

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO ARAGUAIA
Programa de Pós – Graduação em Ciência de Materiais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE
FERRO II CONTENDO LIGANTES HETEROCÍCLICOS
NITROGENADOS**

JESYCA MAYRA FREITAS DIAS DOS SANTOS

Barra do Garças – MT

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO ARAGUAIA
Programa de Pós – Graduação em Ciência de Materiais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE
FERRO II CONTENDO LIGANTES HETEROCÍCLICOS
NITROGENADOS**

JESYCA MAYRA FREITAS DIAS DOS SANTOS

Licenciada em Química

Orientador: Prof. Dr. WAGNER BATISTA DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Mato Grosso, para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Barra do Garças – MT

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.

F866s Freitas Dias dos Santos, Jesyca Mayra.
Síntese e Caracterização do Complexo de Ferro II
Contendo Ligantes Heterocíclico Nitrogenados / Jesyca
Mayra Freitas Dias dos Santos. -- 2017
56 f. ; 30 cm.

Orientador: Wagner Ribeiro dos Santos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Mato
Grosso, Campus Universitário do Araguaia, Programa de
Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Barra do Garças,
2017.

Inclui bibliografia.

1. fotoconversão de energia. 2. composto de
coordenação. 3. estrutura química. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a)
autor(a).

Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO ARAGUAIA-CUA
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

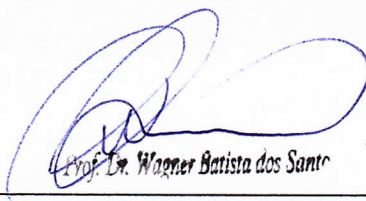
Título: Síntese e Caracterização do Complexo de Ferro II Contendo Ligantes Heterocíclicos Nitrogenados

Autor: Jesyca Mayra Freitas dias dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Wagner Batista dos Santos

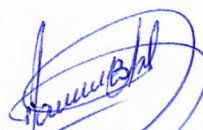
Data da Aprovação: 04/09/2017

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Wagner Batista dos Santos

Prof. Dr. Wagner Batista dos Santos (Orientador)
ICET/CUA/UFMT



Prof. Dr. Claudemir Batalini
ICET/CUA/UFMT



Profa. Dra. Martha Tussolini
UFMT/ Campus Barra do Garças – MT

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

Dedico este trabalho aos meus pais **Amadeu** e **Angela**, e ao meu irmão **Amadeu Douglas** que com muito carinho, apoio e amor não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida, pelo contrário, estiveram ao meu lado cuidando de mim e este carinho foi à força necessária para seguir.

Ao meu esposo, **Genito Santos**, quem eu amo partilhar a vida. O seu companheirismo, compreensão e alegria foram o suporte nos momentos de dificuldades, bem como, a sua admiração trouxe paz e segurança me dando à certeza que fazer o mestrado foi à escolha certa em minha vida. Agradeço a Deus por estar ao meu lado.

A minha pequena **Alice** que mesmo estando em meu ventre já sinto a tão presente em minha vida me inspirando a buscar mais conhecimento e ser mais que fui até hoje.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** por ser essencial em minha vida, meu guia, socorro presente na hora da angústia, pois sem **Ele** eu não teria forças para essa longa caminhada.

Ao meu orientador **Prof. Dr. Wagner Batista dos Santos** pela valiosa orientação que fez sem medir esforço, sempre disponível a me instruir a fazer o melhor com muita paciência e compreensão. Sou grata por confiar em mim e também por me incentivar a acreditar em meu potencial, posso dizer que és o responsável pela missão que agora se cumpre. Fica registrada aqui a admiração que tenho como pesquisador e amigo que será sempre lembrado como referência para meu crescimento profissional. Obrigada por tudo.

A todos os amigos do Lemat. Aos mestrandos, **Baiano e Fabrício** e em especial a **Andressa** pela força e vibração que desde a graduação esteve presente e agora em relação a esta jornada. A **Kátia** que sempre se dispôs a me ajudar de forma incondicional tanto na realização deste trabalho como na minha vida pessoal. Aos colegas de Iniciação científica, e em especial a **Kelly Amorin e Dario Batista** que me prestou grande apoio na execução de alguns procedimentos. Um muito obrigado a cada um de vocês.

Aos colegas **José Augusto** da UNESP de Araraquara por realizar a análise térmica e **Ana** da UFMT campus Cuiabá por realizar análise UV/vis sendo de grande importância para este trabalho.

As minhas amigas **Aliny, Fabiana e Lídyane** e ao amigo **Wellerson Davi** pela preciosa amizade que construímos durante as tardes de estudos e momentos de descontrações vividas fora do ambiente acadêmico.

A UFMT/ICET/CUA e ao PPGMAT, por fornecer ambiente de conhecimento, informação e estrutura física para produção deste trabalho.

ACAPES e CNPq pelo apoio e auxílio financeiro.

A todos que, com boa intenção, colaboraram para a realização e finalização deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE FERRO

II CONTENDO LIGANTES HETEROCÍCLICOS

NITROGENADOS

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar um complexo de ferro (II) com ligantes heterocíclicos nitrogenados. O complexo foi caracterizado por espectroscopia na região do ultravioleta visível e infravermelho médio. Testes qualitativos utilizando nitrato de prata e solubilidade foram realizados para auxiliar na determinação da composição estrutural do complexo. Estudos computacionais foram realizados para determinar a energia dos isômeros e assim determinar a provável estrutura do complexo. A análise com nitrato de prata indicou que os cloros estão coordenados ao metal indicando a formação de um complexo neutro. O teste de solubilidade indicou que o complexo possui baixa solubilidade nos solventes testados o que é característico de compostos de coordenação neutros. O espectro de absorção no ultravioleta visível possibilitou verificar um perfil de banda em 497 nm atribuída ao tipo MLCT. A espectroscopia na região do infravermelho médio mostrou bandas características dos ligantes bipyridina e isonicotinamida além de evidenciar que a coordenação dos ligantes ao centro metálico ocorreu através do átomo de nitrogênio dos anéis piridínicos. O estudo teórico dos isômeros foi realizado utilizando o cálculo computacional para otimização das estruturas dos isômeros e simulação de técnicas espectroscópicas. Esses estudos forneceram importantes parâmetros que auxiliaram na distinção de uma possível estrutura geométrica (*cis* ou *trans*). O estudo de análise térmica TG-DTA foi empregado com o intuito de verificar o estado de oxidação do metal.

Palavras-chaves: fotoconversão de energia, composto de coordenação, estrutura química.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE IRON COMPLEX II CONTAINING NITROGENED HETEROCYCLIC LIGANTS

ABSTRACT

This work aimed to synthesize and characterize an iron (II) complex with nitrogenous heterocyclic ligands. The complex was characterized by spectroscopy in the visible ultraviolet and medium infrared regions. Qualitative tests using silver nitrate and solubility were performed to aid in the determination of the structural composition of the complex. Computational studies were performed to determine the energy of the isomers and thus determine the probable structure of the complex. Analysis with silver nitrate indicated that the chlorides are coordinated to the metal indicating the formation of a neutral complex. The solubility test indicated that the complex has low solubility in the solvents tested which is characteristic of neutral coordination compounds. The visible ultraviolet absorption spectrum allowed to verify a band profile at 497 nm attributed to the MLCT type. The spectroscopy in the middle infrared region showed bands characteristic of the bipyridine and isonicotinamide ligands and showed that the coordination of the ligands to the metallic center occurred through the nitrogen atom of the pyridine rings. The theoretical study of the isomers was carried out using the computational calculation to optimize the structures of the isomers and simulation of spectroscopic techniques. These studies provided important parameters that helped to distinguish a possible geometric structure (cis or trans). The thermal analysis study TG-DTA was used in order to verify the oxidation state of the metal.

Keywords: Photoconversion of energy, coordination compound, chemical structure.

ABREVIATURAS

isn = isonicotinamida

bipy = 2,2' Bpiridina

DMF = Dimetilformamida

IV = infravermelho

UV = ultravioleta

UV-Vis = Ultravioleta-visível

TCML = transferência de carga metal-ligante

TIL = transições internas dos ligantes

DSSC = Dye sensitized solar cell

TG-DTA = Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1. Complexo de rutênio cis-[Ru(2,2'-bipiridil-4,4'-dcbH ₂)(NCS) ₂].	16
FIGURA 2. Modelo de um complexo de geometria octaédrica: M (metal); L (ligante); n+ (carga do metal e do complexo)	19
FIGURA 3. Configuração eletrônica para o íon d ⁶ Fe ⁺²	20
FIGURA 4. Esquema representando a retrodoação entre os orbitais d do metal e o orbital p do ligante.	21
FIGURA 5. Estruturas químicas dos ligantes heterocíclicos nitrogenados (a) Pirrol e (b) Piridina.....	22
FIGURA 6. Estrutura Química dos ligantes heterocíclicos nitrogenados.	23
FIGURA 7. Esquema da rota de síntese para obtenção do complexo de [Fe(bipy)(isn) ₂ (Cl) ₂]......	27
FIGURA 8. Rota de síntese do complexo [Fe(bipy)(isn) ₂ (Cl) ₂]......	29
FIGURA 9. Complexo obtido de [Fe(bipy)(isn) ₂ (Cl) ₂].	30
FIGURA 10. Esquema representando a reação de precipitação de cloro no complexo e no composto de partida através do nitrato de prata	32
FIGURA 11. Espectro qualitativo UV-VIS experimental do complexo [Fe(bipy)(isn) ₂ (Cl) ₂] em DMF.	33
FIGURA 12. Espectro eletrônico quantitativo UV-VIS do ligante isonicotinamida em etanol com concentração igual a 1,14x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	34
FIGURA 13. Espectro eletrônico quantitativo UV-VIS do ligante 2,2' bipiridina em etanol com concentração igual a 4,6x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	34
FIGURA 14. Sobreposição dos espectros UV-VIS dos ligantes isn e bipy juntamente com o espectro do complexo [Fe(bipy)(isn) ₂ (Cl) ₂].	35

FIGURA 15. Espectro infravermelho médio do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$.	37
FIGURA 16. Espectro infravermelho médio do ligante isonicotinamida e do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$.	37
FIGURA 17. Espectro infravermelho médio do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ e ligante 2,2' bipyridina.	38
FIGURA 18. Sobreposição dos espectros das bandas correspondente à interação com o centro metálico.	40
FIGURA 19. Estruturas dos isômeros da molécula $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ otimizadas pelo programa pelo programa computacional Gauss 09®.	41
FIGURA 20. Espectro infravermelho teórico e experimental.	42
FIGURA 21. Espectros infravermelhos na região do ν (NH ₂) do complexo e dos isômeros teóricos cis e trans.	44
FIGURA 22. Espectros infravermelhos na região do ν (C=O) do complexo e dos isômeros teóricos cis e trans.	44
FIGURA 23. Espectros infravermelhos na região Φ exp – cont anel do complexo e dos isômeros teóricos cis e trans.	45
FIGURA 24. Curva TG/DTA complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ em atmosfera de nitrogênio.	46

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1. Reagentes, solventes e a marca do material.	25
TABELA 2. Solubilidade do complexo sintetizado	31
TABELA 3. Dados UV-VIS experimental dos compostos analisados.	36
TABELA 4. Infravermelho experimental dos ligantes livres e do complexo.	38
TABELA 5. Energias relativas dos isômeros da molécula [Fe(bipy)(isn) ₂ (Cl) ₂].	41
TABELA 6. Frequências calculadas por DFT dos isômeros [Fe(bipy)(isn) ₂ (Cl) ₂] e FTIRmed (4000-600 cm ⁻¹) com atribuição aproximada de bandas.	43

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3. REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 Aspectos Gerais dos Compostos de Ferro (II)	18
3.2 Aspectos Gerais dos Compostos de Coordenação do Ferro II	18
3.3 Aspectos gerais dos ligantes Heterocíclicos Nitrogenados	22
4. METODOLOGIA	25
4.1 Procedimentos	25
4.1.1 Reagentes, purificações e síntese.	25
4.1.2 Reagentes e Solventes	25
4.1.3 Purificação.....	26
4.1.3.1 Purificação da isonicotinamida	26
4.2 Linha de Argônio.....	26
4.3 Síntese do complexo.....	26
4.3.1 Síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$	26
4.3.1.1 Purificação do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$	27
4.4 Caracterizações.....	28
4.4.1 Teste qualitativo de solubilidade	28
4.4.2 Teste qualitativo com nitrato de prata.....	28
4.4.3 Instrumentação.....	28
4.4.4 Cálculo teórico.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29

5.1 Síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$	29
5.2 Solubilidade do complexo	31
5.3 Análise qualitativa com Nitrato de Prata	32
5.4 Espectros na região do UV-Vis	33
5.5 Espectroscopia no Infravermelho.....	36
5.6 Energias dos Isômeros	40
5.7 Análise da simulação do infravermelho.....	42
5.8 Técnica termoanalítica Curva TG - DTA	46
6. CONCLUSÃO	47
7. REFERÊNCIAS	48
8. APÊNDICES	52
8.1 Apêndice A.....	52
8.2 Apêndice B.....	54

1. INTRODUÇÃO

O uso excessivo de combustíveis fósseis e os efeitos decorrentes das mudanças climáticas têm proporcionado inúmeras pesquisas por fontes de energia consideradas renováveis e limpas.

O sol por ser a única fonte disponível em todo planeta, tem chamado atenção por representar uma fonte para a produção de energia elétrica e se tornado um campo relevante de pesquisa, impulsionada principalmente pela crescente demanda mundial por energia e aos impactos gerados pela matriz energética atual. (HAGFELDT et al., 2010).

Um tipo de célula solar, a dye-sensitized solar cell (DSSC), surgiu como uma inovação principalmente, pela promessa de diminuição dos custos de fabricação e de geração de energia. Este tipo de dispositivo é constituído por um semiconductor nanoparticulado geralmente TiO_2 sendo este sensibilizado por um corante que apresenta boa absorção em um amplo intervalo de comprimento de onda (GHOLIZADEH et al., 2017; KALYANASUNDARAM; GRÄTZEL, 1997).

Dentro desta linha alguns compostos de coordenação tem se destacado como possíveis corantes sensibilizadores em conversão de energia solar, por apresentarem propriedades óticas específicas (HAO et al., 2006). Dentre esses compostos, àqueles obtidos a partir de metais de transições com configuração eletrônica d^6 coordenados a ligantes heterocíclicos nitrogenados tem apresentado resultados promissores (AGNALDO et al., 2006).

Dentre os compostos coordenados que apresentam esta possibilidade estão os compostos da família VIII B tais como o rutênio. Mostra a literatura que compostos de Rutênio (II e III) obtidos a partir de compostos polipiridínicos, têm sido extensivamente utilizados como precursores em sistemas de DSSC (FIORE et al., 2008; PAVAN KUMAR et al., 2015).

Um bom exemplo, é o composto *cis*-[Ru(2,2'-bipiridil-4,4-dcbH₂)(NCS)₂], apresentado na figura 1, mais comumente conhecido como N3 (PARIS & BRANDT, 1959; HIPPS & CROSBY, 1975) que mostrou uma boa eficiência fotoquímica abrindo possibilidades para estudos com outros centros metálicos.

