

Joana Dinis da Fonseca

Licenciada em Ensino da Física e da Química

Universidade do Porto

Polímeros Eletroativos Baseados em Complexos [Pd(*salen*)]: Preparação e Caracterização

*Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para a obtenção do grau de Doutor em Química*



**Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto**

**Porto
2012**

Aos meus pais

Agradecimentos

Este trabalho só foi possível pela contribuição de diversas pessoas e instituições, a que deixo aqui o meu agradecimento:

À Fundação para a Ciência e Tecnologia, a atribuição de uma bolsa de doutoramento com a referência SFRH/BD/22385/2005 financiada pelo programa QREN-POPH-Tipologia 4.1-Formação Avançada (comparticipado pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES). Este trabalho foi também parcialmente financiado pela FCT através do projeto com a referência PTDC/QUI/67786/2006.

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter aceite como aluna de doutoramento.

À Professora Ana Cristina Freire, minha orientadora, pela proposta do tema desta dissertação, pela sua dedicação na minha orientação e por todas as palavras de encorajamento.

Ao Professor Cosme Moura, meu co-orientador, por todo o apoio na discussão de resultados de técnicas eletroquímicas.

Ao Professor Robert Hillman e Doutor Steven Gurman, pelo precioso auxílio na interpretação de resultados de XAS.

Ao Professor Alexandre Magalhães, que me “orientou” pelo universo da química teórica.

À Professora Teresa Duarte e ao Doutor Luís Cunha Silva que me ajudaram na interpretação dos resultados de difração de raios X.

Aos meus colegas de laboratório, em particular: João Tedim, Sónia Patrício, Susana Rebelo, Andrea Carneiro, Rosabela Bessada, Mário Valente, Kris Biernacki, Clara Pereira, Ana Rosa Silva e Javier Martinez.

Ao Hernani Marques, por ter estado do meu lado, principalmente na reta final.

Aos meus pais e aos meus dois irmãos, em particular, ao Tiago, por todo o apoio.

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR Portugal



Resumo

O trabalho apresentado nesta dissertação teve como objetivo a preparação de filmes poliméricos eletroativos baseados em complexos de Pd(II) com ligandos tipo *salen* estruturalmente diferentes e posterior caracterização por diversas técnicas, nomeadamente, voltametria cíclica (VC), microbalança de cristal quartzo sob controlo eletroquímico (EQCM), espectroscopia fotoeletrónica de raios X (XPS), espectroscopia de absorção de raios X (XAS) no limiar de absorção Pd-K e microscopia de varrimento eletrónico (SEM).

Com esta finalidade foram sintetizados complexos de Pd(II) com ligandos do tipo *salen* com diferentes grupos funcionais na ponte diimina (-fenil-, -CH₃ e -CH₂-) e na posição 3 do fragmento de aldeído (-CH₃, -OCH₃ e -C(CH₃)₃). Estes complexos foram caracterizados por várias técnicas incluindo espectroscopia eletrónica e vibracional e, para os complexos [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)], difração de raios X. A análise dos resultados cristalográficos focou-se na esfera de coordenação e nos arranjos supramoleculares. Para os complexos analisados, as unidades *salen* formam dímeros, em que as principais interações intradiméricas são pontes de hidrogénio do tipo C-H...O e interações entre os metalociclos do tipo $\pi \cdots \pi$. Posteriormente, as estruturas dos complexos foram otimizadas por cálculos DFT, tendo sido calculados parâmetros geométricos das esferas de coordenação, momentos dipolares, energias da HOMO e da LUMO e a participação das orbitais do metal na HOMO e na LUMO. Os momentos dipolares mais altos foram obtidos para os complexos funcionalizados com grupos metilo e *terc*-butilo no fragmento de aldeído (5,49 - 6,46 D vs 3,95 - 4,69 D para os restantes complexos). A participação das orbitais do metal nas orbitais HOMO é < 18,5% e nas LUMO é < 27,6%. Para as geometrias otimizadas foram também simulados os espectros vibracionais, o que permitiu a atribuição de diversas bandas vibracionais a modos vibracionais moleculares.

Para os complexos [Pd(3-Mesalen)], [Pd(3-Mesalpd)], [Pd(3-MeOsalen)], [Pd(3-MeOsaldpd)] e [Pd(3-MeOsaldMe)] foram obtidos filmes eletroativos por VC de soluções dos complexos (em 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN) à superfície de eléctrodos de Pt ou ITO, com 1 a 100 ciclos de eletrodeposição a 0,1 V s⁻¹. Os filmes preparados apresentam um processo anódico e um catódico entre 0,0 e 0,5 V (vs Ag/AgCl). O estudo da dependência da intensidade de corrente e do potencial de pico com a

velocidade de varrimento de potencial permitiu concluir que o transporte de carga nos filmes obedece a um regime de camada fina, sendo exceção os filmes de poli[Pd(3-MeOsalen)] e de poli[Pd(3-MeOsaldpd)] com graus de cobertura eletroativa superiores a 321 e 33,7 nmol cm⁻² respectivamente, cujos principais processos eletroquímicos são controlados por difusão ou um regime misto. Verificou-se que o potencial e a forma dos picos dependem da natureza dos substituintes no fragmento de aldeído e na ponte diimina. Os números de oxidação obtidos para os diferentes polímeros são fracionários e inferiores à unidade (0,18 - 0,47): ambos os resultados apontam para um processo de oxidação centrado no ligando.

O estudo gravimétrico de filmes de poli[Pd(3-Mesalen)] em soluções de diferentes eletrólitos de suporte: TBAPF₆, TBAP, TBABF₄ e TEAP, permitiu concluir que o ânion do eletrólito de suporte desempenha um papel predominante na manutenção da eletroneutralidade do filme durante os ciclos de oxidação e de redução.

A análise dos espectros de XPS de filmes poli[Pd(*salen*)] (no estado reduzido e no estado oxidado) confirmou que na oxidação dos filmes, o número de oxidação do centro metálico mantém-se inalterado e que o ânion do eletrólito de suporte é o principal responsável pela manutenção da eletroneutralidade dos filmes. Por outro lado, a caracterização pela técnica XAS no limiar de absorção Pd-K mostrou que a estrutura da esfera de coordenação do centro metálico se mantém inalterada, quer no processo de polimerização, quer no processo de oxidação dos filmes. Ambos os resultados confirmam que a eletroatividade do polímero está associada ao ligando.

A estrutura eletrónica ao longo de varrimentos de potencial foi estudada por espectroscopia UV-vis *in situ*. O comportamento das bandas eletrónicas com o grau de dopagem revelou-se consistente com o modelo polarónico. Os polímeros preparados apresentam hiatos energéticos entre 3,85 e 4,01 eV.

As imagens SEM obtidas para filmes de poli[Pd(3-Mesalen)] e poli[Pd(3-Mesaldpd)], revelaram que estes apresentam morfologias substancialmente diferentes, tendo em comum o aumento de heterogeneidade e uma diminuição da compactação com o aumento do grau de cobertura eletroativa.

Abstract

The objective of the work presented in this dissertation was the fabrication of electroactive polymeric films based on Pd(II) complexes with structurally-related *salen* type ligands and their characterization using several techniques, namely, cyclic voltammetry (CV), electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Pd K-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS) and scanning electron microscopy (SEM).

Therefore, Pd(II) complexes with *salen*-type ligands were synthesized having different functional groups in the diimine bridge (-phenyl-, -CH₃ and -CH₂-) and in the aldehyde moiety (-CH₃, -OCH₃ and -C(CH₃)₃). The complexes were characterized by several techniques, including electronic and vibrational spectroscopy and, for the complexes [Pd(3-Mesalen)] and [Pd(3-MesaldMe)], single-crystal X-ray diffraction. Crystallographic data analysis was focused on coordination sphere and supramolecular arrangements. In the two analyzed compounds, the molecules form dimers, being the most relevant intradimeric interactions the hydrogen bonds of the type C–H···O and $\pi\cdots\pi$ stacking interactions between the six-membered metallocycles. Furthermore, the molecular geometries of the complexes were optimized by Density Functional Theory (DFT) calculations. Parameters such as geometric details of coordination spheres, dipolar moments, HOMO and LUMO energies and metal atomic orbital contributions to HOMO and LUMO were calculated. The highest dipolar moments were found for complexes functionalized with methyl and *tert*-butyl groups in the aldehyde moieties (5.49 - 6.46 D vs 3.95 - 4.69 D for the remaining complexes). Contribution of the metal atomic orbitals to HOMO was < 18.5% and to LUMO was < 27.6%. The vibrational spectra were simulated for the optimized molecular geometries. The good agreement between the experimental and theoretical vibrational data allowed the assignment of relevant IR bands to molecular vibration modes.

Electroactive films based on [Pd(3-Mesalen)], [Pd(3-Mesalpd)], [Pd(3-MeOsalen)], [Pd(3-MeOsaldpd)] and [Pd(3-MeOsaldMe)] complexes were obtained by CV of complex solutions at the surface of Pt and ITO working electrodes (in 0.1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN). They were prepared with 1 to 100 electrodeposition cycles at 0.1 V s⁻¹. Typically, the obtained films exhibited an anodic peak and a cathodic peak between 0.0 and 0.5 V (vs Ag/AgCl). The behaviour of peak current intensity and

peak potential with scan rate were analyzed for films with different thicknesses. The charge transfer process obeys to a thin layer regime, except for poly[Pd(3-MeOsalen)] and poly[Pd(3-MeOsald)] with electroactive coverages higher than 321 and 33,7 nmol cm⁻² respectively; for those polymeric films the charge transfer was diffusion controlled or obeyed to a mixed regime. The shapes and peak potentials of the polymer main voltammetric features depend on diimine bridge and aldehyde moiety structures. For the different polymers, fractional oxidation numbers lower than 1 (0.18 - 0.47) were obtained. Both results pointed to ligand-based oxidation processes.

