se mantiveram afastados de 70-90 mV, para uma razão de picos próxima de um (1) estabelecendo-se um processo reversível de transferência de um elétron, Tabela 5.3.

Obteve-se os valores de $E^{\circ'}_{298}$ para cada $E_{1/2}$, através da equação 22, cuja média igual a +0,59 V versus NHE, estão em boa concordância com o valor do intercepto do gráfico $E_{1/2}$ versus pH, Figura 29, igual a +0,54 V. A inclinação da reta igual a - 0,045 do gráfico $E_{1/2}$ versus pH (B) está bem próximo do valor teórico -0,059 para $m = 1$ e $n = 1$.

Considerando nesta faixa de pH o envolvimento de um elétron e um próton na reação do eletrodo, pode-se propor que o seguinte processo redox está ocorrendo para o acoplamento B:

(B)



— Fe — (Macrocíclico TIM)

Determinou-se eletroquimicamente as constantes de protonação (pKa) para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, considerando-se as intersecções das retas do gráfico $E_{1/2}$ versus pH, Figura 29.

Do $\text{pKa} = 2,2$, obtido da intersecção das retas dos acoplamentos (A) e (B) da Figura 29, obtém-se o valor da constante de dissociação (K_d), de $6,30 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$.

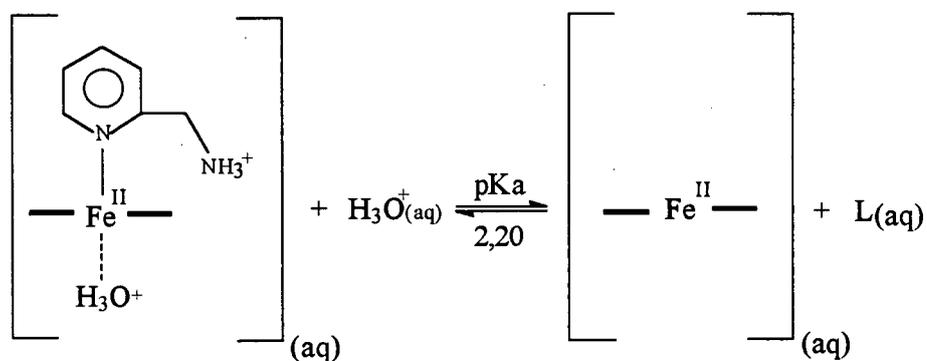
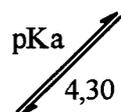
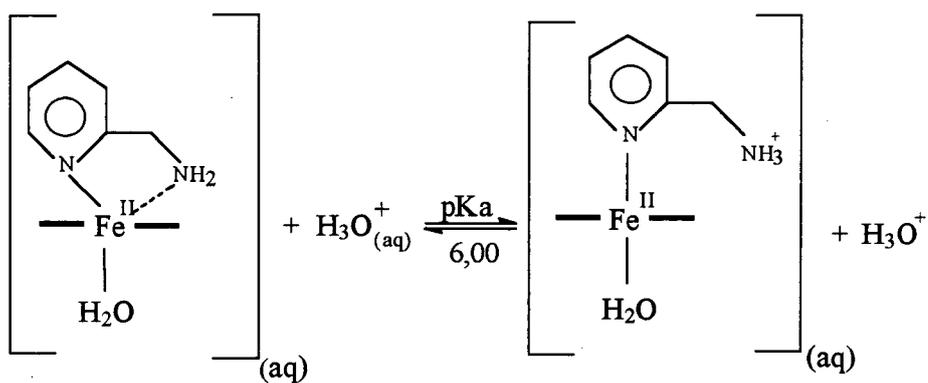
Este resultado é comparável ao valor de $2,1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ obtido cineticamente por Toma e Silva⁽⁷⁸⁾ para a dissociação do imidazol no complexo macrocíclico $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Him})_2]$, e ao valor de $1,6 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$ observado por Stadler⁽⁶⁴⁾, para a reação de dissociação da piridina no complexo macrocíclico $[\text{Fe}(\text{tetraeno})_2(\text{Py})_2]^{2+}$ calculado a partir da técnica de voltametria cíclica, através da relação das correntes de pico para as espécies mono e bi-substituídas.

Na faixa de pH 4,00 a 5,50, os potenciais de pico catódico e anódico se mantiveram afastados de $\approx 100 \text{ mV}$, estabelecendo-se um processo pseudo-reversível de transferência de um elétron.

Nesta faixa de pH, observou-se uma outra intersecção entre os acoplamentos (B) e (C) da Figura 29, de onde obtemos o valor de $\text{pKa} \approx 4,3$ correspondente a água coordenada para a espécie oxidada. Este valor está próximo ao observado na literatura⁽⁷⁹⁾ para complexo macrocíclico semelhante.

A intersecção das retas (C) e (D), $\text{pH} \approx 6,00$, na Figura 27, corresponde provavelmente ao pKa da protonação da espécie amina coordenada. Não foi possível fazer um tratamento eletroquímico desta região tendo em vista a irreversibilidade do sistema na região de pH acima de 5,50. Tentou-se um tratamento espectrofotométrico e potenciométrico para a região (D), Figura 27, a fim de complementar os dados eletroquímicos, porém, devido a extrema sensibilidade do complexo à oxidação não foi possível uma análise mais detalhada desta região.

A partir da solução do complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ considerando-se toda faixa de pH trabalhada (1,03-9,00) e as intersecções das retas dos gráficos E_{pc} versus pH (Figura 27) e $E_{1/2}$ versus pH (Figura 29) pode-se propor a seguinte equação geral de equilíbrio químico (28):

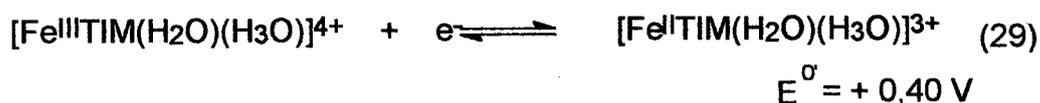


Equação Geral de Equilíbrio Químico para o Complexo
 $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ (28)

O valor de K_f obtido espectrofotometricamente referente a coordenação do ligante 2-amino-metil-piridina, é coerente com o valor de K_d obtido eletroquimicamente, referente a dissociação da piridina do ligante 2-amino-metil-piridina, levando-se em consideração os processos difusionais das espécies reduzidas e oxidadas, e que são dados obtidos por técnicas diferentes.

Levy, observou os efeitos do ligante macrocíclico TIM, num estudo de especificação por titulação voltamétrica dos processos redox, obtendo diferentes espécies e diferentes estados de oxidação do complexo macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ ^(61,80). Através da titulação voltamétrica do íon complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, determinou as reações redox para o complexo e seus respectivos pKa's, registrando voltamogramas a vários pH's dentro da faixa de potencial de 1,0 a -1,0 volts vs NHE.

Para a faixa de pH 1,64 - 2,15 o seguinte processo redox foi proposto^(61,80):



O valor de potencial encontrado para o íon complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, nesta faixa de pH, $E_{1/2} = +0,40 \text{ V}$ versus NHE, equação 29, está coerente com o valor de potencial encontrado para o íon complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ não coordenado com o ligante 2-amino-metil-piridina, $E_{1/2} = + 0,45 \text{ V}$ (faixa de pH: 1,03 - 2,06), equação 26.

5.1.5. Determinação Eletroquímica da Constante de Dissociação para a Espécie Oxidada.

Considerando a expressão⁽⁶¹⁾:

$$(E_{1/2})_c = (E_{1/2})_s - 0,059 \log (K_{ox}/K_{red}) - 0,059 \log [L]^{p-q} \quad (30)$$

onde:

$(E_{1/2})_c$ e $(E_{1/2})_s$ são os potenciais de meia onda do complexo, para a redução de um elétron na presença e ausência do ligante 2-amino-metil-piridina;

K_{ox} e K_{red} são constantes de equilíbrio de dissociação das espécies oxidada e reduzida e,

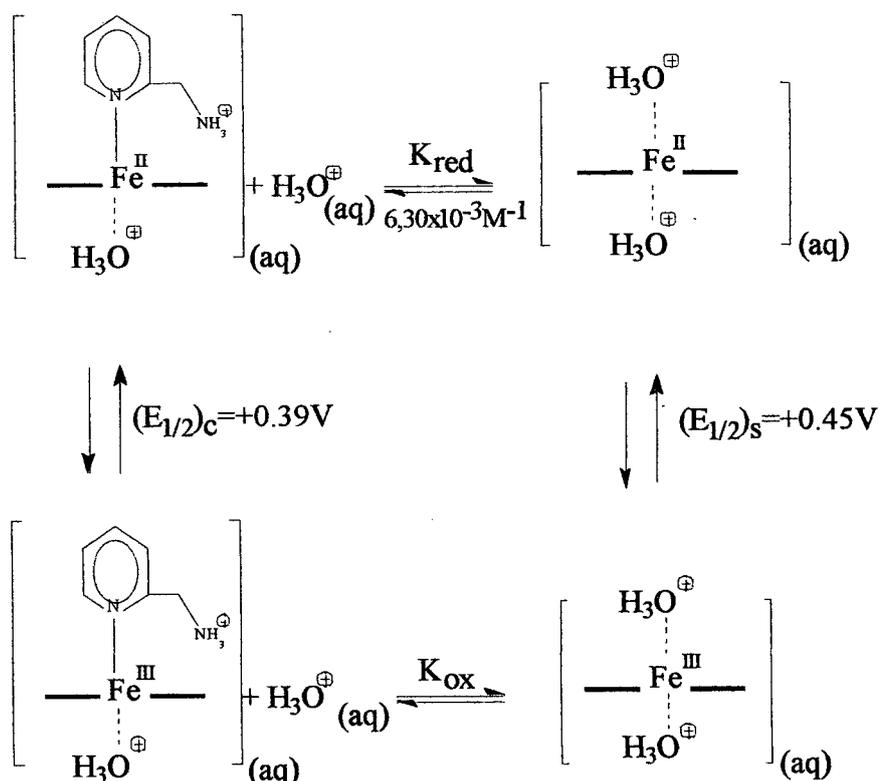
p e q correspondem ao número de ligantes das espécies oxidada e reduzida.

e considerando que o número de ligantes da espécie oxidada é igual ao número de ligantes da espécie reduzida ($p-q = 0$), a equação (30) fica simplificada para a seguinte forma:

$$(E_{1/2})_c = (E_{1/2})_s - 0,059 \log (K_{ox}/K_{red}) \quad (31)$$

A partir da equação (31) pode-se determinar o valor da constante de dissociação para a espécie oxidada, considerando o ciclo termodinâmico, conforme esquema 5.1.

Esquema 5.1:



Portanto, para este ciclo termodinâmico, determinou-se o valor da constante de dissociação para a espécie oxidada K_{ox} , como sendo $2,61 \cdot 10^{-2} \text{M}^{-1}$, indicando uma maior labilidade do complexo oxidado.

O fato do ligante macrocíclico TIM apresentar quatro átomos de nitrogênio doadores de elétrons, faz com que apresente comportamento de uma base de Lewis, apresentando uma grande afinidade com o íon metálico Fe(II) que é um aceptor de pares eletrônicos. Segundo a notação de Pearson⁽⁸²⁾, o macrocíclico TIM apresenta comportamento de base mole e possui portanto afinidade com íons metálicos considerados ácidos mole, como o íon Fe (II).

Com o resultado acima confirma-se a afinidade do ligante macrocíclico TIM com o íon metálico Fe(II)

5.1.6. Espectroscopia Mössbauer.

A fim de complementar os dados obtidos e elucidar a simetria para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, fez-se um estudo comparativo de espectroscopia Mössbauer para os complexos macrocíclicos com ligantes axiais 2-amino-metil-piridina e piridina.

O espectro Mössbauer para o complexo com o ligante 2-amino-metil-piridina, Figura 30, apresentou um dubleto, com deslocamento isomérico, I.S. = $0,386 \text{ mms}^{-1}$, desdobramento quadrupolar, Q.S. = $1,66 \text{ mm.s}^{-1}$ e larguras de linhas (Γ) muito finas de $0,25 \text{ mm.s}^{-1}$, o que evidência uma cristaloquímica do centro metálico bem definida. Este espectro foi obtido da amostra no estado "pastoso" a 115 K.

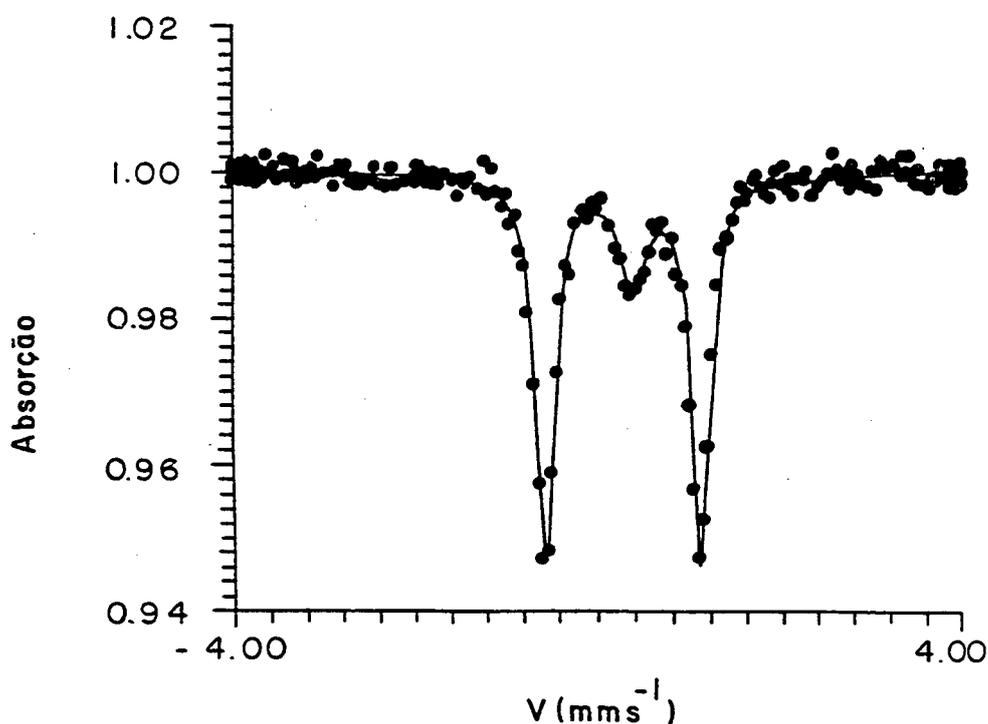


Figura 30: Espectro Mössbauer do Complexo Macrocíclico $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$.

Com o objetivo de elucidar a simetria e a natureza das ligações químicas nos íons complexos $[\text{FeTIM}(\text{L})_2]^{n+}$, Melo⁽⁸²⁾ caracterizou por espectroscopia Mössbauer o íon complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ com vários substituintes axiais. Os espectros foram obtidos de amostras no estado sólido a 115 K e 298 K, os quais apresentaram uma configuração de dubletos, sendo que para o complexo com o substituinte piridina foi encontrado à 115 K valores de I.S.= $0,378 \text{ mms}^{-1}$, Q.S.= $1,49 \text{ mm.s}^{-1}$ e $\Gamma \cong 0,26 \text{ mm.s}^{-1}$, Figura 31.

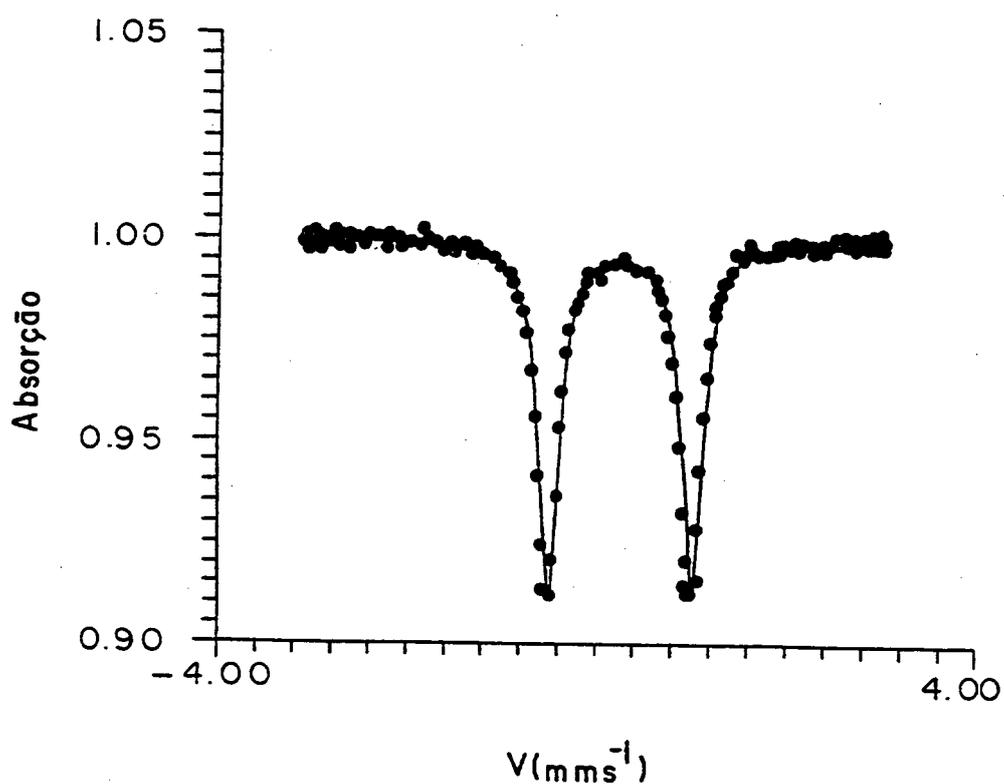


Figura 31: Espectro Mössbauer do Complexo Macrocíclico
 $[\text{FeTIM}(\text{Py})_2](\text{PF}_6)_2$.

Os valores de deslocamento isomérico, I.S., observados para os ambos os complexos são coerentes com os detectados para os compostos de Fe^{2+} com coordenação seis na configuração baixo-spin^(52,56,84), sendo que esta atribuição está de acordo com as medidas magnéticas de Baldwin et al⁽²⁷⁾ que detectaram propriedades diamagnéticas para complexos semelhantes aos nossos.

Os valores de deslocamento isomérico são muito próximos para ambos os complexos. Como o anel macrocíclico (TIM) em ambos os casos é o mesmo, e sendo o parâmetro I.S. uma medida da média da densidade de elétrons ao redor do centro metálico, a qual pode ser afetada neste caso apenas pela capacidade “ π ” receptora e “ σ ” doadora dos ligantes axiais, conclui-se que o comportamento σ - π é semelhante para ambos os ligantes.

É conhecido que o macrocíclico TIM complexa o plano equatorial^(27,30) da coordenação do Fe^{2+} , e portanto os ligantes ocupam posições axiais em configuração trans. Como os valores do deslocamento isomérico são praticamente iguais para os dois complexos, o aumento no valor do desdobramento quadrupolar, Q.S., observado para o complexo com o ligante 2-amino-metil-piridina, sugere uma distorção na geometria local, que poderia ser atribuído ao fato do complexo assumir uma geometria heptacoordenada, concordando assim com as titulações espectrofotométrica e voltamétrica.

Para os complexos com os ligantes piridina e 2-amino-metil-piridina o valor de Q.S., é consistente com uma geometria trans^(52,56,84).

Por fim, o singleto com larguras de linha $0,33 \text{ mm.s}^{-1}$, Figura 30, apresentou um valor de I.S. = $0,496 \text{ mm.s}^{-1}$, que pode ser atribuído a uma espécie de Fe^{3+} em configuração de alto-spin⁽⁸⁴⁾. O fato de seu espectro de absorção apresentar uma única linha indica um ambiente de coordenação simétrico, onde a largura de linha de $0,33 \text{ mm.s}^{-1}$, sugere pequenas variações locais, sendo atribuído à um produto de decomposição do complexo (produto resultante da oxidação do complexo) com ligante 2-amino-metil-piridina, para o qual não é esperado desdobramento de quadrupolo.

Os resultados obtidos utilizando-se da técnica de Mössbauer, são coerentes com os valores encontrados para as constantes de dissociação dos complexos Fe^{2+} e Fe^{3+} obtidos a partir da titulação voltamétrica do complexo $[\text{Fe-TIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ e reforçam a idéia de termos uma espécie com ligantes axiais mistos, formando um complexo heptacoordenado de Fe^{2+} , e que o efeito trans é bastante importante na reatividade e na afinidade pelos ligantes axiais.

Complexos macrocíclicos de Fe^{2+} heptacoordenados são pouco conhecidos na literatura. Nos exemplos que existem, o ferro é forçado a assumir uma geometria D_{5h} ^(85,86), bipiramidal pentagonal, onde os orbitais ocupados do metal, dxz e dyz , apresentam simetria apropriada para sobrepor com orbitais vazios delocalizados, $p\pi^*$ antiligantes, do anel macrocíclico em questão.

Com este trabalho verificamos que o ligante macrocíclico TIM é um ligante muito eficiente na estabilização do metal, sendo que o efeito macrocíclico concorre com o efeito quelato do ligante axial, impedindo desta forma que o Fe^{2+} seja arrancado pelo ligante 2-amino-metil-piridina, forçando-o a assumir sete coordenações, de forma que o ferro fique um pouco acima do plano do anel macrocíclico, semelhante ao que ocorre em alguns derivados ferro-porfirínicos^(72,73,87). Possivelmente desta maneira ocorre a formação de uma cavidade a qual contém provavelmente uma molécula de água ligada muito fracamente.

Estes resultados permite-nos ainda sugerir uma explicação do porque da diversidade de funções dos derivados porfirínicos em sistemas biológicos, sendo que dependendo do tipo de ligante axial podem exercer funções de transportar oxigênio (onde a troca do ligante axial pode resultar numa perda de afinidade por oxigênio), transferir elétrons, ou exercer apenas função estrutural.

Em nosso grupo já foi demonstrado que o complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ pode ser visto como um modelo redox simples do heme, apresentando um potencial de +0,24 V versus NHE na faixa de pH=7, semelhante a compostos biológicos como a hemoglobina, com um potencial de $\approx +0,20$ V versus NHE à pH=7^(61,80).

5.1.7. Estrutura Proposta para o Complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$.

Mediante observações diretas das transições eletrônicas, dos potenciais redox, e das separações de picos no espectro Mössbauer, pode-se perceber e diferenciar os efeitos que se originam da estrutura eletrônica do íon metálico e os efeitos decorrentes do microambiente associado à esfera de coordenação do complexo, permitindo estudos de parametrizações dos efeitos dos ligantes axiais e equatoriais no complexo.

Baseando-se nas análises de espectroscopia eletrônica, espectroscopia Mössbauer e dados eletroquímicos, tem-se evidências para propor a estrutura apresentada na Figura 32, para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$.

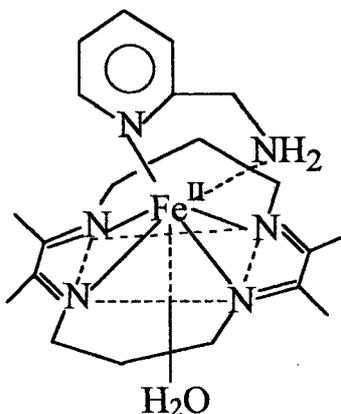


Figura 32: Estrutura proposta para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$.

5.1.8. Determinação da Constante de Equilíbrio do Complexo Macroclí- co $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o Ligante Bidentado α - Diimínico: 2, 2' - Bipyridina (Bipy).

A reação com um ligante bidentado é muito peculiar, pois sua coordenação só pode ocorrer em posição cis, exigindo uma deformação do ligante macrocíclico com a quebra da planaridade do anel ou forçando a saída do metal para fora do plano do anel macrocíclico.

Nesta parte da tese, estudou-se a reatividade do complexo $[\text{Fe-TIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ na presença do ligante bidentado α -diimínico 2,2'-bipyridina (Bipy). Ligantes bidentados α -diimínicos como a 2,2'-bipyridina formam complexos bastante estáveis com ferro⁽⁶³⁾. Este estudo pode nos fornecer informações bastante úteis com relação a rigidez do anel macrocíclico TIM, diante de um ligante bidentado α -diimínico, podendo-se assim avaliar a sua real contribuição para a estabilidade do complexo metálico.

Os complexos macrocíclicos de ferro(II) devido as suas propriedades espectroscópicas (bandas intensas de transferência de carga metal-ligante (TCML) e bastante sensíveis a mudanças de ligantes axiais), são sistemas onde o método espectroscópico pode ser aplicável para a determinação das constantes de equilíbrio.

A titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o ligante bidentado 2, 2'-Bipyridina (Bipy) foi acompanhada em solução aquosa e sob condições de atmosfera inerte.

Observa-se o desaparecimento da banda de transferência de carga $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{TIM}$ em 646 nm, característica do complexo de ferro (II) aquo concomitante ao aparecimento de uma nova banda de absorção na região esperada para uma coordenação bidentada em torno de 530 nm. As variações espectrais observadas durante a titulação são apresentadas nas Figura 33.

A grande capacidade de troca dos ligantes axiais característica dos complexos ferro macrocíclicos e os resultados obtidos com o ligante 2-amino-metil-piridina, discutidos no capítulo anterior, permite que se formule o seguinte equilíbrio para a reação referida:



onde L-L = 2,2'-bipiridina (Bipy).

A determinação espectrofotométrica da constante de equilíbrio do complexo formado com o ligante 2,2'-bipiridina, foi feita através do método de Mc Connel⁽⁸⁸⁾, Equação (33).

$$\frac{[\text{M}] \cdot [\text{L}]}{A_f - A_i} = \frac{[\text{M}] + [\text{L}]}{\epsilon_f - \epsilon_i} + \frac{1}{\beta(\epsilon_f - \epsilon_i)} \quad (33)$$

onde: A_f = absorvância final; A_i = absorvância inicial; ϵ_f = coeficiente de absorvidade molar (espécie final); ϵ_i = coeficiente de absorvidade molar (espécie inicial) e β = constante de complexação.

A constante de formação é obtida a partir do inverso da inclinação do gráfico de $[\text{M}] \cdot [\text{L}] / A_f - A_i$ versus $[\text{M}] + [\text{L}]$, sendo igual a $4,36 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$.

Resultados típicos de titulação e gráficos de Mc Connel são apresentados na Tabela 5.4 e Figura 34.