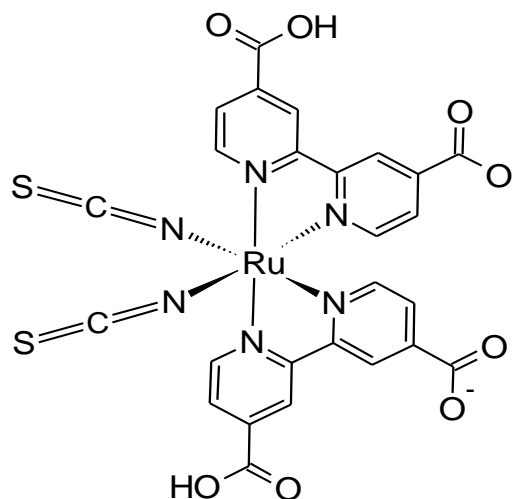


FIGURA 1. Complexo de rutênio cis-[Ru(2,2'-bipiridil-4,4'-dcbH₂)(NCS)₂]. (Adaptada pelo autor; ChemSketch).

Com o intuito de obter novos materiais que aumente a eficiência de conversão no dispositivo DSSC, outros corantes têm sido pesquisados e apesar de o rutênio ser bastante utilizado neste tipo de sistema, seu alto custo de aquisição constitui um problema para a sua utilização em larga escala.

Pensando no custo, estudo com o elemento ferro pertencente à mesma família do rutênio se mostra como uma alternativa interessante por possuir baixo valor de aquisição, além de propriedades químicas semelhantes à do rutênio (FILHO, 2014; VINCENTI et al., 1985).

A literatura mostra a forte tendência do íon metálico ferro em formar complexos com ligantes nitrogenados, revelando entre outras propriedades, intensas bandas de transferência de carga (MLCT) (MCMORAN et al., 2014; SOLIMAN et al., 2013).

Esta característica credencia os complexos de ferro a serem precursores de novos sistemas, capazes de absorver energia luminosa e utilizar essa energia em processos em que a luz tem papel fundamental, tais como sistema “antena” captadoras de luz, centros de reações artificiais, interruptores moleculares, portões lógicos, trocadores de registros, entre outras (BONHÔTE et al., 1999; CUMMINS et al., 2000).

Desde então, muitos compostos de Ferro (II) tem sido sintetizados visando ampliar o efeito capturador de elétrons e, conseqüentemente, aumentar a possibilidade de utilização em processos induzidos pela luz.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho visa sintetizar e caracterizar um complexo de Ferro II com ligantes heterocíclicos nitrogenados.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver a rota de síntese utilizando o cloreto de ferro II com o ligante 2,2' bipyridina e isonicotinamida;
- Realizar a caracterização por meio das técnicas espectroscópicas de ultravioleta-visível e infravermelho;
- Utilizar o cálculo teórico de otimização e análise vibracional a fim de sugerir uma possível estrutura isomérica para o complexo sintetizado;
- Determinar a estabilidade térmica por TG-DTA.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aspectos Gerais dos Compostos de Ferro (II)

De acordo com a classificação periódica dos elementos, o Ferro é um metal de transição situado no grupo 8B, identificado pelo símbolo Fe, com número atômico 26 e massa atômica 55,85. Na natureza existem quatro tipos de isótopos: ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe e ^{58}Fe , sendo que o de maior abundância relativa é o de isótopo 56 (91,7%) (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Eletronicamente, o estado de oxidação máximo para o Ferro é (+VI) embora sejam encontrados poucos compostos nesse estado. O estado de oxidação mais importante para o Ferro é (+II), e seus sais são, geralmente, denominados sais ferrosos, que são compostos cristalinos apresentando cor verde pálida como nos compostos $\text{FeSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, sendo todos eles estáveis em meio aquoso (LEE, 1999).

Estes compostos são na realidade um hexaaquocomplexo de estrutura octaédrica, uma vez que na presença de base forma o hidróxido ferroso; esta característica do íon ferroso o torna inviável à utilização em meio básico ao que tange a síntese de novos complexos (DE FARIAS, 2005).

O metal puro é muito reativo, apresenta-se na cor prateada e não é muito duro. Quando colocado sob atmosfera oxida facilmente formando em óxido férrico (ferrugem). O Ferro não é encontrado em sua forma elementar, mas como óxidos, nos quais se destacam a hematita, Fe_2O_3 , a magnetita, Fe_3O_4 , a elimonita $\text{FeO}(\text{OH})$, siderita, FeCO_3 e pirita FeS_2 . Os óxidos são bastante utilizados devido às inúmeras propriedades químicas, magnéticas e elétricas que os tornam importantes do ponto de vista científico e tecnológico.

3.2 Aspectos Gerais dos Compostos de Coordenação do Ferro II

Um composto de coordenação é a combinação de um ácido de Lewis que é o metal com várias bases de Lewis. O metal é o receptor, enquanto, os ligantes são doadores de densidade eletrônica.

Os compostos de coordenação em sua maioria são coloridos, pois suas cores provêm das interações eletrônicas do tipo d-d (centrada no metal) ou do

tipo transições de carga metal-ligante (MLCT), ao estado de oxidação, tipo do ligante e a geometria em torno do átomo central (SOLOMON; LEVER, 1999).

De acordo com a IUPAC são representados entre colchetes, sendo que o metal é localizado no centro da molécula, enquanto, os ligantes estão situados ao redor. A figura 2 mostra esquematicamente a forma para um complexo octaédrico.

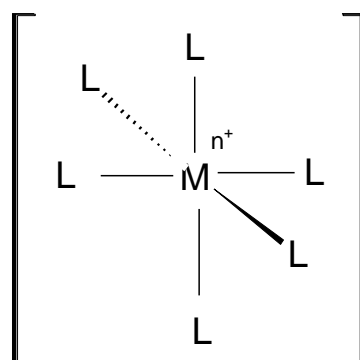


FIGURA 2. Modelo de um complexo de geometria octaédrica: M (metal); L (ligante); $n+$ (carga do metal e do complexo). (Adaptada pelo autor; ChemSketch).

O Fe (II) forma inúmeros complexos hexacoordenados, no qual a estrutura consiste em um átomo metálico no centro rodeado por seis ligantes não necessariamente iguais (BÖRZEL et al., 2002). Essa ocorrência é devido ao tamanho do íon com elevada carga, possuindo orbitais d vazios de baixa energia, capazes de receber pares de elétrons isolados.

Pearson considerou que ácidos e bases de Lewis são espécies duras e moles. Os ácidos e bases de natureza dura são pequenos e pouco polarizáveis, enquanto os ácidos e bases de natureza mole tendem a serem grandes e mais polarizáveis (PEARSON, 1963). Uma regra foi estabelecida mediante a estabilidade de formação dos complexos:

- Ácidos duros preferem se ligar a bases duras;
- Ácidos moles preferem se ligar a bases moles.

De acordo com a definição de Pearson, o Ferro (II) é um ácido mole com distribuição eletrônica $3d^6$, tamanho relativamente grande e elétrons externos facilmente excitados, coordenando preferencialmente com ligantes que são mais polarizáveis e que possuem sítios de ligações contendo nitrogênio e/ou

enxofre. Essa característica explica a preferência dos íons de Fe (II) em coordenar com ligantes específicos tais como os heterocíclicos nitrogenados.

Ligantes de campo fraco, (spin alto) formam compostos de ferro (II) com quatro elétrons desemparelhados, fazendo com que compostos desta natureza apresentem propriedades magnéticas, porém não apresente a ocorrência de transição eletrônica do tipo d-d (restrição por spin) (CAO et al., 2014).

No entanto, ligantes de campo forte tais como o cianeto (CN⁻) e 1,10-fenatrolina provocam o emparelhamento dos elétrons em orbitais de baixa energia provocando, em compostos de ferro (II) a ausência de propriedades magnéticas, e a ocorrência de processos de transferência de elétrons entre os orbitais d, (transição centrada no metal). A figura 3 ilustra a distribuição dos elétrons para as duas situações em função do ligante.

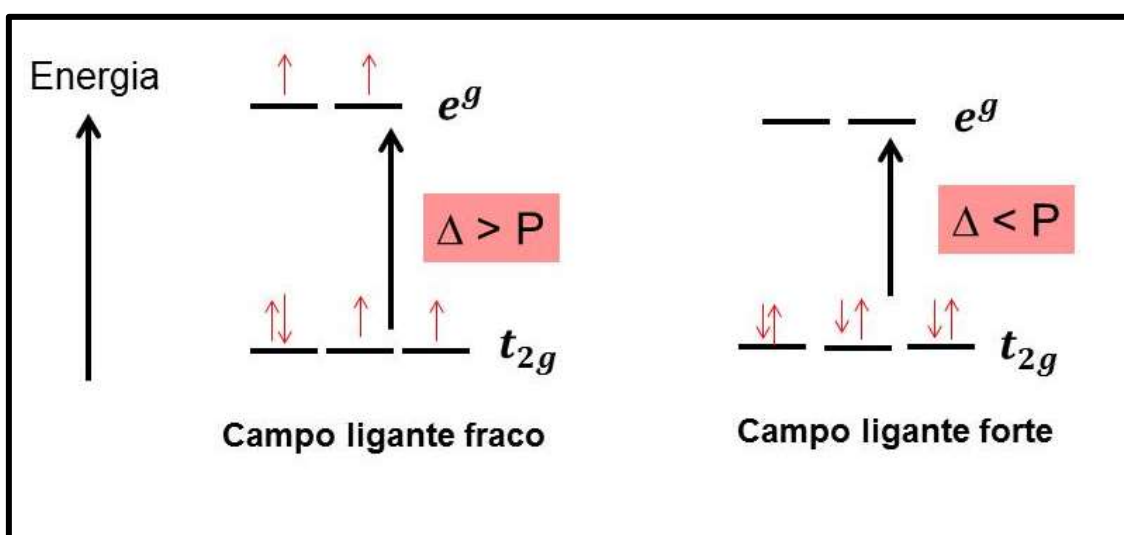


FIGURA 3. Configuração eletrônica para o íon d6 Fe⁺². (Adaptada pelo autor)

Para que um complexo estável se forme, uma estrutura eletrônica adequada deve ser obtida, ou seja, deve haver orbitais vazios do metal para receber elétrons dos ligantes com pares de elétrons livres para doação. Para compostos octaédricos a interação entre orbitais do metal e elétrons livres do ligante ocorre nos eixos de ligação σ (CONSTABLE, 2005).

Outra combinação entre o metal e o ligante ocorre por um processo denominado retrodoação, representado na figura 4. Isto significa que o ligante heterocíclico nitrogenado têm orbitais π , de baixa energia e simetria adequada

para a retrodoação de elétrons com o metal. (SANTIAGO, 2004). A ocorrência deste tipo de interação envolve a formação de ligações π uma vez que os eixos ortogonais se encontram paralelos entre si de modo que haja um compartilhamento eletrônico simultâneo entre o metal e o ligante (CONSTABLE, 2005).

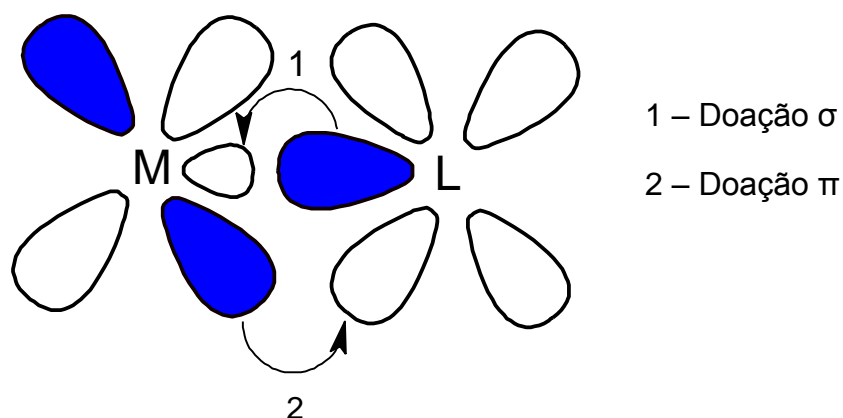


FIGURA 4. Esquema representando a retrodoação entre os orbitais d do metal e o orbital p do ligante.

A teoria ácido-base de Lewis não explica tal sistema de ligação envolvendo as formações dos complexos, embora, a teoria apenas credencia aos íons metálicos e ligantes como sendo apenas aceitadores e doadores de elétrons (MULLIKEN, 1952).

Alfred Werner (1866-1919) buscava compreender as principais características das estruturas geométricas nos complexos metálicos, que na sua época, foi uma grande descoberta que o colocou em destaque sendo referência sobre o assunto. Seus estudos determinaram a estrutura molécula, bem como definiu propriedades que argumentasse sua teoria de coordenação dizendo que o metal apresenta dois tipos de valência (LEE, 1999):

- Valência primária sendo de natureza não direcional e compreende a carga do íon complexo (oxidação);
- Valência secundária de natureza direcional e compreende ao número de ligantes coordenados ao metal, uma vez que ficou definido como número de coordenação.

Contudo, o número de coordenação nem sempre é evidente quando se trata da composição do sólido. Dados de difração de raios X revelam que o composto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se apresenta como complexo $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, evidenciando que existem duas moléculas de água não ligadas ao centro metálico. Isto acontece devido a espécies de solventes, que além de atuar como ligantes ocupam também espaços dentro da estrutura do sólido, sendo chamados de solventes de cristalização (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Outro aspecto importante no que tange ao número de coordenação são ligantes volumosos, pois provocam maior impedimento estérico, resultando número de coordenação mais baixo (TOLMAN, 1977). Contudo, o número de coordenação não só indica a quantidade de ligantes coordenados ao átomo central, bem como a geometria de coordenação do composto.

3.3 Aspectos gerais dos ligantes Heterocíclicos Nitrogenados

Ligantes heterocíclicos nitrogenados são compostos estáveis de estrutura cíclica que apresentam, entre os átomos de carbono, no anel, um ou mais átomos de nitrogênio. Grande é o número de moléculas contendo grupos doadores inclusive moléculas naturais tais como os aminoácidos, que tem sido muito utilizado na química de coordenação (LAWRANCE, 2006).

Na figura 5, pode-se observar duas classes de ligantes heterocíclicos nitrogenados, sendo que uma delas possuem cinco átomos, sendo o pirrol o mais simples deles (MELO et al., 2006). Na outra estrutura ocorre uma estrutura química semelhante ao benzeno uma vez que um grupo CH foi substituído por um átomo de nitrogênio, sendo genericamente chamado de piridina.