Gravimetric analysis of poly[Pd(3-Mesalen)] was performed in solutions of different supporting electrolyte: TBAPF₆, TBAP, TBABF₄ and TEAP. The results showed that the supporting electrolyte anion played a key role in maintaining the film electroneutrality during successive oxidation/reduction cycles.

XPS spectra analysis of poly[Pd(*salen*)] films (in reduced and oxidized state) confirmed that (i) the oxidation state of the metal centre is preserved upon the polymerization process and film oxidation and (ii) the supporting electrolyte anion is the main responsible to maintain the film electroneutrality upon oxidation. On the other hand, Pd K-edge XAS characterization showed that the coordination sphere structure is preserved both in polymerization and film oxidation. Both results confirm that polymer electroactivity is primarily associated with the ligand.

The electronic structure of the polymers was monitored during potential sweep by *in situ* UV-vis spectroscopy. The dependence of the electronic bands on the doping degree is consistent with polaronic model. The band gaps of the polymeric films were in the range 3.85 - 4.01 eV.

The morphological analysis of poly[Pd(3-Mesalen)] and poly[Pd(3-Mesald)] films by SEM revealed that although they were significantly different, for both the heterogeneity increases and compaction degree decreases with the electroactive coverage degree increase.

Résumé

L'objectif du travail présenté dans cette thèse consiste à préparer des films polymères électroactifs basés sur des complexes de Pd(II) avec des ligands du type *salen* structurellement différents et de les caractériser par diverses techniques, particulièrement, voltampérométrie cyclique (CV), microbalance à quartz sous contrôle électrochimique (EQCM), spectroscopie de photoélectrons X (XPS), spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS) sur la limite de Pd-K absorption et microscopie électronique à balayage (SEM).

Dans ce but ont été synthétisés des complexes de Pd(II) avec des ligands du type *salen* de différents groupes fonctionnels sur le pont diimine (-phényl-, -CH₃- et -CH₂-) et à la position 3 du fragment d'aldéhyde (-CH₃, -OCH₃ et -C(CH₃)₃). Ces complexes ont été caractérisés par des techniques différentes dont spectroscopie électronique et vibrationnelle, et pour les complexes [Pd(3-Mesalen)] et [Pd(3-MesaldMe)] diffraction des rayons X. L'analyse des résultats cristallographiques a été concentrée sur la coordination et les assemblages supramoléculaires. Pour les complexes analysés, les unités de *salen* forment des dimères dont les interactions intradimériques principales sont des ponts d'hydrogène de type C-H...O et les interactions entre les métallocycles sont du type $\pi \cdots \pi$. Ultérieurement, les structures des complexes ont été optimisées par des calculs DFT, ayant été calculés les paramètres géométriques des sphères de coordination, les moments dipolaires, l'énergie de la HO et de la BV et la participation des orbitales du métal dans la HO et BV. Les moments dipolaires les plus élevés ont été obtenus pour les complexes fonctionnant avec des groupes méthyle et *tert*-butyle dans le fragment d'aldéhyde (5,49 - 6,46 D vs 3,95 - 4,69 D pour les autres complexes). La participation des orbitales du métal dans les orbitales HO est de <18,5% et dans les BV est de <27,6%. Pour les géométries optimisées ont également été simulés les spectres vibrationnels, ce qui a permis l'attribution de plusieurs bandes vibrationnelles aux modes de vibrations moléculaires.

Pour les complexes de [Pd(3-Mesalen)], [Pd(3-Mesalpd)], [Pd(3-MeOsalen)], [Pd(3-MeOsaldMe)] et [Pd(3-MeOsaldMe)] ont été obtenus des films électroactifs par VC des solutions des complexes (dans 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN) sur la surface des électrodes Pt ou ITO, avec 1 à 100 cycles d'électrodéposition à 0,1 V s⁻¹. Les films préparés représentent un processus anodique et un processus cathodique entre 0,0 et

0,5 V. L'étude de la dépendance de l'intensité du courant et du potentiel de pic à la vitesse de balayage du potentiel a permis de conclure que le transfert de charge des films obéit à un régime de couche mince, à l'exception des films de poly[Pd(3-MeOsalen)] et poly[Pd(3-MeOsaldpd)] aux degrés de couverture électroactive supérieurs à 321 et 33,7 nmol cm⁻² respectivement, dont les principaux processus électrochimiques sont contrôlés par la diffusion ou par un régime mixte. Il a été constaté que le potentiel et la forme des sommets dépendent de la nature des substituants sur le fragment d'aldéhyde et sur le pont diimine. Les nombres d'oxydation obtenus pour les polymères différents sont fractionnaires et inférieurs à l'unité (0,18 - 0,47): tous les deux résultats indiquent un processus d'oxydation centré sur le ligand.

L'étude gravimétrique des films de poly[Pd(3-Mesalen)] dans des solutions de différents électrolytes-supports: TBAPF₆, TBAP, TBABF₄ et TEAP, a permis de conclure que l'anion de l'électrolyte-support joue un rôle prédominant dans le maintien de l'électroneutralité du film au cours des cycles de l'oxydation et de la réduction.

L'analyse des spectres XPS des films de poly [Pd(*salen*)] (à l'état réduit et à l'état oxydé) a confirmé que lors de l'oxydation des films, le nombre de l'oxydation du centre métallique demeure invariable, et que l'anion de l'électrolyte-support est le principal responsable du maintien de l'électroneutralité des films. En revanche, la qualification par la technique XAS sur la limite de l'absorption du Pd-K a montré que la structure de la sphère de coordination du centre métallique demeure inchangée, soit lors du processus de polymérisation, soit lors du processus d'oxydation des films. Les deux résultats confirment que l'électroactivité du polymère est liée au ligand.

La structure électronique lors des balayages du potentiel a été étudiée par la spectroscopie UV-Vis *in situ*. Le comportement des bandes électroniques en fonction du degré de dopage a été jugé compatible avec le modèle polaronique. Les polymères préparés représentent des écarts énergétiques entre 3,85 et 4,01 eV.

Les images SEM obtenues pour des films de poly[Pd(3-Mesalen)] et poly[Pd(3-MesaldMe)] ont révélé que ceux-là ont des morphologies substantiellement différentes, ayant en commun l'augmentation de l'hétérogénéité et la diminution de compression en fonction de l'augmentation du degré de couverture électroactive.

Índice geral

RESUMO	III
ABSTRACT	V
RÉSUMÉ	VII
ÍNDICE GERAL	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XIX
ÍNDICE DE QUADROS E ESQUEMAS	XXIII
LISTA DE ABREVIATURAS	XXV
LISTA DE SÍMBOLOS	XXVII
1 INTRODUÇÃO	3
1.1 COMPLEXOS METÁLICOS COM LIGANDOS TIPO <i>SALEN</i>	3
1.2 APLICAÇÕES DE COMPLEXOS [M(<i>SALEN</i>)]	5
1.2.1 Aplicações biológicas	5
1.2.2 Ótica não-linear e fotoluminescência	7
1.2.3 Catálise	8
1.3 METALOPOLÍMEROS DE COMPLEXOS [M(<i>SALEN</i>)]	10
1.3.1 Estruturas organo-metálicas baseadas em complexos [M(<i>salen</i>)]	11
1.3.2 Copolímeros contendo unidades [M(<i>salen</i>)]	11
1.3.3 Poli[M(<i>salen</i>)] obtidos por eletropolimerização	16
1.3.4 Aplicações polímeros do tipo poli[M(<i>salen</i>)]	20
1.4 OBJETIVOS DO TRABALHO E ESTRUTURA DA TESE	21
2 DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS USADAS	25
2.1 CÁLCULOS TEÓRICOS	25
2.1.1 Teoria do Funcional de Densidade – DFT	28
2.1.2 Funções de base e Pseudopotenciais	30
2.1.3 Vibrações moleculares – Infravermelho	33
2.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA	35
2.2.1 Aspectos gerais	36
2.2.2 Voltametria cíclica de soluções com espécies eletroativas	38
2.2.3 Voltametria cíclica de espécies eletroativas adsorvidas à superfície de eletrodos	42