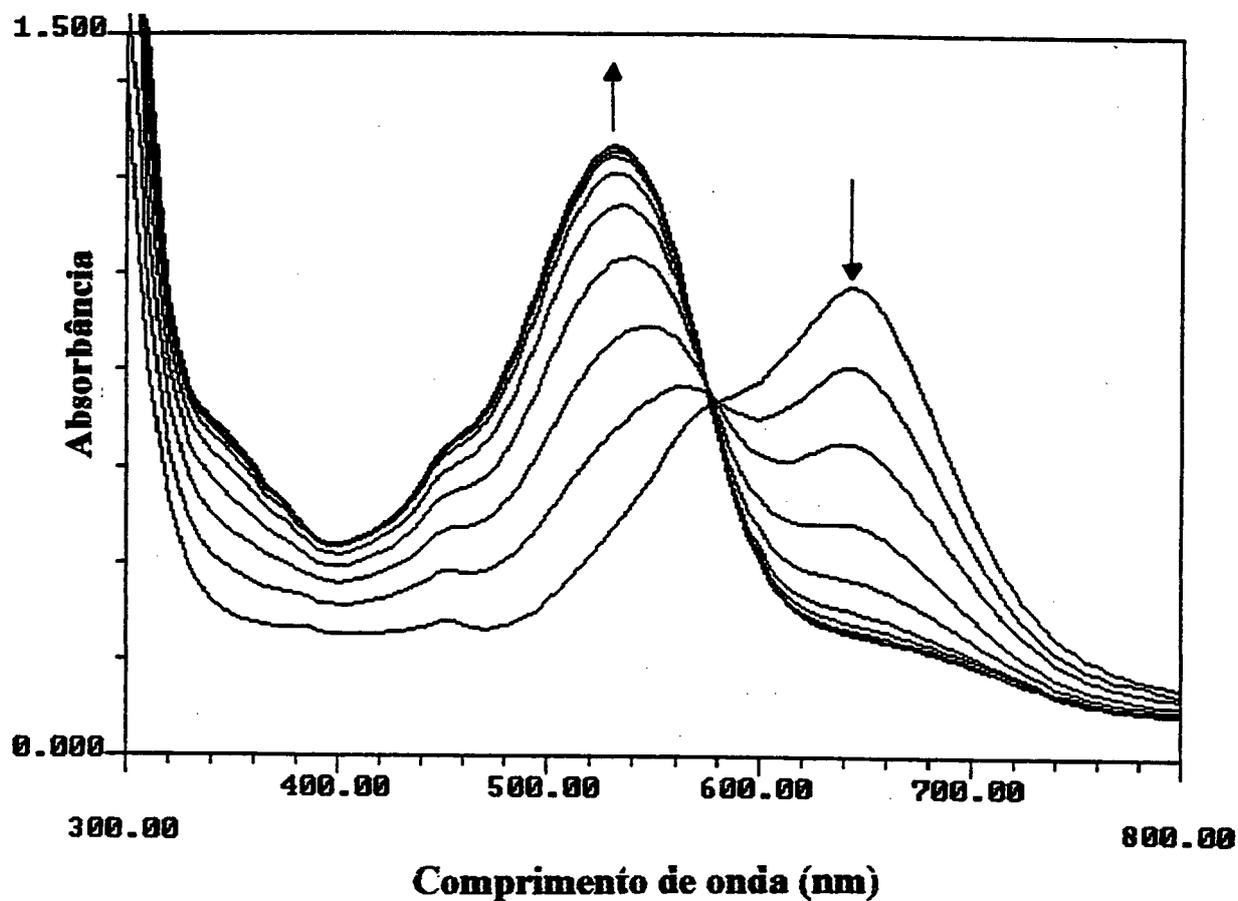


Figura 33: Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, com o ligante 2,2'-bipiridina (Bipy), em solução aquosa, $\mu=0,1 \text{ M}$ NaNO_3 e $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$.

TABELA 5.4: Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o ligante 2,2'-bipiridina (Bipy), em solução aquosa, $\mu = 0,1 \text{ M}$ NaNO_3 , $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}] = 2,27 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ e $[\text{Bipy}] = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

$[\text{Fe}] + [\text{Bipy}], 10^{-4} \text{ M}$	$[\text{Fe}] \cdot [\text{Bipy}] / \text{Af} - \text{Ai}, 10^{-10}$
2,27	0,00
2,28	3,13
2,29	6,24
2,30	9,37
2,31	12,51
2,32	15,64
2,33	18,78
2,34	21,92
2,35	25,05
2,36	28,16

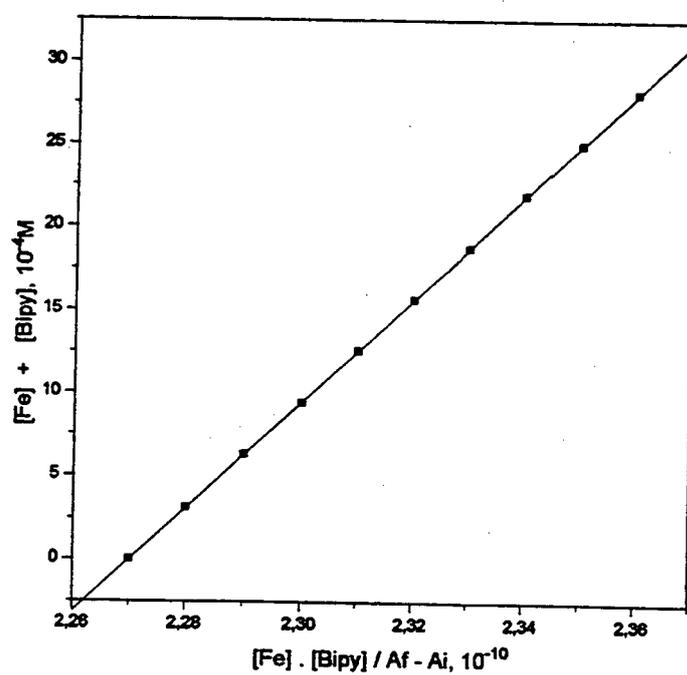
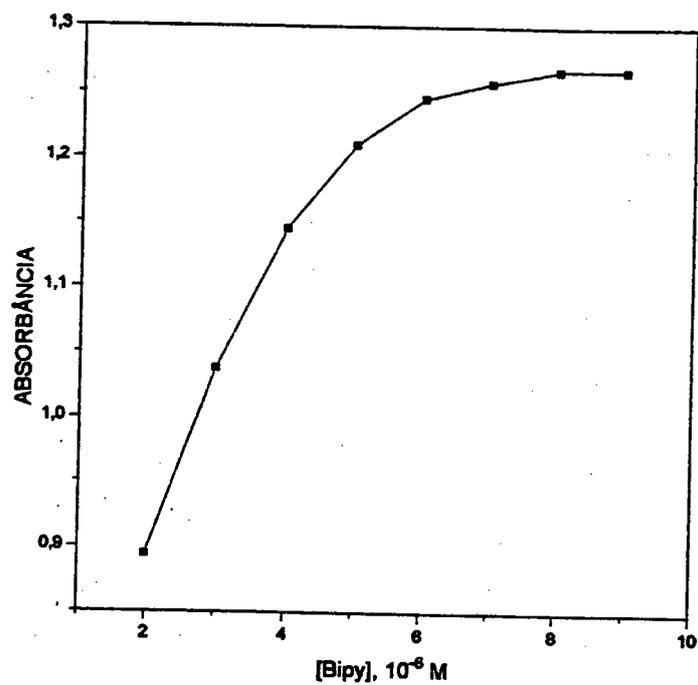


Figura 34: Gráficos da Equação de Mc Connel para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o ligante 2,2'-bipiridina.

Ao se comparar os valores das constantes de equilíbrio do complexo $[\text{Fe-TIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com os ligantes 2-amino-metil-piridina e 2,2'-bipiridina, não se observa uma variação significativa nos valores das constantes com o aumento da capacidade π -receptora do ligante bidentado, como era esperado. Uma das explicações sugeridas por nós é que a estabilização proporcionada pelo macrocíclico TIM frente aos ligantes α -diimínicos não é suficientemente grande para manter a planaridade do anel macrocíclico, como ocorria no caso do ligante 2-amino-metil-piridina. Sugere-se que a constante observada para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o ligante 2,2'-bipiridina seja consequência da mudança de simetria do complexo, da rigidez do ligante α -diimínico e possivelmente do volume do mesmo.

Para confirmar estas evidências apresenta-se o espectro Mössbauer do complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$. A espectroscopia Mössbauer sendo sensível a microvizinhança ao redor do ferro, foi utilizada como sonda procurando efeitos especiais com relação a influência do ligante bidentado α -diimínico sobre o complexo de ferro do ligante macrocíclico TIM.

Obteve-se o espectro Mössbauer da amostra do complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$ no estado sólido a 115 e 298 K, os quais apresentaram uma configuração de doublets, Figura 35. Encontrou-se os seguintes parâmetros Mössbauer para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$: I.S.= 0,15 mm/s e Q.S.= 0,95 mm/s (298 K) ; I.S.= 0,22 e Q.S.= 0,98 mm/s (115 K).

Os valores de I.S. para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$ estão dentro da faixa normalmente esperada para complexos Fe(II) baixo-spin^(52,56). Deve-se lembrar que o átomo de ferro neste caso não difere muito em termos de microvizinhança em comparação com outros complexos de ferro (II) apresentados nesta tese. O ligante TIM apresenta duas ligações α -diimínicas, que conferem um grau de rigidez ao anel suficiente para garantir uma orientação favorável dos átomos de nitrogênios frente aos orbitais do metal mantendo a configuração baixo-spin. A presença de um ligante quelato como a 2,2'-bipiridina também contribui para a manutenção da configuração.

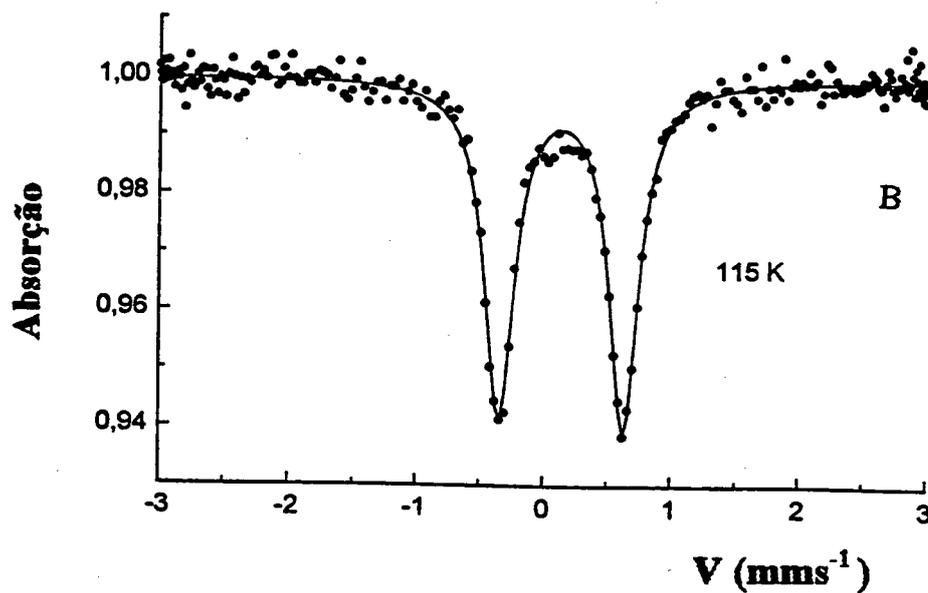
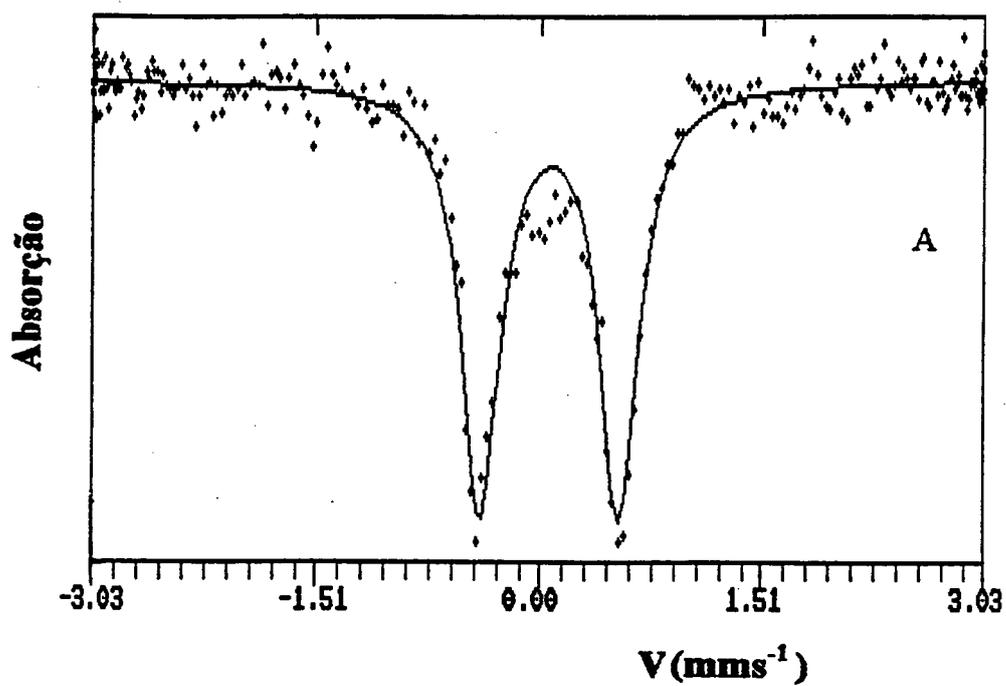


Figura 35: Espectros Mössbauer para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$,

A) 298 K e B) 115 K.

Os altos valores de I.S. normalmente observados para os complexos de ferro(II) baixo-spin do ligante macrocíclico TIM, geralmente estão associados a grande retrodoação existente entre o ligante TIM e o metal no plano equatorial do complexo. A diminuição observada nos valores de I.S. para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$, sugere uma diminuição desta retrodoação existente no plano, devido a presença do ligante α -diimínico em posição axial.

Este resultado concorda com o deslocamento observado no espectro eletrônico resultante da titulação do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ com o ligante 2,2'-bipiridina, Figura 33.

Destaca-se ainda, que a diminuição observada nos valores de I.S. para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$, pode ser devido ainda ao aumento na capacidade π -receptora do ligante 2,2'-bipiridina em relação ao ligante 2-amino-metil-piridina, provocando um aumento na delocalização dos elétrons t_{2g} , com conseqüente redução do efeito de blindagem desses sobre os elétrons "s" ⁽⁵⁶⁾.

Por outro lado, ao se verificar os valores de Q.S. nos surpreendemos ao ser encontrado para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$, um valor de desdobramento quadrupolar inferior àqueles apresentados neste trabalho para os compostos $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{FeTIM}(\text{Py})_2](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{FeTIM}(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, (Figuras 12, 30 e 31). Este dado sugere que a ligação do ligante 2,2'-bipiridina a uma das posições axiais perturba a ligação Fe-macrocíclico TIM, exercendo tanto um efeito trans como um efeito cis, aumentando a retrodoação em trans e diminuindo a doação sigma do anel macrocíclico ao ferro (II) em cis.

Sendo assim, pode-se supor que a coordenação do ligante bidentado α -diimínico faz com que o ligante macrocíclico perca a planaridade, assumindo o complexo uma estrutura mais simétrica (grupo de ponto D_3).

A estrutura proposta na Figura 36 para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$, foi obtida a partir de cálculos de modelagem molecular, através dos programas SPARTAN (método de parametrização PM 3) e PCMODEL (versão 5.0).

A estrutura construída foi minimizada até ser obtido o mínimo global, sendo encontrado através dois programas um comprimento de ligação Fe-N igual a $\approx 1,9 \text{ \AA}$,

coerente com outros valores de comprimento de ligação Fe-N, encontrados na literatura para complexos de ferro do ligante macrocíclico TIM obtidos a partir de estudos de Raio-X^(27, 29, 30).

Propõe-se assim que o complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$ apresente uma estrutura tris-diimínica muito semelhante a do complexo $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$, apresentando inclusive uma estabilidade comparável. Com estruturas eletrônicas tão semelhante é de se esperar que as espécies $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ apresente espectros eletrônicos dentro de uma mesma faixa de energia.

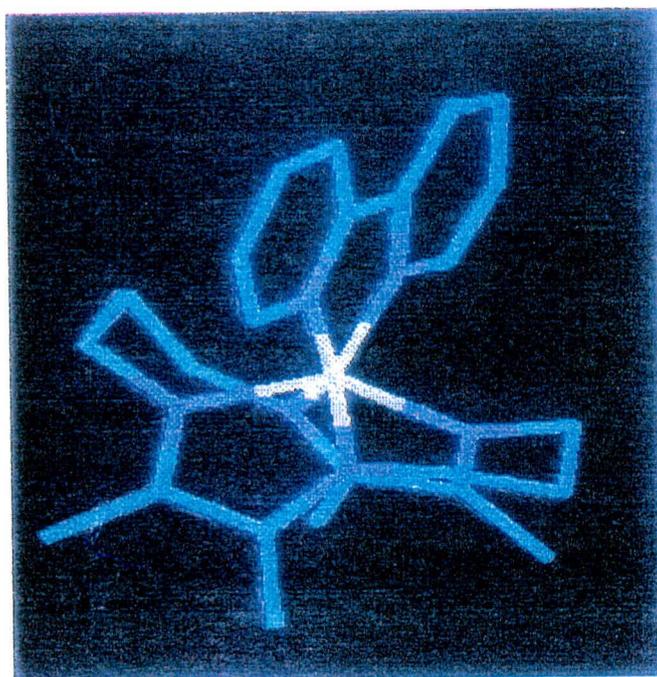


Figura 36: Estrutura otimizada pelo método PM3 para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$.

Visando um conhecimento mais aprofundado deste sistema, foi feito o estudo eletroquímico do complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$ onde observou-se um comportamento bem definido. As propriedades eletroquímicas do complexo foram estudadas através da técnica de voltametria cíclica, utilizando Bu_4NPF_6 0,1M como eletrólito suporte na faixa de potencial de +1,0 a -1,5 V versus SCE, em diclorometano.

A Figura 37, mostra o voltamograma cíclico obtido para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$. Como evidenciado nessa figura vários picos foram observados.

O par de ondas a potenciais positivos ocorrendo em torno de $E_{1/2} = +0,512$ V versus SCE (+0,754 V versus NHE) corresponde ao processo reversível ($\Delta E = 70$ mV) de redução de um elétron $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$.

A redução do ligante Bipy costuma estar numa faixa de potenciais mais negativos⁽⁸⁹⁾. O ligante 2,2'-bipiridina possui um orbital LUMO acessível eletroquimicamente, dando origem a princípio, a duas reduções sucessivas^(89,90). Para os complexos $[\text{M}(\text{Bipy})_n]$ são possíveis "2n" reduções. O complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$ exibe duas reduções esperadas acima de $\approx -1,00$ V versus SCE, Figura 37.

O par de ondas reversível ($\Delta E_p = 60$ mV) encontrado a potenciais mais negativos, em torno de $E_{1/2} = -0,964$ V versus SCE (-0,700 V versus NHE) é atribuído ao primeiro potencial de redução do ligante 2,2'-bipiridina, $[(\text{Bipy})/(\text{Bipy})^-]$, ligada ao íon metálico ferro(II). A terceira onda irreversível encontrada para o complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$ possui um potencial ainda mais negativo, em torno de $E_{pc} = -1,217$ V versus SCE (-0,953 V versus NHE) sendo atribuído ao segundo processo de redução do ligante 2,2'-bipiridina.

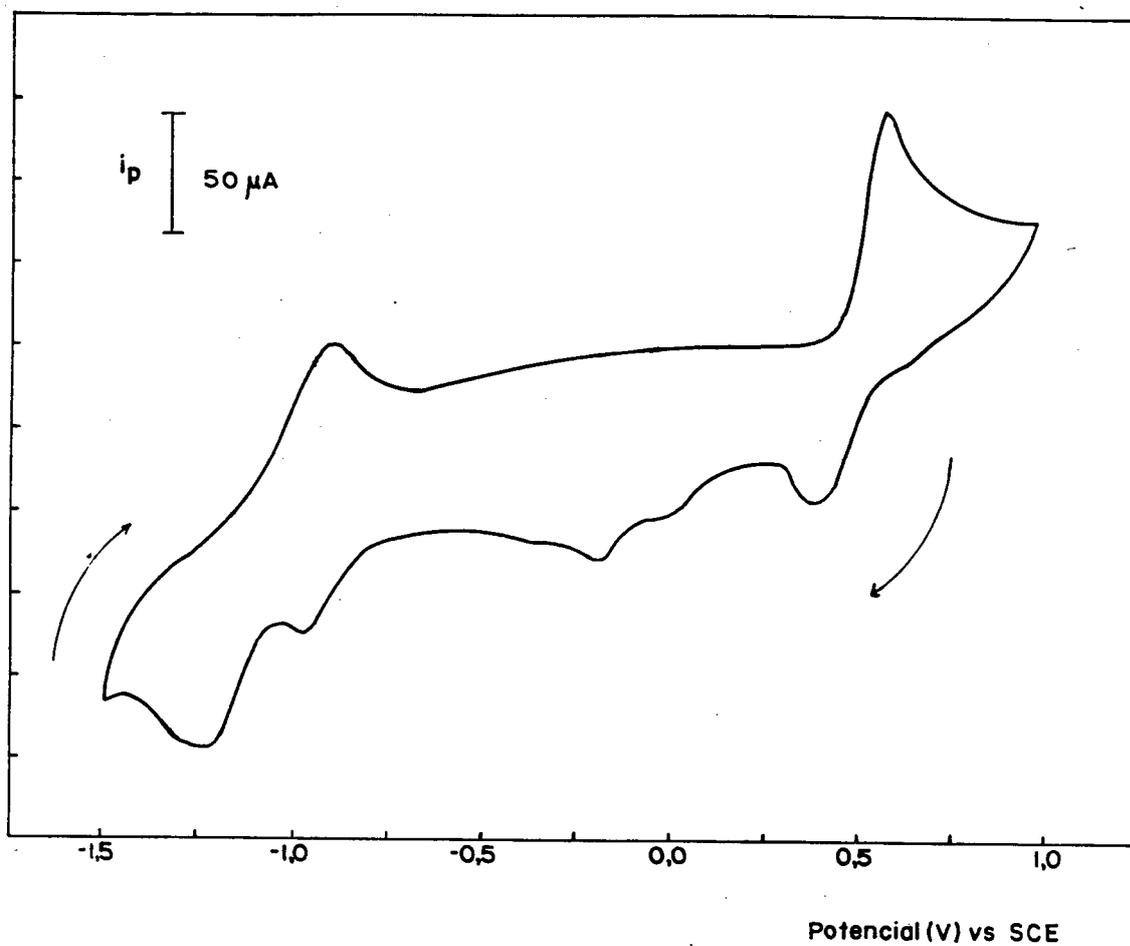


Figura 37: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$,
 $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$
em diclorometano.

A redução do ligante 2,2'-bipiridina foi acompanhada espectroeletróquimicamente, em diclorometano, Figura 38. Ao se aplicar potenciais na faixa de -0,5 V a -1,7 V versus SCE sobre a solução do complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$, observa-se uma diminuição da intensidade da banda em 300 nm correspondente a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante 2,2'-bipiridina⁽⁸⁹⁾.

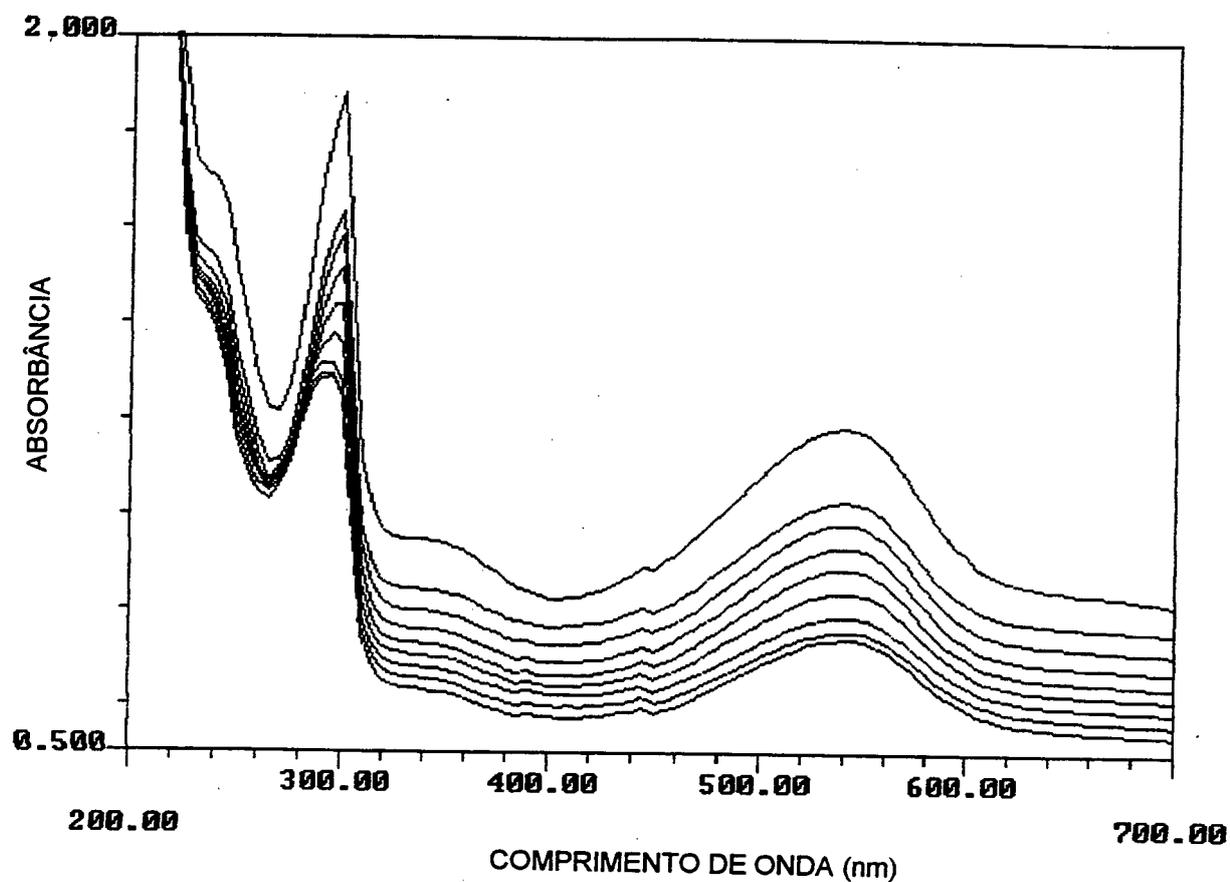


Figura 38: Espectroeletróquímica do complexo $[\text{FeTIM}(\text{Bipy})](\text{PF}_6)_2$, em diclorometano. Faixa de potencial: -0,5 V a -1,7 V versus SCE.

5.2. Complexos Macrocíclicos: [CoTIM(Br)₂]Br e [CoTIM(H₂O)₂](ClO₄)₃.

Os complexos de cobalto (III) são convenientes para o estudo de várias relações estereoquímicas e eletrônicas que acompanham a formação de complexos macrocíclicos, devido suas propriedades físicas e químicas. Estas relações incluem: a formação de isômeros cis e trans pelo mesmo macrocíclico em complexos octaédricos, os efeitos de velocidade, a atividade óptica da função amina coordenada, a relação entre a força do campo ligante e a extensão e o arranjo de insaturações no ligante, e finalmente as consequências de várias conformações no anel quelato⁽⁴⁰⁾.

Os compostos octaédricos de cobalto (III) apresentam os orbitais 3d de simetria π totalmente cheios (configuração t_{2g}^6), sendo receptores de elétron somente no sentido σ .

Estes complexos tendem a ser estabilizados por bases relativamente duras, através de interações eletrostáticas ou por interações covalentes com ligantes doadores σ e π . Isso leva a um abaixamento na carga formal do íon e portanto a sua estabilização.

O estudo de complexos de cobalto com ligantes macrocíclicos sintéticos, pode proporcionar um grande entendimento da interação metal-ligante em química bioinorgânica.

A química de complexos de cobalto contendo ligantes macrocíclicos ou tetradentados com estrutura eletrônica delocalizada, pode ser vista como um modelo aproximado para as reações da vitamina B₁₂ em processos bioquímicos⁽⁹¹⁾.