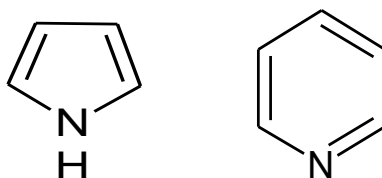


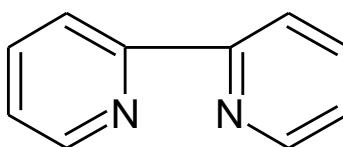
FIGURA 5. Estruturas químicas dos ligantes heterocíclicos nitrogenados (a) Pirrol e (b) Piridina. (Adaptada pelo autor; ChemSketch)

Ligantes heterocíclicos nitrogenados têm sido extensivamente utilizados na síntese de complexos com metais de transições devido à sua capacidade de

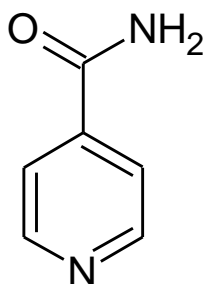
variar propriedades físicas e químicas com a estrutura possibilitando agregar novas características ao composto (SHKLOVER et al., 1996; ZHU et al., 2002). Compostos em que átomo doador de elétrons é o N apresentam grande importância em sistemas biológicos, estabilidade química e propriedades fotovoltaicas (WU et al., 2015).

Os ligantes heterocíclicos nitrogenados apresentam pares de elétrons isolados e orbitais $\pi\pi^*$ antiligantes vazios capazes de interagir com o orbital t_{2g} do metal, atuando como π receptores e σ doadores, formando ligações π pela sobreposição dos orbitais d preenchidos do metal (CHIRDON et al., 2013). Esta característica de ligação é central para a estabilidade química dos complexos, pois são conceitos chave da química de coordenação (LAWRANCE, 2006).

Classe de ligantes que apresentam tais características de ligações são as diiminas, no qual podemos citar a 2,2' bipyridina (bipy) e a isonicotinamida (isn) como mostra a figura 6 que é de grande relevância para este trabalho.



2,2' Bipyridina



Isonicotinamida

FIGURA 6. Estrutura Química dos ligantes heterocíclicos nitrogenados. (Adaptada pelo autor; ChemSketch)

O ligante 2,2' bipyridina apresenta propriedade estrutural adequada no sistema heterocíclico que afeta fortemente a fotoquímica dos complexos obtidos. Coordenado ao metal, o ligante 2,2' bipyridina exhibe inúmeras aplicações eletroquímicas por conta da energia MLCT relativamente baixa, que

envolve principalmente a transferência de elétrons a partir de orbitais metálicos d para os orbitais π^* do ligante. Dentre os inúmeros complexos que o ligante 2,2' bipyridina forma com metais de transições podemos citar o $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{+2}$ que apresenta estabilidade devido às ligações $d\pi$ do metal e os orbitais π^* antiligantes de baixa energia do ligante (O. V. SIZOVA, 2003).

Em virtude, a esta estabilidade outra rota também explorada consiste em remover um dos ligantes bipy na esfera de coordenação do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{+2}$ e inserir ligantes monodentados como, no caso a isonicotinamida dando origem ao complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_x(\text{isn})_y]^{+2}$. Este tipo de variação na estrutura do complexo induz mudanças na distribuição dos elétrons em torno do centro metálico de modo a modificar as propriedades fotoquímicas dos complexos (HAMID, 2012).

O ligante isonicotinamida é uma derivada da piridina com um grupo amida ocupando a posição 4 do anel piridínico (FILHO et al., 2006). O grupo funcional amida contribui para que ocorra uma boa estrutura cristalina em virtude as ligações de hidrogênio N-H/O, sendo que é um tipo de ligação não covalente, mas que se torna uma poderosa força organizadora na obtenção de sólidos por vários motivos: é direcional, seletivo e sua formação é reversível à temperatura ambiente o que possibilita diferentes tipos de interações, facilitando a obtenção de estruturas supramoleculares (CLEMENT; RAPKO; HAY, 1998; XUE et al., 2014).

Complexos metálicos com isonicotinamida também tem apresentado importância biológica devido a sua atividade antibacteriana, sendo mais eficaz coordenado a um centro metálico do que estando a molécula livre (FILHO et al., 2006). Os ligantes 2,2' bipy e isn fazem parte destas diversas estruturas de heterocíclicos nitrogenados onde se coordenam com íons metálicos de diferentes estados de oxidações resultando em uma combinação perfeita de estabilidade química e dando origem aos complexos.

A mudança de ligante na esfera de coordenação do metal, bem como, variação de grupos substituintes nos ligantes, estado de oxidação e natureza do metal alteram os níveis de energia dos orbitais envolvidos nas transições resultando em novas estruturas de complexos com algum tipo de aplicação desejada, dentre elas: sensores, conversão de energia, modificação de eletrodos, sistemas supramoleculares e de transferências de elétrons.

4. METODOLOGIA

4.1 Procedimentos

4.1.1 Reagentes, purificações e síntese.

4.1.2 Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados na síntese do complexo e no teste de solubilidade estão listados na Tabela 1.

TABELA 1. Reagentes, solventes e a marca do material.

Reagentes	Marca
Cloreto de Ferro II	Sigma – Aldrich
2,2' – Bipyridina	Sigma – Aldrich
Isonicotinamida	Sigma – Aldrich
Nitrato de Prata	Sigma – Aldrich
Solventes	-
Água destilada	-
Etanol	P.A. A.C. S. Synth
Isopropanol	P.A. A.C. S. Synth
Isobutanol	P.A. A.C. S. Synth
Metanol	P.A. A.C. S. Synth
Acetonitrila	Vetec
Ácido acético	Cinética
Anidrido Acético	P.A.A.C.S. Synth
Acetona	Sigma – Aldrich
Dimetilformamida	Sigma – Aldrich
Dimetilsulfóxido	P.A.A.C.S. Synth
Éter dietílico	Sigma – Aldrich
Formaldeído	P.A. A.C. S. Synth
Tetracloroeto de carbono	Cromoline
Tetrahidrofurano	Cinética
Tolueno	P.A. A.C. S. Synth

4.1.3 Purificação

Os reagentes 2,2' bipyridina, cloreto de ferro II e nitrato de prata, bem como todos os solventes foram utilizados conforme recebimento

4.1.3.1 Purificação da isonicotinamida

Em um béquer de 50 mL foram adicionados 10g de isonicotinamida e dissolvidos em 15 mL de água destilada a uma temperatura de 70 °C. Colocou-se 0,5 g de carvão ativo e filtrou-se a quente. O filtrado foi levado para cristalizar na geladeira durante 6 horas. Os cristais foram coletados por filtração, lavados com etanol e éter, e secados ao ar. Massa obtida: 8,0 g (80 %).

4.2 Linha de Argônio

O Argônio marca WHITE MARTINS, foi utilizado na realização da síntese do complexo com o objetivo de remover traços de oxigênio eventualmente presente na solução do complexo de modo a evitar a oxidação do íon Fe (II) para Fe (III).

4.3 Síntese do complexo

4.3.1 Síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$

Em um balão reacional de 250 mL, 0,5105 g (4,02 mmol) de Cloreto de Ferro (II) foi suspenso em água destilada (10 mL) e deixado em atmosfera inerte de argônio durante 20 minutos sob aquecimento a 100°C e constante agitação magnética. Em seguida, 0,5014g (3,21 mmol) do ligante bipy foi solubilizado em etanol (10 mL) e adicionada à solução de ferro, resultando em um volume de 20 mL. A seguir, 2,000 g (16,3 mmol) de isonicotinamida foram adicionados à solução e a reação prosseguiu por duas horas de síntese. Após esse período, mais 2,000g (16,3 mmol) de isn foram acrescentadas à solução e o volume da mistura foi elevada a 200 mL pela adição de água destilada. A solução final foi deixada sob refluxo por um período de 12 horas. Após esse tempo, a solução foi reduzida a 10 mL e a solução resultante foi adicionado 100 mL de acetona para precipitação do complexo. Em seguida a solução foi filtrada a vácuo, lavada com 30 mL de éter dietílico, e deixada para secar em um dessecador. Massa obtida: 0,3015 g.

A rota de síntese pode ser descrita conforme a figura 7, e mostra as várias etapas realizadas durante o processo.

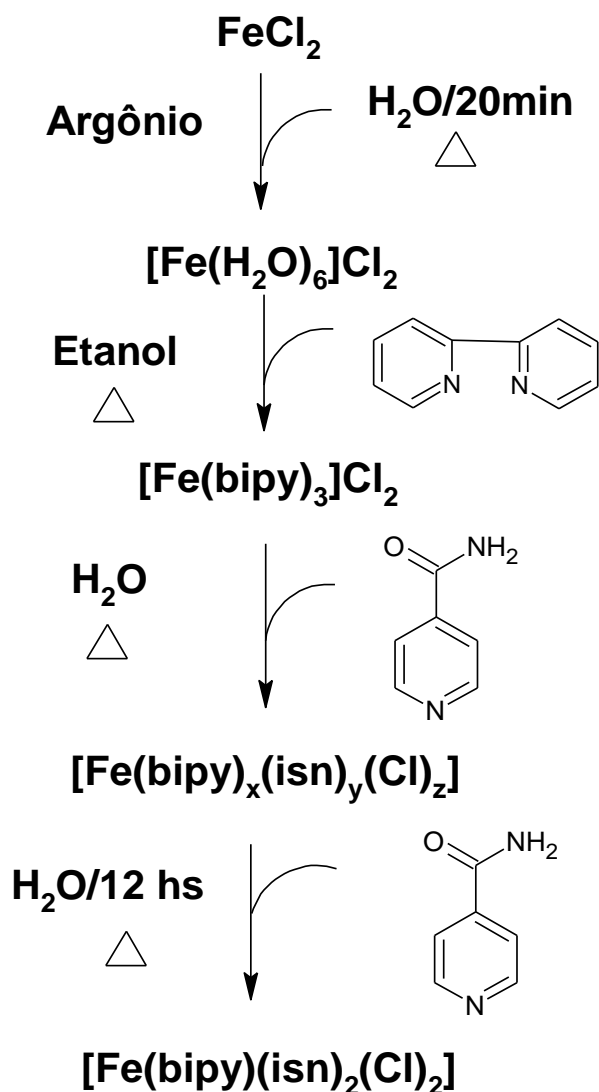


FIGURA 7. Esquema da rota de síntese para obtenção do complexo de $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$. (Adaptada pelo autor; ChemSketch)

4.3.1.1 Purificação do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$

Para a purificação do complexo 0,2000 g foi adicionada em 50 mL de etanol sob agitação. Após 20 minutos o complexo foi separado do etanol por meio de filtração a vácuo e seco por um período de 24 horas em dessecador. Massa obtida: 0,1500 g (75%).

4.4 Caracterizações

4.4.1 Teste qualitativo de solubilidade

A solubilidade do complexo foi realizada de modo qualitativo em diversos solventes, à temperatura ambiente e sob uma temperatura de (70°C). Aproximadamente 1 mg de amostras foram colocadas em tubos de ensaio e os solventes foram acrescentados em volumes praticamente iguais.

4.4.2 Teste qualitativo com nitrato de prata

Com o intuito de se verificar a presença de cloreto como contra-íon no complexo, foram realizados testes qualitativos de precipitação utilizando o nitrato de prata. Uma pequena porção do composto foi colocado em um tubo de ensaio, adicionado água e filtrado por gravidade. A solução resultante foram adicionada 3 mL de solução aquosa de nitrato de prata 0,1 mol.L⁻¹. O teste positivo é verificado mediante o aparecimento de um precipitado de coloração branca.

4.4.3 Instrumentação

Para as análises de espectroscopia UV-VIS e FTIR_{med} foram utilizados os equipamentos da empresa Perkin Elmer®, modelos Lambda 25 UV VIS e Spectrum-100 com sistema de ATR. Para as análises de UV-VIS foi utilizado 2 mL das soluções, utilizando faixa de varredura nos comprimentos de onda (200-800 nm). Para as análises de FTIR_{med} foi utilizado quantidade necessária para completar o porta amostra de sólido previamente pulverizado, e prensado em suporte de ATR, utilizando faixa de varredura nos números de onda (4000-600 cm⁻¹).

A análises térmica TG-DTA do composto sintetizado foi realizada em um termoanalisador da TA Instrumentos, modelo SDT 2960, constituído de um comparador de massa horizontal com capacidade máxima de 20,00 mg e sensibilidade de 1 µg. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C, com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e atmosfera de ar seco e N₂ com vazão de 100 mL.min⁻¹. A massa de amostra utilizada foi da ordem de 5 mg em cadinho de α-alumina.

4.4.4 Cálculo teórico

O computador utilizado foi do Modelo Intel (R) Core (TM) i7-2600 CPU@ 3.40 GHz, tipo de sistema 64 bits, memória ram 4 GBs e sistema operacional Linux open sus 42.2.

Todos os cálculos foram realizados utilizando o pacote de programas Gaussian 09 (Frisch, Trucks *et al.*, 2009). As geometrias foram otimizadas pelo método DFT (Teoria do Funcional da Densidade) e o funcional B3LYP, sendo confirmadas pela análise vibracional (BECKE, 1993). O conjunto de base utilizada foi o DGDZVP (SOSA *et al.*, 1992). As frequências vibracionais harmônicas foram calculadas com segundas derivadas analíticas. Todos os cálculos foram realizados na Universidade Federal do Mato Grosso, Laboratório de Estudos de Materiais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$

A figura 8 ilustra a rota sintética utilizada para obtenção do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$.

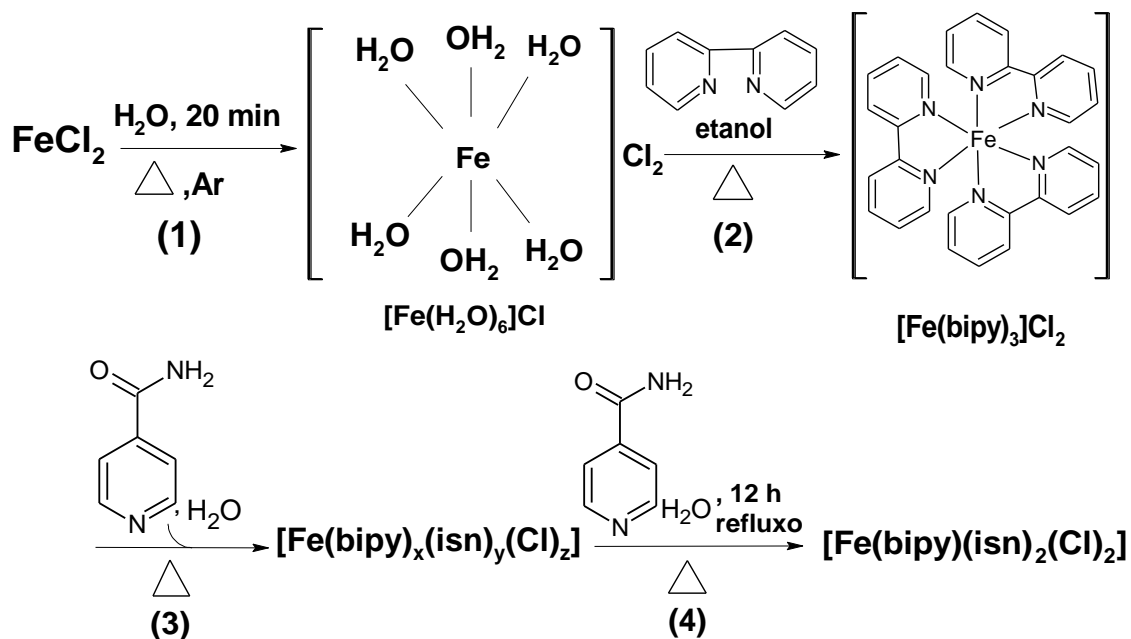


FIGURA 8. Rota de síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$. (Adaptada pelo autor; ChemSketch)

A etapa 1 consistiu em preparar uma solução aquosa de cloreto de Ferro (II) que foi deixada no início da síntese em atmosfera inerte de argônio para que todo o traço de oxigênio fosse removido e não ocorresse a oxidação do metal a Ferro (III).