2.3	MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO SOB CONTROLO ELETROQUÍMICO	45
2.4	ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÓNICA DE RAIOS X	47
2.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X	50
2.6	ESPECTROSCOPIA ELETRÓNICA SOB CONTROLO ELETROQUÍMICO	55
3	EXECUÇÃO EXPERIMENTAL	59
3.1	SOLVENTES E REAGENTES	59
3.2	SÍNTESE DE LIGANDOS TIPO <i>SALEN</i> E DOS RESPECTIVOS COMPLEXOS DE PALÁDIO	60
	3.2.1 <i>Síntese dos ligandos tipo salen</i>	60
	3.2.2 <i>Síntese dos complexos [Pd(salen)]</i>	61
3.3	CARATERIZAÇÃO DOS LIGANDOS E RESPECTIVOS COMPLEXOS	63
	3.3.1 <i>Análise elementar</i>	63
	3.3.2 <i>Ressonância magnética nuclear de ¹H</i>	63
	3.3.3 <i>Espetroscopia de Infravermelho</i>	63
	3.3.4 <i>Espetroscopia de UV-vis</i>	63
	3.3.5 <i>Cristalografia de raios X</i>	64
3.4	CARATERIZAÇÃO DOS FILMES POLI[Pd(<i>SALEN</i>)]	66
	3.4.1 <i>Voltametria Cíclica</i>	66
	3.4.2 <i>Microbalança de cristal de quartzo sob controlo eletroquímico</i>	67
	3.4.3 <i>Espetroscopia eletrónica sob controlo eletroquímico</i>	67
	3.4.4 <i>Espetroscopia fotoeletrónica de raios X</i>	68
	3.4.5 <i>Espetroscopia de absorção de raios X</i>	69
	3.4.6 <i>Microscopia eletrónica de varrimento</i>	71
3.5	CÁLCULOS COM BASE NA TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	72
4	CARATERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS [Pd(<i>SALEN</i>)]	77
4.1	ANÁLISES ELEMENTARES	77
4.2	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	78
4.3	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE INFRAVERMELHO	80
4.4	ESPECTROSCOPIA ELETRÓNICA	87
4.5	ESTRUTURA MOLECULAR E SUPRAMOLECULAR DOS COMPLEXOS [Pd(3-ME <i>SALEN</i>)] E [Pd(3-ME <i>SALDME</i>)]	90
4.6	DFT DOS COMPLEXOS [Pd(<i>SALEN</i>)]	101
4.7	CONCLUSÕES	107
5	ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE COMPLEXOS [Pd(<i>SALEN</i>)]	111
5.1	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DO PROCESSO DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO	111
5.2	ESTUDO GRAVIMÉTRICO SOB CONTROLO ELETROQUÍMICO	116
5.3	CARATERIZAÇÃO ÓTICA	118
5.4	CONCLUSÕES	119
6	CARATERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES POLIMÉRICOS	123

6.1	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA	123
6.2	ESTUDO DAS ESPÉCIES TRANSFERIDAS SOB CONTROLO ELETROQUÍMICO	131
6.3	CONCLUSÕES	135
7	CARATERIZAÇÃO QUÍMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS FILMES POLIMÉRICOS	139
7.1	CARATERIZAÇÃO POR ESPETROSCOPIA FOTOELETRÓNICA DE RAIOS X	139
7.2	CARATERIZAÇÃO POR ESPETROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X	148
7.3	CARATERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO	152
7.4	CONCLUSÕES	154
8	CARATERIZAÇÃO POR ESPETROSCOPIA ELETRÓNICA DOS FILMES POLIMÉRICOS	159
8.1	ESPETROS ELETRÓNICOS DOS POLÍMEROS NO ESTADO REDUZIDO	159
8.2	COMPORTAMENTO ELETROCRÓMICO DOS FILMES POLI[Pd(SALEM)]	161
8.3	CONCLUSÕES	171
9	CONSIDERAÇÕES FINAIS	175
9.1	CONCLUSÕES GERAIS	175
9.2	PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO	177
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	181
	ANEXO	191

Índice de figuras

Figura 1.1 - Representação da estrutura molecular dos ligandos do tipo <i>salen</i> , em que R representa diferentes substituintes.	3
Figura 1.2 - Esquemas das diferentes configurações dos complexos <i>salen</i> : <i>trans</i> , <i>cis-β</i> e <i>cis-α</i>	4
Figura 1.3 - Representação das estruturas químicas de complexos <i>salen</i> de Fe(III) e Ni(II) com propriedades anticancerígenas: a) [Fe(3-MeOsalphen)(H ₂ O)Cl]; b) [Fe(salhd)Cl]; c) [Fe(salphen)Cl] e d) [Ni(3-MeOsalphen)].	6
Figura 1.4 - Representação da estrutura química do complexo [Pt(saltMe)].	8
Figura 1.5 - Representação das estruturas químicas de complexos <i>salen</i> de Pd(II): a) [Pd(salen)]; b) complexo [Pd(<i>salen</i>)] análogo ao catalisador de <i>Jacobsen</i> ^[44] e c) [Pd(salphen)].	9
Figura 1.6 - Representação da estrutura química de um MOF contendo catiões de zinco e complexos <i>salen</i> quirais [Mn(<i>salen</i>)Cl] funcionalizado com grupos piridina. Adaptado da ref. ^[56]	11
Figura 1.7 - Representação das estruturas químicas de alguns copolímeros contendo complexos <i>salen</i> . O símbolo M representa o centro metálico. Adaptado da ref. ^[58]	13
Figura 1.8 - Representação da estrutura química de um polímero hiper-ramificado baseado em complexos <i>salen</i> de manganês. Adaptado da ref. ^[61]	13
Figura 1.9 - Representação da estrutura química de copolímeros preparados a partir de ligandos <i>salen</i> funcionalizados com grupos clorometilo e: a) 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano; b) 1,3,5-trihidroxibenzeno (floroglucina). Adaptado da ref. ^[62]	14
Figura 1.10 - Representação da estrutura química de um polímero de coordenação baseado em complexos <i>salen</i> . O símbolo M representa um centro metálico. Adaptado de ref. ^[58]	14
Figura 1.11 - Representação da estrutura química de complexos <i>salen</i> : a) com uma ponte diimina funcionalizada com um grupo tiofeno (adaptado da ref. ^[71]) e b) funcionalizado com um éter coroa e três unidades tiofeno (adaptado da ref. ^[72]). O símbolo M representa um centro metálico.	15
Figura 1.12 - Representação da estrutura química de um polímero de complexos <i>salen</i> empilhados. Adaptado da ref. ^[96] . O símbolo M representa um centro metálico.	18

Figura 1.13 - Representação da estrutura química de um complexo bis(<i>salphen</i>). O símbolo M representa um centro metálico. Adaptado da ref. ^[99]	20
Figura 1.14 - Representação da estrutura geral dos complexos <i>salen</i> de Pd(II) preparados.	22
Figura 2.1 - Variação do potencial aplicado com o tempo na voltametria cíclica.	36
Figura 2.2 - Voltamograma cíclico típico para um sistema reversível, em que inicialmente existe apenas a espécie redutora. $I_{p,c}$ e $I_{p,a}$ são as intensidades das correntes do pico catódico e do anódico respetivamente e $E_{p,c}$ e $E_{p,a}$ são os potenciais do pico catódico e do anódico respetivamente.	39
Figura 2.3 - Voltamograma cíclico típico para um filme monocamada de uma espécie eletroativa. $I_{p,c}$ e $I_{p,a}$ são as intensidades das correntes do pico catódico e do anódico respetivamente e $E_{p,c}$ e $E_{p,a}$ são os potenciais do pico catódico e do anódico respetivamente.	43
Figura 2.4 - Representação esquemática de um oscilador de quartzo com um depósito de Pt.....	47
Figura 2.5 - Esquema da montagem experimental de XAS.	51
Figura 2.6 - Espectro de XAS que ilustra as diferentes regiões: I – Pré-limiar, II - Limiar, III – Limiar próximo e IV – EXAFS. Adaptado da ref. ^[123]	53
Figura 4.1 - Espectro vibracional do complexo [Pd(3-Mesalen)]: linha preta, espectro experimental e linha cinzenta, espectro simulado.	81
Figura 4.2 - Representações gráficas dos modos de vibração mais relevantes do complexo [Pd(3-Mesalen)]......	87
Figura 4.3 - Unidades assimétricas dos compostos: (a) [Pd3-Mesalen] e (b) [Pd(3-MesaldMe)] com o esquema de numeração dos átomos de paládio. Os átomos de hidrogénio foram omitidos para maior clareza.....	90
Figura 4.4 - Representação das estruturas cristalinas dos complexos [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)] (contendo Pd(1)) e o respetivo esquema de numeração de todos os átomos à exceção dos de hidrogénio. Todos os átomos são representados por elipsóides térmicos correspondendo a um nível de probabilidade de 70%, exceto os de hidrogénio que são representados por esferas de raio arbitrário.	91
Figura 4.5 - Representação do dímero formado por dois complexos de [Pd(3-Mesalen)], onde se evidencia: a) as interações intradiméricas do tipo $\pi \cdots \pi$ entre os anéis aromáticos; b) as interações intradiméricas do tipo $\pi \cdots \pi$ entre os metalociclos e c) as	

interações entre dímeros vizinhos e entre os dímeros e as moléculas de diclorometano.	95
Figura 4.6 - Camadas de dímeros de [Pd(3-Mesalen)] e moléculas de diclorometano. Para maior clareza na fig. (a) são apenas representados os hidrogénios envolvidos em interações intra- e interdiméricas e na fig. (b) são omitidos todos os hidrogénios.....	97
Figura 4.7 - Representação dos três dímeros distintos encontrados na estrutura cristalina de [Pd(3-MesaldMe)]: a) onde se evidencia a interação $\pi \cdots \pi$ entre os metalociclos e b) onde se evidencia as interações intra e interdiméricas do tipo C–H \cdots O. Todos os átomos de paládio foram identificados e apenas os átomos de hidrogénio envolvidos nas ligações intra- e interdiméricas encontram-se representados. As operações de simetria usadas na geração de átomos equivalentes foram: (i) 2–x, –y, 2–z; (ii) 1–x, 1–y, 2–z.....	98
Figura 4.8 - Camadas de dímeros de complexos de [Pd(3-MesaldMe)] por duas perspectivas diferentes: (a) e (b). Para maior clareza em (b) são omitidos todos os átomos de hidrogénio e em (a) apenas são representados os envolvidos em interações de hidrogénio.....	100
Figura 4.9 - Representações gráficas das orbitais: HOMO e LUMO para os complexos [Pd(salen)] sintetizados.....	106
Figura 5.1 - Voltamogramas de polimerização dos complexos: a) [Pd(3-Mesalen)]; b) [Pd(3-MeOsalen)]; c) [Pd(3-Mesalpd)]; d) [Pd(3-MeOsalpd)] e e) Pd(3-MeOsaldMe)], a 0,1 V s ⁻¹ , usando um eléctrodo de platina como eléctrodo de trabalho e 0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN como eletrólito de suporte.	112
Figura 5.2 - Grau de cobertura eletroativa, Γ , em função do número de ciclos de varrimento de potencial para: a) poli[Pd(3-Mesalen)]; b) poli[Pd(3-Mesalpd)]; c) poli[Pd(3-MeOsalen)]; d) poli[Pd(3-MeOsalpd)] e d) poli[Pd(3-MeOsaldMe)].	116
Figura 5.3 - Polimerização de um filme de poli[Pd(3-Mesalen)] com 3 ciclos de varrimento de potencial a 0,02 V s ⁻¹ . Linhas pontilhadas: i vs E , linhas sólidas: ΔM vs E , linhas de cor preta: 1º ciclo de varrimento de potencial, linhas de cor vermelha: 2º ciclo e linhas de cor azul: 3º ciclo.	117
Figura 5.4 - Variação da massa em função da carga ao longo do processo de polimerização de um filme de poli[Pd(3-Mesalen)] com 3 ciclos de varrimento de potencial a 0,02 V s ⁻¹ . Linhas sólidas: varrimento anódico, linhas pontilhadas: varrimento catódico, linhas de cor de preta: 1º ciclo de varrimento, linhas de cor vermelha: 2º ciclo de varrimento e linhas de cor azul: 3º ciclo de varrimento.	118