Particularmente, os complexos de cobalto de tais ligantes, são de interesse do ponto de vista biológico com relação a habilidade dos mesmos de formarem ligação cobalto-carbono podendo assim serem considerados análogos da vitamina B₁₂.

Ao se sintetizar um complexo modelo da vitamina B₁₂, não se tem apenas a preocupação de se obter um composto mais similar à cobalamina, mas se pensa em aumentar as oportunidades de investigação do comportamento químico de um tipo particular de coordenação ao redor do átomo de cobalto e, aumentar principalmente as investigações sobre os seguintes aspectos os quais podem ser relevantes para o

entendimento de suas funções bioquímicas: reatividade dos átomos de Co^{III} , Co^{II} e Co^{I} (transferências eletrônicas, termodinâmicas e cinéticas), reações de substituição de ligantes e estabilidade relativa das coordenações tetra, penta e hexacoordenadas⁽⁹²⁾.

O complexo macrocíclico $[\text{CoTIM}(\text{L})_2]^{3+}$, é particularmente interessante como modelo inorgânico da vitamina B_{12} , simulando muitas das propriedades do grupo corínico da vitamina, Figura 39. É um complexo baixo spin e apresenta uma estrutura planar que permite a coordenação de ligantes axiais de natureza diversa e possibilita gerar a partir de uma única estrutura básica, desde compostos extremamente lábeis e reativos até sistemas inertes e estáveis.

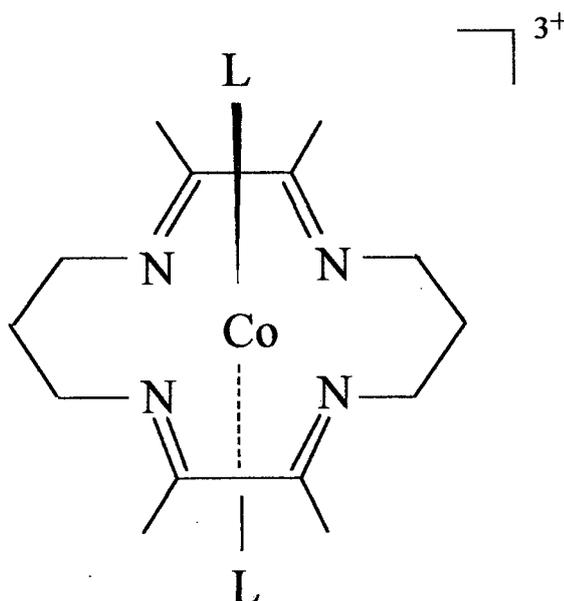


Figura 39: Complexo Macrocíclico $[\text{CoTIM}(\text{L})_2]^{3+}$.

O plano equatorial apresenta duas funções α -diimínicas e retém estritamente a configuração *trans*^(30,57).

Nesta parte da tese fez-se um estudo das propriedades e reatividade, em solução aquosa, dos complexos macrocíclicos $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ e $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$, utilizando as técnicas de espectroeletróquímica, voltametria cíclica, EPR e cinética.

5.2.1. Espectroscopia Eletrônica.

Os complexos macrocíclicos $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ e $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ apresentam simetria tetragonal (D_{4h})⁽⁵⁷⁾. A coordenação em torno do metal corresponde a um octaedro distorcido. O metal está ligado aos quatro átomos de nitrogênio do anel macrocíclico numa estrutura planar, estando os ligantes brometo e as moléculas de água ligados axialmente em posição trans.

O modelo de campo cristalino para complexos metálicos d^6 , tetragonalmente distorcidos (simetria D_{4h}), sugere um desdobramento da transição de menor energia d-d (${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ em simetria Oh) em duas componentes (${}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$) e (${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$), respectivamente, após diminuição da simetria para D_{4h} ⁽⁵⁷⁾. Os complexos de cobalto (III) do ligante macrocíclico TIM são baixo spin, e apresentam assim um estado fundamental ${}^1A_{1g}$.

Geralmente, o espectro de vários destes complexos de cobalto (III) exibe três bandas de baixa intensidade na região visível e ultra-violeta próximo, as quais são características de íons complexos trans- $[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{Am})_4(\text{L})_2]^{3+}$ (onde Am representa átomos de nitrogênio amina)⁽⁹³⁾.

Os espectros eletrônicos dos complexos $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ e $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ são apresentados na Figura 40 (a) e (b), respectivamente. As medidas espectrofotométricas foram realizadas em solução aquosa.

O espectro eletrônico do complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, ($1,27 \cdot 10^{-4}$ M), apresenta uma banda intensa de transferência de carga ligante \rightarrow metal ou banda de absorção do ligante em 296 nm ($\epsilon \approx 22.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e um ombro em 364 nm ($\epsilon \approx 3.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), o qual é característico de complexos contendo grupos diimínicos⁽⁵⁸⁾.

Outras bandas de baixa intensidade, observadas no espectro eletrônico de complexos tetraazamacrocíclicos de cobalto (III) correspondentes a transições de campo ligante, não são observadas.

O complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ foi caracterizado por espectroscopia eletrônica em acetona, apresentando bandas de absorção em 306 nm ($\epsilon = 22.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 392 nm ($\epsilon = 2.680 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 592 nm ($\epsilon = 80 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)⁽⁵⁷⁾.

A banda d-d em 592 nm encontrada para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ em acetona, encontra-se completamente encoberta em solução aquosa.

O espectro eletrônico do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ apresentou em solução aquosa, ($5,66 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), uma banda de absorção em 260 nm ($\epsilon \approx 24.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), atribuída a uma transição de transferência de carga ligante→metal ou absorção do ligante macrocíclico, e um ombro em 360 nm ($\epsilon \approx 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) concordando com a literatura⁽⁵⁸⁾.

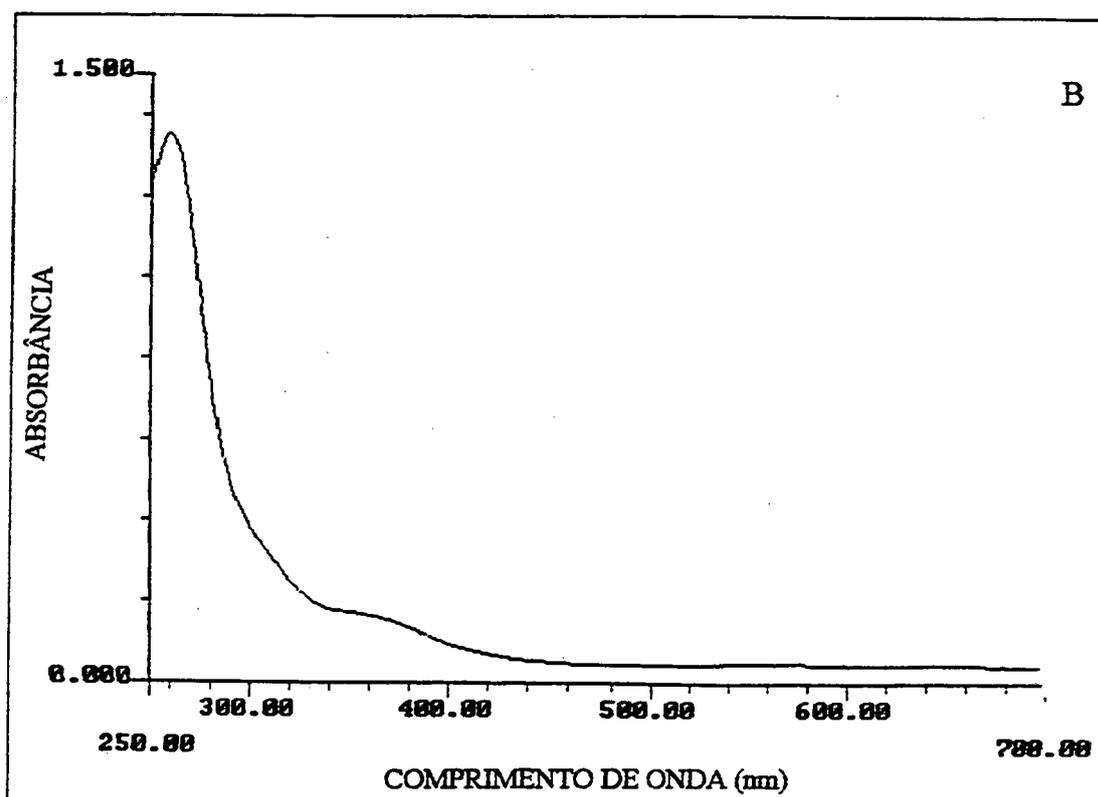
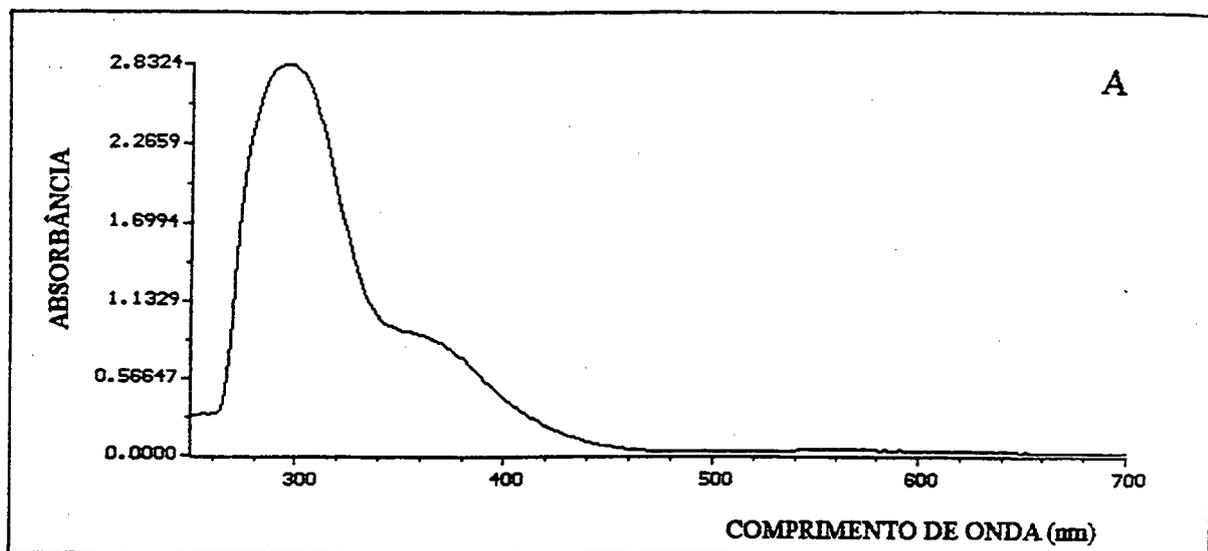


Figura 40: Espectros Eletrônicos dos Complexos: A) $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$
B) $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$. Solução aquosa,
 $t=25\text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.2. Comportamento Eletroquímico dos Complexos $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ e $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$.

Um dos interesses no comportamento eletroquímico dos complexos macrocíclicos deve-se a possibilidade de poder gerar e identificar estados de oxidação comuns e incomuns apresentados pelo metal, quando submetido a uma variação de potencial. Outro ponto de interesse é a investigação de sistemas que apresentam densidade eletrônica delocalizada sobre o ligante, de forma que é possível associar a estabilidade dos complexos com seus potenciais redox.

É bem conhecido que estudos do comportamento eletroquímico de complexos metálicos pode levar a considerável conhecimento das interações entre o íon metálico e os ligantes. Através de estudos eletroquímicos pode-se fazer uma especificação do complexo, verificando-se as diferentes espécies envolvidas no processo redox bem como se determinado ligante é capaz de estabilizar estados de oxidação não usuais do metal.

O interesse pelas propriedades redox dos complexos de cobalto do ligante macrocíclico TIM, em meio aquoso, foi estimulado pela semelhança com a atividade redox apresentada pela vitamina B_{12} . É sabido que a atividade biológica dessa vitamina tem relação com sua capacidade de receber 1 ou 2 elétrons (formando a vitamina B_{12r} e B_{12s} , respectivamente).

Os complexos de cobalto do ligante macrocíclico TIM, são adequados para se examinar as relações existentes entre estrutura, ligação axial e propriedades espectrais e redox, mimetizando desta forma o que ocorre com a vitamina B_{12} .

5.2.2.1. Complexo Macrocíclico [CoTIM(Br)₂]Br.

O potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, do complexo macrocíclico [CoTIM(Br)₂]Br foi determinado em meio aquoso, através da técnica de voltametria cíclica, utilizando NaNO₃ 0,1 M como eletrólito suporte.

A curva de voltametria cíclica (i versus E) da solução aquosa do complexo [CoTIM(Br)₂]Br é apresentada na Figura 41.

Observa-se no voltamograma a presença de dois processos bem definidos de redução de um elétron, correspondente a formação de espécies Co(II) e Co(I).

A primeira onda, $E_{1/2} = +0,362$ V versus NHE, foi atribuída ao acoplamento de transferência de um elétron Co(III)/Co(II), e a segunda, $E_{1/2} = -0,546$ V versus NHE, atribuída a redução Co(II)/Co(I).

Os resultados eletroquímicos obtidos para o complexo [CoTIM(Br)₂]Br, sugerem que em solução aquosa acontece o seguinte equilíbrio:



Este processo é muito rápido e está no tempo de difusão do complexo.

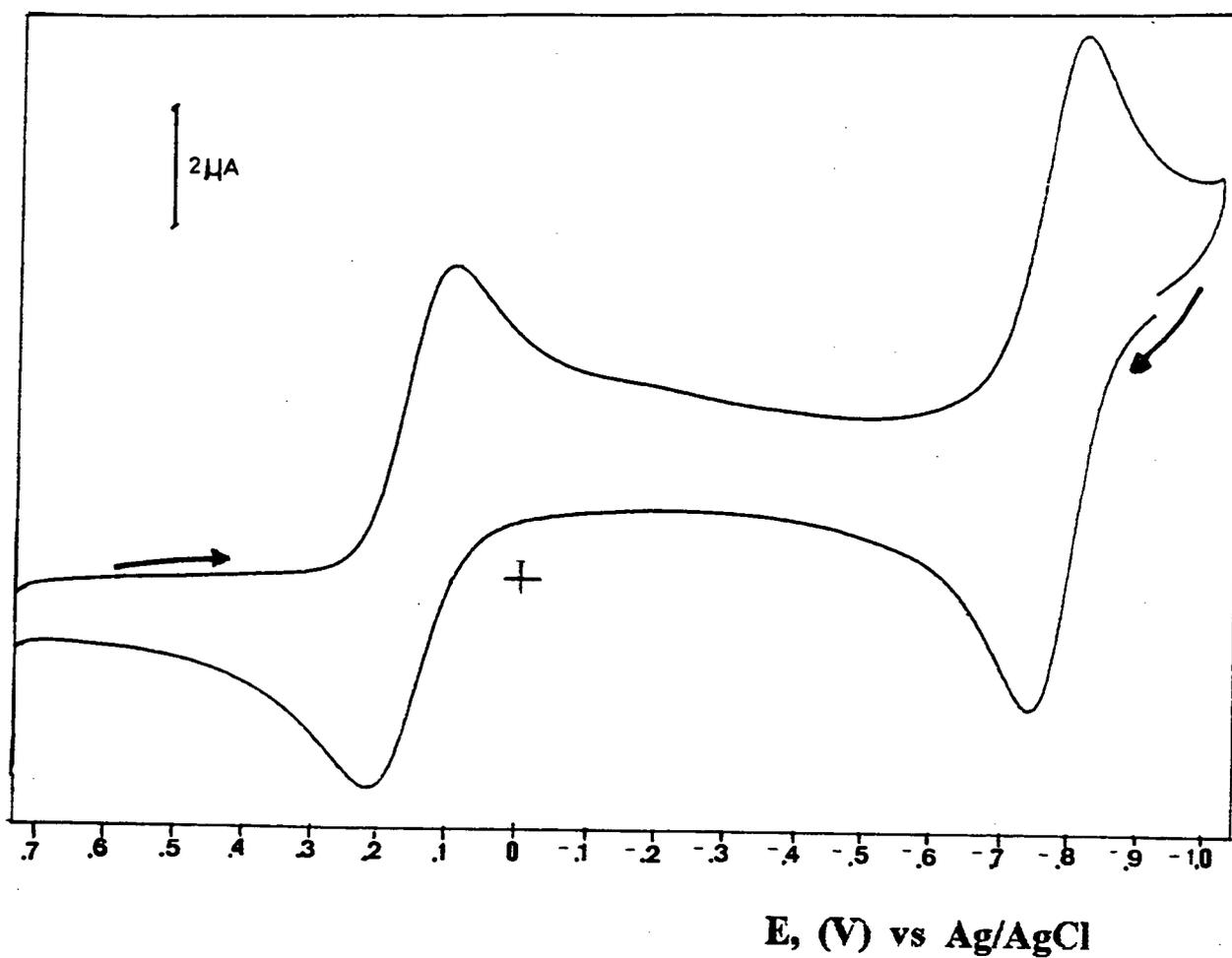


Figura 41: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ em solução aquosa, $1,0 \times 10^{-3}$ M. Eletrodos: trabalho-carbono vítreo; auxiliar-Pt; referência Ag/AgCl, $t = 25^\circ\text{C}$ e $\mu = 0,1$ M NaNO_3 .

Os voltamogramas cíclicos do complexo macrocíclico $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ foram medidos à vários pH's. Para o complexo em estudo foi observado que tanto os voltamogramas cíclicos como os potenciais médios são dependentes do pH, sendo assim encontrado para cada pH um potencial médio, e conseqüentemente, confirmando a transferência simultânea de prótons e elétrons para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ em solução aquosa tamponada.

Através do estudo eletroquímico de variação sistemática do potencial de meia-onda em função do pH, foi possível determinar as reações redox dos diferentes acoplamentos. A Tabela 5.5, sumariza os dados de voltametria cíclica avaliados para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$.

Os voltamogramas obtidos a vários pH's, foram registrados dentro de um limite de potencial de +0,80 a -1,00 V versus Ag/AgCl. O comportamento de alguns voltamogramas selecionados em função do pH estão ilustrados na Figura 42.

Estes estudos eletroquímicos revelaram de uma forma geral, a reversibilidade dos sistemas Co(III)/Co(II) e Co(II)/Co(I) em algumas faixas de pH, apresentando valores de ΔE_p em torno de 60 mV e valores da razão i_{pc}/i_{pa} em torno de um (1), sendo independente da velocidade de varredura.

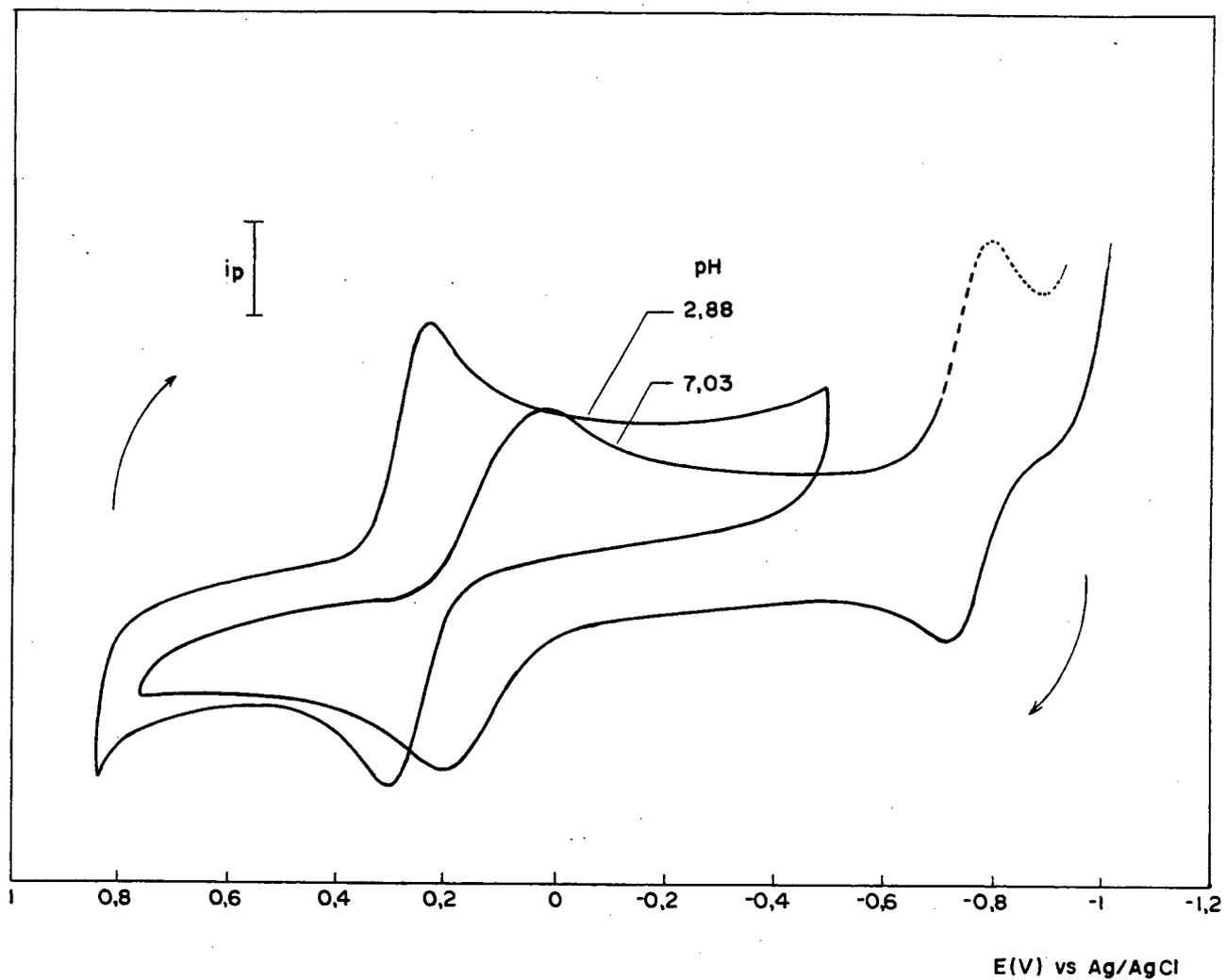


Figura 42: Voltamogramas cíclicos para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$

a pH's 2,88 e 7,03, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ e

$\mu = 0,1\text{ M NaNO}_3$

TABELA 5.5: Dados de Voltametria Cíclica para o Complexo $[CoTIM(Br)_2]Br$, em Solução Aquosa Tamponada, $\mu = 0,1 M NaNO_3$, $t = 25 ^\circ C$ e velocidade de varredura $40 mV.s^{-1}$. Redução $Co(III) \rightarrow Co(II)$ e $Co(II) \rightarrow Co(I)$.

Co (III)/Co(II)				Co (II)/Co(I)		
pH	$E_{1/2}, V$ vs NHE	ΔE_p , (mV)	i_{p_a} / i_{p_c}	$E_{1/2}, V$ vs NHE	ΔE_p , (mV)	i_{p_a} / i_{p_c}
1,12	+0,469	60	0,88			
1,41	+0,469	80	0,92			
2,00	+0,469	80	0,93			
2,45	+0,469	55	0,98			
2,88	+0,469	60	0,93			
3,36	+0,469	65	1,13			
3,67	+0,467	55	0,96			
4,59	+0,449	60	1,00			
4,89	+0,439	90	0,89			
5,46	+0,419	80	0,69	-0,546	75	0,72
5,60	+0,404	85	0,90	-0,543	60	0,78
6,09	+0,372	120	0,84	-0,548	80	0,80
6,30	+0,367	110	0,89	-0,550	70	0,85
6,54	+0,339	150	0,92	-0,548	70	0,81
6,74	+0,334	180	0,73	-0,471	60	0,86
6,86	+0,317	120	0,97	-0,484	65	0,72
7,03	+0,314	170	0,77	-0,548	70	0,83
7,55	+0,269	190	0,97	-0,548	60	0,89

Par Redox: Co(III)/Co(II)

O estudo eletroquímico em solução aquosa tamponada do complexo de cobalto(III) apresentou em determinadas faixas de pH uma dependência com $E_{1/2}$ para a redução $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$. A dependência do potencial de meia-onda do complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ com o pH, pode ser verificada na Figura 43. Observam-se dois acoplamentos redox para os estados de oxidação $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ na faixa de pH 1,12 a 7,55 (faixa em que os voltamogramas são reversíveis ou pseudo-reversíveis). Os processos redox propostos para os acoplamentos (A) e (B) seguem a Equação de Nernst (22).

Acoplamento A

No acoplamento (A), curva "A" do gráfico de $E_{1/2}$ versus pH, relativo a Equação 22, o $E_{1/2}$ permaneceu independente de $[\text{H}^+]$, na faixa de pH 1,12 - 3,67. Os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p) se mantiveram afastados de 60-80 mV, para uma razão de picos próxima de um. Claramente, uma reação reversível de transferência de um elétron foi envolvida no processo, não havendo participação de prótons na reação ("m" = 0).

Considerando o envolvimento de um elétron na reação do eletrodo, nesta faixa de pH, pode-se propor o seguinte processo redox para o acoplamento (A):



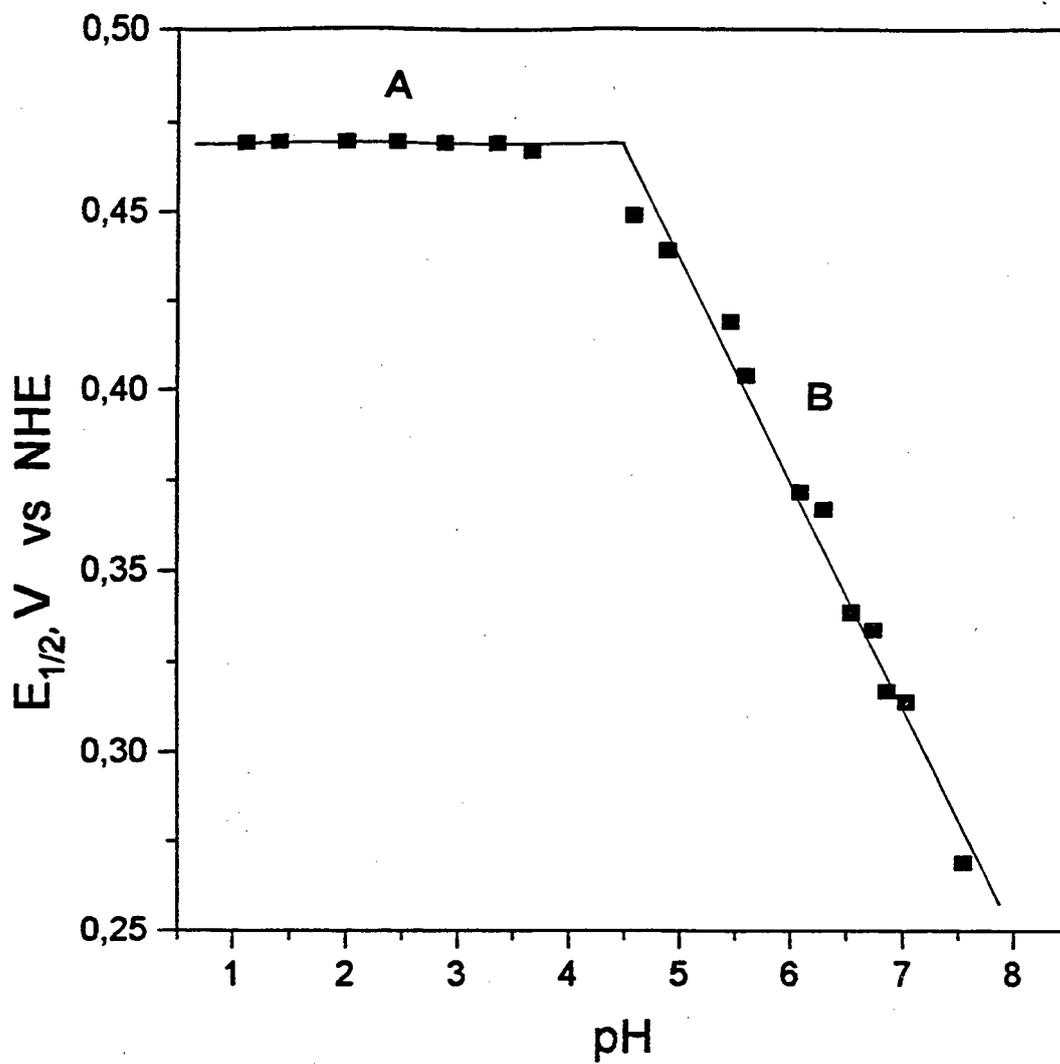


Figura 43: Dependência de $E_{1/2}$ vs pH para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, em solução aquosa a 25°C e $\mu = 0,1 \text{ M NaNO}_3$. Par redox $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$.