A etapa 2 ocorreu a adição do ligante bipyridina que foi adicionado primeiro a solução de Ferro (II) em que rapidamente ocorreu a mudança de cor para um vermelho intenso. Esse ligante coordena imediatamente com o metal formando o complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ que é estável mantendo assim o estado de oxidação do metal.

Na etapa 3 o ligante isonicotinamida é adicionado a essa mesma solução e nada é observado durante esse processo. A etapa 4 da síntese consiste na adição de excesso de isonicotinamida devido a estabilidade do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ que é formado, pois procedimentos de sínteses anteriores, realizados neste trabalho com adição de pequena quantidade de isonicotinamida não resultou na coordenação do ligante à esfera de coordenação do metal.

O procedimento foi submetido a aquecimento e agitação durante um longo período de síntese no qual verificou – se uma mudança na coloração da solução que saiu do vermelho escuro e foi para um vermelho claro. A figura 9 ilustra o composto final e seco que apresentou coloração vermelho. O procedimento de síntese foi realizado em outros momentos chegando sempre no mesmo resultado, sendo portanto reprodutível.



FIGURA 9. Complexo obtido de $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$.

5.2 Solubilidade do complexo

O complexo sintetizado apresentou solubilidade parcial em Dimetilformamida e baixa solubilidade para os demais solventes utilizados independente da temperatura. A tabela 2 apresenta a solubilidade do complexo em diversos solventes.

TABELA 2. Solubilidade do complexo sintetizado

Solventes	Complexo [Fe(bipy)(isn) ₂ (Cl) ₂]	
	Temperatura (25°)	Temperatura (70°C)
Água destilada	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Etanol	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Isopropanol	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Isobutanol	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Acetonitrila	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Ácido acético	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Acetato de etila	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Anidrido Acético	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Acetona	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Diclorometano	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Dimetilformamida	Solubilidade parcial	Solubilidade parcial
Dimetilsulfóxido	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Formaldeído	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Hexano	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Metanol	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Tetracloroeto de carbono	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Tetrahidrofurano	Pouco solúvel	Pouco solúvel
Tolueno	Pouco solúvel	Pouco solúvel

5.3 Análise qualitativa com Nitrato de Prata

O teste realizado revelou que não há a presença de ânions cloretos no complexo final, isto é, fora da esfera de coordenação. Analisando esse resultado observamos que os ligantes utilizados na síntese (bipiridina e isonicotinamida) são neutros, e o metal mantém o seu estado de oxidação durante a síntese (Fe^{+2}). A única forma de não ser observado a presença do ligante cloro fora da esfera de coordenação seria no caso de coordenação deste ligante ao centro metálico. Essa hipótese parece plausível uma vez que não há durante a síntese a presença de outros ânions, que possa atuar como contra-íon para esse complexo. Desta forma, a insolubilidade observada para o complexo final e a não observância de contra-íon, sugere a formação de um composto de coordenação neutro “aduto”. A figura 10 apresenta um esquema que representa o teste realizado.

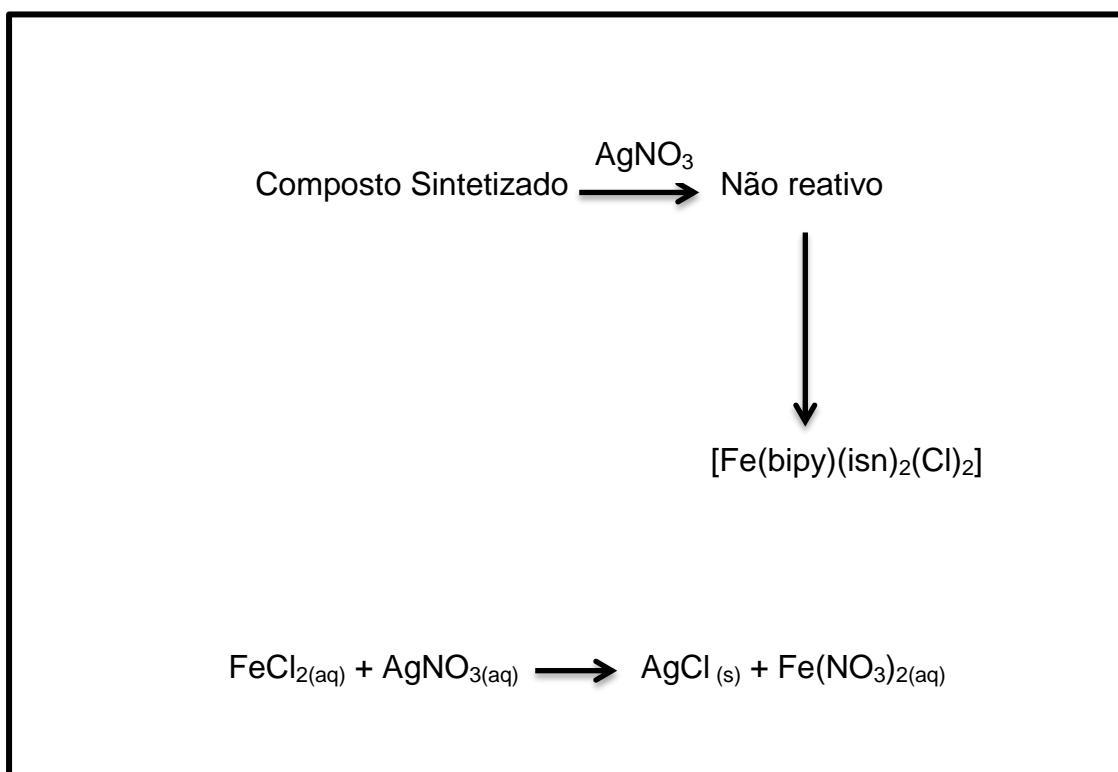


FIGURA 10. Esquema representando a reação de precipitação de cloro no complexo e no composto de partida através do nitrato de prata. **(Adaptada pelo autor; ChemSketch)**

5.4 Espectros na região do UV-Vis

O espectro UV-VIS qualitativo do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ foi obtido em dimetilformamida devido a sua insolubilidade em outros solventes. A figura 11 apresenta o espectro UV-VIS do complexo sintetizado onde se pode observar a presença de $\lambda_{\text{máx}}$ em 497 nm.

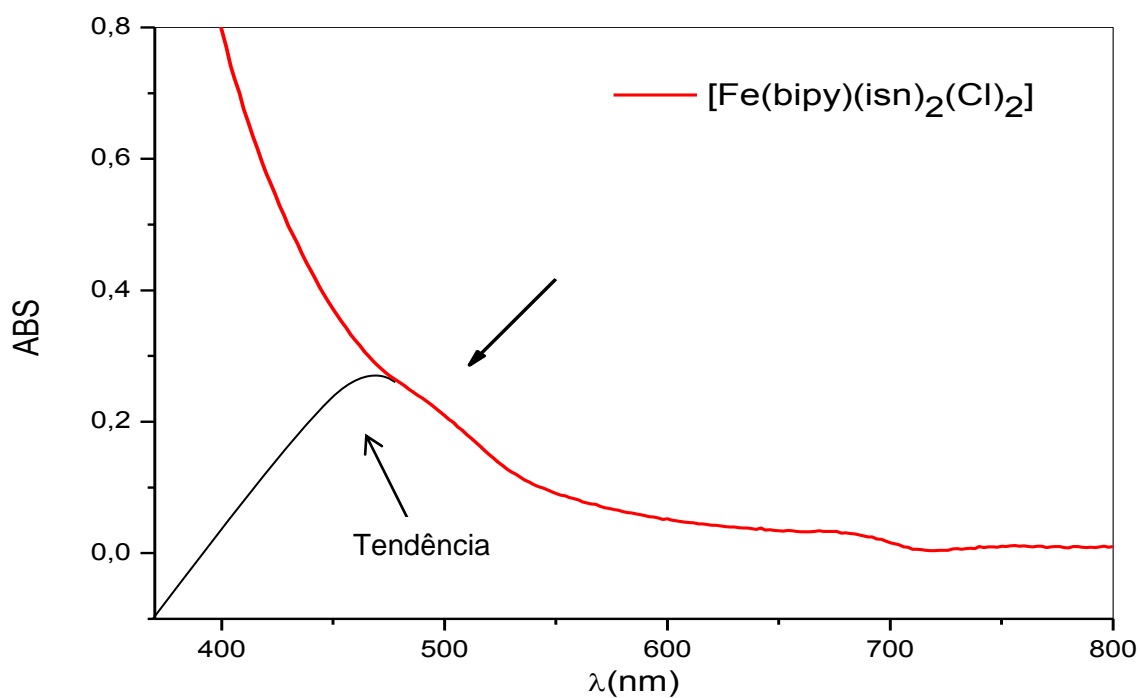


FIGURA 11. Espectro qualitativo UV-VIS experimental do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ em DMF.

A figura 12 e 13 mostra os espectros UV-VIS do ligante isonicotinamida e 2,2' bipyridina em etanol.

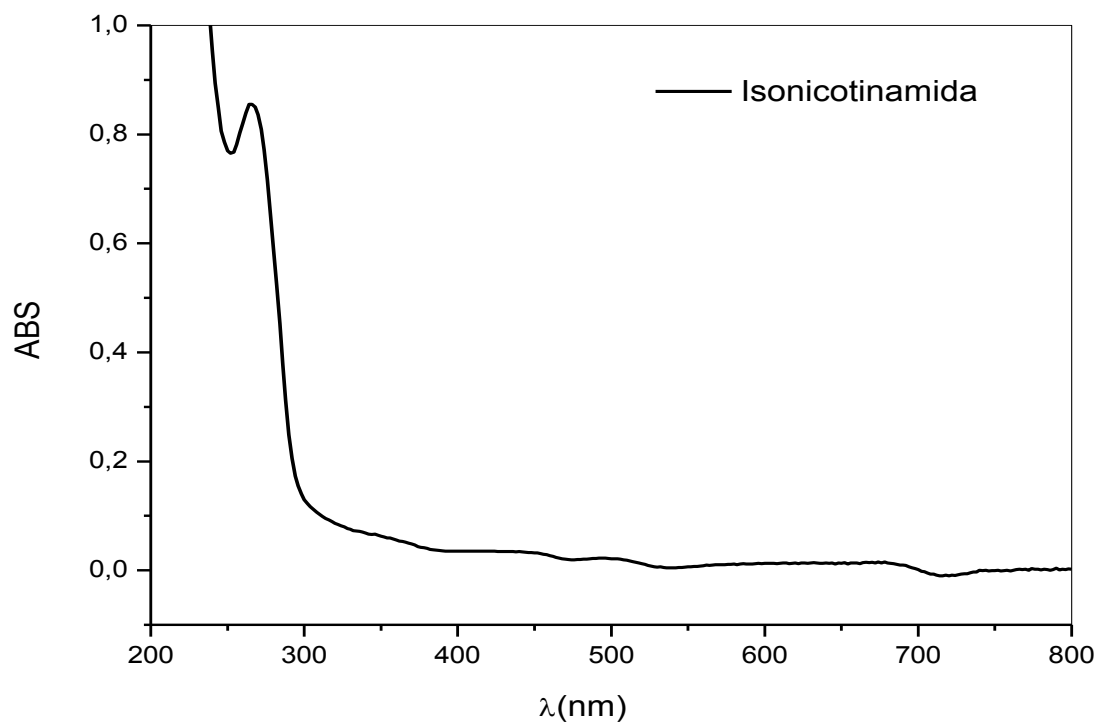


FIGURA 12. Espectro eletrônico quantitativo UV-VIS do ligante isonicotinamida em etanol com concentração igual a $1,14 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

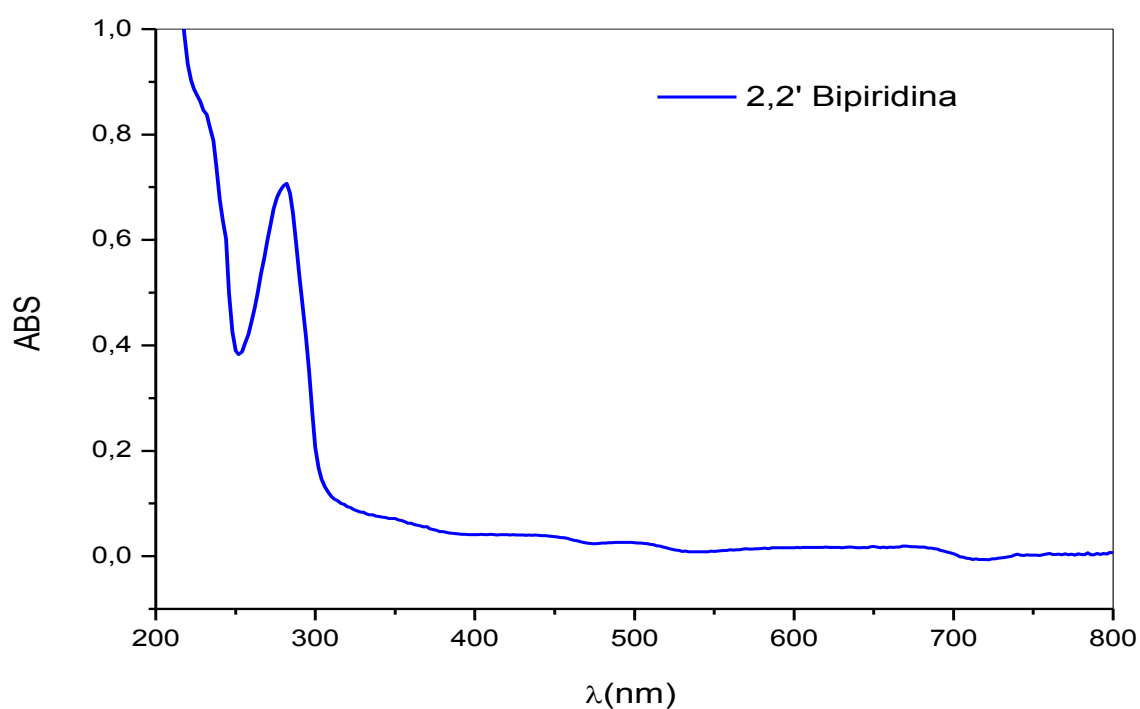


FIGURA 13. Espectro eletrônico quantitativo UV-VIS do ligante 2,2' bipyridina em etanol com concentração igual a $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

A figura 14 apresenta a sobreposição dos espectros UV-VIS dos ligantes de partida juntamente com o espectro UV-VIS do complexo sintetizado para observar as mudanças que influenciam na formação do complexo.