Figura 5.5 - Espectros eletrônicos adquiridos ao longo de um ciclo de eletrodeposição do complexo [Pd(3-Mesalen)]. Durante o varrimento anódico: espectros a linha azul; e durante o varrimento catódico: espectros a linha vermelha.	119
Figura 7.1 - Espectros de XPS obtidos para o complexo [Pd(3-MeOsaldpd)] e respectivo polímero no estado reduzido e no estado oxidado, nas regiões Pd3d _{5/2} e C1s. Espectro obtido experimentalmente: linha cinzenta; curva de ajuste e linha de base: linhas pretas e picos obtidos por deconvolução: linhas de cor vermelha.	147
Figura 7.2 - Resultados de EXAFS para uma amostra do complexo [Pd(3-Mesalen)]: a) EXAFS e b) transformada de Fourier. Resultados experimentais: linhas pretas, curvas teóricas de ajuste: linhas cinzentas.	151
Figura 7.3 - Imagens de filmes de poli[Pd(3-Mesalen)] obtidas por SEM. As figuras a) e b) são imagens de filmes finos (preparados com 5 ciclos de varrimento de potencial a 0,1 V s ⁻¹) e as figuras c) e d) são imagens de filmes espessos (preparados com 100 ciclos de varrimento de potencial a 0,1 V s ⁻¹).	153
Figura 7.4 - Imagens de filmes de poli[Pd(3-Mesaldpd)] obtidas por SEM. As figuras a) e b) são imagens de filmes finos (preparados com 5 ciclos de varrimento de potencial a 0,1 V s ⁻¹) e as figuras c) e d) são imagens de filmes espessos (preparados com 100 ciclos de varrimento de potencial a 0,1 V s ⁻¹).	154
Figura 8.1 - Espectros eletrônicos dos polímeros [Pd(<i>salen</i>)] estudados no estado reduzido (linhas pretas) e dos respectivos complexos precursores (linhas cinzentas): a) poli[Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-Mesalen)]; b) poli[Pd(3-Mesaldpd)] e [Pd(3-Mesaldpd)]; c) poli[Pd(3-MeOsalen)] e [Pd(3-MeOsalen)]; d) poli[Pd(3-MeOsaldpd)] e [Pd(3-MeOsaldpd)]; e e) poli[Pd(3-MeOsaldMe)] e [Pd(3-MeOsaldMe)].	160
Figura 8.2 - Espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-Mesaldpd)] obtidos em modo de transmissão, para diferentes potenciais aplicados, ao longo de um varrimento anódico.	162
Figura 8.3 - Espectros eletrônicos diferenciais de filmes dos diferentes polímeros <i>salen</i> estudados adquiridos em modo de transmissão ao longo de varrimentos anódicos a 0,02 V s ⁻¹ : a) poli[Pd(3-Mesalen)] ($\Gamma = 8,56 \times 10^3$ nmol cm ⁻²); b) poli[Pd(3-Mesaldpd)] ($\Gamma = 1,75 \times 10^3$ nmol cm ⁻²); c) poli[Pd(3-MeOsalen)] ($\Gamma = 3,23 \times 10^3$ nmol cm ⁻²); d) poli[Pd(3-MeOsaldpd)] ($\Gamma = 0,77 \times 10^3$ nmol cm ⁻²); e e) poli[Pd(3-MeOsaldMe)] ($\Gamma = 4,11 \times 10^3$ nmol cm ⁻²).	163

Figura 8.4 - Representação da absorvância em função do potencial aplicado para comprimentos de onda selecionados, para os polímeros cujos espectros se encontram representados na fig. 8.3: a) poli[Pd(3-Mesalen)] ($\Gamma = 8,56 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); b) poli[Pd(3-Mesalpd)] ($\Gamma = 1,75 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); c) poli[Pd(3-MeOsalen)] ($\Gamma = 3,23 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); d) poli[Pd(3-MeOsalpd)] ($\Gamma = 0,77 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); e) poli[Pd(3-MeOsaldMe)] ($\Gamma = 4,11 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$)..... 164

Figura 8.5 - Perfil *Abs vs Q* para bandas selecionadas dos espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-Mesalen)]. Os quadrados preenchidos correspondem a um varrimento anódico e os círculos a um varrimento catódico..... 169

Figura 8.6 - Perfil *Abs vs Q* para bandas selecionadas dos espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-Mesalpd)]. Os quadrados preenchidos correspondem a um varrimento anódico e os círculos a um varrimento catódico..... 169

Figura 8.7 - Perfil *Abs vs Q* para bandas selecionadas dos espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-MeOsalen)]. Os quadrados preenchidos correspondem a um varrimento anódico e os círculos a um varrimento catódico..... 170

Figura 8.8 - Perfil *Abs vs Q* para bandas selecionadas dos espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-MeOsalpd)]. Os quadrados preenchidos correspondem a um varrimento anódico e os círculos a um varrimento catódico..... 170

Figura 8.9 - Perfil *Abs vs Q* para bandas selecionadas dos espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-MeOsaldMe)]. Os quadrados preenchidos correspondem a um varrimento anódico e os círculos a um varrimento catódico..... 171

Índice de tabelas

Tabela 3.1 - Designação abreviada, nome e estrutura dos complexos estudados.....	62
Tabela 3.2 - Detalhes dos cristais dos complexos [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)] e do refinamento da respetiva estrutura.	65
Tabela 3.3 - Intervalos de potencial usados na polimerização dos diferentes complexos.	66
Tabela 4.1 - Resultados das análises elementares dos complexos [Pd(<i>salen</i>)] sintetizados.	78
Tabela 4.2 - Desvios químicos (ppm) observados nos espetros de RMN de ^1H para os compostos sintetizados, em CDCl_3	79
Tabela 4.3 - As principais frequências dos modos normais de vibração (cm^{-1}) para o complexo [Pd(3-Mesalen)].	84
Tabela 4.4 - Máximos das bandas observadas nos espetros eletrónicos dos complexos [Pd(<i>salen</i>)] e dos respetivos ligandos.....	89
Tabela 4.5 - Seleção de comprimentos (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) obtidos por difração de raios X para a esfera de coordenação do átomo de paládio na estrutura cristalina de [Pd(3-Mesalen)] (a estrutura do complexo que contém Pd(1) encontra-se representada na fig. 4.4a).....	92
Tabela 4.6 - Seleção de comprimentos (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) obtidos por difração de raios X para a esfera de coordenação do átomo de paládio na estrutura cristalina de [Pd(3-MesaldMe)] (a estrutura do complexo que contém Pd(1) encontra-se representada na fig. 4.4b).....	93
Tabela 4.7 - Parâmetros geométricos (distâncias em Å e ângulos em graus) obtidos por difração de raios X para as interações fracas de hidrogénio $\text{C-H}\cdots\text{X}$ na estrutura cristalina de [Pd(3-Mesalen)]. ^{a)}	96
Tabela 4.8 - Parâmetros geométricos (distâncias em Å e ângulos em graus) obtidos por difração de raios X para as interações fracas de hidrogénio $\text{C-H}\cdots\text{O}$ na estrutura cristalina de [Pd(3-MesaldMe)]. ^{a)}	101
Tabela 4.9 - Distâncias interatómicas (Å) e ângulos selecionados ($^\circ$) para complexos de paládio(II) obtidos por cálculos DFT.....	102