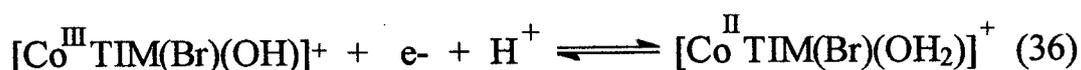
O valor de E°_{298} para o acoplamento A, obtido pela média dos valores de E°_{298} para cada $E_{1/2}$ (Equação 22 e 25) foi de + 0,469 (\pm 0,0007) V versus NHE. Pelo coeficiente linear do gráfico $E_{1/2}$ versus pH, relativo a Equação 22 e Figura 43, obteve-se o valor de $E^{\circ}_{298} = +0,469$ (\pm 0,0007) V versus NHE, confirmando os dados teóricos.

Acoplamento B

No intervalo de pH entre 4,59-7,55 (curva B da Figura 43) observa-se uma dependência de $E_{1/2}$ com o pH. A separação entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) se manteve entre 60-190 mV, para uma razão de picos próxima de um (1), estabelecendo um processo pseudo-reversível de transferência de um elétron. Uma progressiva irreversibilidade ocorreu a pH's acima de 8,00.

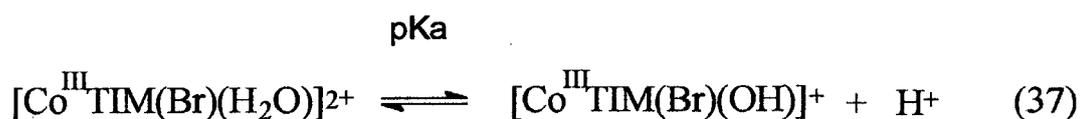
Obteve-se valores de E°_{298} para cada $E_{1/2}$, através da Equação 22, cuja média igual a +0,725 V versus NHE está em boa concordância com o valor encontrado a partir do gráfico de $E_{1/2}$ versus pH igual a +0,743 (\pm 0,0174 V) versus NHE. A inclinação da reta igual a -0,0613 (\pm 0,0028), referente a curva (B) do gráfico $E_{1/2}$ versus pH, Figura 43, está em boa concordância com o valor teórico de Nernst, -0,059, para um número de prótons e elétrons transferidos igual a um (1).

Os dados voltamétricos podem ser prontamente interpretados como sendo oriundos de um processo de transferência simultânea de um elétron e um próton, sendo consistente com o seguinte processo redox:



Determinação do pKa do complexo [CoTIM(Br)₂]Br, em solução aquosa, pelo processo eletroquímico

A constante de deprotonação da espécie oxidada, pKa = 4,58, foi determinada a partir da intersecção das linhas retas (A) e (B) do gráfico E_{1/2} versus pH, Figura 43 correspondente ao seguinte equilíbrio:



Par Redox: Co(II)/Co(I)

Praticamente não se verifica uma dependência de E_{1/2} com o pH, segundo o tratamento de Nernst, para a segunda onda voltamétrica surgida a potenciais mais negativos nos voltamogramas cíclicos do complexo [CoTIM(Br)₂]Br, Figura 41 e Tabela 5.5.

Não houve evidências do envolvimento de prótons na reação redox Co(II)/Co(I). Observa-se o aparecimento deste acoplamento a partir do pH ≈ 5,50. Os valores de ΔE_p se mantiveram na faixa de 60-80 mV, para uma razão de picos próxima de um (1), indicando um processo reversível de transferência de um elétron.

Apenas um par de ondas anódica e catódica foi observado correspondendo a redução monoelétrica das espécies Co(II) e Co(I).

O fato do potencial de meia onda manter-se praticamente constante na faixa de pH 5,46 - 7,55, sugere que este par redox não sofre reação de protonação ou deprotonação, Figura 44.

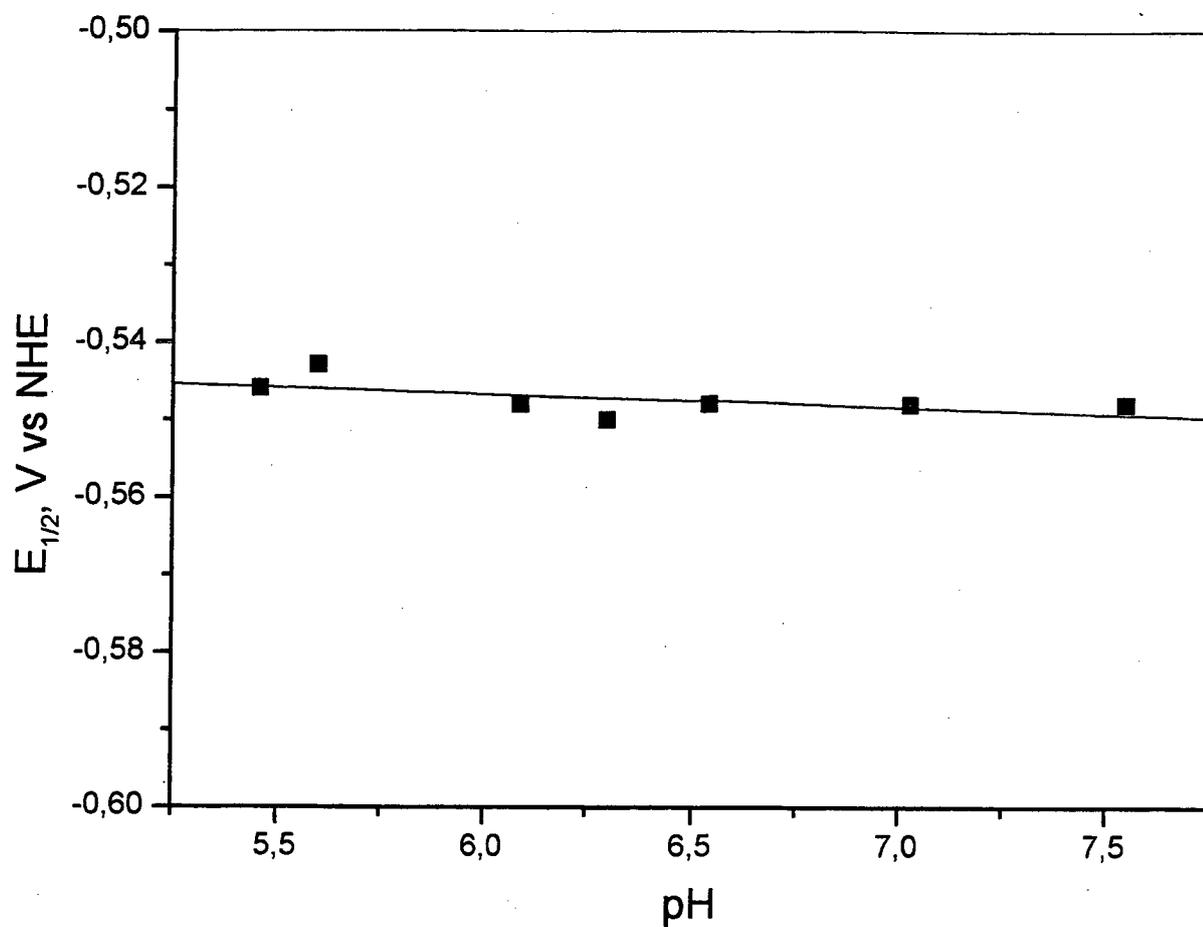


Figura 44: Dependência: $E_{1/2}$ versus pH para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ em solução aquosa. Par redox: $\text{Co}(\text{II}) / \text{Co}(\text{I})$.

Considerando para este acoplamento somente uma transferência eletrônica, sugere-se para este equilíbrio a seguinte reação redox:



O valor de $E_{298}^0 = -0,539 (\pm 0,00534)$ V versus NHE obtido a partir do intercepto do gráfico $E_{1/2}$ versus pH, Figura 44, apresenta ótima concordância com o valor de E_{298}^0 obtido a partir da média dos valores de $E_{1/2}$, Equação 22, igual a $-0,537$ V versus NHE.

É sugerido para a espécie $[\text{Co}^{\text{I}}\text{TIM}]^+$ um envolvimento quadrado planar, sendo esta situação geralmente comum para íons metálicos d^8 , tendo em vista a pequena influência do orbital dz^2 na formação de espécies Co(I).

Na literatura é relatada a insensibilidade do potencial redox do par Co(II)→Co(I) em complexos contendo o mesmo ligante macrocíclico na presença de diferentes ligantes axiais⁽⁹⁴⁾.

5.2.2.2. Complexo Macrocíclico $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$.

Na faixa de pH 1,50 - 8,10 foram realizados experimentos de voltametria cíclica com o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, obtendo-se voltamogramas cíclicos reversíveis e pseudo-reversíveis para os acoplamentos redox, numa velocidade de varredura de $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Partiu-se sempre da espécie cobalto (III) em meio tamponado.

Este trabalho evidencia um aumento de potenciais médios com o decréscimo do pH, comprovando-se que prótons estão realmente envolvidos na reação de eletrodo.

Obteve-se curvas de voltametria cíclica (i versus E) das soluções de $\text{Co}^{(\text{III})}$, nos limites de potencial de +0,80 a -1,00 V versus Ag/AgCl, Figura 45.

Acima de pH's $\approx 4,00$, duas respostas voltamétricas puderam ser discernidas, demonstrando claramente a transferência de elétrons de $\text{Co}^{(\text{III})} \rightarrow \text{Co}^{(\text{II})}$ e $\text{Co}^{(\text{II})} \rightarrow \text{Co}^{(\text{I})}$ e vice-versa.

Em pH's baixos ($\text{pH} \leq 4,00$) os voltamogramas apresentaram somente um traçado simples, ou seja, somente um pico oxidação e um de redução.

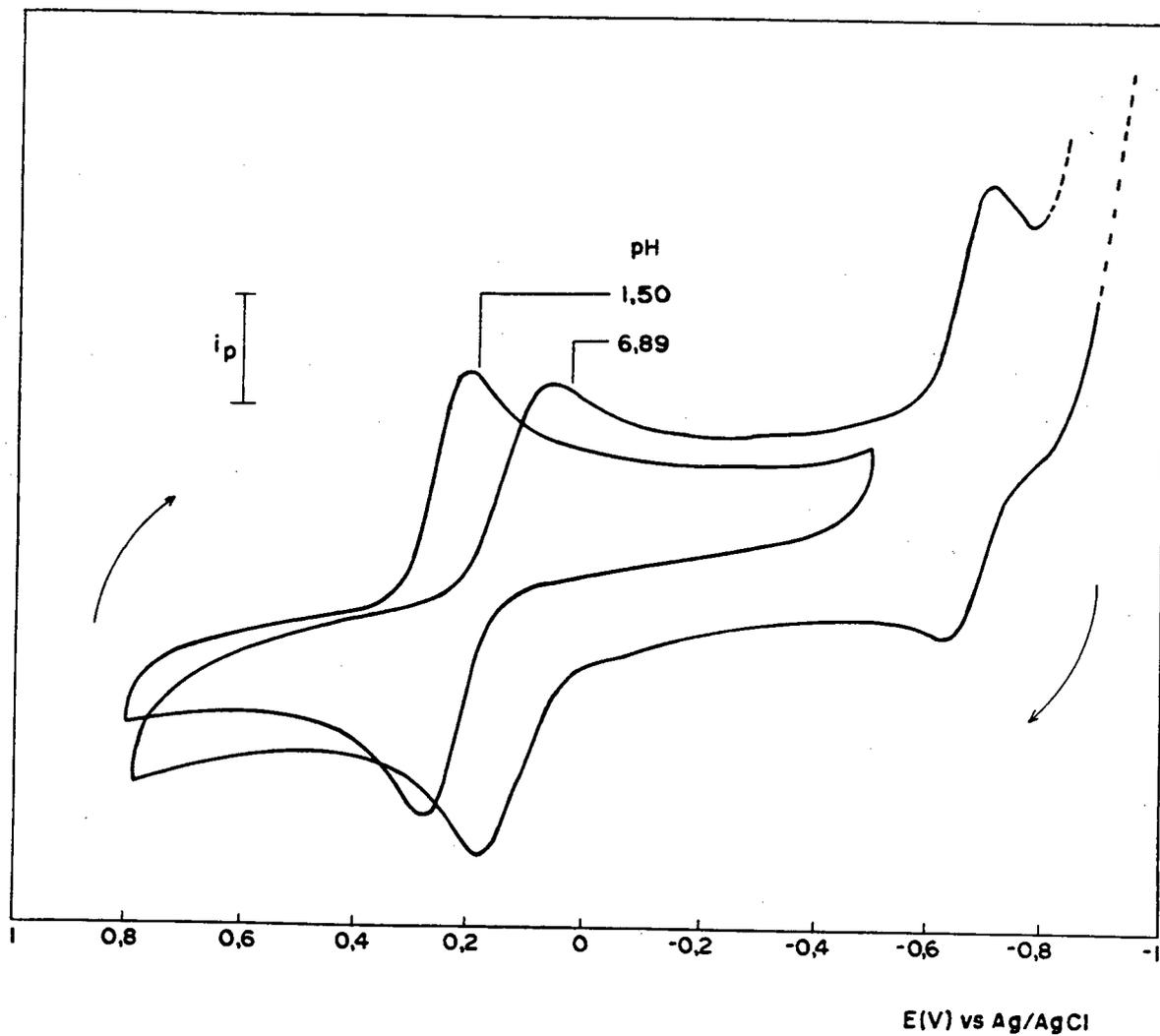


Figura 45: Voltamograma cíclico da solução aquosa do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, a pH's 1,50 e 6,89, $t=25\text{ }^\circ\text{C}$, $v=40\text{ mV/s}$ e $\mu=0,1\text{ M NaNO}_3$.

Par Redox: Co(III)/Co(II)

O gráfico dos potenciais de meia-onda contra o pH, para a redução Co(III)/Co(II), seguiu o comportamento de Nernst (22), como pode ser visto na Figura 46.

Verifica-se um abaixamento dos potenciais em função do pH (Tabela 5.6). Este tipo de comportamento é típico de equilíbrio ácido-base quando espécies eletroativas estão envolvidas.

Os resultados obtidos mostram que houve uma transferência simultânea de prótons e elétrons, onde o número de elétrons "n" pode ser estabelecido a partir do valor experimental de ΔE_p e da razão i_{pc}/i_{pa} , e o número de prótons "m" pode ser obtido através da Equação (24).

Observa-se três acoplamentos para os estados de oxidação Co(III)/Co(II). No acoplamento (A), curva (A) do gráfico $E_{1/2}$ versus pH, Figura 46, o $E_{1/2}$ permaneceu independente do $[H^+]$ na faixa de pH 1,50 - 3,91. O acoplamento (B) mostrou uma dependência do $E_{1/2}$ versus pH entre os pH's 4,35 - 6,18 e o acoplamento (C) também mostrou uma dependência $E_{1/2}$ versus pH na faixa de pH 6,37 - 8,10.

Os resultados selecionados são apresentados na Tabela 5.6 e Figura 46.

Tabela 5.6: Dados de Voltametria Cíclica para o Complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ em Solução Aquosa Tamponada, $\mu = 0,1 \text{ M NaNO}_3$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de varredura $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Redução $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ e $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$.

pH	Co(III) / Co(II)			Co(II) / Co(I)		
	$E_{1/2}, \text{V vs NHE}$	$\Delta E_p, \text{mV}$	i_{pa} / i_{pc}	$E_{1/2}, \text{V vs NHE}$	$\Delta E_p, \text{mV}$	i_{pa} / i_{pc}
1,50	0,442	65	1,05			
1,70	0,442	60	0,97			
2,35	0,442	70	0,97			
2,74	0,442	80	0,95			
3,04	0,442	75	1,06			
3,49	0,442	75	0,94			
3,91	0,439	80	0,90			
4,42	0,436	70	1,03			
4,50	0,432	70	0,94	-0,471	60	0,75
4,87	0,426	100	1,10	-0,471	60	0,85
4,96	0,424	100	0,90	-0,469	80	0,80
5,25	0,402	80	1,00	-0,469	60	0,78
5,30	0,399	80	1,00	-0,471	70	0,90
5,60	0,387	100	0,86	-0,471	80	0,85
6,18	0,379	110	0,87	-0,461	60	0,87
6,37	0,354	100	0,93	-0,471	50	0,86
6,64	0,352	80	0,97	-0,469	60	0,85
6,89	0,321	110	0,96	-0,466	70	0,74
6,99	0,324	120	0,86	-0,461	50	0,70
7,29	0,279	140	0,90	-0,484	70	0,80
7,54	0,252	140	0,88	-0,481	50	0,95
7,75	0,249	150	0,65	-0,471	50	1,02
7,94	0,239	150	0,95	-0,466	60	1,02
8,10	0,241	200	0,96	-0,471	60	1,03

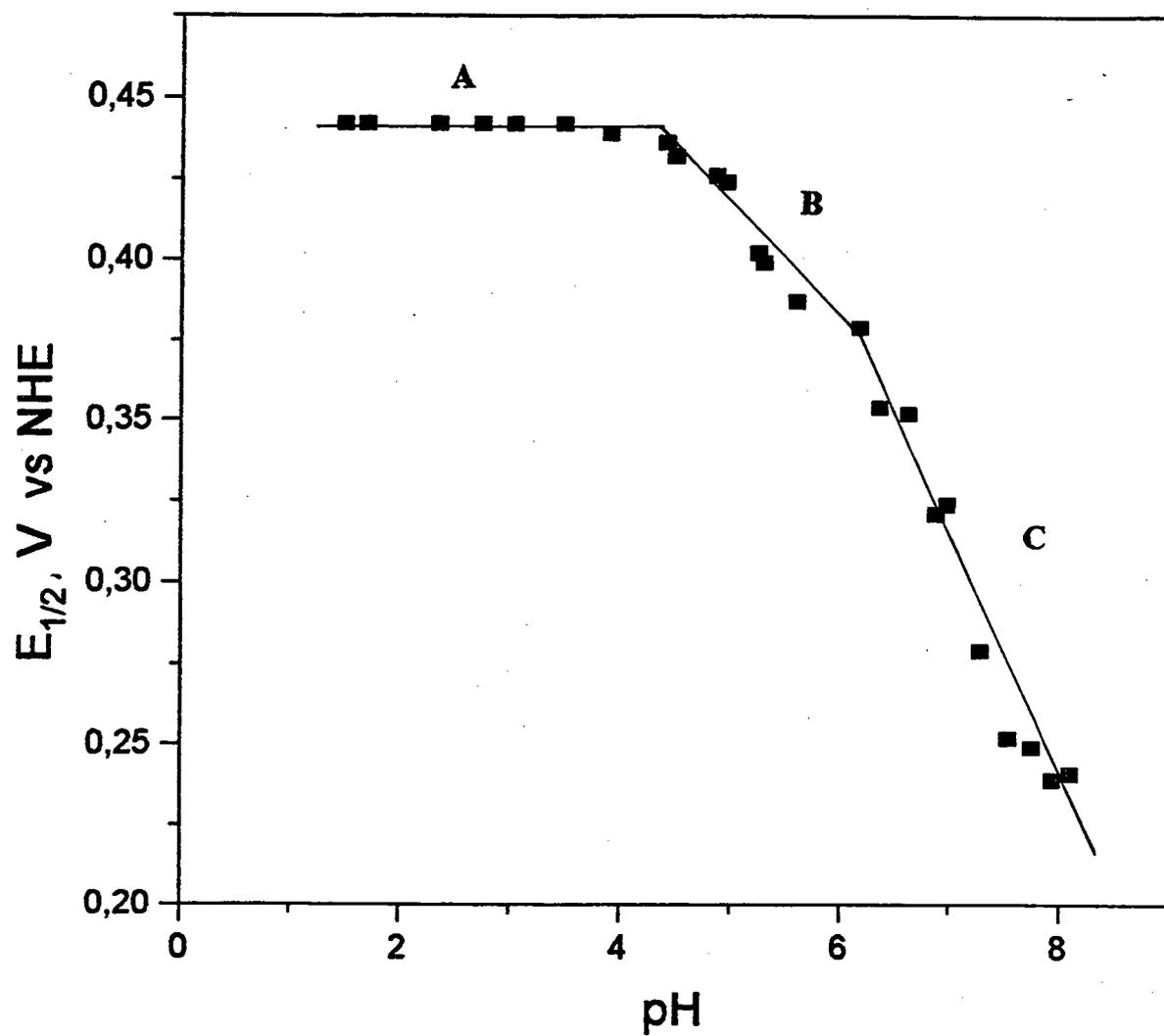


Figura 46: Dependência $E_{1/2}$ versus pH para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$. Par redox Co(III)/Co(II).

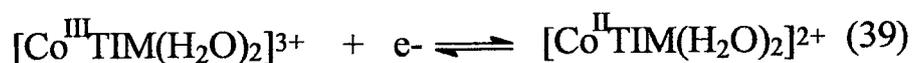
pH's 1,50 - 8,10, $t = 25^\circ\text{C}$ e $\mu = 0,1 \text{ M}$.

Acoplamento A

No intervalo de pH 1,50 - 3,91, a separação entre os picos catódico e anódico (ΔE_p), se manteve entre 60 - 80 mV para baixas velocidades de varredura, estabelecendo-se um processo reversível de transferência de um elétron.

Não houve evidências do envolvimento de prótons na reação redox de redução Co(III)/Co(II), nesta faixa de pH, visto que o potencial de pico permaneceu independente do pH, Figura 46.

Claramente uma reação reversível de transferência de um elétron foi envolvida no processo, não havendo participação de prótons na reação ("m" = 0). A redução Co(III)/Co(II) nesta faixa de pH é dada pelo equilíbrio (39):



O valor de E'°_{298} para o acoplamento (A) obtido ou pela média dos valores de E'°_{298} através da Equação (22) para cada $E_{1/2}$, ou pelo gráfico de $E_{1/2}$ versus pH (Figura 46) foi de +0,442 ($\pm 0,0016$) V versus NHE estabelecendo-se uma ótima concordância entre os valores.

O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação 24 cuja média igual a zero está em ótima concordância com a inclinação da reta igual a zero do gráfico $E_{1/2}$ versus pH para $m=0$ e $n=1$, Figura 46.

Acoplamento B

A separação entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) se manteve na faixa de 70 - 110 mV, para velocidades de 40 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, estabelecendo-se um processo pseudo reversível de transferência de um elétron.

Através da Equação (24) e de "n" = 1, os valores de "m" foram calculados, obtendo-se um valor médio de $m = 0,99$ prótons, confirmado através do coeficiente angular = $-0,0368 (\pm 0,00353)$ da Figura 46, dado pelo gráfico relativo a Equação (22).

Os dados voltamétricos, na faixa de pH 4,35 - 6,18, podem ser prontamente interpretados como sendo oriundos de um processo de transferência de um (1) elétron e um (1) próton consistente com a Equação (40):



Com "m" = 1 e "n" = 1, calculou-se pela Equação (22), o valor de $E^{\circ'}_{298}$ para o acoplamento (B) obtendo-se a média de +0,713 V versus NHE. Através do gráfico de $E_{1/2}$ versus pH (Equação 22 e Figura 46), obteve-se o valor de +0,601 ($\pm 0,01788$) V versus NHE.

Acoplamento C

Valores de ΔE_p revelaram para a faixa de pH 6,37-8,10 um acoplamento pseudo-reversível, Tabela 5.6. Observa-se para este acoplamento uma irreversibilidade progressiva acima de pH $\approx 7,00$. Os dados sugerem uma reação de transferência de um elétron.

Através da Equação (24) obteve-se " m " médio = 0,60 prótons, em concordância com o coeficiente angular da reta referente ao acoplamento (C) igual a -0,08097 ($\pm 0,00619$), Figura 46.

Os dados de voltametria cíclica para este acoplamento sugerem um processo redox com a transferência de um (1) próton e um (1) elétron, consistente com a Equação (41):



Tendo sido utilizado o valor de " n "=1 e " m "=1, para o acoplamento (C), o valor médio obtido de E°_{298} (Equação 22) foi de +0,720 V versus NHE. O valor do potencial padrão de redução, obtido a partir do coeficiente linear do gráfico de $E_{1/2}$ versus pH, Figura 46, foi de +0,879 ($\pm 0,04442$) V versus NHE.

Determinação dos pKa's pelo processo eletroquímico

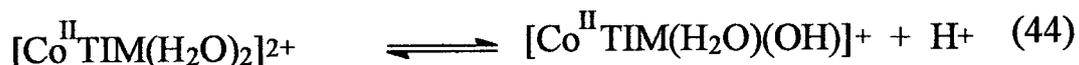
Os pKa's das moléculas de água coordenadas podem ser avaliados dos interceptos do gráfico $E_{1/2}$ versus pH, Figura 46. A partir da solução do complexo $[\text{Co-TIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ determinou-se eletroquimicamente as constantes de dissociação

Considerando os acoplamentos (A), (B) e (C), referentes ao par redox Co(III)/Co(II), (Tabela 5.6 e Figura 46) e utilizando-se cálculos de geometria analítica determinou-se o valor das coordenadas do ponto comum das intersecções das retas dos referidos acoplamentos obtendo-se dois pKa's.

O pKa₁ da espécie oxidada igual a 4,38, obtido da intersecção das retas dos acoplamentos (A) e (B) corresponde ao seguinte equilíbrio (42):



O pKa₂ igual a 6,22, obtido da intersecção das retas dos acoplamentos (B) e (C) corresponde aos possíveis equilíbrios de deprotonação (43) e (44):



Os pKa's obtidos eletroquimicamente são comparáveis aos valores relatados na literatura para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. Rillema, Endicott e outros^(43,95) determinaram a constante de dissociação ácida do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ através da titulação de uma solução 0,05 M do complexo com solução padrão de hidróxido de sódio, sendo encontrado dois pKa's: pKa₁ = 3,50 e pKa₂ = 6,50, à 25 °C e μ = 0,5 M.

Par Redox: Co(II)/Co(I)

Os valores obtidos de ΔE_p revelaram a presença de um processo de transferência monoelétrica reversível, situando-se na faixa de 70-80 mV (Tabela 5.6).