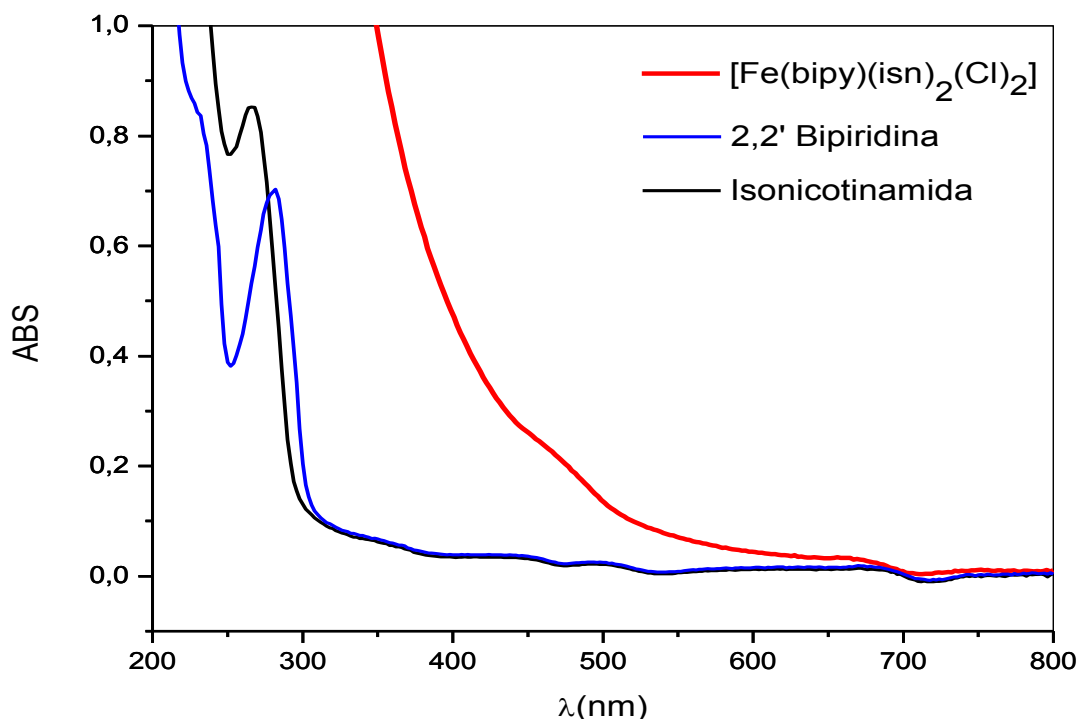


FIGURA 14. Sobreposição dos espectros UV-VIS dos ligantes isn e bipy juntamente com o espectro do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$.

O espectro dos ligantes mostram bandas de absorção na região do ultravioleta, que podem ser atribuídas às transições internas do ligante. Especificamente o ligante isn mostra uma banda na região de $\lambda_{\text{máx}}$ em 265 nm ($\epsilon = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), enquanto, para o ligante bipy ocorre uma banda de $\lambda_{\text{máx}}$ em 280 nm ($\epsilon = 7,7 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). Essas bandas estão relacionadas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$ evidenciando a presença do anel aromático e do átomo de nitrogênio na estrutura do ligante (BROOMHEAD; ILEPERUMA, 1981).

O espectro do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ em DMF exibiu banda em $\lambda_{\text{máx}}$ em 497 nm de baixa intensidade atribuída a transições do tipo transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) $d\pi(\text{M}) \rightarrow p\pi^*(\text{L})$, porém devido à baixa solubilidade do composto não foi possível observar um perfil de banda mais nítido. A baixa solubilidade também prejudicou a observação de outras bandas tais como as de transições internas do ligante. Mostra a

literatura que complexos de Ferro apresentam bandas em torno de 412 nm atribuídas a transições de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) do tipo $d\pi(M) \rightarrow \pi^*(L)$ (SOLIMAN et al., 2013; VINCENZI et al., 1985). Portanto é de sugestão deste trabalho que o aparecimento desta banda é em virtude a coordenação do ligante bipyridina e isonicotinamida com o íon de Fe (II). A tabela 3 apresenta as bandas de absorção identificadas evidenciando a coordenação entre o ligante e o metal.

TABELA 3. Dados UV-VIS experimental dos compostos analisados.

Sistema	Composto	Bandas atribuídas (nm)	
		λ_1	λ_2
Livre	Isn	265	*
Livre	Bipy	280	*
Complexo(Dimetilformamida)	$[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$.	*	497

5.5 Espectroscopia no Infravermelho

A figura 15 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho médio utilizado para caracterizar o complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ segundo a energia de suas vibrações.

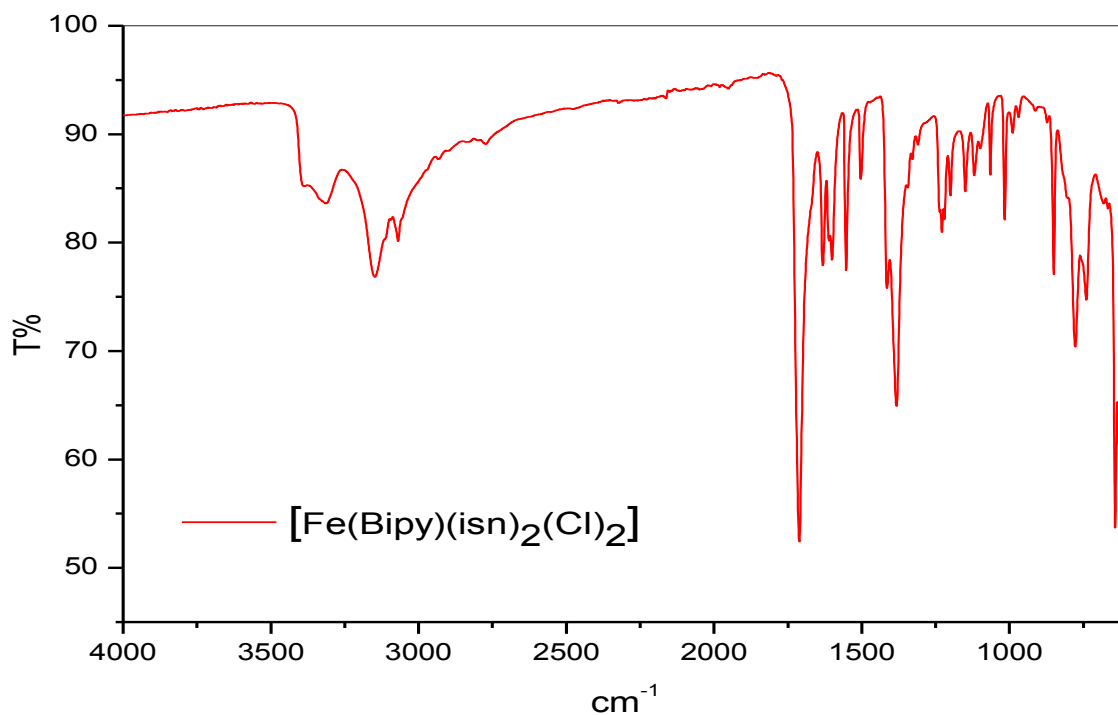


FIGURA 15. Espectro infravermelho médio do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$.

A figura 16 e 17 apresenta a comparação dos espectros IR do ligante isonicotinamida livre e bipyridina com o IR do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ e os respectivos deslocamento das bandas.

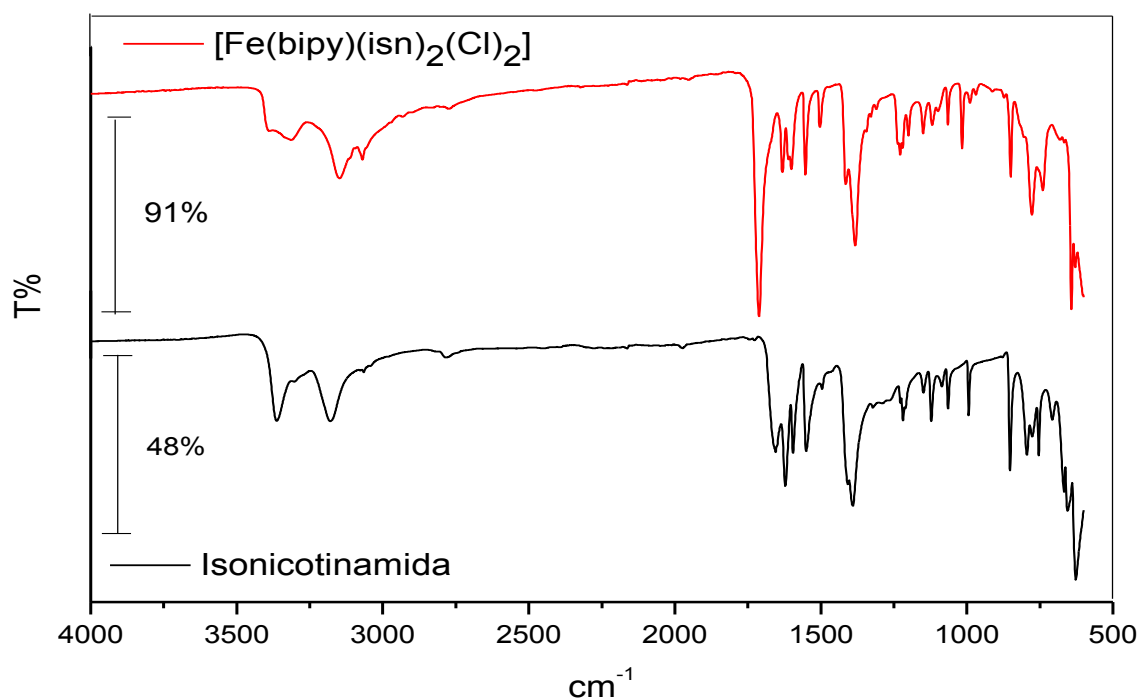


FIGURA 16. Espectro infravermelho médio do ligante isonicotinamida e do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$.

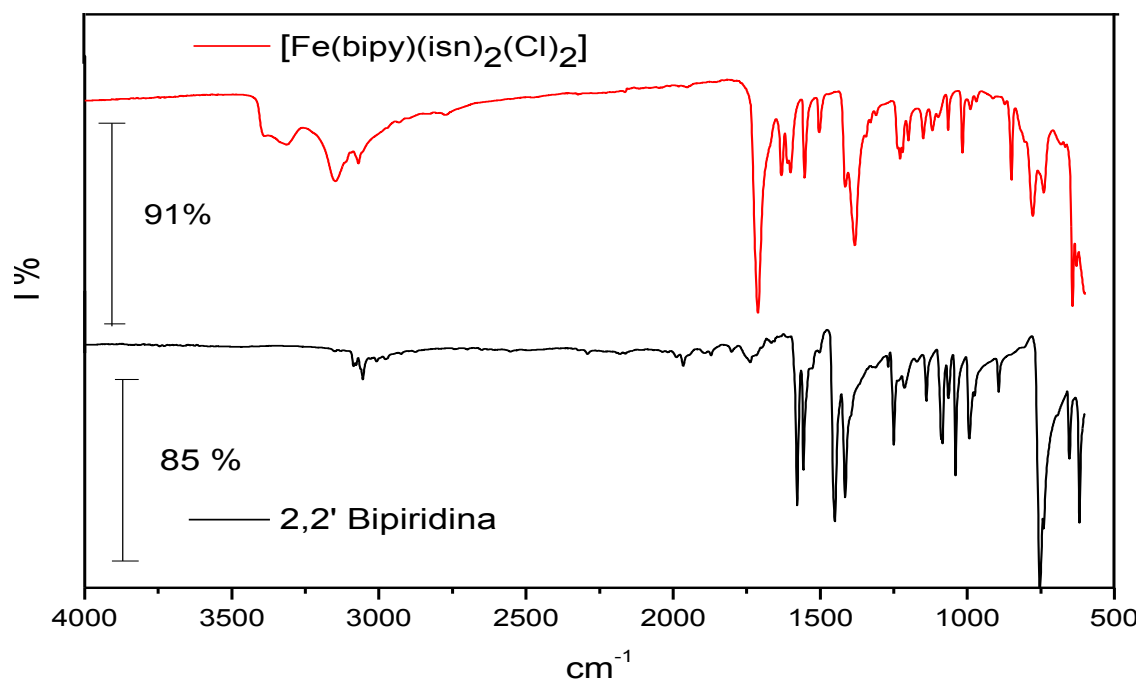


FIGURA 17. Espectro infravermelho médio do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ e ligante 2,2' bipyridina.

A Tabela 4 apresenta os valores dos deslocamentos das bandas do espectro de infravermelho médio experimental e os respectivos números de onda, dos compostos 2,2' bipyridina, isonicotinamida e $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$.

TABELA 4. Infravermelho experimental dos ligantes livres e do complexo.

Ligantes		Complexo	Atribuições da banda cm^{-1}
2,2' Bipyridina	Isonicotinamida	$[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$	
*	3363,02 (F)	3313,58 (F)	$\nu_a(\text{NH}_2)$
*	3179,31 (F)	3148,10 (F)	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3054,79 (f)	3065,119 (f)	3069,65 (f)	$\nu_s(\text{C-H})$
*	1655,03 (F)	1711,43 (F)	$\nu(\text{C=O})$
*	1621,46 (F)	1631,73 (m)	$\nu(\text{NH}_2)$ amida
1578,92 (F)	1595,22 (m)	1600,66 (m)	$\nu_s(\text{C=N})$ anel
1557,16 (F)	1550,16 (m)	1552,71 (m)	$\nu_s(\text{C=C})$ anel
1450,44 (F)	1407,92 (F)	1414,67 (m)	$\nu_a(\text{C=C})$
1064,18 (m)	1064,31 (m)	1064,92 (m)	No plano(CH)
992,97 (m)	993,64 (m)	1016,31 (m)	Φ exp – cont anel
753,69 (F)	794,58 (F)	777,47 (F)	Fora do plano (CH)

* Não foi observado / ν : Estiramento / ν_a : Estiramento Assimétrico / ν_s : Estiramento Simétrico / δ Dobramento / Forte (F); médio (m); fraco (f).

A caracterização inicial do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ evidencia intensos picos significativos do ligante isn livre na região do infravermelho médio, como à deformação axial assimétrica e simétrica do grupo $\nu(\text{N-H})$, $3148 - 3313 \text{ cm}^{-1}$, bem como uma intensa banda referente à deformação axial do grupo carbonila $\nu(\text{C=O})$, $1711,43 \text{ cm}^{-1}$ (AKALIN; YLMAZ; AKYUZ, 2005; FILHO et al., 2006). Além disso, foram verificadas bandas características em $3069,65 \text{ cm}^{-1}$ atribuída ao $\nu(\text{C-H})$, bem como bandas correspondentes aos estiramentos simétricos e assimétricos $\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C=N})$ em torno de $1631,73 - 1382,35 \text{ cm}^{-1}$ coincidentes aos dois ligantes isn e bipy.