Tabela 4.10 - Energias das HOMO (E_{LUMO}) e LUMO (E_{HOMO}), a diferença de energia entre a HOMO e a LUMO (ΔE), a percentagem da contribuição do metal para cada uma dessas orbitais (Pd%HOMO/LUMO) e o valor do dipolo elétrico para os complexos de paládio(II) obtidos por cálculos DFT.....	107
Tabela 5.1 - Resultados eletroquímicos para o processo de polimerização de complexos [Pd(<i>salen</i>)] por voltametria cíclica usando um disco de platina como eletrodo de trabalho, em 0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN (<i>vs</i> Ag/AgCl) a 0,1 V s ⁻¹ . ^{a)}	114
Tabela 6.1 - Estudo voltamétrico do processo de oxidação-redução de filmes de poli[Pd(<i>salen</i>)] em 0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN (potenciais <i>vs</i> Ag/AgCl) a 0,1 V s ⁻¹ . ^{a, b)}	126
Tabela 6.2 - Estudo cinético do processo de oxidação-redução de filmes de poli[Pd(<i>salen</i>)] em 0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN (potenciais <i>vs</i> Ag/AgCl) a 0,1 V s ⁻¹ . 131	
Tabela 6.3 - Resultados de EQCM para um filme de poli[Pd(3-Mesalen)] ($\Gamma = 83,7$ nmol cm ⁻²), durante um varrimento anódico a 0,02 V s ⁻¹	135
Tabela 7.1 - Percentagens atômicas e frações atômicas relevantes obtidas através da análise dos espectros de XPS dos complexos [Pd(<i>salen</i>)] e dos respectivos filmes: no estado reduzido ($E = 0,0$ V) e no estado oxidado ($E = 1,2$ V). ^{a)}	142
Tabela 7.2 - Resultados obtidos através da análise dos espectros de XPS para os complexos [Pd(3-Mesalen)] e os correspondentes filmes poliméricos no estado reduzido ($E = 0,0$ V) e no estado oxidado ($E = 1,2$ V): energias de ligação (eV) (a preto), larguras a meia altura (eV) (a cinzento) e, no caso da existência de mais que um pico para um nível de energia, a correspondente percentagem atômica da quantidade total do elemento presente na amostra (a azul).	144
Tabela 7.3 - Resultados obtidos através da análise dos espectros de XPS para os complexos [Pd(3-MeOsalen)] e os correspondentes filmes poliméricos no estado reduzido ($E = 0,0$ V) e no estado oxidado ($E = 1,2$ V): energias de ligação (eV) (a preto), larguras a meia altura (eV) (a cinzento) e, no caso da existência de mais que um pico para um nível de energia, a correspondente percentagem atômica da quantidade total do elemento presente na amostra (a azul).	145
Tabela 7.4 - Distâncias e ângulos selecionados obtidos para os complexos [Pd(<i>salen</i>)] a partir dos dados obtidos por difração de raios X para o complexo [Pd(3-Mesalen)] e a partir da otimização das geometrias por DFT para os restantes complexos.	149

Tabela 7.5 - Informação estrutural obtida a partir da análise da região EXAFS dos espectros de XAS na proximidade do limiar K de paládio (<i>K-edge</i>) para filmes poliméricos e para uma amostra do complexo [Pd(3-Mesalen)].....	152
Tabela 8.1 - Máximos das bandas observadas nos espectros eletrônicos dos polímeros poli[Pd(<i>salen</i>)] no estado reduzido.	161
Tabela 8.2 – Máximos das bandas eletrônicas e respectivas absorvidades molares para os filmes poli[Pd(<i>salen</i>)] no estado oxidado.	168

Índice de quadros e esquemas

Quadro 2.1 - Critérios para o diagnóstico de sistemas eletroquímicos reversíveis. ^[117]	40
Quadro 2.2 - Critérios para o diagnóstico de sistemas eletroquímicos irreversíveis. ^[117]	41
Quadro 2.3 - Critérios para o diagnóstico de sistemas eletroquímicos <i>quasi-</i> reversíveis. ^[117]	41
Esquema 7.1 - Representação esquemática das três esferas de coordenação consideradas na análise dos espectros de XAS.	150

Lista de abreviaturas

AM1 – Autin Model 1	MCDHF – Método Multiconfiguracional Dirac-Hatree-Fock
AO(s) – Orbital(is) atômica(s)	MOFs – <i>Metal-Organic Frameworks</i>
B3LYP – Funcional de energia que combina um funcional de permuta proposto por Becke e um funcional de correlação de Lee, Yang e Parr e contém três parâmetros empíricos	MP – Møller-Plesset
CC – <i>Coupled Cluster</i>	OLEDs – <i>Organic Light Emitting Diodes</i>
CCD – <i>Charge-Coupled Device</i>	PBD – Deflexão do feixe laser (<i>probe beam deflection</i>)
cc-p – <i>Correlation Consistent Polarized</i>	<i>PES – Potential Energy Surface</i>
CGTF – Gaussianas contraídas	PET – Politereftalato de Etileno [<i>poly(ethylene terephthalate)</i>]
DFT – Teoria do Funcional de Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)	PM3 – <i>Parametric Model 3</i>
DZ – <i>Double-Zeta</i>	RMN – Ressonância Magnética Nuclear
ECP – <i>Effective Core Potential</i>	SEM – Microscopia eletrônica de varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica (<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)	STO – <i>Slater-Type Orbitals</i>
EQCM – Microbalança de Cristal de Quartzo sob Controlo Eletroquímico (<i>Electrochemical Quartz-Crystal Microbalance</i>)	SV – <i>Split-Valence</i>
EXAFS – <i>Extended X-ray Absorption Fine-structure Spectroscopy</i>	TBABF ₄ – Tetrafluoroborato de tetrabutilamónio (<i>Tetrabutylammonium tetrafluoroborate</i>)
FE – <i>Field Emission</i>	TBAP – Perclorato de tetrabutilamónio (<i>Tetrabutylammonium perchlorate</i>)
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)	TBAPF ₆ – Hexafluorofosfato de tetrabutilamónio (<i>Tetrabutylammonium hexafluorophosphate</i>)
FWHM – <i>Full width at Half Maximum</i>	TEAP – Perclorato de tetraetilamónio (<i>tetraethylammonium perchlorate</i>)
GGA – <i>Generalized-Gradient Approximation</i>	TMS – Tetrametilsilano
GTF – <i>Gaussian-Type Function</i>	TZ – <i>Triple-Zeta</i>
HF – Hartree-Fock	UHV – <i>Ultra-High Vacuum</i>
HOMO – <i>Orbital molecular preenchida de maior energia (Highest Occupied Molecular Orbital)</i>	XAFS – <i>X-ray Absorption Fine Structure</i>
IC – Interação de Configurações	XANES – <i>X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy</i>
ITO – Óxido de índio e estanho (<i>Indium Tin Oxide</i>)	XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios X (<i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i>)
KS – Kohn-Sham	XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
LUMO – <i>Orbital molecular não preenchida de menor energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)</i>	

Lista de símbolos

A – Área do eletrodo de trabalho	$f(k)$ – Função que descreve as propriedades de dispersão (<i>scattering</i>) dos átomos vizinhos do átomo excitado, nomeadamente a amplitude
Abs – Absorvância	f_R – Frequência de ressonância
A_p – Área piezoelétrica	h, \hbar – Constante de Planck e constante reduzida de Planck respetivamente
a_i – Atividade da espécie i	i – Intensidade de corrente elétrica
B – Energia de ligação	i_c, i_b – Intensidade de corrente faradaica e capacitiva, respetivamente
B' – Energia de ligação referenciada ao nível de Fermi	I – Diferença entre a energia inicial e a final do átomo durante um processo de emissão de um fotoeletrodo
D – Coeficiente de difusão	I_0 – Intensidade do feixe incidente (XAS)
c – Velocidade da luz no vazio	I_t – Intensidade do feixe transmitido (XAS)
C_R^∞ – Concentração inicial da espécie R num sistema eletroquímico	I_f – Intensidade da radiação emitida por fluorescência ou dos fotoelétrons (XAS)
C_i – Concentração dos átomos do elemento i numa amostra	$I_{p,c}, I_{p,a}$ – Intensidades das correntes do pico catódico e do anódico respetivamente
$c_{X_j,i}$ – Contribuição das orbitais atômicas de cada átomo X_j , para a orbital molecular i	I_i – Integral (área subjacente) ou valor máximo de um sinal de XPS para o elemento i
e – Carga elétrica do eletrão	k_{ij} – Matriz de Hessian
E – Potencial elétrico	K_{ij} – Matriz de constantes de força ponderada
$E_{p,c}$ e $E_{p,a}$ – Potenciais do pico catódico e do anódico respetivamente.	K – Número de onda de um fotoeletrodo
$E_{p/2}$ – Potencial a meia altura do pico	k_B – Constante de Boltzmann
E° – Potencial padrão do eletrodo	m_e – Massa do eletrão
E_{Fermi} – Energia de Fermi	M_f – Número de moléculas de uma amostra no estado fundamental.
$E[\rho(r)]$ – Funcional de energia	m_f – Massa do fotoeletrodo
E_{xc}, E_c e E_x – Funcionais de energia de permuta-correlação, de correlação e de permuta respetivamente	N_n – Número de núcleos de uma molécula
E_f – Energia associada a uma transição entre estados vibracionais	N – Número de coordenação
E_0 – Energia do limiar de absorção	n_e – Número de eletrões de uma molécula
$E(\lambda_{máx.})$ – Energia para o comprimento de onda que se verifica um máximo de absorvância	N_j – Número de átomos vizinhos
E_C – Energia cinética de um fotoeletrodo	
F – Constante de Faraday	

N – Número de elétrons transferidos numa reação eletroquímica. No caso de polímeros eletroativos, grau de oxidação, número de elétrons removidos por unidade monomérica no caso

n_{α} – Número de elétrons transferidos numa reação de eletrodo irreversível.

O – Espécie oxidante

$Pd\%HOMO$ e $Pd\%LUMO$ – Contribuição de um átomo de paládio (centro metálico) para a HOMO e para a LUMO de um complexo, respetivamente.

q_i – Coordenadas cartesianas pesadas, definidas por: $q_i = m_i^{1/2} x_i$, onde m_i é a massa do átomo que se desloca x_i .

q, Q – Carga elétrica

R' – Constante de gases perfeitos

R_s – Resistência da solução de eletrólito de suporte

R – Espécie redutora

R – Raio de cada esfera de coordenação

R_i – Fator de sensibilidade para o elemento i em XPS.

t – Tempo

T – Temperatura absoluta

T_s – Funcional da energia cinética de elétrons não interatuantes

T_j – Natureza dos átomos vizinhos que constituem uma esfera de coordenação.