Na faixa de pH \approx 4,00-7,00, não houve evidências da participação de prótons ("m"=0) no processo redox de redução Co(II)→Co(I), permanecendo o potencial de meia onda praticamente constante com a variação de pH, Figura 47.

Considerando a estequiometria de um (1) elétron, sem transferência de prótons, o seguinte processo redox é proposto na faixa de pH \approx 4,00-7,00, para a redução Co(II)→Co(I):



O valor médio obtido de E°_{298} (Equação 22) foi de -0,470 V versus NHE. O valor do potencial padrão de redução obtido do coeficiente linear do gráfico de $E_{1/2}$ versus pH foi de -0,473 ($\pm 0,00536$) V versus NHE, Figura 47.

Acima de pH \approx 7,00, não foi encontrada uma correlação entre os valores de $E_{1/2}$ com o pH, para a redução Co(II)→Co(I). Sendo assim, os parâmetros eletroquímicos, segundo o tratamento de Nernst, não puderam ser avaliados para esta região, como pode ser observado na Figura 47.

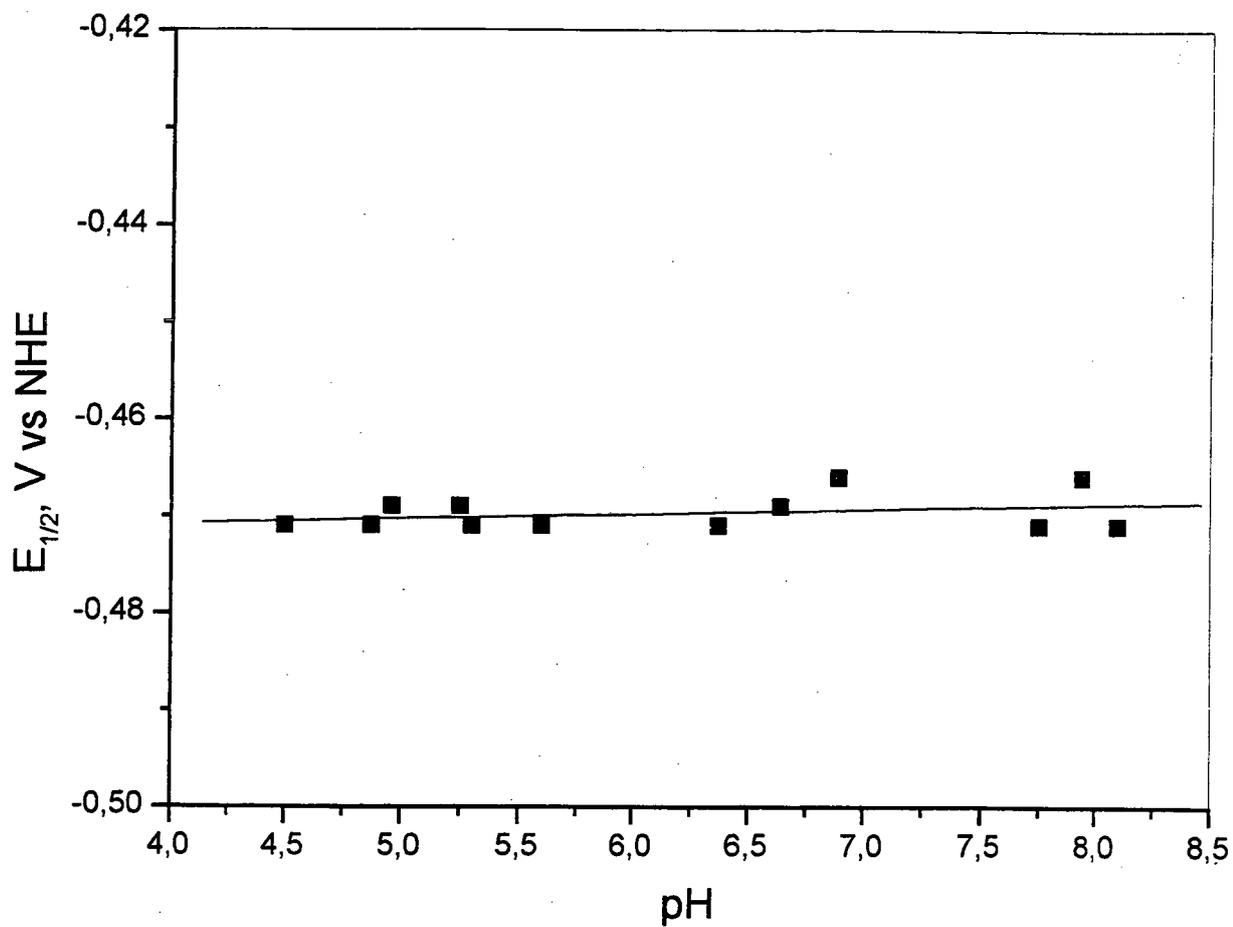


Figura 47: Dependência $E_{1/2}$ versus pH para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$.
Par redox: $\text{Co(II)}/\text{Co(I)}$.

5.2.3. ESPECTROELETROQUÍMICA.

Com o objetivo de caracterizar as ondas voltamétricas observadas nos voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ e $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ à potenciais mais negativos, obteve-se espectros eletrônicos do complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, à potencial controlado na região visível, e desta forma observou-se o espectro de espécies não usuais e impossíveis de serem detectadas por meio de técnicas convencionais.

O acompanhamento espectroscópico da redução $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$ para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, foi observado em solução aquosa, através dos experimentos de espectroeletroquímica. Medidas de espectroeletroquímica foram feitas em vários potenciais aplicados, a fim de se caracterizar as espécies reduzidas.

A técnica de espectroeletroquímica é bastante apropriada para o estudo de espécies altamente reativas e de baixa valência. Nesta técnica, os complexos são gerados "in situ", nos seus diferentes estados de oxidação aplicando-se potenciais adequados por meio de técnicas convencionais^(49,50). Desta forma, aplicando potenciais variáveis, a natureza dos produtos eletroquimicamente formados e suas propriedades cinéticas e termodinâmicas podem ser estudadas.

Aplicando potenciais, próximos aos obtidos por voltametria cíclica, na faixa de -0,30 a -0,60 V versus NHE sobre a solução aquosa do complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, Figura 48, observa-se nos espectros eletrônicos o desaparecimento das bandas em 360 e 540 nm correspondentes a espécie $[\text{Co}^{(\text{III})}\text{TIM}]$, e o aparecimento de uma nova banda em 700 nm, atribuída a formação de um complexo na superfície do eletrodo com uma carga formal +1, consistente com a segunda onda voltamétrica à potenciais mais negativos observada nos voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ e $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, de acordo com as Figuras 42 e 45. A redução do complexo de cobalto (III) a cobalto (II) nas condições do experimento foi muito rápida e não pode ser observada, porém na redução do complexo de cobalto (II) observou-se um complexo de cobalto (I), d^8 , Figura 48.

A nova espécie foi assim, caracterizada espectroeletroquimicamente, comprovando a existência de um acoplamento formal $\text{Co(II)}/\text{Co(I)}$.

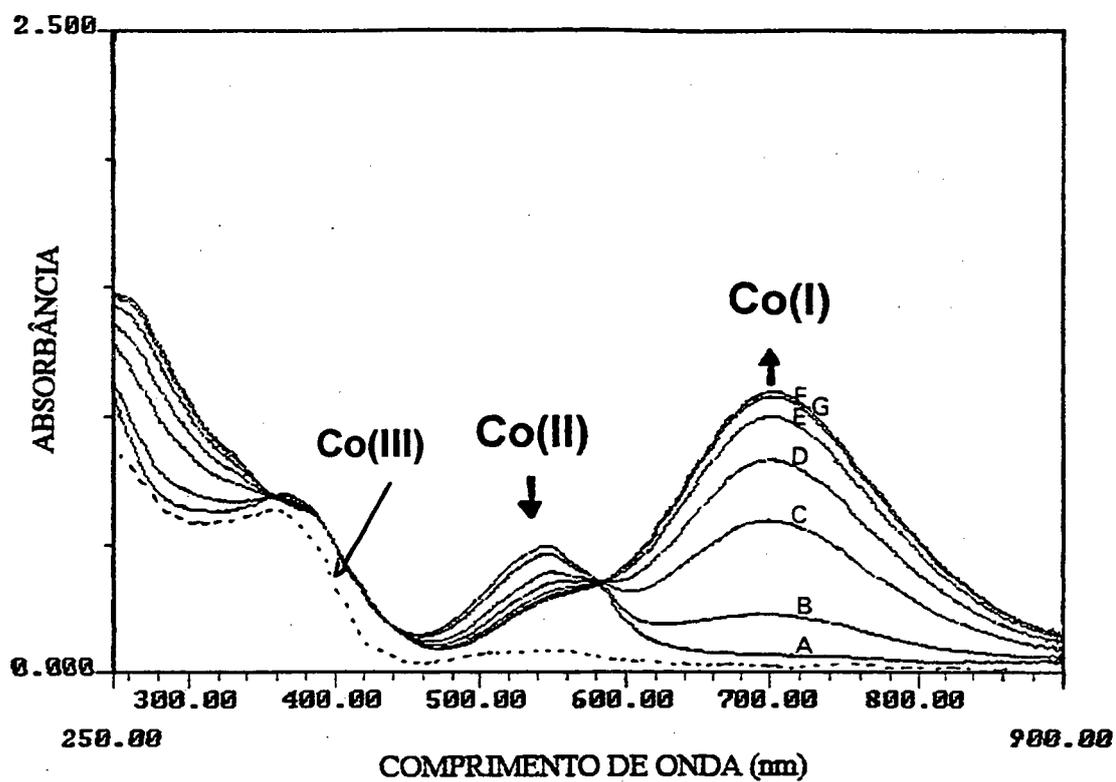


Figura 48: Espectros eletrônicos obtidos durante a redução eletroquímica do complexo $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, em solução aquosa, $\mu=0,1 \text{ M NaNO}_3$ e $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$. Potencial aplicado (V) versus NHE: A) $-0,396 \text{ V}$; B) $-0,446 \text{ V}$; C) $-0,496 \text{ V}$; D) $-0,516 \text{ V}$; E) $-0,536 \text{ V}$; F) $-0,556 \text{ V}$ e G) $-0,576 \text{ V}$.

Os espectros à vários potências apresentam pontos isobésticos em 352 e 583 nm indicando a presença apenas das espécies oxidada e reduzida em equilíbrio.

A banda centrada em 700 nm, correspondente a espécie $[\text{CoTIM}]^+$, é caracterizada como uma transição de transferência de carga $\text{Co(I)} \rightarrow \text{TIM}$ ($\epsilon \cong 8.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Um espectro similar para $[\text{CoTIM}]^+$, $\epsilon = 8.400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, é obtido da reação de "e_{aq}⁻" (produzido a partir da técnica de pulso radiolítico) com Co(II) em 1M álcool terc-butílica e tampão fosfato 1 mM à pH 6,5⁽⁹¹⁾.

Durante a eletrólise, a solução na superfície do eletrodo torna-se azul. Em contato com o ar a solução azul obtida da eletrólise, torna-se esverdeada, ou seja, oxida-se, originando a espécie de partida (Co^{III}).

A reversibilidade do processo redox foi observada, ao se aplicar potenciais mais positivos sobre a solução, obtendo-se com isso o espectro da espécie de partida regenerado, Figura 49, o que está de acordo com a voltametria cíclica. Este processo redox seguiu o comportamento de Nernst durante toda a realização do experimento.

O ciclo oxidação/redução pode ser repetido várias vezes, sem que se observe alguma decomposição do complexo macrocíclico.

Em estudos anteriores realizados por Levy et al., a espécie $[\text{Fe}^{\text{(II)}}\text{TIM}]^{1+}$ foi gerada espectroeletróquimicamente, sendo obtidos espectros eletrônicos do complexo $[\text{FeTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$ para cada potencial aplicado (faixa de potencial -0,26 a -0,56 V versus NHE). Aplicando os potenciais, ocorre o desaparecimento da banda em 648 nm correspondente a banda de transferência de carga $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{macrocíclico TIM}$ e o aparecimento de uma nova espécie em 525 nm atribuída a formação de um complexo com carga +1^(61,80).

Verificou-se com estes experimentos, que a espécie $[\text{CoTIM}]^+$ assim como a espécie $[\text{FeTIM}]^+$, podem ser geradas eletroquimicamente em solução, sem ocorrer mudanças na esfera de coordenação equatorial do centro metálico.

Nota-se que o ligante equatorial tetradentado TIM confere aos seus complexos certa estabilidade (*efeito macrocíclico*) com relação ao deslocamento do ligante à partir do centro metálico, ao se verificar que a estrutura do macrocíclico mantém sua

integridade, mesmo após mudanças no estado de oxidação do metal.

Desta forma o ligante macrocíclico TIM estabiliza estados de oxidação inco-
muns do centro metálico como, $\text{Co}^{(I)}$ e $\text{Fe}^{(I)}$, sem decompor o complexo, devido ao
aumento da delocalização eletrônica existente entre o ligante macrocíclico TIM (in-
saturado) e o centro metálico, ocorrendo com isso um aumento na polarizabilidade
do íon metálico central, tornando-o mais mole.

A espécie Co(I) é instável em solução aquosa, e extremamente sensível ao
oxigênio, só se formando na superfície do eletrodo e sendo capaz de existir em pH
alcalino. Esta espécie em analogia com os sistemas da vitamina B_{12} pode comportar-
se como um íon radical, capturando prótons em solução aquosa.

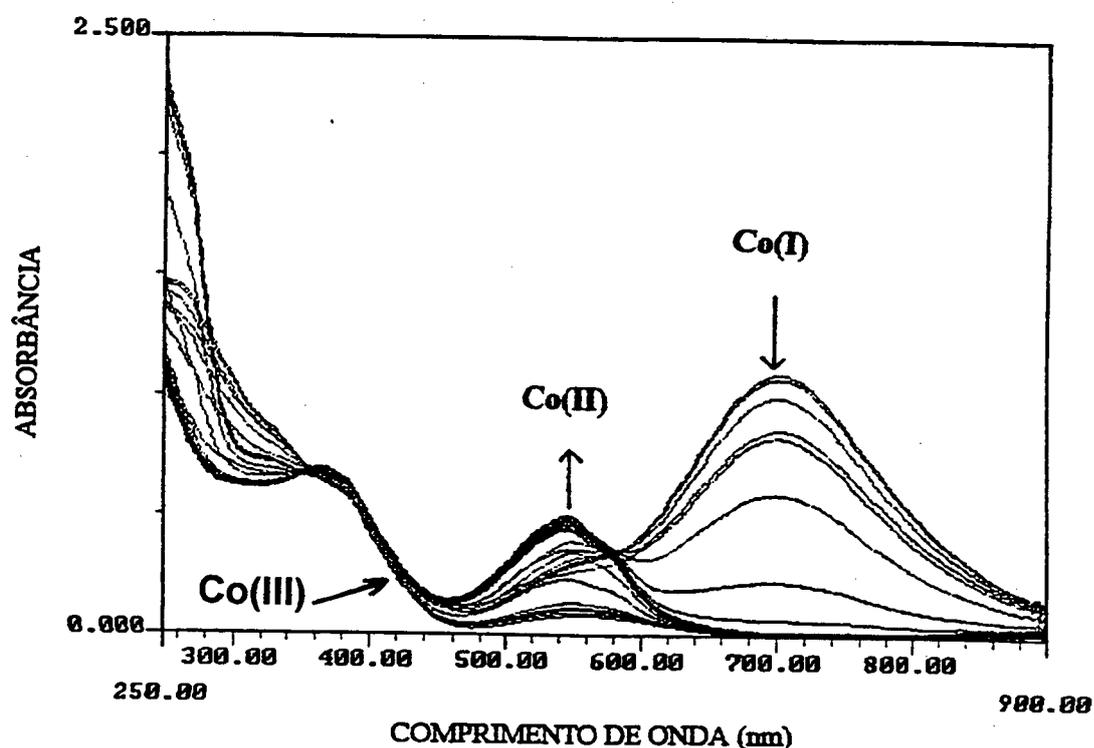


Figura 49: Reversibilidade do processo redox.

Entre os estados de oxidação do cobalto, o $\text{Co}^{(I)}$ tem sido proposto como um intermediário na redução de cobaloxima e aquocobalamina pelo $\text{CO}^{(96)}$ e em processos biológicos como a vitamina $\text{B}_{12\text{s}}^{(97)}$. A espécie $\text{B}_{12\text{s}}$ é importante em pelo menos dois processos biológicos, ou seja: a redução de espécies orgânicas e a adição oxidativa de grupos metila, em passos intermediários da transformação da homocisteína em metionina⁽⁹⁷⁾.

A espécie $\text{Co}(\text{I})$ apresenta forte caráter nucleofílico, deslocando íons haleto, a partir de haletos de alquila, produzindo complexos de cobalto (III) contendo a ligação σ cobalto-carbono⁽⁹⁸⁾. Se comporta como uma base, reagindo com doadores de prótons tais como H_3O^+ , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, NH_4^+ , H_2PO_4^- e H_2O . Também se comporta como um agente redutor forte, transferindo elétrons para uma variedade de aceptores orgânicos e para complexos metálicos oxidantes de um elétron tais como $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$ e $\text{Ru}(\text{III})$ amina, bipyridina, e complexos macrocíclicos⁽⁹⁹⁾.

O orbital mais alto ocupado na espécie cobalto reduzida é o orbital fracamente antiligante dz^2 , de quem as características direcionais e alta densidade de carga são responsáveis pela alta nucleofilicidade perpendicular ao plano equatorial da molécula⁽¹⁰⁰⁾.

O papel catalítico de alguns complexos de $\text{Co}(\text{I})$ está demonstrado na redução de vários íons alquil amônio⁽⁹⁴⁾ e na conversão de nitrogênio e acetileno para amônia e etileno⁽¹⁰⁰⁾.

Destaca-se assim, que os complexos de cobalto (I) contendo ligantes macrocíclicos são excepcionalmente reativos e fortes agentes redutores.

Devido ao seu curto tempo de vida, poucos trabalhos tem relatado a caracterização e reatividade de complexos macrocíclicos de cobalto (I) em solução aquosa.

Com o estudo eletroquímico, de voltametria cíclica e espectroeletroquímica, verificou-se que os complexos de cobalto (III) com ligante macrocíclico TIM, assim como os dimetilglioximatos, vitamina B_{12} e outros quelatos de cobalto, exibem redução $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I})$. Estas reduções em alguns casos são acompanhadas por mudanças estereoquímicas envolvendo perda de ligantes axiais.

A partir destes resultados e de outros estudos existentes na literatura com complexos modelos da vitamina B_{12} pode-se observar que as propriedades químicas

características da vitamina B₁₂ e seus derivados são dependentes principalmente da habilidade do ligante para estabilizar todos os três estados de oxidação do cobalto e formar complexos baixo-spin em cada um destes estados de oxidação. Ressalta-se ainda nestes complexos a presença de um campo ligante equatorial forte, e a capacidade do ligante em permitir a fácil interconversão de dois ou mais estados de oxidação.

5.2.3.1. Tratamento dos Dados Espectroeletroquímico.

O comportamento espectroeletroquímico do complexo [CoTIM(Br)₂]Br revelou-se tipicamente reversível, permitindo obter os valores dos potenciais de redução e o número de elétrons participantes do processo.

O gráfico da relação entre as absorbâncias das espécies oxidada e reduzida, ($\log [\text{Ox}]/[\text{Red}]$) versus potencial aplicado, para os dados obtidos experimentalmente por espectroeletroquímica, fornece uma reta de coeficiente angular igual a 0,0562 ($\pm 0,00305$), indicando um comportamento Nernsteniano, Figura 50.

O tratamento dos dados obtidos segundo a equação de Nernst (Equação 11), fornece os valores de 1,05 elétrons transferidos e um potencial de -0,492 V versus NHE para a redução Co(II)→Co(I) no complexo [CoTIM(Br)₂]Br.

O ajuste dos dados obtidos experimentalmente, fornece resultados consistentes para o número de elétrons transferidos e para o valor de E°_{298} , concordando satisfatoriamente com os obtidos através de medidas de voltametria cíclica ($n=1$) e $E^{\circ}_{298} = -0,539$ V versus NHE, caracterizando assim a reversibilidade eletroquímica do complexo em estudo.

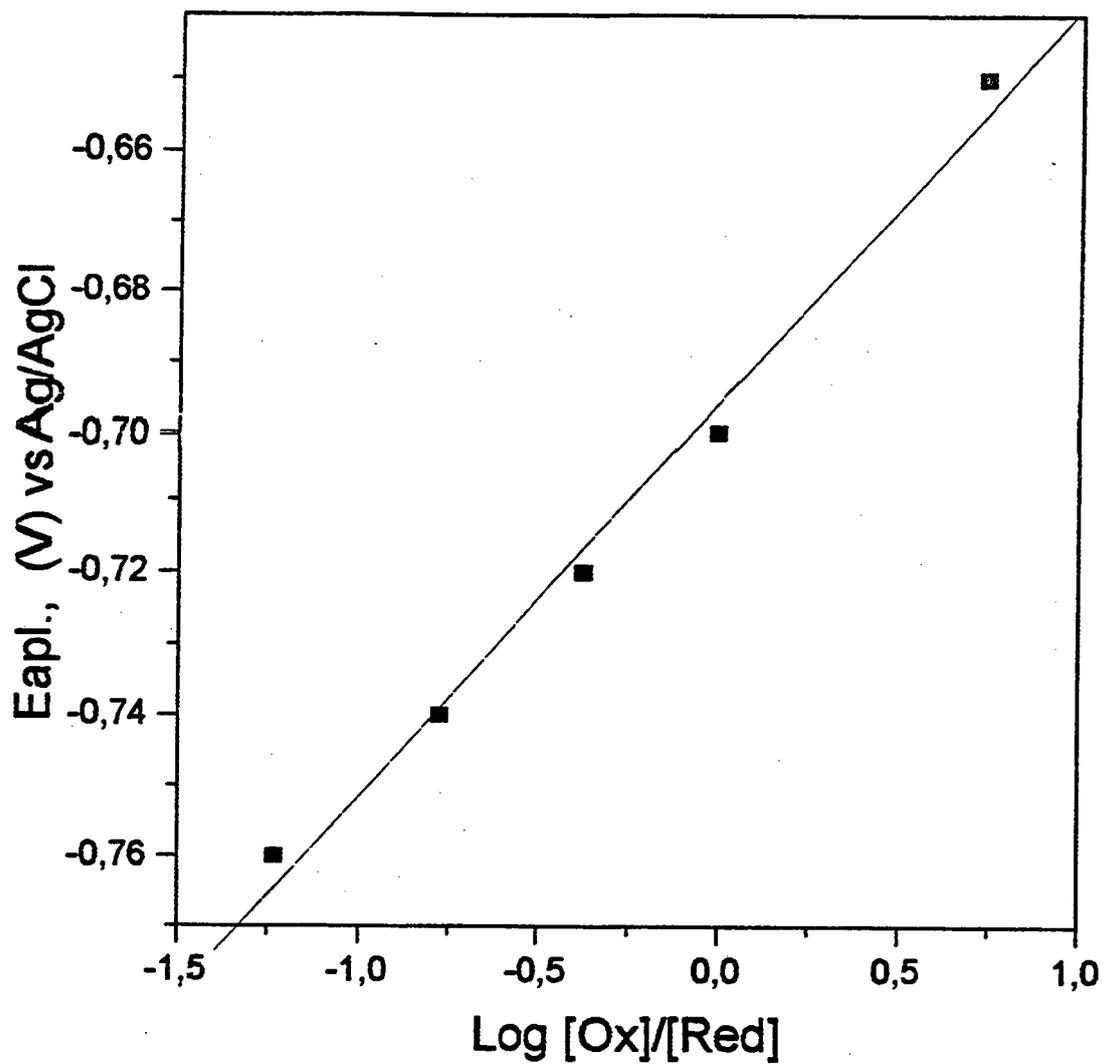


Figura 50: Dependência: $\text{Log } [Ox]/[Red]$ versus $E_{apl.}$ (V) versus Ag/AgCl para o complexo $[CoTIM(Br)_2]Br$.
Solução aquosa.

5.2.4. Determinação do Coeficiente de Difusão para o Complexo [CoTIM(H₂O)₂](ClO₄)₃.

O coeficiente de difusão (D) do íon complexo [CoTIM(H₂O)₂]^{2+/3+}, foi determinado eletroquimicamente, a partir do coeficiente angular do gráfico de corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (ipc versus v^{1/2}), Figura 51, correspondente a Equação de Randles-Sevcik (10).

Traçou-se voltamogramas cíclicos em várias velocidades de varredura (20-1000 mV), da solução do complexo [CoTIM(H₂O)₂](ClO₄)₃, 1,06 . 10⁻³ M, a t=25°C e μ= 0,1 M de NaNO₃. Para este experimento utilizaram-se os seguintes eletrodos: trabalho: carbono vítreo, auxiliar: fio de platina e referência: Ag/AgCl.

Através dos dados da Tabela 5.7, obtém-se o gráfico de ipc versus v^{1/2}.

A linearidade indicou que o sistema não apresenta reações paralelas e é controlado por difusão, verificando-se a validade da Equação de Randles-Sevcik (10) na determinação do coeficiente de difusão do complexo.

O coeficiente angular do gráfico corrente de pico catódico versus a raiz quadrada da velocidade, corresponde ao valor da razão ipc/v^{1/2} de valor 3,00 . 10⁻⁵.

Conhecendo-se o valor da área do eletrodo de carbono-vítreo, A= 5,6 . 10⁻² cm², determinado em trabalhos anteriores⁽⁶¹⁾, e considerando n=1 para a reação eletroquímica:



determinou-se o valor do coeficiente de difusão da espécie eletroativa, a partir da equação deduzida por Randles-Sevcik, obtendo-se o valor D= 3,53.10⁻⁶ cm²s⁻¹, o qual é consistente com o valor esperado para processos controlados basicamente por difusão⁽⁴⁶⁾.

TABELA 5.7: Dados de i_{pc} e $v^{1/2}$ para o íon complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+/3+}$,
a $t=25\text{ }^\circ\text{C}$ e $\mu = 0,1\text{ M NaNO}_3$.