Em complexos contendo ligantes amidas ou outros grupos carbonila, a coordenação pelo oxigênio da carbonila provoca o deslocamento da banda $\nu(\text{CO})$ para frequências abaixo do observado para a isn livre (XUE et al., 2013). Esta ocorrência é devido à coordenação do par eletrônico do átomo de oxigênio para o centro metálico causando a diminuição do caráter da dupla ligação reduzindo assim a força de ligação CO e resultando no deslocamento para frequências em regiões de menor energia (DA CUNHA, 2013). A análise desta região para o composto indica que a coordenação não ocorreu pelo grupo C=O , pois houve o aumento da frequência (1711 cm^{-1}) e não a diminuição quando comparada a isn livre (1680 cm^{-1}).

Na figura 18 verifica-se a sobreposição dos espectros bipy, isn e $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ evidenciando a região por onde ocorreu a coordenação.

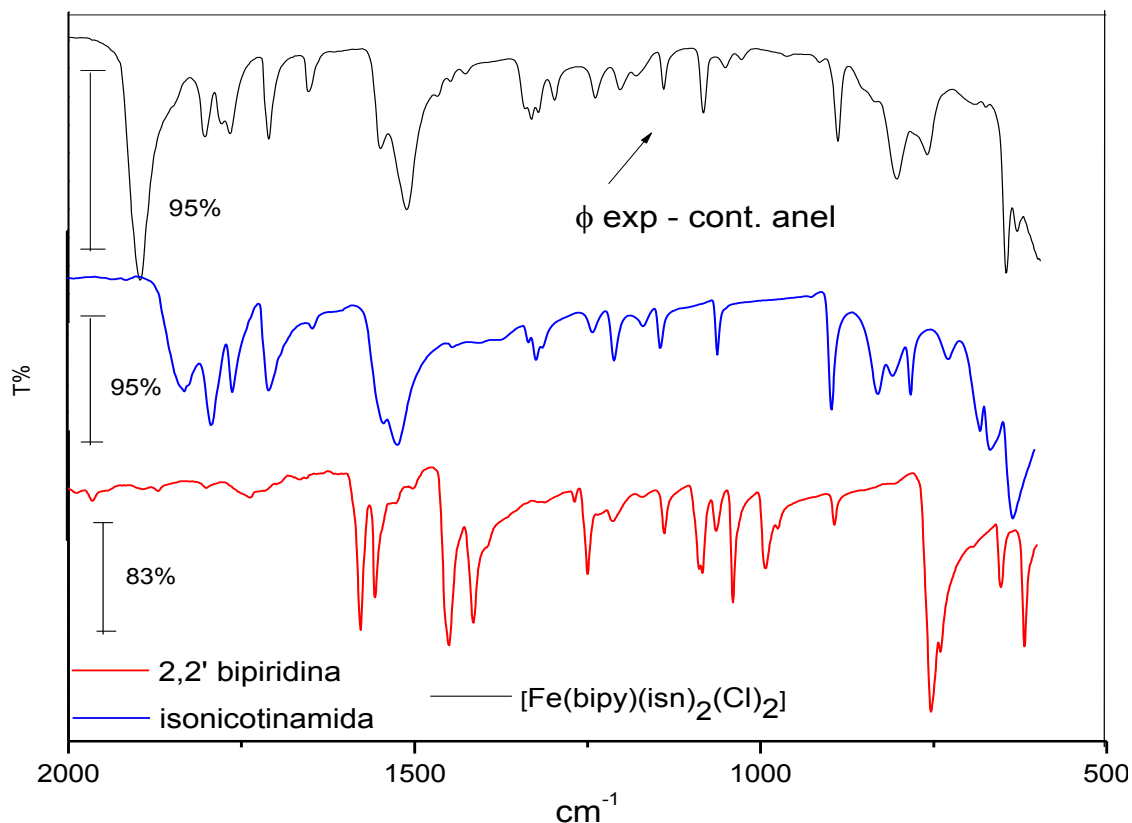


FIGURA 18. Sobreposição dos espectros das bandas correspondente à interação com o centro metálico.

A banda próxima a 990 cm^{-1} aparece para derivados de benzeno e piridina que ocorre devido às vibrações de contração do anel (SANTIAGO, 2004). Esta região no espectro é evidente para ambos os ligantes isonicotinamida e 2,2' bipyridina. No entanto, quando a coordenação ocorre pelo nitrogênio do anel a banda se desloca para frequências mais altas como observado no complexo $1016,31\text{ cm}^{-1}$ e esta característica, fato observado para o composto em estudo sugerindo que a coordenação ocorreu por este sítio (ATAÇ; YURDAKUL; İDE, 2006; DA CUNHA, 2013).

5.6 Energias dos Isômeros

Como não foi possível obter um monocristal para utilização da técnica de difração de raios-X em virtude da dificuldade em solubilizar o complexo sintetizado, o cálculo teórico foi utilizado para melhor compreensão da estrutura. Para o complexo obtido $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ existem duas possibilidades de geometrias isoméricas, *cis* e *trans*. A tabela 5 traz os valores

de energias relativas para os dois isômeros em estudo, mostrando que o isômero *trans* foi o que apresentou menor energia quando comparado ao isômero *cis*, indicando maior estabilidade de formação do complexo, embora, as energias das duas estruturas estão muito próximas e a menor energia não é garantia de formação do composto experimentalmente.

TABELA 5. Energias relativas dos isômeros da molécula [Fe(bipy)(isn)₂(Cl)₂].

Moléculas	Energias mínimas (Hartree)	Energias relativas (kcal.mol ⁻¹)
<i>trans</i>	- 3513.52944860	0
<i>Cis</i>	- 3513.51397626	9,7

A figura 19 apresenta as imagens otimizadas das possíveis estruturas geométricas.

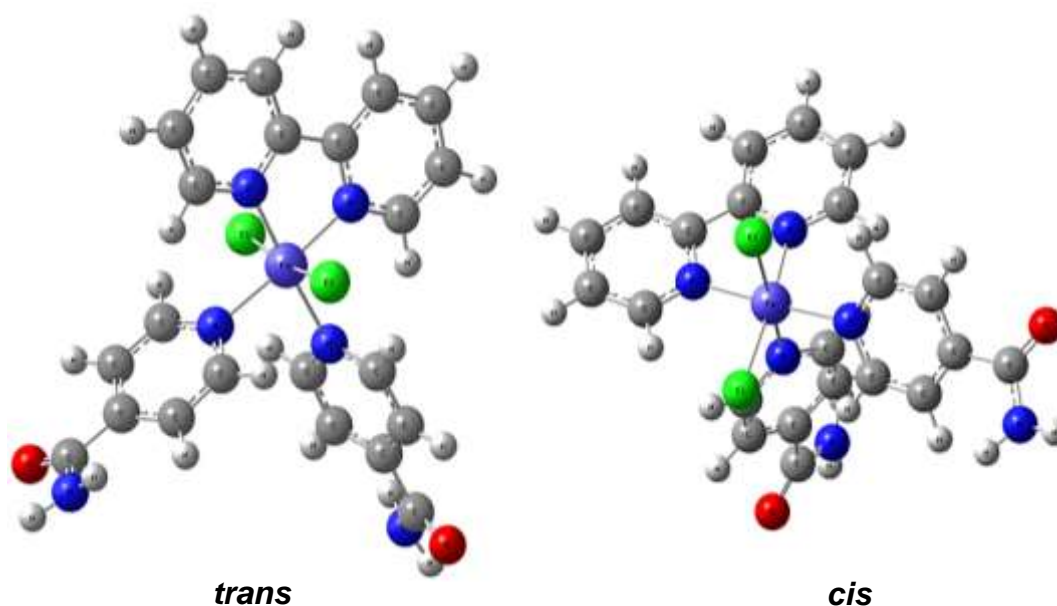


FIGURA 19. Estruturas dos isômeros da molécula [Fe(bipy)(isn)₂(Cl)₂] otimizadas pelo programa pelo programa computacional Gauss 09®.

5.7 Análise da simulação do infravermelho

A figura 20 apresenta os espectros FTIR_{med} do composto [Fe(bipy)(isn)₂(Cl)₂] e dos isômeros teóricos nas geometrias *cis* e *trans* para efeito de comparação dos espectros.

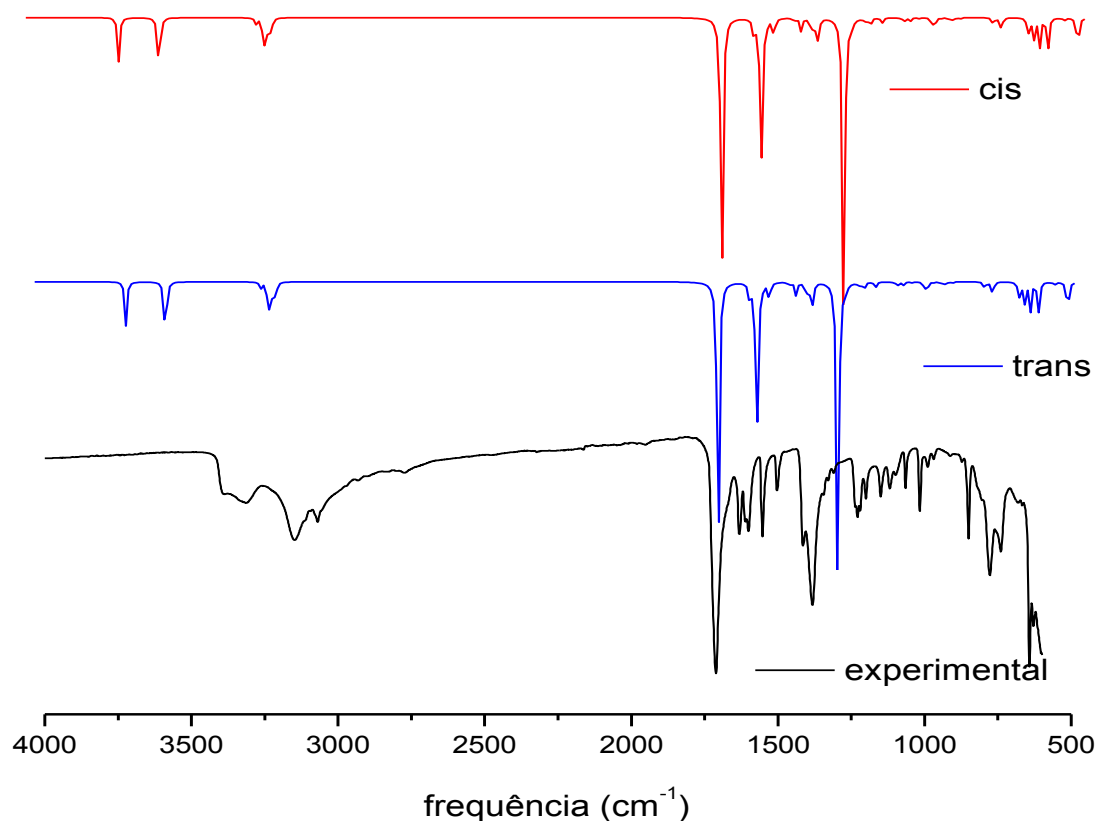


FIGURA 20. Espectro infravermelho teórico e experimental.

A análise teórica para o infravermelho dos dois isômeros *cis* e *trans* mostraram resultados bastante próximos ao do experimental de modo que o isômero *cis* apresentou valores menores em relação ao isômero *trans*.

Trabalhos feitos por (LAU; HUFFMAN; KOCHI, 1982; MATSUBARA et al., 2017; YANG et al., 2016) obtiveram dados por difração de raios X de monocristal em que moléculas semelhantes com a proposta deste trabalho obtiveram estrutura geométrica do tipo *cis*, portanto, os dados de infravermelho teórico indicam a estrutura *cis* como possível isômero obtido experimentalmente.

A tabela 6 apresenta os valores dos deslocamentos das bandas do espectro de infravermelho médio experimental e o calculado.

TABELA 6. Frequências calculadas por DFT dos isômeros [Fe(bipy)(isn)₂(Cl)₂] e FTIRmed (4000-600 cm⁻¹) com atribuição aproximada de bandas.

Geometrias		Experimental	Atribuições da banda cm ⁻¹
(<i>cis</i>)	(<i>trans</i>)		
3685	3695	3313,58 (F)	$\nu_a(\text{NH}_2)$
3558	3566	3148,10 (F)	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3235	3226	3069,65 (f)	$\nu_s(\text{C-H})$
1765	1763	1711, 43 (F)	$\nu(\text{C=O})$
1637	1636	1631,73 (m)	$\nu(\text{NH}_2)$ amida
1622	1628	1600,66 (m)	$\nu_s(\text{C=N})$ anel
1657	1654	1552,71 (m)	$\nu_s(\text{C=C})$ anel
1504	1508	1414,67 (m)	$\nu_a(\text{C=C})$
1370	1371	1382,35 (F)	$\nu_s(\text{CN})$ amida
1142	1144	1064,92 (m)	$\delta(\text{CH})$
1026	1029	1016,31 (m)	Φ exp – cont anel

ν_a : Estiramento Assimétrico / ν_s : Estiramento Simétrico / δ : Dobramento

Utilizando a raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) entre a frequência experimental e a calculada não escalada das moléculas foram encontrados os valores de 174,33 cm⁻¹ (*cis*) e 177,03 cm⁻¹ (*trans*) destacando menor rmse para a molécula *cis*, segundo a equação abaixo (PRABAVATHI et al., 2012).

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n (v_i^{cal} - v_i^{exp})^2}$$

As frequências calculadas apresentaram valores superestimados, o que pode ser atribuído ao fato de o cálculo ter sido realizado com uma única molécula desprezando as interações intermoleculares, bem como a negligência da anarmonicidade (KOWALCZYK, 2014; SOUSA, 2016). A figura 21 e 22 apresentam os espectros FTIR_{med} do complexo [Fe(bipy)(isn)₂(Cl)₂] e dos isômeros teóricos nas geometrias *cis* e *trans* para efeito de comparação dos espectros.