U – Energia de uma molécula

V – Energia potencial nuclear de uma molécula

V_{Ne} – Funcional da energia de interação núcleo-elétron

V_{ee} – Funcional da energia de interação eletrostática entre elétrons de um mesmo sistema

$WI, W1, W2, W3$ – Transições eletrónicas no modelo polarónico: entre a banda de valência e a de condução, entre a banda de valência e o estado polarónico ligante; entre a banda de valência e o estado polarónico anti-ligante; e entre o estado polarónico ligante e o anti-ligante, respetivamente.

y – Número de elétrons removidos durante a oxidação de polímeros eletroativos por unidade polimérica, predominante localizados nas orbitais do ligando

z – Número de elétrons removidos durante a oxidação de polímeros eletroativos por unidade polimérica, predominante localizados nas orbitais do centro metálico

Z – Número atómico

α_c – Coeficiente de transferência de carga eletroquímica

Γ – Grau de cobertura eletroativa

δ – Desvio químico

$\delta(k)$ – Função que descreve as propriedades de dispersão (*scattering*) dos átomos vizinhos do átomo excitado nomeadamente a diferença de fase

$\Delta\mu_0(E)$ – Aumento do coeficiente de absorção associado ao limiar de absorção.

ΔM_{ef} – Massa molar efetiva

ϵ_0 – Permissividade elétrica do vazio

$\epsilon(\lambda)$ – Absortividade molar para o comprimento de onda λ

$\lambda(k)$ – Caminho livre médio de um fotoelétron com número de onda k .

$\lambda_{m\acute{a}x.}$ – Comprimento de onda para o qual a intensidade é maxima

μ_{fi} – Momento dipolar da transicao

$\mu(E)$ – Coeficiente de absorcao

μ_0 – Coeficiente de absorcao para um átomo isolado

v – Velocidade de varrimento de potencial elétrico

ν_{rad} – Frequência de vibracao

ν_i – Constante estequiométrica para o elemento i

ν_q – Velocidade de onda acústica no quartzo

$\rho(r)$ – Densidade eletrnica de uma molécula

ρ_{rad} – Densidade energética da radiacao incidente

ρ_q – Densidade do cristal de quartzo

σ^2 – Quadrado do desvio médio da distância dos átomos vizinhos a um átomo excitado – fator Debye-Waller

v – Frequência de radiacao

v – Potencial externo no sistema de referência

ψ_i – Orbital Kohn-Sham para o eletrão i

$\phi_{analisador}$ – Funcao de trabalho de um analisador das energias cinéticas de fotoeletres

$\chi(E)$ – Coeficiente de absorcao normalizado

CAPÍTULO I

Introdução

1 Introdução

1.1 Complexos metálicos com ligandos tipo salen

A reação entre um aldeído e uma amina foi descrita primeira vez por Hugo Schiff, sendo conhecida por condensação de Schiff e o produto resultante por base de Schiff. Quando dois equivalentes de salicilaldeído (ou um derivado) são combinados com uma diamina é obtida uma base de Schiff tetradentada com átomos de azoto e oxigénio potencialmente coordenantes, que pode formar uma grande variedade de complexos metálicos com um elevado número de metais de transição. Este tipo de compostos é conhecido genericamente por *salen*, que corresponde à designação do composto mais simples, que é obtido por condensação do salicilaldeído e da etilenodiamina. A sua estrutura geral encontra-se esquematizada na fig. 1.1.

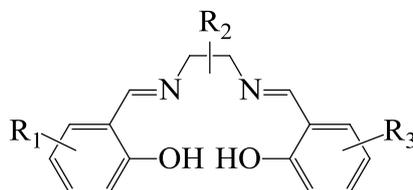


Figura 1.1 - Representação da estrutura molecular dos ligandos do tipo *salen*, em que R representa diferentes substituintes.

A grande variedade de diaminas que se podem usar na condensação de Schiff origina uma elevada flexibilidade estrutural, existindo vários estereoisómeros: isómeros configuracionais e isómeros conformacionais. Consequentemente, os complexos metálicos com ligandos salen podem tomar três distintas configurações: *trans*, *cis- α* e *cis- β* , como se encontra esquematicamente representado na fig. 1.2. Dependendo da configuração, os complexos metálicos podem acomodar mais ligandos: os complexos *trans* mais dois ligandos nas posições axiais, no caso dos isómeros *cis- α* mais dois ligandos equatoriais e no caso dos isómeros *cis- β* um ligando numa posição axial e um outro numa posição equatorial.^[1] A adoção das diferentes configurações/conformações depende da natureza do metal e da presença ou ausência de determinados

substituintes^[1]. A configuração mais comum é a configuração *trans*, pelo que, salvo indicação em contrário, todos os complexos *salen* referidos no presente trabalho apresentam conformação *trans*.

Os complexos *salen* com conformação *trans* podem apresentar uma conformação plana, uma conformação umbela ou uma conformação não planar “em degrau” (*stepped*).^[1] A adoção das diferentes conformações está relacionada com o tamanho da ponte diimina, o estado de oxidação do íon metálico e a presença/ausência de ligandos axiais.^[2] A conformação de um complexo *salen* é particularmente importante em aplicações catalíticas já que influencia a trajetória de aproximação a um determinado substrato regulando a orientação do substrato, sendo um fator determinante na estereoseletividade.

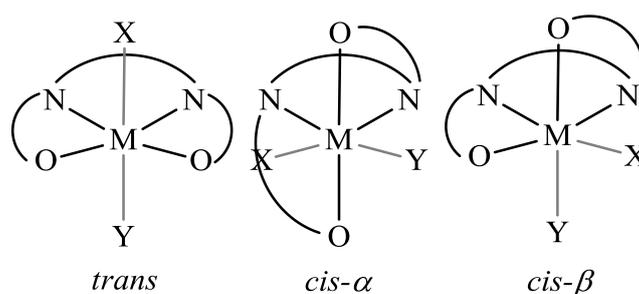


Figura 1.2 - Esquemas das diferentes configurações dos complexos *salen*: *trans*, *cis-β* e *cis-α*.

Os ligandos *salen* são conhecidos pelo elevado poder coordenante, formando complexos estáveis com uma enorme variedade de metais. É possível encontrar complexos *salen* de diversos metais de transição da primeira série (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, etc.)^[3,4], da segunda série (Ru, Pd)^[3,4] e da terceira série (Pt, Au)^[5,6] e mesmo lantanídeos (Pr, Nd, Sm, Eu, Tb e Lu)^[7]. Adicionalmente os ligandos *salen* são capazes de estabilizar um mesmo metal em diferentes estados de oxidação.^[8]

As propriedades dos complexos *salen* podem ser ajustadas com a introdução de centros estereogénicos e outros elementos quirais, grupos volumosos como o *tert*-butilo, grupos doadores e grupos aceitadores de densidade eletrónica na diamina e/ou no derivado de salicilaldeído precursores. Uma grande diversidade de ambos os precursores encontra-se disponível comercialmente e para muitos outros é possível encontrar a descrição de um método de preparação.^[1,2]

No que respeita à preparação dos complexos *salen*, o procedimento mais usual é preparar os ligandos por condensação de um derivado de salicilaldeído e de uma diamina e, só depois de isolados, proceder à reação de complexação com um precursor contendo o centro metálico. Quando não se consegue isolar o ligando, uma estratégia comum é juntar no mesmo meio reacional o derivado de salicilaldeído, a diamina e o precursor do centro metálico. Na reação de complexação dos ligandos podem ser usados diversos precursores: (i) acetatos e halogenetos de metais (sendo o seu uso comum na síntese de complexos de Ni, Cu e Co); (ii) alcóxidos metálicos (precursores particularmente usados na síntese de complexos de Ti e Zr, não obstante, o seu uso é limitado já que muitos deles são facilmente hidrolisáveis); (iii) amidas [como por exemplo $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ ou $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$]; (iv) alquilos de metais (como por exemplo: AlMe_3 , GaMe_3 e InMe_3); e (v) complexos metálicos do tipo $\text{M}(2,4,6\text{-trimetilbenzeno})_n$, onde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cu}$ (apesar de alguma instabilidade deste tipo de complexos, o seu uso tem se revelado particularmente útil na minimização da presença de impurezas e complexos binucleares).^[2] Nalguns casos, bases de lítio como MeLi, BuLi e hidretos de metais alcalinos como NaH e KH são usados para desprotonar o fragmento de aldeído.^[2]

1.2 Aplicações de complexos [M(salen)]

Os complexos *salen* apresentam um elevado potencial em aplicações tão distintas como catálise, reconhecimento molecular, dispositivos óticos e aplicações biológicas onde se destaca a terapia anticancerígena.

1.2.1 Aplicações biológicas

Vários estudos *in vitro* demonstraram que determinados complexos de ferro com ligandos do tipo *salen* interatuam com ácidos nucleicos e proteínas, sendo capazes de se ligarem e intercalarem com o DNA danificando-o (mecanismo típico entre as mais conhecidas drogas anticancerígenas). Esta propriedade foi atribuída em parte à geometria plana e à elevada densidade eletrônica que os vários complexos podem apresentar.^[9] A estes estudos seguiram-se inúmeras publicações que revelaram que complexos *salen* de ferro, manganês e níquel têm propriedades anticancerígenas.