V (mV/s)	i_{pc} (μA)	$v^{1/2}$ (V/s) ^{1/2}
20	5,00	0,141
40	7,00	0,200
60	9,00	0,245
80	10,5	0,283
100	11,5	0,316
130	13,0	0,361
150	14,0	0,387
200	16,0	0,447
300	19,0	0,548
400	23,0	0,632
500	25,0	0,707
600	27,0	0,774
700	30,0	0,837
800	31,5	0,894
900	32,5	0,949
1000	34,0	1,000

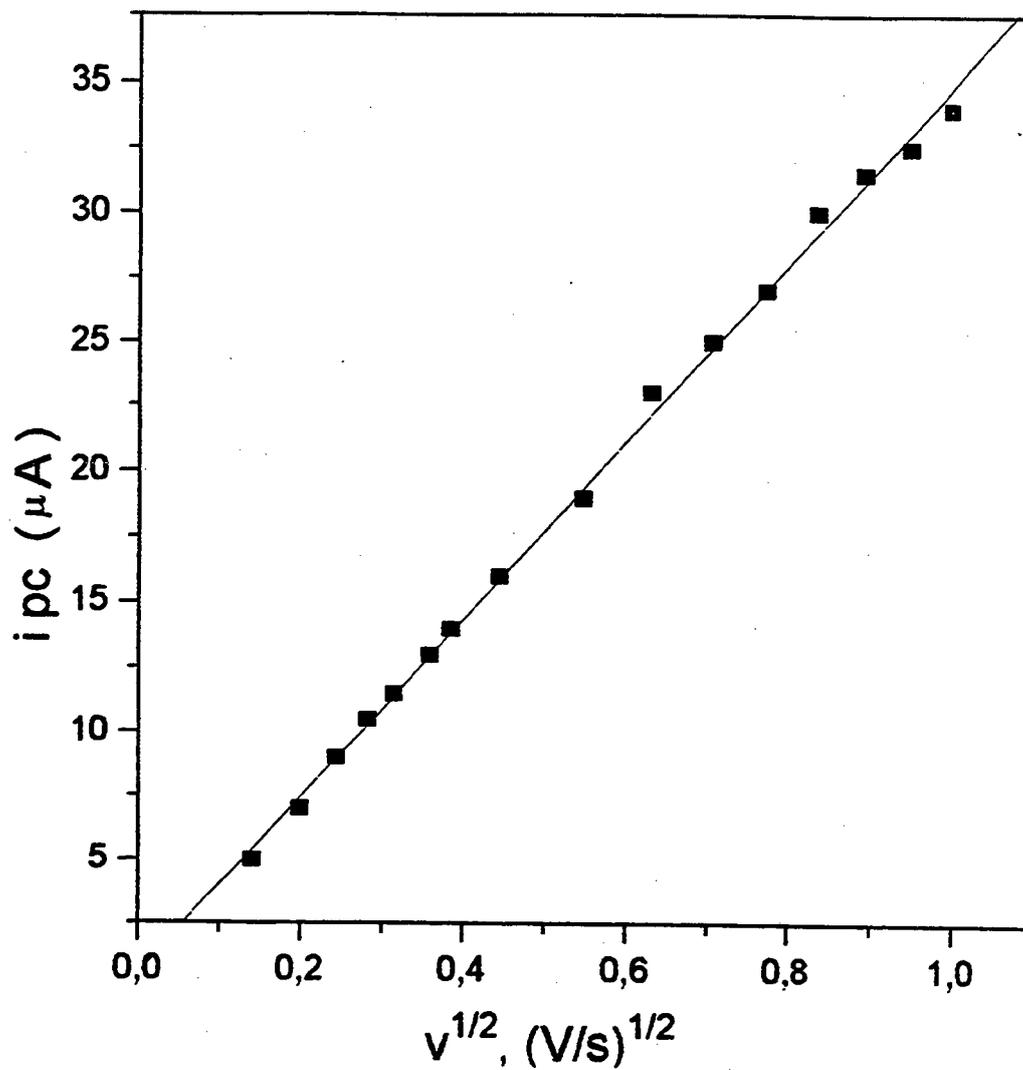


Figura 51: Variação da corrente de pico catódico com a raiz da velocidade de varredura para o processo de eletrodo com o complexo $[CoTIM(H_2O)_2]^{3+}$, $1,06 \cdot 10^{-3} M$, $t = 25^\circ C$ e $\mu = 0,1 M NaNO_3$.

5.2.5. Determinação da Constante de Dimerização para o Complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$.

Com o objetivo de determinar o comportamento eletroquímico e os mecanismos pelo qual o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ se comporta, fêz-se uma variação da velocidade de varredura (20 - 1000 mV), sobre a solução aquosa do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, na faixa de potencial de +0,70 à -0,50 V versus Ag/AgCl. Observou-se além do par de ondas voltamétricas a potenciais mais positivos correspondente a redução $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$, o aparecimento gradativo de uma nova espécie associada à onda (C), Figura 52.

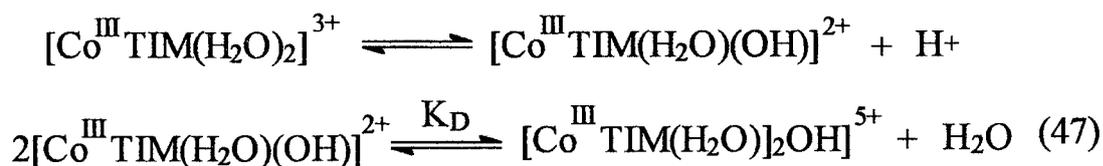
Independente do sentido de velocidade de varredura, observa-se apenas uma onda catódica (C), nesta região de potencial. Isto significa que o processo é irreversível.

Destaca-se ainda, que as espécies correspondentes às ondas catódicas (A) e (C) praticamente descarregam no mesmo potencial, como pode ser visto na Figura 52, pela pequena diferença de potencial entre os picos catódicos de ≈ 30 mV.

Em função das condições empregadas, estes resultados sugerem que a espécie correspondente a onda C, seja um dímero de cobalto(III), possivelmente $\text{Co(III)-OH-Co(III)}$ indo para Co(III)-OH-Co(II) , que quando reduzido, rapidamente se dissocia no monômero.

Forshey e Kuwana⁽¹⁰¹⁾, observaram o surgimento de dois picos catódicos no voltamograma cíclico da solução da porfirina $[\text{Fe(III)Tetrakis}(\text{N-metil-4-piridil})\text{porfirina}]$, sendo proposto a existência de um equilíbrio entre as espécies monômera e dímera.

Utilizando-se a Equação de Randles-Sevcik (10) e as concentrações relativas do monômero e dímero, determinadas a partir da razão das intensidades das correntes de pico da espécie monômera (A) e dímera (C) à altas velocidades de varredura, pode-se calcular a constante de dimerização (K_D) para o seguinte equilíbrio:



Pela Equação de Randles-Sevcik (10) a intensidade da corrente de pico varia linearmente com a concentração. A razão das intensidades das correntes de picos catódicos, correspondentes as espécies monômera (A) e dímera (C), são dependentes da velocidade de varredura, Figura 52. A baixas velocidades, não se observa o pico do complexo dímérico (C). Acima de 130 mV/s a razão das correntes de picos torna-se constante.

Uma explicação sugerida por Forshey e Kuwana⁽¹⁰¹⁾, para este comportamento se baseia na existência de um equilíbrio entre as espécies monômera e dímera. Eles sugerem que quando o potencial é varrido catodicamente, o monômero de cobalto (III) é reduzido primeiro, ficando desta forma uma baixa concentração desta espécie em torno do eletrodo. O dímero, então, se dissocia na tentativa de restabelecer o equilíbrio diminuindo assim a sua concentração na vizinhança do eletrodo.

A velocidades suficientemente baixas, existe tempo para a completa dissociação do dímero, sendo assim observado nos voltamogramas cíclicos somente uma onda catódica.

A altas velocidades de varredura, a extensão de dissociação do dímero é negligenciável e assim, a razão das correntes de pico torna-se independente das velocidades.

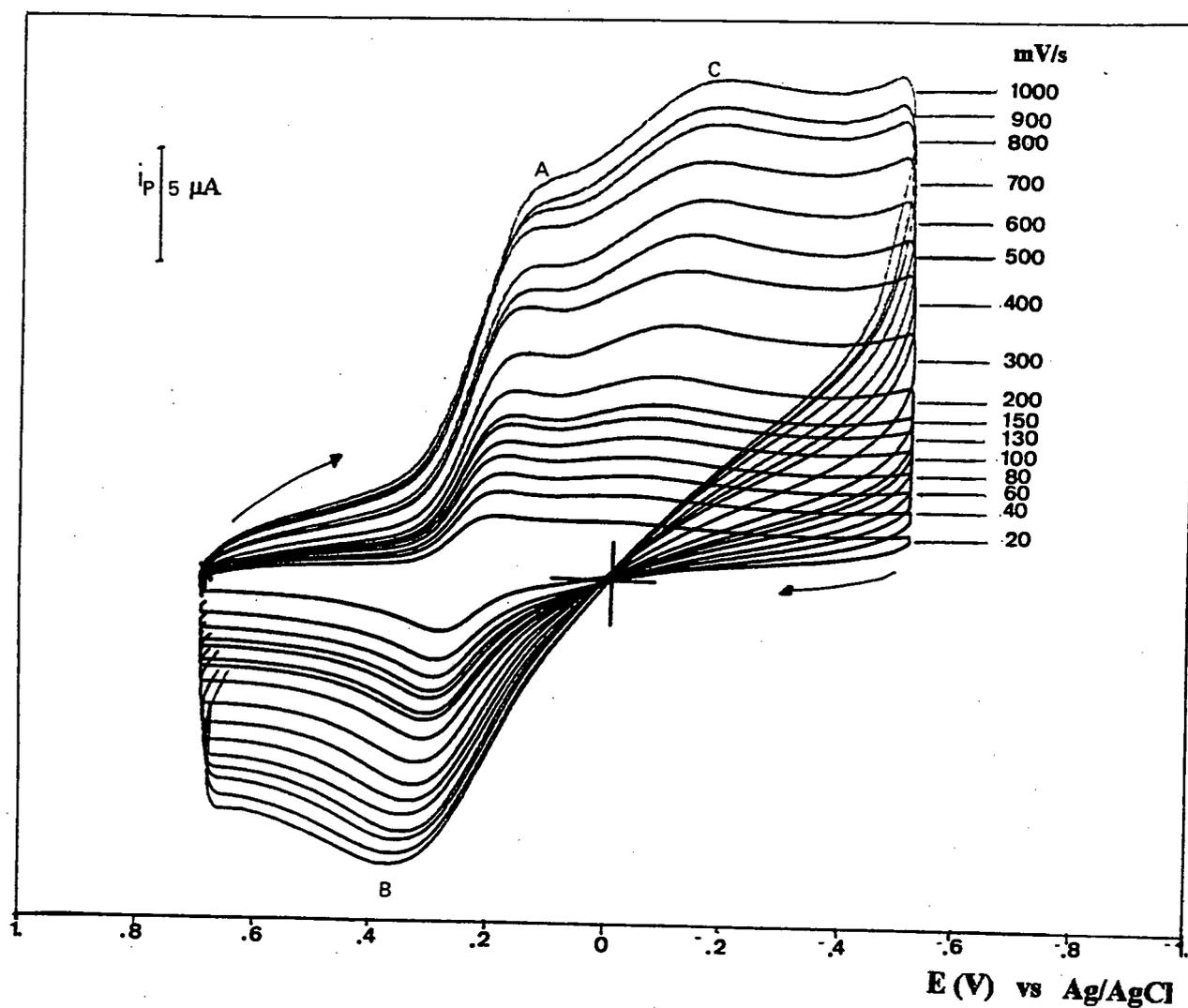


Figura 52: Voltamogramas cíclicos da solução aquosa do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ à diferentes velocidades de varredura, $t=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 5,00$ e $\mu = 0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 .

A expressão para o cálculo da constante de dimerização (K_D), foi obtida a partir do método desenvolvido por Forshey e Kuwana⁽¹⁰¹⁾.

A razão das intensidades das correntes de picos catódicos (A) e (C) pode ser expressa pela equação:

$$\frac{(ip)_d}{(ip)_m} = \frac{C_d(n_d^3 \cdot D_d)^{1/2}}{C_m(n_m^3 \cdot D_m)^{1/2}} \quad (48)$$

onde os índices "m" e "d" referem-se as espécies monômera e dímera.

Considerando que o coeficiente de difusão das espécies monômera e dímera são equivalentes, a Equação (48) pode ser simplificada:

$$(ip)_d / (ip)_m = 2,83 C_d / C_m \quad (49)$$

A concentração do monômero é obtida considerando o balanço total de massa:

$$C_T = C_m + 2 C_d \quad (50)$$

onde C_T é a concentração total do complexo.

Substituindo a Equação (50) em (49), obtém-se a expressão:

$$\frac{(\text{ip})_d}{(\text{ip})_m} = 2,83 \frac{C_d}{(C_T - 2 C_d)} \quad (51)$$

Através das Equações (50) e (51) obtém-se o valor das concentrações do monômero e do dímero.

A partir da Equação (52) obtém-se o valor da constante de dimerização (K_D).

$$K_D = C_d / C_m^2 \quad (52)$$

De posse destes dados calculou-se o valor da constante de dimerização, K_D , para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, sendo igual a $8,53 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$.

Endicott e colaboradores⁽¹⁰²⁾ a partir de estudos cinéticos, estimaram a constante de dimerização para o complexo $[\text{Co}(\text{trans}[14]\text{diene})(\text{OH}_2)(\text{OH})]^{2+}$, sendo encontrado $K_D \leq 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$.

Outros pesquisadores tem obtido dados de constantes de dimerização usando métodos espectroscópicos, polarográficos e potenciométricos.

A comparação entre os valores de K_D existentes na literatura e o valor obtido, é uma tarefa bastante complicada tendo em vista que estes dependem diretamente dos tipos de ligantes macrocíclicos envolvidos, indicando que os ligantes influenciam diretamente o valor de K_D .

5.2.6. Autorredução dos Complexos $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ e $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$.

As soluções milimolar dos complexos $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ e $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$ originalmente de coloração marrom pálido e verde respectivamente, mudam gradativamente para a cor rosa, na faixa de pH $\approx 3,50$ à $6,50$. Em soluções ácidas, $\text{pH} \leq 3,5$, as soluções dos complexos são bastantes estáveis.

Na presença de excesso de ligantes nitrogenados doadores de elétrons, também se observa espontaneamente a mesma mudança na cor da solução dos complexos de cobalto(III).

Estas observações sugerem que os complexos de cobalto(III) $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ e $[\text{CoTIM}(\text{Br})_2]\text{Br}$, sofrem um processo de autorredução, em solução aquosa e na presença de bases nitrogenadas.

Com o objetivo de caracterizar o complexo de cobalto(II) reduziu-se a solução do complexo de cobalto $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, com amálgama de zinco ou ácido ascórbico, obtendo-se uma solução de coloração rosa e com espectro eletrônico semelhante ao descrito na literatura para o íon complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, Figura 53.

O espectro eletrônico da solução aquosa do íon complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, apresenta duas bandas de absorção em 540 nm ($\epsilon = 3080 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 360 nm ($\epsilon = 1100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), as quais tem sido atribuídas à transições de transferência de carga metal \rightarrow ligante⁽¹⁰⁴⁾.

O processo de autorredução do íon complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, é citado na literatura. Kildahl registra que pequenas quantidades de água presente nos solventes e na atmosfera, podem causar parcial redução dos complexos de cobalto(III) macrocíclico tetraaza TIM aos correspondentes complexos de cobalto(II), os quais seriam mais lábeis nos sítios axiais⁽¹⁰⁵⁾. Estudos cinéticos foram realizados com o complexo macrocíclico $[\text{CoTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ utilizando o ácido paratolueno sulfônico para prevenir a redução espontânea de Co(III) a Co(II) ⁽¹⁰⁶⁾.

A habilidade oxidante do complexo $[\text{CoTIM}]^{3+}$ é também observada através da redução espontânea do complexo de cobalto (III) em etanol^(107,108). Na literatura é citada a síntese do complexo $[\text{CoTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ obtido a partir do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, usando etanol como redutor.

Com o objetivo de quantificar e melhor estudar este processo de autorredução e investigar a influência do anel macrocíclico bem como de ligantes nitrogenados, passou-se a estudar este efeito no complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, utilizando para caracterizar a técnica de EPR, e para melhor quantificar as técnicas de cinética (na presença do ligante pirazina) e NMR.

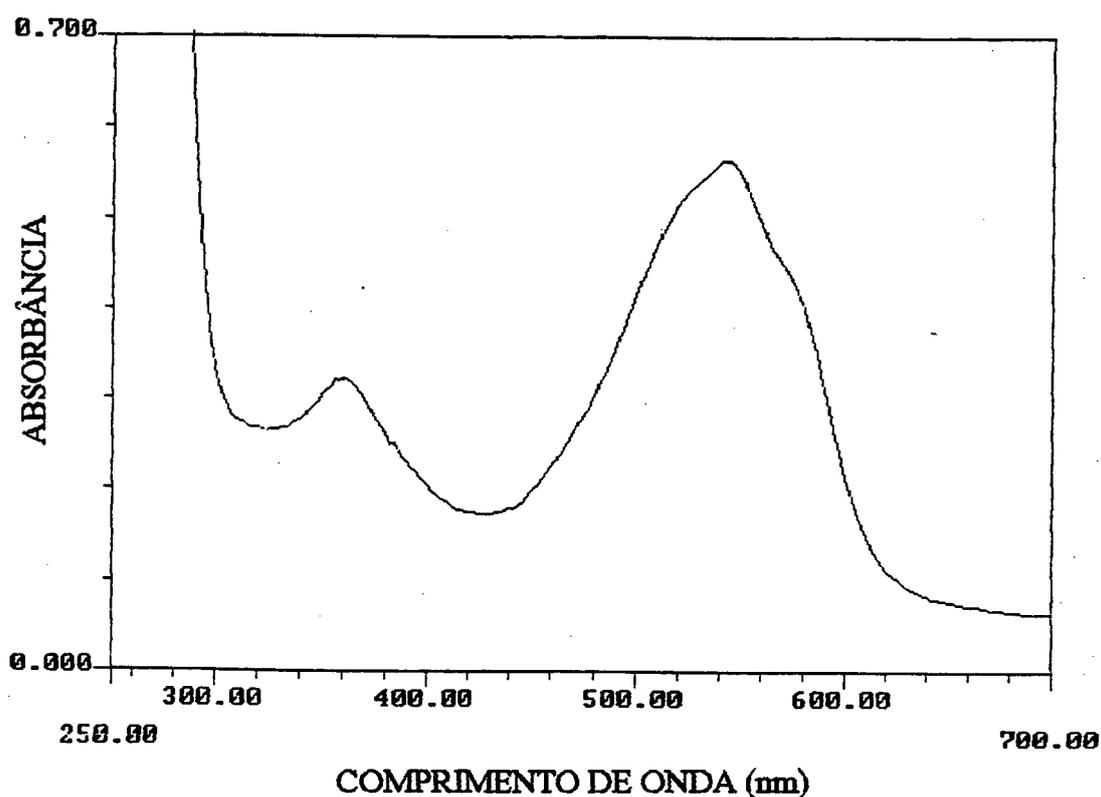


Figura 53: Espectro eletrônico do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ obtido a partir da redução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ com amálgama de zinco, em solução aquosa.

5.2.6.1. Estudo da Autorredução do Complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ por NMR.

Com o objetivo de verificar o processo de autorredução para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, em solução aquosa, obteve-se espectros de NMR da solução do complexo a vários tempos, Figura 54.

Foram obtidos cinco espectros de uma mesma solução do complexo, em D_2O , sendo que o último espectro foi obtido somente no dia seguinte, quando a solução já apresentava uma coloração rosa bastante intensa, supostamente com o complexo na forma de $\text{Co}(\text{II})$.

Os espectros mostram um tripleto largo centrado a 4,30 ppm ($\alpha\text{-CH}_2$), um multiplete centrado a 2,51 ppm ($\beta\text{-CH}_2$) e um singlete centrado a 3,03 ppm ($=\text{C-CH}_3$).

Observa-se nos espectros, que os picos mantiveram-se na mesma posição, mesmo com uma possível mudança no estado de oxidação do metal, Figura 54. A ausência de variações espectrais significantes no espectro de NMR com o tempo, indica mais uma vez que o ligante macrocíclico permanece intacto após uma possível redução do complexo.

Estas observações concordam com estudos de difração de Raio-X encontrados na literatura. Estudos de difração de Raio-X foram usados para determinar que somente o comprimento da ligação axial Co-OH_2 muda através da reação coordenada de transferência de elétrons entre o par $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+/2+}$. O comprimento da ligação equatorial Co-N (macrocíclico) independe do estado de oxidação formal do complexo, sendo dependente do tipo de nitrogênio doador (amina ou imina) do ligante macrocíclico de 14 membros⁽¹⁰⁹⁾.

Estes dados concordam mais uma vez com os observados por espectroeletrólise, ao se verificar a influência do ligante macrocíclico na estabilização do complexo, mesmo sob diferentes estados de oxidação do íon metálico central.

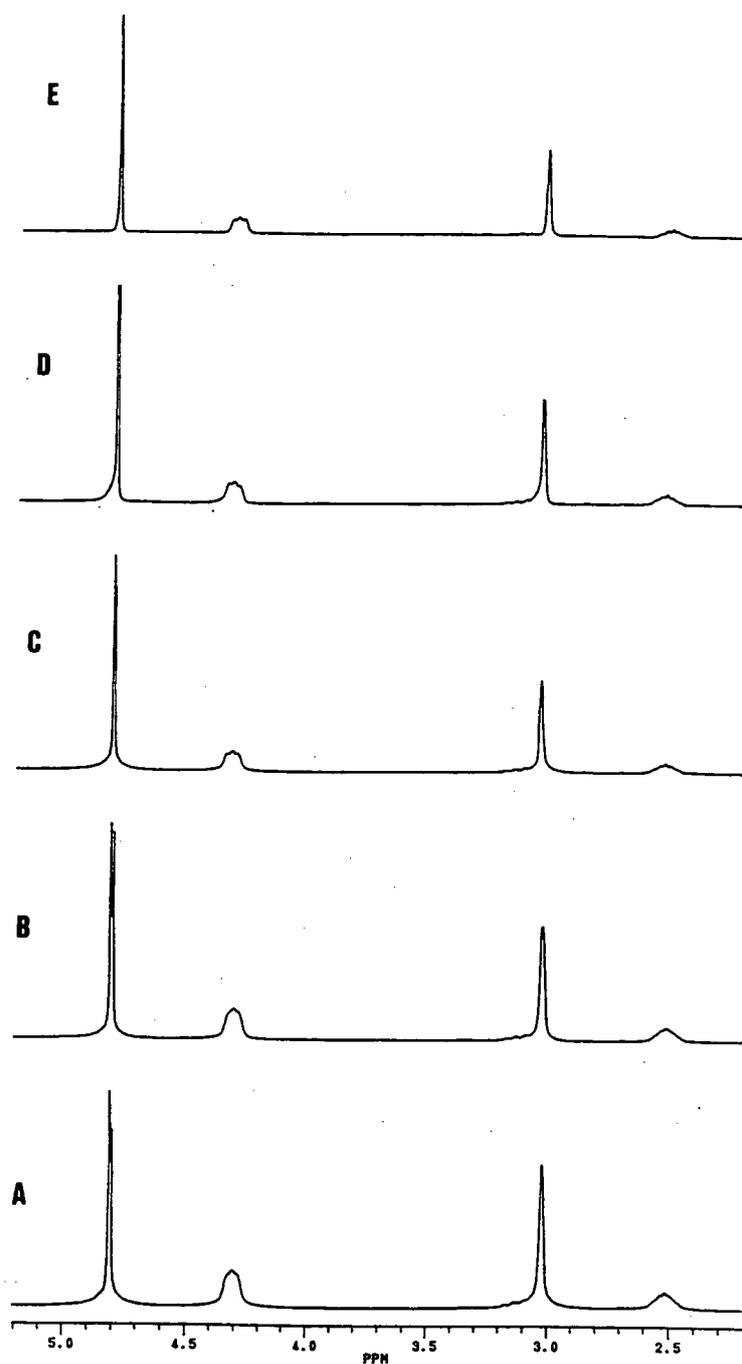


Figura 54: Espectros de NMR da solução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, em D_2O a $t = 25^\circ\text{C}$. (A) 9:00 hs, (B) 11:30 hs, (C) 15:30 hs, (D) 17:30 hs e (E) 11:00 hs do dia seguinte.

5.2.6.2. Estudo de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) para o Complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ na presença da Base Pirazina.

O complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ no estado sólido não mostrou sinal no espectro de EPR. Esta observação está coerente tendo em vista que complexos de cobalto (III) baixo spin, apresentam configuração eletrônica d^6 e são portanto diamagnéticos, sendo inativos para EPR, porém a obtenção destes espectros inicialmente foi importante a fim de se verificar a pureza da amostra.

Neste estudo investigamos as propriedades espectrais de EPR para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ na presença da base pirazina. Observou-se que o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ em solução aquosa e na presença de bases nitrogenadas sofre redução (base adicionada em excesso).

A fim de caracterizar este processo realizamos um estudo de EPR para o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ na presença da base pirazina (0,1M). O espectro de EPR obtido neste estudo é característico de um complexo de cobalto (II) baixo spin d^7 , Figura 55.

A autorredução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ em solução aquosa, na ausência de bases nitrogenadas, não foi detectada por EPR. Acredita-se que o complexo de cobalto (II) que se forma, volta a ser oxidado, não sendo possível a formação ou verificação desta pequena quantidade de cobalto (II).

O desdobramento hiperfino verificado no espectro de EPR, Figura 55, origina-se a partir da interação do elétron desemparelhado do complexo de cobalto (II) com o núcleo de cobalto 59 [^{59}Co]= 7/2]. Como esperado a partir de um spin nuclear de 7/2 aparece no espectro oito linhas hiperfinas. Frequentemente, encontra-se que a intensidade da linha hiperfina de campo mais alto é tão fraca que não é observada.

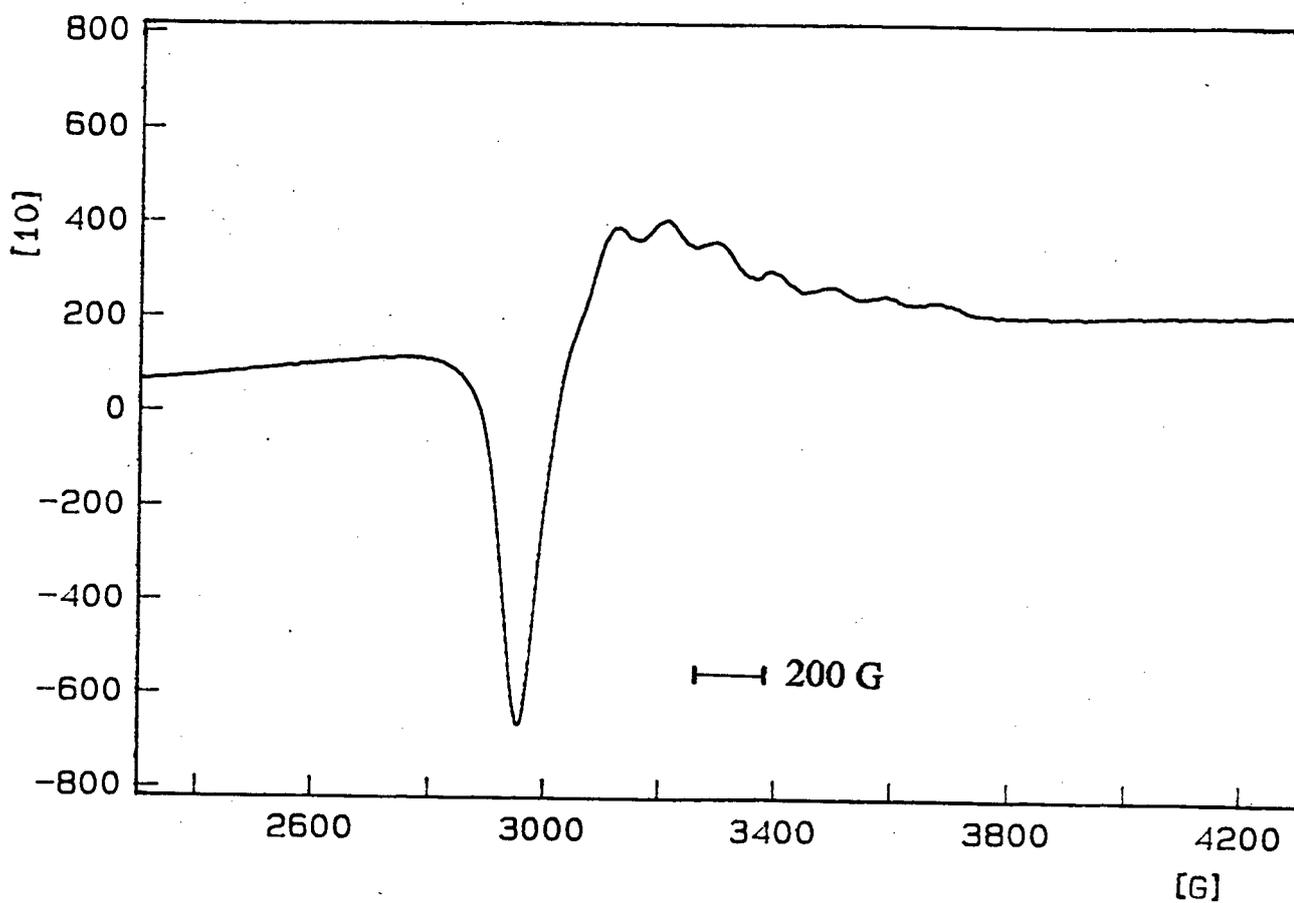


Figura 55: Espectro de EPR em banda X ($\approx 9,15$ GHz) do complexo de cobalto (II), obtido a partir da redução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ na presença da base pirazina. Solução aquosa a 77 K (Frequência: 100 KHz; Amplitude: 10 G; Largura de Linha= 200 G e Ganho: 10^4). $[\text{Complexo}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ e $[\text{Pirazina}] = 0,1$ M.