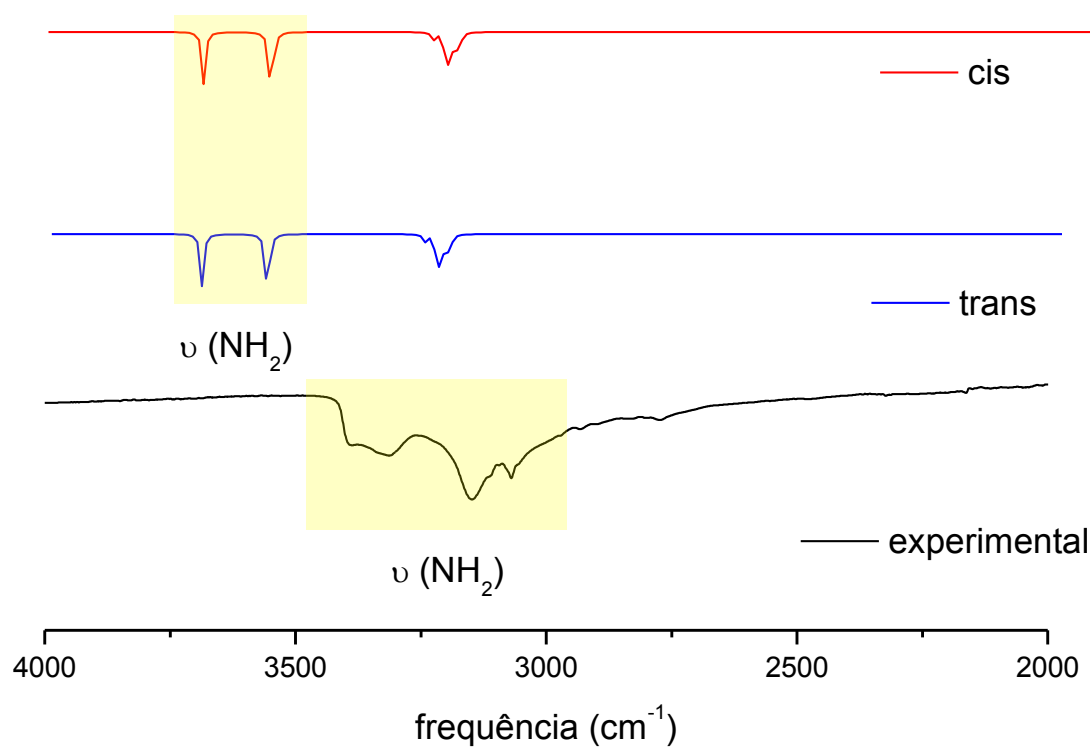


FIGURA 21. Espectros infravermelhos na região do $\nu(\text{NH}_2)$ do complexo e dos isômeros teóricos cis e trans.

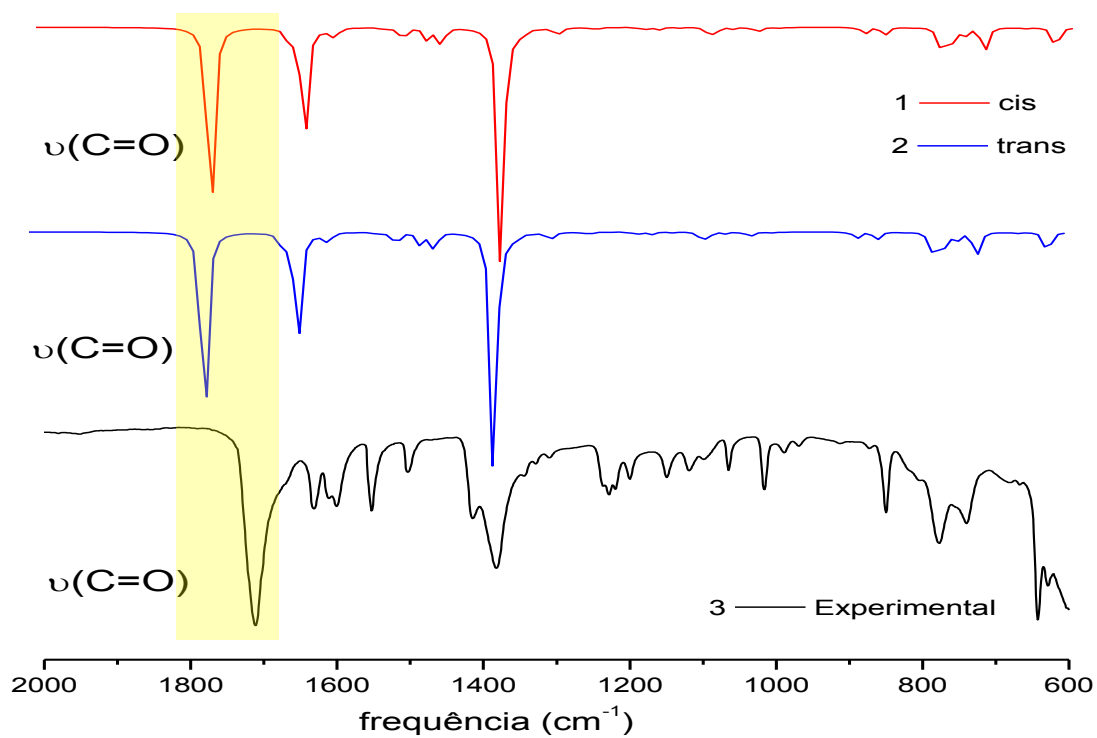


FIGURA 22. Espectros infravermelhos na região do $\nu(\text{C=O})$ do complexo e dos isômeros teóricos cis e trans.

O espectro teórico em relação ao experimental exibiu o pico característico referente ao grupo ν (NH_2) do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$ sendo que do experimental para o teórico houve um deslocamento de 3300 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} . Outra região de interesse no complexo sintetizado apresentado no espectro experimental é a intensa banda ao estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) região esta característica do grupo amida, no qual o espectro teórico revelou semelhança a este pico tanto para o isômero *cis* com deslocamento de 1765 cm^{-1} quanto para o isômero *trans* com deslocamento de 1763 cm^{-1} mostrando correlação ao espectro experimental. A figura 23 mostra a região de contração do anel por onde a coordenação dos ligantes ao metal ocorre e tal observação foi verificada no espectro teórico para as duas estruturas isoméricas *cis* e *trans* estando em concordância com o espectro experimental, embora, na imagem abaixo no espectro teórico essa região apresenta um pico de baixa intensidade o que pode ser atribuída ao fato de o cálculo ter sido realizado com uma única molécula, desconsiderando-se interações intermoleculares.

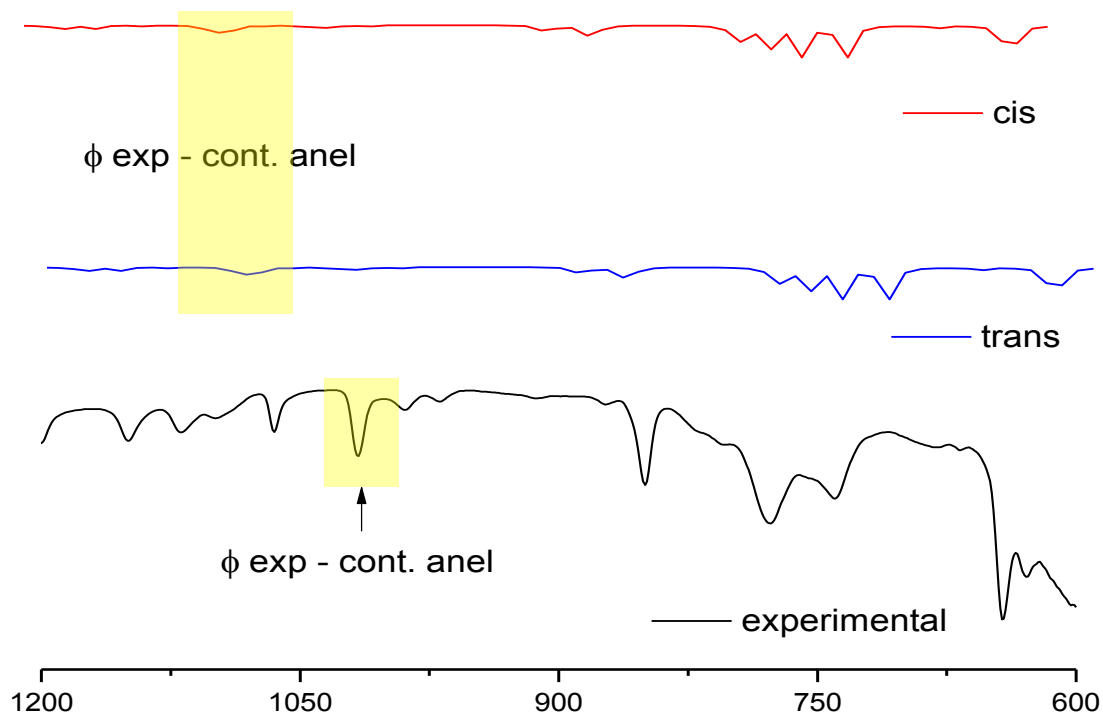


FIGURA 23. Espectros infravermelhos na região Φ exp – cont anel do complexo e dos isômeros teóricos *cis* e *trans*.

5.8 Técnica termoanalítica Curva TG - DTA

A figura 24 ilustra as curvas TG-DTA do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn}_2)(\text{Cl})_2]$. Durante o processo de síntese, foi utilizado sistema inerte de Argônio com o objetivo de que não ocorresse a mudança do estado de oxidação do metal ferro II a III. A análise térmica foi realizada com o objetivo de verificar se o metal manteve seu estado de oxidação no complexo formado, bem como analisar a estabilidade térmica do material.

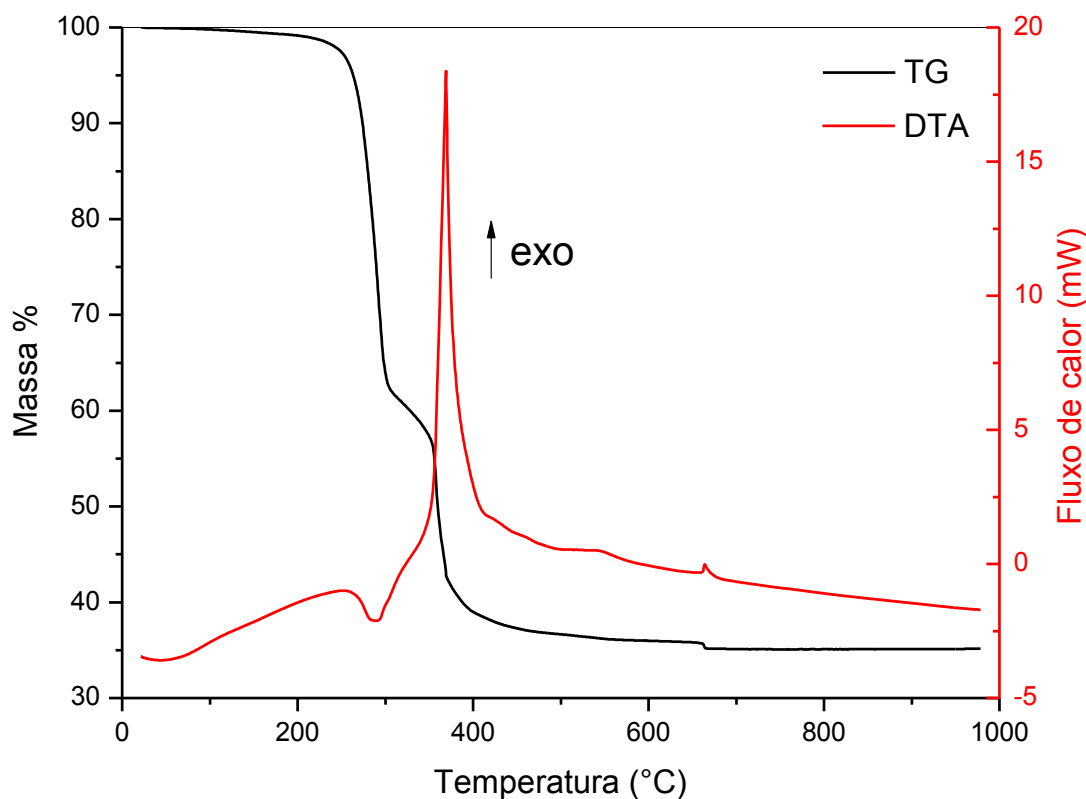


FIGURA 24. Curva TG/DTA complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn}_2)(\text{Cl})_2]$ em atmosfera de nitrogênio.

Percebe – se que o complexo apresenta estabilidade térmica. A primeira etapa com perda de 37,89 % (TG) com observância de pico endotérmico na curva DTA em 286, 37 °C que é atribuída à decomposição do complexo provavelmente devido à descarboxilação. A segunda perda de massa 26,08% (TG) com acentuado pico exotérmico na curva DTA em 369 °C é devida a oxidação dos ligantes bipy e isn bem como a saída dos íons cloretos coordenado ao centro metálico. A última etapa de perda de massa de 0,88% (TG) e pico exotérmico na curva DTA entre 668,13 °C são atribuídos à oxidação dos resíduos carbonáceos levando a formação do resíduo final Fe_3O_4 .

Estudos térmicos realizados por Hailu envolvendo o complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{phen})(\text{Cl})_2]$ que é semelhante ao complexo em estudo também mostrou formar o mesmo evento térmico e resíduo (HAILU et al., 2015).

A análise do complexo $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn}_2)(\text{Cl})_2]$ foi feita em atmosfera de nitrogênio, uma vez que podemos inferir que o ganho de massa observado ocorreu em função da oxidação do centro metálico, ou seja, passando do estado Fe (II) para Fe (III). Com isso, foi possível caracterizar através da análise térmica que o estado e oxidação do ferro no complexo é +2, permanecendo estável durante a formação do composto de coordenação.

6. CONCLUSÃO

O processo de síntese se mostrou reprodutível e a análise do contra-íon, pelo método de precipitação por prata junto à análise de solubilidade realizada nos vários solventes apontam para a formação de um complexo com formulação $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{isn})_2(\text{Cl})_2]$.

A baixa solubilidade observada no complexo impediu que os espectros na região do UV/vis fossem mais claros, entretanto, é possível observar um perfil de banda na região de 497 nm, que pode ser atribuída a uma banda do tipo (MLCT).

O espectro de infravermelho revelou os deslocamentos das bandas dos ligantes, isonicotinamida e bipyridina. Indica também, que átomo doador nos dois ligantes no complexo final é o nitrogênio, o que está em acordo com o observado nos estudos realizados por PEARSON.

O estudo teórico de otimização apontou maior estabilidade a geometria *trans*. Por outro lado, o valor de rmse foi menor para a geometria *cis*, embora, a diferença entre a *cis* e a *trans* é muito pequeno, o que somente a este dado não é possível sugerir algum isômero. Portanto a sugestão quanto ao isômero fica em função da observação do espectro teórico e de dados apontados na literatura, sugerindo que a estrutura possível seja a *cis*. O estudo de análise térmica revelou que o estado de oxidação do íon de Ferro (II) se manteve na obtenção do complexo desejado.