Lange e colaboradores^[10] publicaram um estudo sobre a aplicação do complexo [Fe(3-MeOsalphen)(H₂O)Cl] [fig. 1.3 a)] no tratamento do cancro do ovário. Posteriormente a atividade anticancerígena de diferentes estereoisómeros de [Fe(salhd)Cl] [fig. 1.3 b)] foi investigada em células cancerígenas mamárias e do cólon, sendo os resultados para o (*R,R*)-*trans*-[Fe(salhd)Cl] muito encorajadores.^[11] Outros complexos *salen* de Fe(III) revelaram elevado poder citotóxico, em particular, o [Fe(salphen)Cl] [fig. 1.3 c)], ao qual foi atribuída a capacidade de afetar a proliferação celular e induzir a apoptose de células leucémicas, com resultados comparáveis a drogas quimioterapêuticas convencionais.^[12]

A potencial aplicação de vários complexos *salen* de Mn(III), nomeadamente, do tipo *salphen* e *salnaphen* (com pontes diiminas derivadas de benzeno e de naftaleno respetivamente), como drogas anticancerígenas tem também sido investigada na terapia do cancro da mama, com resultados comparáveis aos obtidos com a cisplatina, *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂].^[13,14]

Por outro lado, os estudos com o complexo *salen* de Ni(II), [Ni(3-MeOsalphen)] [fig. 1.3 d)], revelaram este ser também um efetivo agente anticancerígeno, para alguns tipos de células leucémicas.^[15]

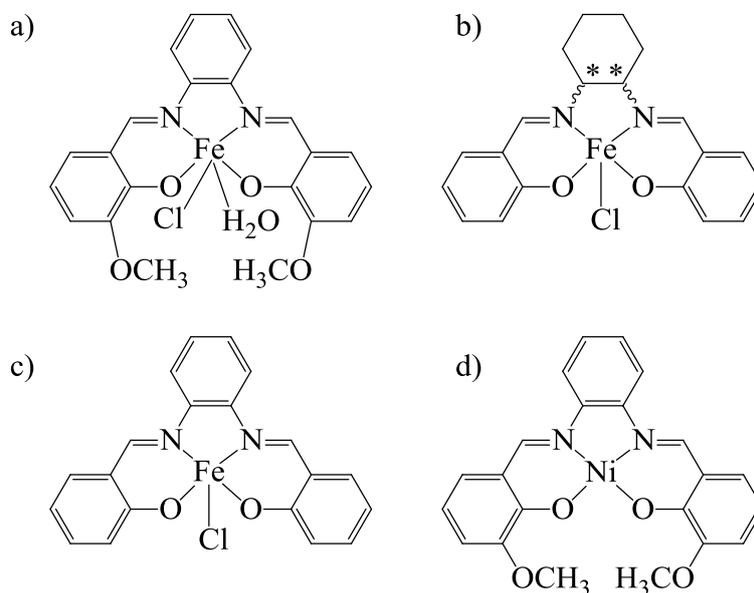


Figura 1.3 - Representação das estruturas químicas de complexos *salen* de Fe(III) e Ni(II) com propriedades anticancerígenas: a) [Fe(3-MeOsalphen)(H₂O)Cl]; b) [Fe(salhd)Cl]; c) [Fe(salphen)Cl] e d) [Ni(3-MeOsalphen)].

1.2.2 Ótica não-linear e fotoluminescência

A possibilidade de se obterem complexos *salen* com elevado momento dipolar elétrico através da funcionalização da ponte diimina e do fragmento de aldeído, com grupos aceitadores ou dadores de densidade eletrônica, e a elevada deslocalização eletrônica dos complexos *salen* (e conseqüentemente elevada polarizabilidade) têm atraído o interesse de diversas equipas de investigadores da área da ótica não linear.^[16-19]

As propriedades óticas não lineares de 2ª ordem de vários complexos *salen* têm sido investigadas, tendo-se verificado que os complexos apresentam valores de hiperpolarizabilidade superiores aos dos respetivos ligandos, o que é atribuído a um aumento das transferências de carga intramoleculares.^[17] Por outro lado, o metal aumenta a estabilidade térmica e química (em geral, os complexos são estáveis até aproximadamente 300 °C), característica essencial para poderem ser incorporados em polímeros de elevadas temperaturas de transição vítrea, Tg.^[17]

Di Bella e colaboradores^[20] publicaram a síntese e caracterização de complexos *salen* de Ni(II) com respostas não lineares de 2ª ordem de duas dimensões. No caso particular destes complexos, os autores atribuíram ao metal uma dupla função: de ponte entre grupos dadores e aceitadores de densidade eletrônica e de dador.

A relativa simplicidade com que os complexos são funcionalizados com grupos quirais tem também contribuído para o interesse crescente nesta classe de compostos. A quiralidade garante a não centrossimetria das estruturas cristalinas, que por sua vez é uma condição fundamental para a geração de segundo harmónico.^[21]

As propriedades óticas não lineares de 3ª ordem dos complexos *salen* foram também investigadas. Para um conjunto alargado de complexos *salen* de Ni(II) e Cu(II) (em solução) foram medidos o índice de refração não linear e o coeficiente de absorção não linear pela técnica *z-scan*.^[22] Os valores obtidos para o índice de refração não linear foram bastante promissores.

Em diferentes aplicações de ótica não linear (de 2ª e 3ª ordem), a presença do centro metálico pode introduzir novas funcionalidades eletrônicas e/ou magnéticas, antevendo-se a possibilidade de serem usados como interruptores moleculares em que, por exemplo, as propriedades óticas não lineares são moduladas através de transições magnéticas.^[23]

Alguns complexos *salen* de lantanídeos apresentam propriedades de fotoluminescência. A título ilustrativo, referem-se os exemplos de complexos *salen* de európio imobilizados (via ligações covalentes) em matrizes poliméricas porosas à base de poli(metacrilato) e de poli(divinilbenzeno) com potencial aplicação em sensores de solventes aromáticos^[24] e OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*) com uma eficiência de luminância máxima de 31 Cd A^{-1} , em que a camada eletroluminescente foi obtida por evaporação térmica de um complexo *salen* de platina, o [Pt(saltMe)], (fig. 1.4).^[5]

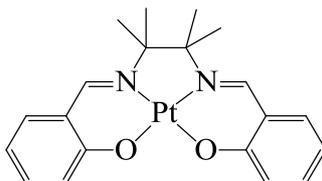


Figura 1.4 - Representação da estrutura química do complexo [Pt(saltMe)].

1.2.3 Catálise

Os complexos com ligandos tipo *salen* apresentam a grande vantagem de serem fáceis de preparar e manipular para criar um ambiente quiral na vizinhança do centro metálico ativo,^[3,25] apresentando uma elevada capacidade de transmitir informação quiral para produzir produtos não racêmicos através de processos catalíticos – enantioselectividade. Adicionalmente, a capacidade dos ligandos *salen* em estabilizar diversos metais em diferentes estados de oxidação permite controlar a atividade dos metais em variadas transformações catalíticas.^[2] Na ref. ^[2] podem ser encontradas algumas linhas práticas para a concepção, preparação e uso em processos catalíticos de diversos complexos *salen*.

Os trabalhos mais relevantes sobre as propriedades catalíticas de complexos *salen* são atribuídos a Jacobsen e Katsuki^[26,27] que pela primeira vez descreveram o uso de complexos *salen* de manganês na catálise da oxidação assimétrica de alcenos proquirais. A partir destes trabalhos a área dos catalisadores [M(*salen*)] sofreu uma enorme expansão.^[26,28] Os complexos *salen* de manganês passaram a ser usados para catalisar outras reações como a oxidação de sulfuretos a sulfóxidos, hidroxilação assimétrica de alcanos, reações de aziridinação de alcenos, a oxidação de éter enol silil cetonas a α -hidroxicetonas e resolução de dienos racêmicos controlada cineticamente.^[1,3,25,28-31]

A capacidade catalítica dos complexos $[\text{Co}(\text{salen})]$ tem sido investigada em reações de ciclopropanação assimétricas^[32], de abertura enantioselectiva de anéis epóxido^[28] e na resolução hidrolítica de epóxidos racêmicos controlada cineticamente^[33].

Tal como alguns complexos *salen* de cobalto, alguns de crómio revelaram-se também efetivos catalisadores da abertura enantioselectiva de anéis epóxido^[31,34]. No entanto, os complexos $[\text{Cr}(\text{salen})]$ são particularmente reconhecidos pelas suas capacidades catalíticas em reações hétero-Diels-Alder.^[28,35] Complexos $[\text{Ti}(\text{salen})]$ têm sido descritos como eficientes catalisadores em reações de trimetilsililcianação enantioselectiva de aldeídos e na oxidação de sulfuretos.^[28] Alguns complexos $[\text{Fe}(\text{salen})]$ têm sido usados como catalisadores na quebra de ligações duplas C=C em estireno e derivados.^[36] Outros exemplos de catalisadores *salen* com metais de transição da 1ª série, nomeadamente V, Zn, Cu e Ni, podem ser encontrados numa publicação de Baleizão *et al.*^[4]

Em relação a complexos *salen* de metais da segunda e da terceira série de transição, destaca-se o estudo de complexos de Nb^[37], Ru^[30,38,39], Zr^[40], Hf^[41] e Pd^[42-44].