Não se observa nos espectros de EPR da vitamina B_{12r} e derivados e do complexo TIM, os desdobramentos hiperfinos devido aos quatro átomos de nitrogênio do plano. Esta observação está completamente coerente com as considerações de teoria de campo cristalino elementar.

Sete elétrons em uma configuração baixo spin leva a um elétron desemparelhado no orbital d_{z^2} , o qual tem pouca sobreposição com os orbitais doadores no plano equatorial. Como resultado, ligantes em posição axial mostram interações superhiperfinas significantes, enquanto as interações devido ao plano equatorial não são observadas.

O espectro de EPR para o aquo complexo de Co(II) obtido através da redução do correspondente aquo complexo de Co(III) mostrado na Figura 55, confirma que o complexo apresenta simetria axial em que os planos xy é ocupado pelos nitrogênios do macrocíclico TIM resultando no valor de g perpendicular (g_{\perp}) igual a 2,27. O eixo z é o responsável pelo valor de g paralelo (g_{\parallel}) igual a 2,03.

O valor da constante de acoplamento encontrado, A_{\parallel} (Co), foi de 90 G para o sinal em 2,03. Desdobramentos hiperfinos (A_{\perp} = não resolvido) não definidos.

Os parâmetros de EPR encontrados neste estudo são comparáveis aos parâmetros descritos na literatura em diferentes meios, para vários complexos de cobalto (II) macrocíclicos tetraaza incluindo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (108,110), Tabela 5.8.

A partir dos resultados obtidos e da comparação com dados da literatura podemos observar que ocorreu uma redução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ para $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ em solução aquosa e na presença da base pirazina.

Assim, a reação da pirazina com complexo de cobalto (III) em solução aquosa gera o espectro de EPR do complexo de cobalto(II), sem evidências de coordenação com a base pirazina, tendo em vista que não se observa no espectro desdobramentos superhiperfinos resultantes do acoplamento entre o elétron desemparelhado do cobalto e átomos de nitrogênio no sítio axial.

TABELA 5.8 : Parâmetros de EPR para o íon complexo $[\text{CoTlM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, em diferentes meios, à 77 K ^(108,110).

Meio	g	g _⊥	A (G)	A _⊥ (G)
50% piridina	2,020	2,27	85,0	10
CH ₃ NO ₂	2,012	2,23	97,7	10
H ₂ O	2,016	2,25	97,7	10
1 M NaNO ₂	2,017	2,23	86,0	10
1 M NaCl	2,017	2,23	108,3	11

O espectro da Figura 55, é muito similar aquele apresentado para a vitamina B_{12r}, Figura 56⁽⁹⁶⁾.

Somente poucos derivados da vitamina B₁₂ são paramagnéticos e exibem assim espectro de EPR. Esta forma de espectroscopia tem recebido considerável atenção na química da B₁₂ devido sua aplicabilidade para o estudo dos sistemas enzimáticos. A alta sensibilidade desta técnica, permite que se observe espectros sob condições biológicas, onde as concentrações são geralmente muito baixas.

Somente duas classes de compostos B₁₂ mostram espectro de EPR. Os mais comuns são, naturalmente, os derivados de cobalto (II) que são complexos baixo-spin d⁷ e possuem assim um elétron desemparelhado no orbital 3dz². A outra classe de derivados paramagnéticos da B₁₂ são aqueles que apresentam um ligante paramagnético ligado a molécula. Os derivados contendo grupos nítróxido são deste tipo, incluindo também os derivados superóxido entre este tipo de compostos.

O espectro de EPR da espécie cobalto (II), B_{12r}, foi primeiramente observado após fotólise anaeróbica da coenzima B₁₂⁽⁹⁶⁾. Este estudo foi de fato a evidência conclusiva, que mostrou que a fotólise gerava B_{12r}. O espectro mostrado na Figura 56, é típico de um complexo de cobalto (II) baixo spin d⁷.

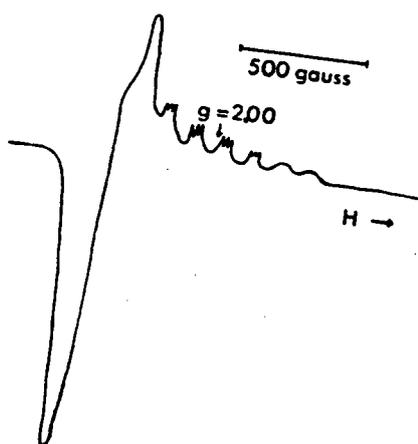


Figura 56: Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica da B_{12r}.

No espectro da Figura 56, observa-se oito linhas hiperfinas, resultantes da interação do elétron desemparelhado com o núcleo de cobalto 59. No espectro, muitas vezes, a intensidade da linha hiperfina de campo mais alto é muito fraca não sendo observada.

O espectro de EPR da vitamina B_{12r}, mostra ainda, desdobramento superhiperfino adicional devido ao nitrogênio do grupo benzimidazol [$I(^{14}\text{N})=1$] coordenado na posição axial.

Os parâmetros espectroscópicos para o espectro da vitamina B_{12r}, mostrado na Figura 56 são: $g_{\perp} = 2,20$ e $g_{\parallel} = 2,01$. O pico a campo mais baixo corresponde a banda g_{\perp} e não apresenta nenhuma linha hiperfina resolvida. O conjunto de bandas correspondentes a $g_{\parallel} = 2,01$ exibe desdobramento superhiperfino.

As constantes de acoplamento hiperfina são $A_{\parallel}(\text{Co}) = 103,6$ G e $A_{\parallel}(\text{N}) = 17,7$ G. A relação entre as duas constantes de acoplamento pode ser útil quando se deseja interpretar espectros de EPR da enzima ligada a B₁₂. As constantes de acoplamento hiperfino refletem a densidade de elétrons sobre os átomos em questão.

A principal diferença entre os espectros de EPR do complexo [Co-TIM(H₂O)₂](ClO₄)₂ e da vitamina B_{12r}, seria a ausência no espectro da Figura 55, de desdobramentos superhiperfinos correspondentes ao nitrogênio da base pirazina. Espectro similar ao da Figura 55, pode ser obtido através do deslocamento do grupo benzimidazol coordenado a B_{12r}.

Os parâmetros de EPR para o complexo [CoTIM(H₂O)₂](ClO₄)₂ resultante da redução do complexo de cobalto (III), é também muito semelhante àqueles observados para complexos de cobalto (II) cobalamina base-coordenada, para complexos de cobaloxima e cobinamida registrados na literatura, apresentando valores de g muito similares, conforme Tabela 5.9⁽¹¹¹⁾.

Observa-se na Tabela 5.9, que os complexos de cobalto (II) cobaloxima, os quais apresentam semelhança estrutural com o ligante macrocíclico TIM, mostram parâmetros espectrais de EPR aproximadamente idênticos aqueles da B_{12r}. Os valores de g são muito similares aos dos derivados da B_{12r}. Em alguns casos duas moléculas de base encontram-se coordenadas e em outros uma.

Foi concluído a partir dos dados apresentados na Tabela 5.9, com base na magnitude das constantes de acoplamento hiperfino sobre o átomo de cobalto, que geralmente pequenos valores de $A_{II}(\text{Co})$ em cobaloximas reflete a habilidade do ligante dimetilglioximato (dmg) em remover a densidade eletrônica mais eficientemente a partir do cobalto⁽¹¹¹⁾.

TABELA 5.9: Propriedades espectroscópicas de EPR de Cobalamina, Cobaloximas e Cobinamidas a 90 K⁽¹¹¹⁾.
Base em excesso.

COMPOSTO (base adicionada em excesso)	g_{\perp}	g_{\parallel}	$A_{II}(\text{Co}), \text{G}$	$A_{II}(\text{N}), \text{G}$	n^{a}
Vitamina B _{12r} (H ₂ O)	2,22	2,107	108	17,5	1
Vitamina B _{12r} (piridina)	2,22	2,011	105	17,5	1
Vitamina B _{12r} (imidazol)	2,27	2,022	100	18	1
Co(dmg) ₂ (H ₂ O)	2,20	1,980	87	-	-
Co(dmg) ₂ (piridina)	2,29	2,023	80	11,5	2
Co(dmg) ₂ (acetonitrila)	2,24	2,009	113	20	1
Co(dmg) ₂ (imidazol)	2,27	2,025	87	18	1
Co(ftalocianina)(piridina)	2,27	2,016	78	11,4	2

n^{a} = número de moléculas de base coordenada.

5.2.6.3. Cinética da Autorredução do Complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ pela Base Pirazina.

Observa-se que o processo de autorredução espontânea do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ em solução aquosa é muito lento. Na tentativa de se obter o espectro eletrônico nestas condições, verifica-se sempre a permanência de uma percentagem da espécie cobalto (III). Acredita-se que ocorra a existência de um equilíbrio entre as espécies Co(III) e Co(II) , ocorrendo assim apenas uma parcial redução do complexo de cobalto (III).

Na presença de bases nitrogenadas doadoras de elétrons, observa-se nitidamente um aumento na velocidade de autorredução do complexo de cobalto (III) em solução aquosa. A autorredução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, na presença destes ligantes N-heterocíclicos, leva a formação de duas bandas de transferência de carga, $\lambda_1 = 360 \text{ nm}$ e $\lambda_2 = 540 \text{ nm}$, na região do visível (concentração da base $\approx 0,1 \text{ M}$) conduzindo a produtos de intensa coloração rosa.

Com o objetivo de caracterizar cineticamente o processo de autorredução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, realizamos o estudo cinético do complexo em solução aquosa e na presença da base nitrogenada pirazina.

A Figura 57, mostra as variações espectrais observadas durante o processo de autorredução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ em solução aquosa, na presença da base pirazina (2,5 M) e a curva cinética característica. Observa-se um deslocamento hipsocrômico da banda de transferência de carga metal \rightarrow ligante de 540 nm, característica da espécie $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, para 520 nm na presença de concentrações de base $\geq 0,3 \text{ M}$.

O espectro eletrônico do produto final da reação, juntamente com os resultados obtidos por EPR, sugerem que esta reação produz o complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})(\text{Pz})]^{2+}$, Figura 57.

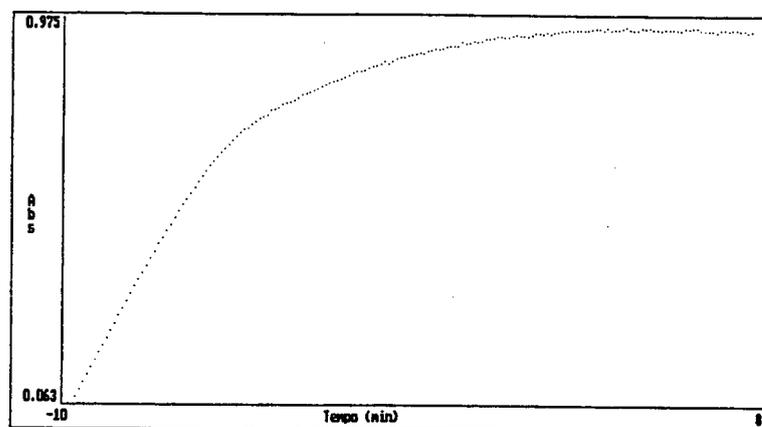
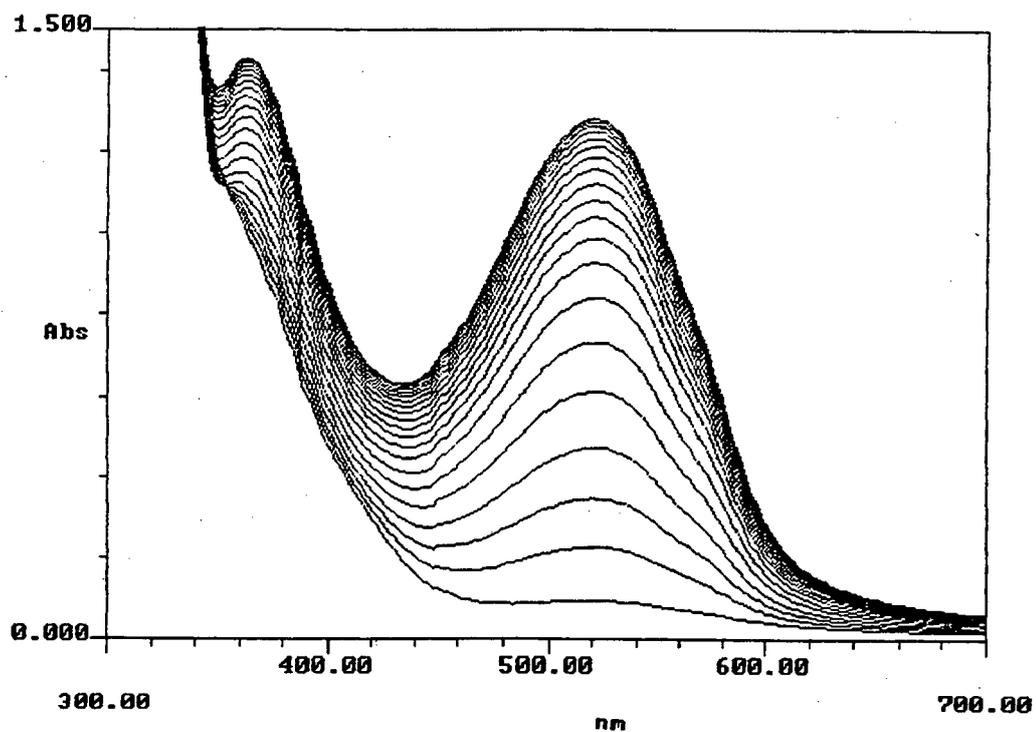


Figura 57: (A) Variações espectrais observadas durante a autorredução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ $1,0 \times 10^{-2}$ M, em solução aquosa e na presença da base pirazina (2,5 M), à 25 °C, $[\text{H}^+] = 2,45 \times 10^{-5}$ M e $\mu = 0,1$ M NaNO_3 .

(B) Curva cinética associada.

O aumento em absorvância do produto Co(II) foi seguido espectrofotometricamente como uma função do tempo. A autorredução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, foi monitorada na banda de transferência de carga para o ligante, do produto final cobalto (II), $\lambda = 520 \text{ nm}$.

Autorredução na presença da Base Pirazina

As soluções de pirazina e dos complexos $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, foram preparadas imediatamente antes do uso e foram saturadas com nitrogênio.

Foram realizadas sete corridas cinéticas, sob condições de pseudo-primeira ordem, com a concentração do redutor pelo menos dez vezes maior do que a concentração do complexo oxidante.

As constantes de velocidade observadas (k_{obs}) foram obtidas a partir da dependência linear dos plotes de $\ln \text{Abs} (t - t_{\infty})$ versus tempo em segundos, Tabela 5.10, onde Abs_t é a absorvância no tempo t e $\text{Abs}_{t_{\infty}}$ é a absorvância no infinito.

Plotando-se os valores de K_{obs} versus $[\text{Pirazina}]$ obtém-se o gráfico da Figura 58.

TABELA 5.10: Dados cinéticos para a redução em solução aquosa do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ na presença da base pirazina, $\mu = 0,1 \text{ M NaNO}_3$, $[\text{complexo}] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

[Pirazina], M	$K_{\text{OBS}} \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
0,30	6,24
0,50	8,44
0,60	9,14
1,00	12,9
1,40	14,6
2,00	15,6
2,50	17,2

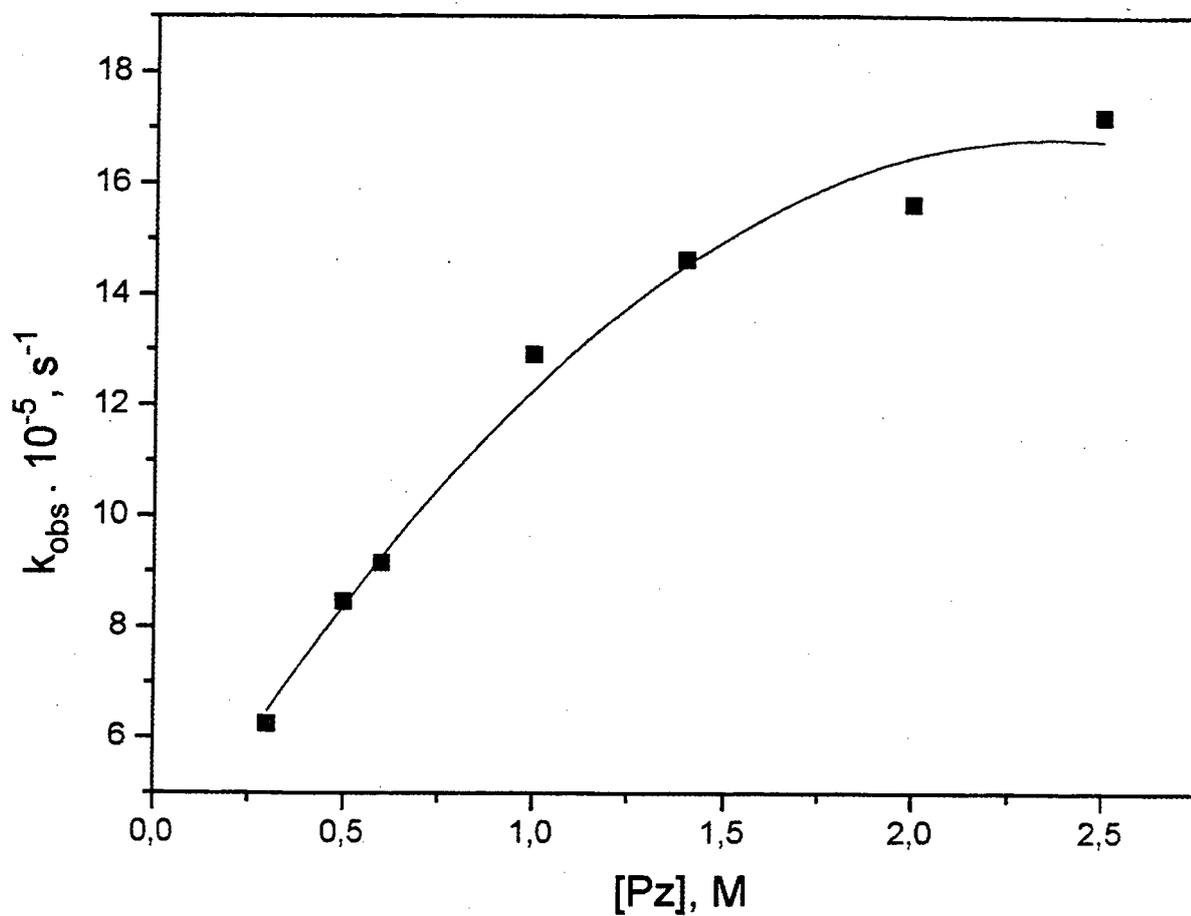
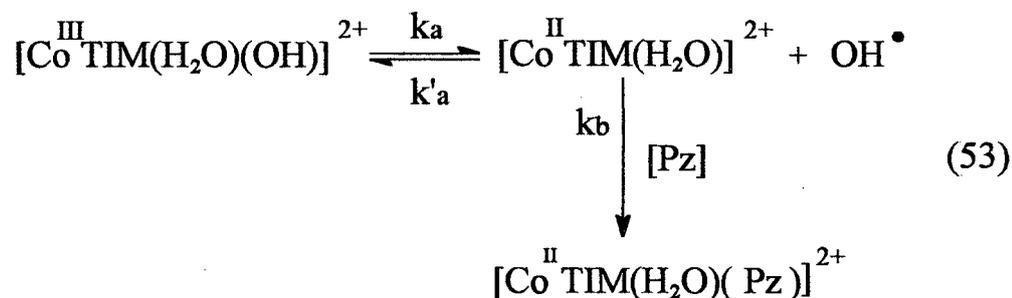


Figura 58: Constantes de velocidades observadas de pseudo-primeira ordem versus a concentração de pirazina à 25 °C, para a reação de autorredução do complexo $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$.

Observa-se que a reação não apresentou uma dependência linear com a concentração de base.

Os resultados podem ser explicados de acordo com um provável mecanismo, constituído por um equilíbrio entre as espécies $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TIM}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ e $[\text{Co}^{\text{II}}\text{TIM}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, seguido pela saída do radical hidroxil e pela entrada da base pirazina, conforme a equação abaixo (53):



A lei de velocidade para este mecanismo pode ser expressa por:

$$\frac{k_a \cdot k_b \cdot [\text{Co}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+} \cdot [\text{Pz}]}{k'_a + k_b \cdot [\text{Pz}]} \quad (54)$$

Para o caso em que:

$$k_b \cdot [\text{Pz}] \gg k'_a$$

a lei de velocidade se reduz a :

$$k_a \cdot [\text{Co}^{\text{III}}\text{TIM}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+} \quad (55)$$

Neste caso, a constante de velocidade de perda do radical hidroxil para formar o intermediário pentacoordenado independe do ligante de entrada.

No mecanismo dissociativo sugerido, a formação do intermediário penta coordenado esta coerente com outros mecanismos dissociativos propostos para complexos de cobalto (III) do ligante macrocíclico TIM, em estudos cinéticos, citados na literatura^(42,43).

É sabido que o ligante macrocíclico TIM induz um aumento na extensão de delocalização eletrônica em direção ao íon metálico, acentuando a polarizabilidade do íon metálico central. Esta acentuada polarizabilidade ajuda a estabilizar espécies penta coordenadas consideradas intermediárias em reações de substituição.

O mecanismo proposto neste trabalho, sugere a indução do processo de transferência eletrônica pela íon hidróxido coordenado, sendo o equilíbrio em seguida deslocado pela base pirazina, gerando como produto da reação o complexo de cobalto (II), $[\text{CoTIM}(\text{H}_2\text{O})(\text{Pz})]^{2+}$.

Por outro lado, para vários sistemas macrocíclicos, os estudos de ressonância de spin eletrônico tem confirmado que uma substancial transferência da densidade eletrônica pode ocorrer entre o íon metálico e o ligante macrocíclico⁽¹¹²⁾. A conjugação π no macrocíclico pode atuar como fonte de elétrons dependendo da demanda eletrônica para o sítio da reação.

TSUKAHARA e colaboradores⁽¹¹³⁾ estudaram a cinética de redução de vários macrocíclicos tetradentados de cobalto (III) pelo ácido L-ascórbico (H_2A). Sabe-se que os complexos de cobalto (III) tetraazamacrocíclicos e porfirínicos apresentam um caráter mole ("soft "), sendo assim esperado que o ácido ascórbico, o qual é um doador π , interaja com estes complexos. São sugeridos dois possíveis mecanismos para a reação dos complexos $[\text{Co}(\text{OH})(\text{N}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ com HA^- , onde N_4 é o ligante macrocíclico tetraaza: I) um mecanismo ponte, no qual o íon ascorbato está ligado a um ligante axial do complexo, antes de ocorrer a transferência eletrônica (56):

Os complexos de cobalto (II) e ligantes macrocíclicos tetradentados de quatorze membros com átomos de nitrogênio doadores são conhecidos como leves agentes redutores.

Devido à poucas informações com relação a cinética e mecanismos de reação de oxidação e redução destes complexos, Espenson estudou a reação de uma série de complexos de cobalto (II) tetradentados macrocíclicos, incluindo $[\text{CoTIM}]^{2+}$, com os halogênios bromo e iodo e com peróxido de hidrogênio⁽¹¹⁴⁾. Foi verificado que estes complexos são oxidados em solução aquosa ao correspondente produto monohaleto de cobalto (III).

O mecanismo proposto para estas reações, não somente na presença de reagentes simétricos como Br_2 , I_2 e H_2O_2 mas também na presença de reagentes assimétricos como HOBr , ROOH , PhCH_2Br e ICN segue uma sequência de duas etapas em que um radical ou uma espécie atômica aparece como intermediário⁽¹¹⁴⁾.



6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- ♣ Complexos macrocíclicos sintéticos, com quatro átomos de nitrogênio doadores de elétrons, despertam interesse devido sua analogia com moléculas biológicas, como a vitamina B₁₂, a hemoglobina e os citocromos. São capazes de simular diversos aspectos da estrutura e reatividade de biomoléculas.

- ♣ A semelhança dos complexos de ferro e cobalto do ligante macrocíclico TIM, respectivamente, com o ferro-heme presente em metaloproteínas e com a vitamina B₁₂, estimulam a sua utilização como complexos modelos.

- ♣ Os compostos estudados nesta tese forneceram informações importantes no que refere à espectroscopia e estrutura eletrônica, comportamento eletroquímico e espectroeletroquímico, EPR e cinética de compostos macrocíclicos.

- ♣ Os ligantes macrocíclicos oferecem vantagens quando se estuda as propriedades espectroscópicas e redox de sistemas modelos, devido a habilidade dos mesmos de manterem uma estereoquímica planar ou quase planar em torno do íon metálico, mesmo com alterações nos estados de oxidação.

- ♣ O ligante macrocíclico TIM oferece grandes vantagens por permitir um rígido controle estereoquímico do complexo, podendo-se parametrizar os efeitos sinérgicos ocorridos entre os ligantes axiais e equatoriais nos complexos, com isto permitindo estabilizar diferentes estados de oxidação. Enquanto os efeitos axiais podem dar informações sobre a sensibilidade do complexo para sofrer oxigenação, os efeitos equatoriais podem ser estudados para uma série de ligantes axiais doadores nitrogenados.

♣ Os complexos do ligante macrocíclico TIM, permitem estudos dos potenciais redox equacionando as afinidades metal-ligante, velocidade de transferência de elétrons, propriedades catalíticas etc...

♣ Com este trabalho confirmamos mais uma vez a importância das técnicas de voltametria cíclica e espectroeletróquímica no estudo de especiação de diferentes estados de oxidação do complexo em estudo, permitindo a identificação inclusive de espécies que somente se formam na superfície do eletrodo, como $\text{Fe}^{(I)}$ e $\text{Co}^{(I)}$.