7. REFERÊNCIAS

- AGNALDO, J. S. et al. **Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, p. 77-84, 2006.
- AKALIN, E.; YILMAZ, A.; AKYUZ, S. **Vibrational analysis of isonicotinamide.** *Journal of Molecular Structure*, v. 744–747, p. 881-886, 2005.
- ATAÇ, A.; YURDAKUL, Ş.; İDE, S. **Synthesis and vibrational spectroscopic studies of isonicotinamide metal(II) halide complexes.** *Journal of Molecular Structure*, v. 783, n. 1–3, p. 79-87, 2006.
- BECKE, A. D. **Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
- BONHÔTE, P. et al. **Novel electrochromic devices based on complementary nanocrystalline TiO₂ and WO₃ thin films.** *Thin Solid Films*, v. 350, n. 1, p. 269-275, 1999.
- BÖRZEL, H. et al. **Iron coordination chemistry with tetra-, penta- and hexadentate bispidine-type ligands.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 337, p. 407-419, 2002.
- BROOMHEAD, J. A.; ILEPERUMA, O. **Bis(2,2'bipyridine) ruthenium(II) complexes.** *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 43, n. 12, p. 3181-3182, 1981.
- CAO, L. et al. **Selective on/off switching at room temperature of a magnetic bistable {Fe₂CO₂} complex with single crystal-to-single crystal transformation via intramolecular electron transfer.** *Chemical Communications*, v. 50, n. 14, p. 1665-1667, 2014.
- CHIRDON, D. N. et al. **Tracking of Tuning Effects in Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: A Combined Time Resolved Infrared Spectroscopy, Electrochemical, and Computational Study.** *Inorganic Chemistry*, v. 52, n. 15, p. 8795-8804, 2013.
- CLEMENT, O.; RAPKO, B. M.; HAY, B. P. **Structural aspects of metal–amide complexes.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 170, n. 1, p. 203-243, 1998.
- CONSTABLE, E. C. **Introduction.** In: (Ed.). **Metals and Ligand Reactivity: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, p.1-21, 2005.
- CUMMINS, D. et al. **Ultrafast Electrochromic Windows Based on Redox-Chromophore Modified Nanostructured Semiconducting and Conducting Films.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 48, p. 11449-11459, 2000.
- DA CUNHA, G. A. **Investigação estrutural e atividade tuberculostática de complexos de cobre(II) contendo isonicotinamida..** Dissertação de

Mestrado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara. 81f, 2013.

DE FARIAS, R. F. **Química de coordenação: fundamentos e atualidades**. Ed. Átomo, 2005.

FILHO, N. C. V. **Síntese e Caracterização de compostos de ferro e ligantes heterocíclicos nitrogenados**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá-Mato Grosso. 59 f, 2014.

FILHO, O. T. et al. **Theoretical and experimental study of the infrared spectrum of isonicotinamide**. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 763, n. 1–3, p. 175-179, 2006.

FIORE, G. L. et al. **Ruthenium Tris(bipyridine) Complexes with Sulfur Substituents: Model Studies for PEG Coupling**. *Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 14, p. 6532-6540, 2008.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**. Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc. 2009.

GHOLIZADEH, A. et al. **Efficiency enhancement of ZnO nanostructure assisted Si solar cell based on fill factor enlargement and UV-blue spectral down-shifting**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 50, n. 18, p. 185501, 2017.

HAGFELDT, A. et al. **Dye-Sensitized Solar Cells**. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010.

HAILU, S. L. et al. **Experimental and computational studies on zeolite-Y encapsulated iron(III) and nickel (II) complexes containing mixed-ligands of 2,2[prime or minute]-bipyridine and 1,10-phenanthroline**. *RSC Advances*, v. 5, n. 108, p. 88636-88645, 2015.

HAMID, A. A. G. A. A. **Properties of 2-, 3-, and 4-acetylpyridine substituted ruthenium(II) bis(bipyridine) complexes: substituent effect on the electronic structure, spectra, and photochemistry of the complex**. *Journal of Coordination Chemistry*, v. 65, n. 3, p. 420-430, 2012.

HAO, S. et al. **Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell**. *Solar Energy*, v. 80, n. 2, p. 209-214, 2006.

KOWALCZYK, I. **Synthesis and characterization of alkylammonium zwitterionic amino acids derivatives by FTIR, NMR spectroscopy and DFT calculations**. *Acta Chim. Slov.*, v. 61, n. 1, p. 39-50, 2014.

KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. **Photovoltaic performance of injection solar cells and other applications of nanocrystalline oxide layers**. *Journal of Chemical Sciences*, v. 109, n. 6, p. 447-469, 1997.

LAU, W.; HUFFMAN, J. C.; KOCHI, J. K. **Electrochemical oxidation-reduction of organometallic complexes. Effect of the oxidation state on**

the pathways for reductive elimination of dialkyliron complexes. *Organometallics*, v. 1, n. 1, p. 155-169, 1982.

LAWRANCE, G. A. **Mixed Donor Ligands.** In: (Ed.). *Encyclopedia of Inorganic Chemistry: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.*

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** Ed.São Paulo: Edgard Blucher, 5^a ed, 1999.

MATSUBARA, Y. et al. **Iron(II) bipyridine complexes for the cross-coupling reaction of bromocyclohexane with phenylmagnesium bromide.** *Polyhedron*, v. 128, p. 198-202, 2017.

MCMORAN, E. P. et al. **Synthesis and characterization of Cu(II), Zn(II) and Fe(II) complexes supported by pyridylamide ligands.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 421, p. 465-472, 2014.

MELO, J. O. F. et al. **Heterociclos 1,2,3-triazólicos: histórico, métodos de preparação, aplicações e atividades farmacológicas.** *Química Nova*, v. 29, p. 569-579, 2006.

MULLIKEN, R. S. **Molecular Compounds and their Spectra. II.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 74, n. 3, p. 811-824, 1952.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão.** *Química Nova*, v. 36, p. 123-130, 2013.

PARIS, J.P.; BRANDT, W.W., **Charger transfer luminescence of a ruthenium(II) chelate.** *Journal of the American Chemical Society*, v.81, p.5001-5002,1959.

PAVAN KUMAR, C. H. et al. **New ruthenium complexes (Ru[3+2+1]) bearing π -extended 4-methylstyryl terpyridine and unsymmetrical bipyridine ligands for DSSC applications.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 435, p. 46-52, 2015.

PEARSON, R. G. **Hard and Soft Acids and Bases.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

PRABAVATHI, N. et al. **Spectroscopic, electronic structure and natural bond analysis of 2-aminopyrimidine and 4-aminopyrazolo[3,4-d]pyrimidine: A comparative study.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 96, p. 226-241, 10// 2012.

SANTIAGO, M. O. **"Síntese e Caracterização e Estudos Cinéticos da Isomerização de Compostos de Ru (II) Contendo Ligantes (X-bipy) (X=-H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, -O=SMe, -Cl, -OMe)".** Tese de doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-São Paulo. 147 f, 2004.

- SIZOVA, O. V. et al. **Chemistry of Ruthenium Polypyridine Complexes: VIII.1 Electronic Structure and Reactivity of cis-[Ru(2,2'-Bpy)₂(L)Cl]⁺ Complexes in Excited States.** *Russian Journal of General Chemistry*, p. 1846-1856, 2003.
- SHKLOVER, V. et al. **Crystal structure of tris(4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine)iron (II) bis (hexafluorophosphate) , solvate with N-methyl-2-pyrrolidone.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 247, n. 2, p. 237-245, 1996.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica.** Bookman, 2008.
- SOLIMAN, A. A. et al. **Synthesis and characterization of novel series of Fe(II)-mixed ligand complexes involving 2,2'-bipyridyl ligand.** *Dyes and Pigments*, v. 99, n. 3, p. 1056-1064, 2013.
- SOLOMON, E. I.; LEVER, A. B. P. **Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Applications and Case Studies.** Wiley, 1999.
- SOSA, C. et al. **A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds.** *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 16, p. 6630-6636, 1992.
- SOUSA, K. M. **Estudo teórico comparativo do complexo [RuCl₃(H₂O)₂ Gly].** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso, Barra do Garças-MT, 48f, 2016.
- TOLMAN, C. A. **Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis.** *Chemical Reviews*, v. 77, n. 3, p. 313-348, 1977.
- VINCENTI, M. et al. **Electron-transfer kinetics of 4,4'-bis(alkoxycarbonyl)-2,2'-bipyridine-iron complexes in micellar solution.** *Inorganic Chemistry*, v. 24, n. 26, p. 4533-4537, 1985.
- WU, Z. et al. **Hydroxyl and amino functionalized cyclometalated Ir(III) complexes: Synthesis, characterization and cytotoxicity studies.** *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 791, p. 175-182, 2015.
- XUE, J. et al. **Cobalt(II) and strontium(II) complexes of three isomers, nicotinamide, isonicotinamide and picolinamide.** *Journal of Molecular Structure*, v. 1059, p. 108-117, 2014.
- XUE, J. et al. **Spectroscopic characterization and the coordination behavior of isonicotinamide with lanthanide ions.** *Journal of Molecular Structure*, v. 1052, p. 93-101, 2013.
- YANG, L.-J. et al. **Complexation of different transition metals with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine: Crystal structure, UV spectra and Hirshfeld surfaces.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 166, p. 1-7, 2016.

ZHU, S. et al. **Iron coordination chemistry of N-(bis(2-pyridyl)methyl)pyridine-2-carboxamide.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 337, p. 32-38, 2002.

8. APÊNDICES

8.1 Apêndice A

Coordenadas da estrutura *cis* da molécula [Fe(bipy)(isn)₂(Cl)₂]

Nível de teoria

Método: DFT/ B3LYP

Conjunto de base: DGDZVP

0	1			
C	-1	-1.913738	-1.789845	1.484379
C	-1	-2.418563	-2.185193	2.729797
C	-1	-1.614487	-2.094884	3.862794
C	-1	-0.315381	-1.603425	3.718664
C	-1	0.115705	-1.221688	2.450497
N	-1	-0.651748	-1.303711	1.348988
H	-1	-1.991391	-2.406133	4.833293
H	-1	-3.428704	-2.570070	2.813193
H	-1	0.360592	-1.519321	4.564249
H	-1	1.120664	-0.841510	2.306060
C	-1	-2.674483	-1.888821	0.224516
C	-1	-3.968483	-2.414145	0.132881
N	-1	-1.997664	-1.464250	-0.870756
C	-1	-4.573586	-2.523941	-1.117849
H	-1	-4.494014	-2.749296	1.020199
C	-1	-2.573500	-1.596554	-2.078094

C	-1	-3.858062	-2.115048	-2.243673
H	-1	-5.575839	-2.934205	-1.209566
H	-1	-1.957485	-1.286125	-2.916922
H	-1	-4.273375	-2.201953	-3.243171
Fe	-1	-0.125210	-0.856324	-0.533765
Cl	-1	0.440122	-3.137937	-0.778657
N	-1	1.838194	-0.373870	-0.191026
C	-1	2.708062	-1.252073	0.357134
C	-1	2.344159	0.789177	-0.652153
C	-1	4.069234	-0.991665	0.491146
H	-1	2.283638	-2.206519	0.649936
C	-1	3.695267	1.119272	-0.572160
H	-1	1.640637	1.460000	-1.128458
C	-1	4.589331	0.214414	0.012135
H	-1	4.725031	-1.724793	0.949634
H	-1	4.021429	2.084578	-0.948167
C	-1	6.065091	0.478812	0.157798
O	-1	6.723710	-0.024883	1.063218
N	-1	6.614583	1.344346	-0.761819
H	-1	6.172762	1.464933	-1.664628
H	-1	7.626640	1.405220	-0.746861
Cl	-1	0.302746	-0.342424	-2.816559
C	-1	-1.523272	1.699490	-1.171605
C	-1	-0.462161	1.775626	0.870614
C	-1	-2.042499	2.979006	-0.993143
H	-1	-1.689373	1.145863	-2.087614
C	-1	-0.940499	3.058015	1.128200

H	-1	0.187375	1.285729	1.586727
H	-1	-2.651248	3.437390	-1.765783
H	-1	-0.628657	3.556874	2.041270
N	-1	-0.748100	1.082024	-0.250569
C	-1	-1.765060	3.682753	0.183148
C	-1	-2.337706	5.067771	0.345424
O	-1	-2.720289	5.719784	-0.620895
N	-1	-2.372702	5.567839	1.628247
H	-1	-2.876904	6.440558	1.738279
H	-1	-2.382597	4.941149	2.422114

8.2 Apêndice B

Coordenadas da estrutura *trans* da molécula [Fe(bipy)(isn)₂(Cl)₂].

Nível de teoria

Método: DFT/ B3LYP

Conjunto de base: DGDZVP

0	1			
C	-1	-3.556311	0.736426	-0.034268
C	-1	-4.718088	1.513986	-0.102479
C	-1	-4.612537	2.900267	-0.182039
C	-1	-3.339383	3.471356	-0.201371
C	-1	-2.228801	2.632311	-0.132616
N	-1	-2.322905	1.297823	-0.039397
H	-1	-5.504397	3.518887	-0.235701
H	-1	-5.695299	1.044277	-0.100483
H	-1	-3.197931	4.545467	-0.273058

H	-1	-1.226258	3.039814	-0.163084
C	-1	-3.556371	-0.736367	0.034096
C	-1	-4.718206	-1.513865	0.102059
N	-1	-2.323007	-1.297843	0.039536
C	-1	-4.612747	-2.900149	0.181716
H	-1	-5.695391	-1.044105	0.099808
C	-1	-2.228987	-2.632326	0.132879
C	-1	-3.339629	-3.471309	0.201405
H	-1	-5.504655	-3.518714	0.235195
H	-1	-1.226464	-3.039866	0.163646
H	-1	-3.198256	-4.545422	0.273205
Fe	-1	-0.813352	-0.000108	0.000161
Cl	-1	-0.973534	0.042271	-2.394272
Cl	-1	-0.973503	-0.042691	2.394698
N	-1	0.696547	1.424678	0.024663
C	-1	0.954248	2.188736	1.111921
C	-1	1.507346	1.576391	-1.044344
C	-1	1.993436	3.114577	1.161050
H	-1	0.301567	2.020715	1.962966
C	-1	2.566902	2.482238	-1.073170
H	-1	1.268172	0.958521	-1.903284
C	-1	2.821481	3.283618	0.046240
H	-1	2.167061	3.699705	2.058417
H	-1	3.189766	2.518616	-1.962399
N	-1	0.696684	-1.424663	-0.024515
C	-1	0.953925	-2.189102	-1.111603
C	-1	1.507977	-1.575954	1.044182

C	-1	1.993156	-3.114896	-1.160882
H	-1	0.300867	-2.021375	-1.962419
C	-1	2.567603	-2.481711	1.072843
H	-1	1.269159	-0.957837	1.903038
C	-1	2.821725	-3.283480	-0.046399
H	-1	2.166394	-3.700335	-2.058120
H	-1	3.190855	-2.517735	1.961814
C	-1	3.937509	4.294848	0.126954
C	-1	3.937771	-4.294680	-0.127264
O	-1	4.359319	4.699458	1.206593
O	-1	4.359193	-4.699569	-1.206966
N	-1	4.471379	4.711103	-1.070458
H	-1	3.943431	4.628309	-1.929019
H	-1	5.128534	5.480585	-1.012926
N	-1	4.472090	-4.710621	1.070048
H	-1	5.129287	-5.480064	1.012498
H	-1	3.944616	-4.627420	1.928858