♣ A estabilização de estados de oxidação não usuais do íon metálico central, é uma das mais pronunciadas características dos sistemas ligantes cíclicos.

♣ A estabilidade cinética e termodinâmica, imposta pelos ligantes macrocíclicos, determina as propriedades químicas e eletroquímicas não usuais, estabilizando complexos em estados formais de oxidação que não são possíveis de serem isolados ou estudados em outros tipos de compostos de coordenação.

♣ Acredita-se que a presença de insaturações no ligante macrocíclico TIM, aumenta o caráter mole do íon metálico central, devido ao aumento na delocalização de elétrons a partir do macrocíclico para o metal. Esta delocalização acentuada estabilizaria baixos estados de oxidação do íon metálico.

♣ Nota-se que o ligante equatorial insaturado, TIM, forma complexos estáveis com relação ao deslocamento do ligante a partir do centro metálico, uma vez que percebe-se que a estrutura do macrocíclico mantém-se após mudança do estado de oxidação do metal. O caráter mole do ligante favorece baixos estados de oxidação.

♠ A viabilidade de um número de derivados estruturais e a habilidade para complexar um grande número de metais em uma variedade de estados de oxidação, faz do TIM um macrocíclico atrativo como catalisador e sistema modelo bioinorgânico.

♠ O comportamento eletroquímico e espectroeletroquímico apresentado pelos complexos de ferro e cobalto do ligante macrocíclico TIM, bem como a labilidade dos ligantes axiais apresentada pelo complexo macrocíclico de ferro(II) TIM, permite a projeção de sistemas que atuem como catalisadores redox. Além disso, estas propriedades são essenciais para o desenvolvimento de polímeros lineares sintéticos, potencialmente condutores, onde as várias unidades monoméricas encontram-se unidas por ligantes ponte. Poucos estudos, tem focado o uso de metais de transição no desenvolvimento destes condutores lineares.

♠ Os resultados apresentados nesta tese, permitiram chegar a conclusões bastante satisfatórias, as quais, sem dúvida, reforçam a necessidade de se tentar compreender o papel do ligante macrocíclico, a natureza das ligações e as interações eletrônicas nos compostos de coordenação, que apresentam ligantes equatoriais macrocíclicos.

♠ Vale ressaltar que a química dos compostos macrocíclicos é um campo bastante amplo, que abre um enorme caminho de rotas e perspectivas de estudos. O avanço científico neste campo é de grande importância e precisa continuar crescendo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) KAIM, Wolfgang and SCHWEDERSKI, Brigitte. - *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*. Wiley, 1991.
- (2) OCHIAI, E. I. - *Bioinorganic Chemistry- An Introduction*. Allyn and Bacon Inc., Boston Mass, 1977.
- (3) TOMA, H. E. - *Química Bioinorgânica*. Org. Est. Americanos, v. 29, Washington, DC, 1984.
- (4) HUGHES, M.N. - *The Inorganic Chemistry of Biological Process*. John Wiley & Sons, 1985.
- (5) COTTON, F.A. and WILKINSON, G. - *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1980.
- (6) HERMANN, Dugas and PERSNEY, C. - *Bioorganic Chemistry, a chemical approach to enzyme action*. Springer-Verlag, New York Inc., 329-369, 1981.
- (7) CRICHTON, R.R. - *Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism*. New York, Ellis Horwood, 1991.
- (8) HALLIWELL and GRETTERIDGE. - *Free radicals in biology and medicine*. Oxford: Clarendon Press, 1989.
- (9) LIPPARD, Stephen J. - Oxo-bridged polyiron centers in biology and chemistry, Angew Chem. Int. Ed. Engl., 27, 344-361, 1988.
- (10) SENUZAN, N. M. and HUNT, R. L. - *Hemoglobin: its occurrence, structure and adaptation*. J. Chem. Ed., 59, 3, 173-178, 1982.
- (11) HENDRICKSON, W.A. - *The molecular architecture of oxygen. Carrying proteins*. Trends Biochem. Sci., 2, 108-111, 1977.
- (12) OCHIAI, E. I. - *Oxygen activation by heme, a theoretical and comparative study*. J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 2129-2132, 1974.
- (13) BOUCHER, L. J. - *Coordination chemistry of porphyrins*, Plenum Press New York and London, 1977.
- (14) URBACH, F.L. - *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*. Plenum Press, New York, 1979.

- (15) BUTLER, I.S. and HARROD, J.F. - *Química Inorgánica: Principios y Aplicaciones* Addison-Wesley Iberoamericana S.A., USA, 1992.
- (16) OCHIAI, E.I. - *Principles in bioinorganic chemistry*. J. Chem. Ed., 55, 631, 1978.
- (17) DOUGLAS, B.; Mc DANIEL, D. and ALEXANDER, J. - *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. John Wiley, 1994.
- (18) SCOTT, A. I. and GEORGOPAPADAKOU, N. H. - *On B₁₂ biosynthesis and evolution*. J. Theor. Biol., 69, 381- 84, 1977.
- (19) BONNETT, R. - *The chemistry of the vitamin B₁₂ model compounds*. Chem. Rev. 6, 3, 573 - 605, 1968.
- (20) OCHIAI, E. I. - *General Principles of Biochemistry of the Elements*. Plenum Press, New York, 1987.
- (21) MELSON, G. A. - *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*. Plenum Press, New York and London, 1979.
- (22) RAPSOMANKIS, S.; DONAR, O. F. X. and WEBER, J. H. - *Applied Organo Metallic Chemistry*. Plenum Press, New York, 115-118, 1987.
- (23) COLLMAN, J.P. - *Synthetic models for oxygen - binding hemoproteins*. Accounts Chem. Res., 10, 265, 1977.
- (24) BAYER, Ernst and HOLZBACH, G. Angew. Chem. Int. Ed., 16, 12, 117, 1977.
- (25) SCHRAUZER, G.N. - *Organocobalt chemistry of vitamin B₁₂ model compounds*. Acc. Chem. Res., 1, 97-103, 1968.
- (26) CURTIS, N.F. - *Transition-metal complexes with aliphatic schiff bases. Part I. Nickel (II) complexes with N-isopropylidene - ethylenediamine schiff bases*. J. Chem. Soc., 4409 - 4413, 1960.
- (27) BALDWIN, D.A. ; PFEIFFER, R.M.; REICHGOTT, D.W. and ROSE, N.J. - *Synthesis and reversible ligation studies of new low - spin iron(II) complexes containing a planar cyclic tetradentate ligand and other donor molecules including carbon monoxide*. J. Am. Chem. Soc., 95, 16, 5152, 1973.
- (28) NORMAN, Joe G.; CHEN, Luann M.L.; PERKINS, Christopher M. and ROSE, Norman J. - *Electronic structure of iron complexes containing extended ligand π systems*. Inorg. Chem., 20, 1403, 1981.

- (29) SMITH, H. W.; SANTARSIERO, B. D. and LINGAFEL, E. C. - *Bis(acetonitrile) (2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene) iron (II) hexafluorophosphate* $[Fe(C_{14}H_{24}N_4)(CH_3CN)_2](PF_6)_2$. Crys. Struct. Comm., 8, 49, 3053-3055, 1979.
- (30) AMRHEIN, P.I.; LOUGH, A.J. and MORRIS, R.H. - *Synthesis and structure of $Fe(TIM)(CNBPh_3)_2$, $TIM = 2,3,9,10$ -tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene. Conversion of Bph_4^- into $CNBPh_3^-$* . Inorg. Chem., 35, 4523, 1996.
- (31) DABROWIAK, J.C.; LEVECHIO, F.V.; GOEDKEN, V.L. and BUSH, D.H. *Complexes of iron (II) and iron (III) with the tetradentate macrocyclic 5,7,7, 12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca*. J. Am. Chem. Soc., 94, 26, 1972.
- (32) BUTLER, Alison and LINCK, R.G. - *Equilibrium and kinetic studies of substitution reactions of $[Fe(TIM)XY]^{2+}$ in aqueous solution*. Inorg. Chem. 23, 15, 1984.
- (33) McCANDLISH, L.E.; SANTARSIERO, B.D.; ROSE, N.J. and LINGAFELTER, E.C. *Acetonitrile(carbonyl)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraene) iron (II) Hexafluorophosphate*. Acta Cryst. B 35, 3053, 1979.
- (34) HOLLOWAY, C. E.; STYNES, D. V. and VUIK, C. P. J. - *Kinetics of ligand exchange in iron (II) complexes of 2, 3, 9, 10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene*. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 124, 1979.
- (35) KILDAHL, N. K.; ANTONOPOULOS, G.; FOURTIER, N. E. and HOBAY, W. D. - *Axial labilization by macrocyclic ligands. 4. Further studies of axial substitution in low-spin iron (II) complexes containing 14-membered tetraaza macrocyclic ligands*. Inorg. Chem., 24, 3, 429, 1985.
- (36) HAMILTON, D. E.; LEWIS, T.J. and KILDAHL, N.K. - *Axial labilization by macrocyclic ligands. 1. Kinetics of replacement of axial acetonitrile by imidazole and N-methylimidazole in iron(II) complexes of 2,3,9,10-tetramethyl and 2, 3, 9,10-tetraphenyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene*. Inorg. Chem 18, 12, 3364, 1979.
- (37) STYNES, Dennis V.; HUI, Yat Sun and CHEW, Vivien. - *Effects of spin change and insaturation in the axial socyanide to iron (II) macrocycles 14 ane, 15 ane, and TIM*. Inorg.Chem., 21, 1222, 1982.

- (38) HUNG, Y. and BUSCH, D.H. - *Ring size effects among metal complexes with macrocyclic ligands the kinetic of aquation of dichloro tetraamine complexes of cobalt (III) involving macrocyclic ligands.* J. Am. Chem. Soc., 99, 4977, 1977.
- (39) GOEL, R.G; HENRY, P.M. and POLYZOU, P.C.. - *Systematic variation of the redox potential of the Fe²⁺/Fe³⁺ couple in iron (II) complexes of 2,3,9,10 tetra substituted -1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene ligands.* Inorg. Chem., 18, 8, 2148, 1979.
- (40) TAIT, A.M.; LOVECCHIO, F.V. and BUSCH, D.H.;- *A spectrochemical and electrochemical study of complexes of cobalt with macrocyclic ligands having various degrees of unsaturation.* Inorg. Chem., 16, 9, 2206, 1977.
- (41) KILDAHL, N.K. and ANTONOPOULOS, G. - *Axial labilization by macrocyclic ligands. 5- Axial substitution on Co(II) complexes of a series of 14- membered tetraaza macrocyclic ligands.* J. Coord. Chem., 14, 293, 1986.
- (42) POON, C. K. - *Kinetics and mechanisms of substitution reaction of octahedral macrocyclic amine complexes.* Coord.Chem.Rev., 10, 1, 1973.
- (43) RILEMA, D. Paul; ENDICOTT, John F. and BARBER, John R. - *On cis and trans effects and the mechanisms of acid and base hydrolysis of axial ligands in cobalt (III) complexes containing macrocyclic (N₄) ligands.* J. Am. Chem. Soc., 95, 12, 6987, 1973.
- (44) PASTERNAK, R.F. and PARR, G.R. - *Substitution reactions of tetracarboxy phenylporphinatocobaltate (III) with thiocyanate and pyridine as a function of pH.* Inorg.Chem., 15, 3087, 1976.
- (45) MOK, Chupy and Endicott, John F. - *The photochemistry of organocobalt complex containing tetraaza macrocyclic ligands. Cobal - methyl homolysis and the nature of the cobalt carbon bond.* J. Am. Chem. Soc., 100, 1, 1978.
- (46) BARD, A.J. and FAULKNER, L. R. - *Electrochemical methods.* New York: Wiley, 1980.
- (47) KISSINGER, P.T., HEINEMAN, W.R. - *Cyclic voltammetry.* J. Chem. Ed., 60, 9, 702, 1983.
- (48) NICHOLSON, R.S., SHAIN, I. - *Theory of stationary electrode polarography.* Anal. Chem., 36, 4, 706, 1964.

- (49) HEINEMAN, William R. - *Spectroelectrochemistry. The combination of optical and electrochemical techniques.* J. Chem. Educ., 60, 4, 1983.
- (50) DeANGELIS, Thomas P. and HEINEMAN, William R. - *An electrochemical experiment using an optically transparent thin layer electrode.* J. Chem. Educ., 53, 9, 1976.
- (51) SAWYER, D.; HEINEMAN, W.R. and BEEBE, J.M. - *Chemistry experiments for instrumental methods.* John Wiley & Sons Inc., 1984
- (52) BANCROFT, G.M. - *Mössbauer spectra of inorganic compounds: bonding and structure in: Adv. Inorg. Chem. and Radioch.*, Academic Press, v. 15, 1972.
- (53) TAYLOR, L.T.; ROSE, N.J. and BUSH, D. H. - *Reactions of coordinated ligands. XVIII. Metal ion control in the synthesis of octahedral nickel (II) complexes of α -diketobis (3-aminopropylimines).* Inorg. Chem., 7, 785, 1968.
- (54) EGGLESTON, D.S. and JACKELS, S. C. - *Tetrasubstituted [14]-1,3,8,10-tetraene N_4 macrocyclic complex: synthesis, organic precursor, and template reaction mechanism.* Inorg. Chem., 19, 1593, 1980.
- (55) KRUMHOLZ, P. - *Studies on the coordinate bond. VI. The nature of the chromophoric group in iron (II) complexes of tridentate imine ligands.* Inorg. Chem., 4, 612, 1965.
- (56) BRANCROFT, G. M.; MAYS, M. J. and PRATER, B. E. - *A mössbauer study of structure and bonding in iron (II) low-spin compounds.* J. Chem. Soc. A, 956, 1970.
- (57) JACKELS, S. C. ; FARMERY, K. ; BAREFIELD, E. Kent ; ROSE, Norman J. and BUSCH, Daryle H. - *Some tetragonal cobalt (III) complexes containing tetradentate macrocyclic amine ligands with different degrees of unsaturation.* Inorg. Chem., 11, 12, 1972.
- (58) CRAGEL, JR. and DOUGLAS, B.E. - *Some amino acid cobalt (III) complexes containing tetradentate macrocyclic amine ligands.* Inorg. Chim. Acta, 10, 33, 1974.
- (59) POMPOSO, F.; STYNES, D.V. - *Iron benzoquinone dioxime complexes. Electronic effects on axial ligation to ferrous dioximes.* Inorg. Chem., 22, 569, 1983.

- (60) MOHANTY, J.G.; SINGH, R.P. and CHAKRAVORTY. - *A chemistry of tetravalent nickel and related species. I. MN6 coordination octahedral generated from hexadentate amine ligands.* Inorg. Chem., 14, 9, 2172, 1975.
- (61) LEVY, N.M. - *Reatividade, espectroscopia e eletroquímica de complexos macrocíclicos de Fe(II) e Fe(III), um modelo bioinorgânico.* Tese de Doutorado Departamento de Química - UFSC, Florianópolis, SC, 1992.
- (62) LEVER, A.B.P. - *Inorganic Electronic Spectroscopy.* Ed. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1968.
- (63) KRUMHOLZ, P. - *Iron (II) diimine and related complexes.* Struct. Bonding, 9, 139, 1971.
- (64) STADLER, E. - *Estudos de reatividade de complexos macrocíclicos de ferro(II).* Tese de Doutorado, IQ-USP, SP, 1988.
- (65) NORMAN, J.G.; CHEN, Luann M.L.; PERKINS, C. M. and ROSE, N. J. - *Electronic structure of iron complexes containing extended ligand π systems.* Inorg. Chem., 20, 1403, 1981.
- (66) TOMA, Henrique E. and NUNES, Fábio S. - *Kinetics and mechanisms of substitution of the axial and equatorial ligands in an iron (II) macrocyclic heme model complex.* International Journal of Chemical Kinetics, 25, 205, 1993.
- (67) TOMA, Henrique E. and NUNES, Fábio S. - *Electronic spectra of a series of iron (II) α -imino oxime macrocyclic complexes containing axial N-heterocyclic ligands.* Spectroscopy Letters, 25, 6, 757, 1992.
- (68) SOUZA, T.C.R.; STADLER, E. and LEVY, N. M. - *Espectroscopia e eletroquímica de um complexo macrocíclico de ferro heptacoordenado, com ligante axial 2-amino-metil-piridina.* Química Nova, 18, 2, 133, 1995.
- (69) MARTELL, A.E. - *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, v.6, 96, 1989.
- (70) ZWICKEL, A.M. and CREUTZ, C. - *Charge transfer spectra of Ruthenium(II) complexes.* Inorganic Chemistry, 10, 2395, 1971.
- (71) COLE, T.K. and LINCK, R.G. - *Hydrolysis of a metal-coordinated imine by a proton-containing transition state.* Inorg. Chem., 27, 8, 1498, 1988.

- (72)RADONOVICH, L. J.; BLOOM, Allen and HOARD, J.L. – *Stereochemistry of low-spin iron porphyrins.II. Bis (piperidine)- α , β , γ , δ - tetraphenylporphinatoiron (II).* J. Am. Chem. Soc., 94, 6, 2073, 1972.
- (73)PANDEY, Krishna K. and MASSOUDIPOUR, Morteza. - *Preparation and characterization of the first disulphidothionitrato metalloporphyrin in complex: disulphidothionitrato(meso-tetraphenylporphinato)- iron(III).* Inorg. Chem. Acta, 138, 169, 1987.
- (74)TOMA, H. E. and STADLER, E. – *Electrochemical behaviour of a heme model complex in aqueous solution.* J. Electroan. Chem., 235, 179, 1987.
- (75)STADLER, E. and TOMA, H. E. - II Simp. Nac. de Química Inorgânica, 1984, São Paulo, S.P.
- (76)GOEDKEN, V. L.; PARK, Y.; PENG, S. and NORRIS, J.M. - *Synthesis and structural characterization of iron (II) complexes of a new completely conjugated macrocyclic ligand derived from 2,6-diacetylpyridine and hydrazine.* J. Am. Chem. Soc., 96, 25, 7693, 1974.
- (77)HOLMES, F. and JONES, F.- *Metal complexes of histamine and some structural analogues. Part I.* J. Chem. Soc., 2398, 1960.
- (78)TOMA, H.E. and SILVA, A. C. C.- *Electron transfer and autoxidation kinetics of the bis (imidazole) bis (dimethylglyoximato) iron (II) complex.* Can. J. Chem., 64, 1280, 1986.
- (79)STADLER, E. and TOMA, H. E. –*Oxidative dehydrogenation of an iron tetraaza cyclotetradecatriene complexes.* Inorg. Chem. Acta, 119, 49, 1986.
- (80)LEVY, N.M.; SOUZA, T.C.R. and STADLER, E. - *Voltammetric titration of the complex $[FeTIM(H_2O)_2]^{2+}$ in an aqueous solution.* J. Braz. Chem. Soc., 6, 1, 89, 1995.
- (81)GEIGER, D.K.; PAVLAK, E.J. and KASS, L.T.- *The determination of axial ligand binding constants for iron porphyrins by cyclic voltammetry.* J. Chem.Ed., 68, 337, 1991.
- (82)PEARSON, G.- *Recent advances in the concept of hard and soft bases.* J. Chem. Ed., 64, 7, 561, 1987.

- (83)MELLO, M. and DRAGO, V. - *Estudo de complexos modelo bio-inorgânicos por espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe* . Tese de Mestrado, UFSC, SC, 1990.
- (84)GIBB, T.C. and GREENWOOD, N.M. - *Mössbauer spectroscopy*. Chapman and Hall, London, 1971.
- (85)NELSON, S. M.; MCLLROY, P. D. A.; STEVENSON, C.S.; KÖNIG, E.; RITTER, G. and WAIGEL, J. - *Quadridentate versus quinquedentate coordination of Some N_5 and N_2O_3 macrocyclic ligands and an unusual thermally controlled Quintet/singlet spin transition in an iron (II) complex*. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 991, 1986.
- (86)DREW, M. G. B.; OTHMAN, A.H. and NELSON, S.M.- *Seven-co-ordination in metal complexes of quinquedentate macrocyclic ligands. Part VI. Crystal and molecular structures of two pentagonal bipyramidal iron (II) complexes*. J. Chem. Soc. Dalton, 1394, 1976.
- (87)WALKER, F.A.; LO, M.-W and REE, M.T.- *Electronic effects in transition metal porphyrins. The reactions of imidazoles and pyridines with a series of para-substituted tetraphenylporphyrin complexes of chloroiron (III)*. J. Am. Chem. Soc. 98, 18, 5552, 1976.
- (88)ROSSOTIT, F.C. and ROSSOTIT, H. - *The determination of stability constants*. McGraw-Hill; New York, 17, 1961.
- (89)VLCEK, A. A.- *Ligand base redox series*. Coord. Chem. Rev., 4, 3, 39, 1982.
- (90)GHOSH, Phalguni and CHAKRAVORTY, Animesh. - *Hydroxamatos of bis (2,2'-bipyridine Ruthenium; synthesis, protic, redox and electroprotic equilibria spectra and spectroelectrochemical correlations*. Inorg. Chem., 23, 15, 2242, 1980.
- (91)TAIT, A. Martin; HOFFMAN, M.Z. and HAYON, E.- *The reactivity of cobalt (III) complexes containing unsaturated macrocyclic ligands in aqueous solution*. J. Am. Chem. Soc., 98, 1, 86, 1976.
- (92)BIGOTTO, A.; COSTA, G.; MESTRONI, G.; PELLIZER, G.; PUXEDDU, A.; REISENHOFER, E.; STEFANI, C. and TAUZAER, G.- *Extension of the "model" approach to the study of coordination chemistry of vit. B_{12} group compounds*. Inorg. Chim. Acta, 41, 1970.

- (93) SUTTON, D. - *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*. Reverté, Espanha, 1975.
- (94) COSTA, G.; PUXEDDU, A. and REISENHOFER, E. - *Redox properties of cobalt chelates with delocalized electronic structure: organometallic derivatives* J. Chem. Soc.: Dalton Trans., 1519, 1972.
- (95) RILLEMA, D.P.; ENDICOTT, J.F. and PATEL, R.C. - *Outer - sphere electron reactions of macrocyclic complexes of cobalt (III)*. J. Am. Chem. Soc., 94, 2, 1972.
- (96) LEE, L.P. and SCHRAUZER, G.N. J. - *The reactions of vitamin B_{12a} and of cobaloximes with carbon monoxide. Evidence for self-reduction of vitamin B_{12a} in neutral*. J. Am. Chem. Soc., 90, 19, 5274, 1968.
- (97) PRATT, J. M. - *Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂*. Academic Press, New York, 1972.
- (98) FARMERY, K. and BUSCH, D.H. - *Monoalkyl derivatives of the cobalt (III) complexes of a tetradentate macrocyclic ligand containing α -diimine groups*. Inorg. Chem., 11, 2901, 1972.
- (99) SCHRAUZER, G.N. and DEUTSCH, E. - *Reactions of cobalt (I) supernucleophiles. The alkylation of vitamin B_{12s}, cobaloximes (I), and related compounds*. J. Am. Chem. Soc., 91, 12, 3341, 1969.
- (100) FLEISCHER, E.B. and KRISHNAMURTHY, M. - *Reduction of acetylene and nitrogen by a cobalt-porphyrin system*. J. Am. Chem. Soc., 94, 4, 1382, 1972.
- (101) FORSHEY, P.A. and KUWANA, T. - *Electrochemical and spectral speciation of iron tetrakis(N-methyl-4-pyridyl) porphyrin in aqueous media*. Inorg. Chem., 20, 693, 1981.
- (102) LITEPLO, M.P. and ENDICOTT, J.F. - *Bridging and nonbridging ligand effects in some reversible reductions of macrocyclic complexes of cobalt (III)*. Inorg. Chem., 10, 7, 1420, 1971.
- (103) RILLEMA, D. P. and ENDICOTT, J. F. - *Oxidation - reduction chemistry of complexes containing macrocyclic ligands. Free - energy correlations for oxidations of cobalt (II) complexes*. J. Am. Chem. Soc., 94, 25, 8711, 1972.

- (104)HOON, T.G. and MOK, C.Y. - *Photolysis of a cobalt(III) complex with a tetradentate macrocyclic N4 ligand photoredox reaction.* Inorganica Chimica Acta, 62, 231, 1982.
- (105)KILDAHL, N.K. and ANTONOPOULOS, G. - *Axial labilization by macrocyclic ligands. 5. Axial substitution in Co(III) complexes of a series of 14- membered tetraaza macrocyclic ligands.* J. Coord. Chem., 14, 293, 1986.
- (106)GLAVAS, M.; EL- NASR, S. and REYNOLDS, W. L.- *Solvent interchange of pentaamminecobalt (III). Ions in water-acetonitrile and in dimethyl sulfoxide-acetonitrile media.* Inorg. Chem., 20, 751, 1981.
- (107)RILLEMA, D.P. ; ENDICOTT, J.F. and KANE MAGUIRE, N.A.P.- *Self-exchange reactions of cobalt complexes and implications concerning redox reactivity of vitamin B₁₂.* J. Chem. Comm., 495, 1972.
- (108)FARMERY, K.; KILDAHL, N.K. and BUSCH, D.H.- *Axial coordination in cobalt (II) complexes of two synthetic macrocyclic ligands containing the bidentate α -dimine group.* J. Coord. Chem., 10, 85, 1980.
- (109)ENDICOTT, J.F.; DURHAN, B.; GLICK, M.D.; ANDERSON, T.J.; KUSZAJ, J.M.; SCHMONSEES, W.G. and BALAKRISHNAN, K.P. - *Oxidation - reduction reactions of complexes with macrocyclic ligands. Structure - reactivity relations and reorganization barriers for outer - sphere electron -transfer reactions of low - spin cobalt(III) - cobalt (II) couples.* J. Am. Chem. Soc., 103, 6, 1431, 1981.
- (110)ENDICOTT, J.F.; LILIE, J.; KUSZAJ, J.M.; RAMASWAMY, B.S.; SCHMONSES, W.G.; SIMIC, M.G.; GLICK, M.D. and RILLEMA, D.P. - *The trans -influence and axial interactions in low spin, tetragonal cobalt (II) complexes containing macrocyclic and/ or cyano ligands. Pulse radiolytic studies in fluid solution, electron paramagnetic ressonance spectro at 77 K, and crystal X- ray structures.* J. Am. Chem. Soc., 90, 23, 6541, 1968.
- (111)SCHRAUZER, G.N. and LEE, L.P.- *The molecular and electronic structure of vitamin B_{12r}, cobaloximes (II), and related compounds.* J. Am. Chem. Soc., 90, 23, 6541, 1968.

- (112)LINDOY, L. F. – *The chemistry of macrocyclic ligand complexes*. Cambridge University Press, 1989.
- (113)TSUKAHARA, K.; IZUMITANI, T. and YAMAMOTO, Y. – *The reduction of cobalt (III) complexes by ascorbic acid. II. The kinetics and mechanisms of the reactions of diaqua and aquahydroxo macrocyclic N₄ complexes*. Bull. Chem.Soc. Jpn., 55, 1, 130, 1982.
- (114)ESPENSON, J. H. and HECKMAN, R. A.- *kinetics and mechanism of oxidation of cobalt (II) macrocycles by iodine, bromine and hydrogen peroxide*. Inorg. Chem.,18, 1, 38, 1979.