No caso particular dos complexos $[\text{Pd}(\text{salen})]$, a capacidade de catalisar a hidrogenação de ligações olefinicas foi investigada para o complexo $[\text{Pd}(\text{salen})]$ [fig. 1.5a)] e recentemente para o complexo *salen* de paládio análogo ao catalisador de *Jacobsen* [fig. 1.5b)], havendo sido sugerido que estes complexos ativam o hidrogénio molecular de modo semelhante à hidrogenase.^[42-44]

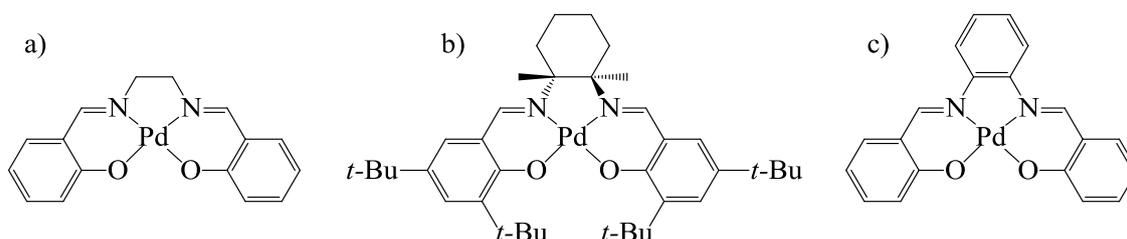


Figura 1.5 - Representação das estruturas químicas de complexos *salen* de Pd(II): a) $[\text{Pd}(\text{salen})]$; b) complexo $[\text{Pd}(\text{salen})]$ análogo ao catalisador de *Jacobsen*^[44] e c) $[\text{Pd}(\text{salphen})]$.

Borhade e Waghmode^[45] publicaram um estudo demonstrando que os complexos $[\text{Pd}(\text{salen})]$ e o $[\text{Pd}(\text{salphen})]$ [fig. 1.5 a) e c) respetivamente] são eficientes catalisadores de reações de olefinação de Heck de iodetos de arilos e reações Suzuki de iodetos e brometos de arilos, apresentando rendimentos entre 70 a 90%, em condições aeróbicas, com tempos de reação entre 10 a 60 min.

A investigação da atividade catalítica de complexos *salen* não se limita aos complexos de metais de transição. Um dos poucos exemplos que pode ser encontrado na literatura é o uso de complexos *salen* de alumínio como catalisadores em reações de adição de cianeto de hidrogénio a iminas (reação de Strecker),^[46] e reações de adição conjugada de grupos azido a imidas insaturadas.^[47]

1.3 Metalopolímeros de complexos [M(*salen*)]

As inúmeras aplicações dos complexos *salen* têm motivado várias equipas de investigação a dedicarem-se à conceção e preparação de materiais contendo estes complexos. Diversas estratégias têm sido seguidas, destacando-se: (i) a imobilização por ligação química (ancoragem) ou por adsorção física em suportes como sílicas^[48], argilas^[49], carvões^[50] e nanotubos de carbono^[51]; (ii) a automontagem^[52]; (iii) a imobilização em estruturas organo-metálicas (MOFs, *metal-organic frameworks*); (iv) a homopolimerização; (v) e a copolimerização.

Estas três últimas estratégias, em particular a homopolimerização, permitem obter materiais com maior teor de complexos *salen*. Pela sua natureza, este tipo de imobilização é, regra geral, o que induz maiores alterações às propriedades químicas e físicas dos complexos, podendo eventualmente reduzir ou eliminar funcionalidades (como o reconhecimento molecular e capacidade catalítica), mas também melhorar ou potenciar novas propriedades, como o eletrocromismo. Como se verá na secção 1.3.2, através de uma escolha criteriosa de monómeros, a copolimerização permite a introdução de novas funcionalidades e/ou o melhoramento de propriedades.

Em relação aos homopolímeros, uma das primeiras estratégias para a sua preparação baseou-se no uso de bis(salicilaldeído) e derivados^[53], tendo sido obtidas estruturas poliméricas em que as unidades [M(*salen*)] se encontravam ligadas covalentemente pelos fragmentos de aldeído. A par da baixa solubilidade, estes metalopolímeros apresentam elevadas estabilidades térmicas e nalguns casos notáveis capacidades catalíticas, comparáveis com as do catalisador de *Jacobsen*, quer em termos de eficiência de conversão, quer em termos de excesso enantiomérico.^[54,55] Esta estratégia foi, no entanto, largamente suplantada pela eletropolimerização dos complexos *salen*.

1.3.1 Estruturas organo-metálicas baseadas em complexos $[M(salen)]$

Recentemente vários estudos sobre estruturas organo-metálicas (MOFs, *metal-organic frameworks*) contendo complexos *salen* têm sido publicados. A título de exemplo, na fig. 1.6 é representada a estrutura de um MOF contendo cátions de zinco e complexos $[Mn(salen)Cl]$ quirais funcionalizados com grupos piridina.^[56] Este MOF revelou uma elevada eficiência catalítica na epoxidação assimétrica de 2,2-dimetil-2*H*-cromeno, comparável à do complexo $[Mn(salen)Cl]$ livre, com uma enantioselectividade de cerca de 82% (próxima da do complexo livre, 88%) e um rendimento de produto isolado de 71%.

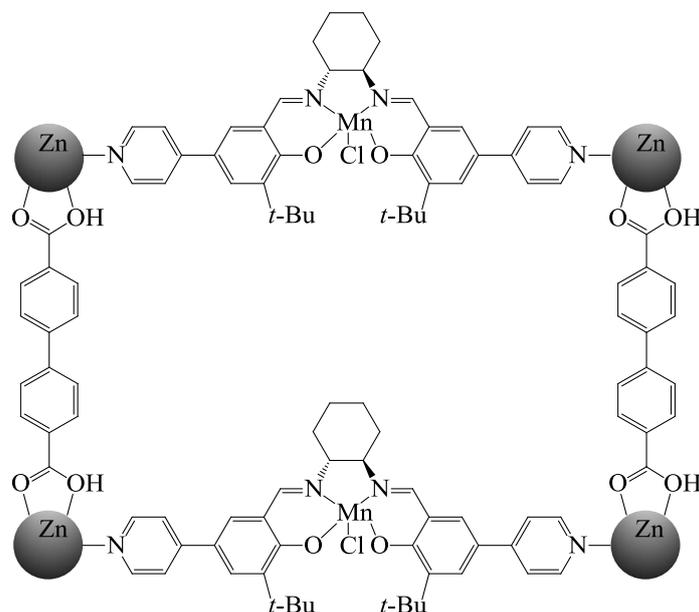


Figura 1.6 - Representação da estrutura química de um MOF contendo cátions de zinco e complexos *salen* quirais $[Mn(salen)Cl]$ funcionalizado com grupos piridina. Adaptado da ref.^[56]

Baseados no mesmo complexo *salen* de Mn(III), foram preparados MOFs quirais com cavidades de dimensões variáveis.^[57] Estes MOFs revelaram interessantes propriedades catalíticas na epoxidação assimétrica de alcenos não funcionalizados, verificando-se que quanto maior era a dimensão das cavidades maiores eram as percentagens de conversão de substrato.

1.3.2 Copolímeros contendo unidades $[M(salen)]$

Várias equipas de investigadores têm-se dedicado à preparação de macromoléculas por copolimerização de complexos *salen* com os mais diversos monómeros. Num artigo de revisão de Leung *et al.*^[58] pode ser encontrado um vasto

número de exemplos, tais como os obtidos a partir de: (i) complexos *salen* funcionalizados com grupos cloro e monómeros derivados de fluoreno [fig. 1.7 a)]; (ii) complexos *salphen* e policarbonatos ou polietéres; (iii) complexos *salen* funcionalizados com grupos vinilo e o monómero etileno glicol dimetilacrilato; (iv) complexos *salen* funcionalizados com iodo ou bromo e monómeros derivados do dietinilbenzeno [fig. 1.7b)]; (v) complexos *salen* funcionalizados com grupos $-O^-Na^+$ e oligómeros do tipo poli(dietilsiloxano) com grupos clorometilo; e (vi) complexos *salen* funcionalizados com grupos hidróxilo e os monómeros diglicidil-éter de bisfenol A [fig. 1.7c)], polissilanos com grupos clorometilo e éteres coroa com grupos $-SO_2Cl$.

Este tipo de imobilização permite frequentemente potenciar novas aplicações. A título de exemplo refira-se a fabricação de OLEDs com eficiências de luminância de aproximadamente 6 Cd A^{-1} em que a camada eletroluminescente é composta por copolímeros aleatórios de complexos *salen* de platina e fluoreno [fig. 1.7b)].^[59] A copolimerização permite também otimizar propriedades como a solubilidade. Utilizando polímeros solúveis contendo complexos *salen* quirais de diferentes catiões metálicos [Ni(II), Mn(III) e V(IV)] ligados entre si por cadeias (flexíveis) de etileno glicol de diferentes comprimentos foi possível preparar com sucesso sensores eletroquímicos.^[60]

A investigação em macromoléculas baseadas em complexos *salen* não se tem limitado a polímeros lineares podendo ser encontrados na literatura exemplos de polímeros reticulados. Na fig. 1.8 encontra-se esquematizada a estrutura química de copolímeros obtidos a partir de um monómero com três grupos saliciladeído e um outro com dois grupos amina, resultando num polímero hiper-ramificado que foi posteriormente complexado com manganês.^[61] Na fig. 1.9 encontram-se esquematizadas as estruturas químicas de outros dois polímeros não lineares ambos preparados a partir de ligandos *salen* funcionalizados com grupos clorometilos e um outro monómero: 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano [fig. 1.9 a)] ou 1,3,5-trihidroxibenzeno (floroglucina) [fig. 1.9 b)], sendo a complexação com o metal, neste caso o cobalto, também realizada *a posteriori*.^[62]

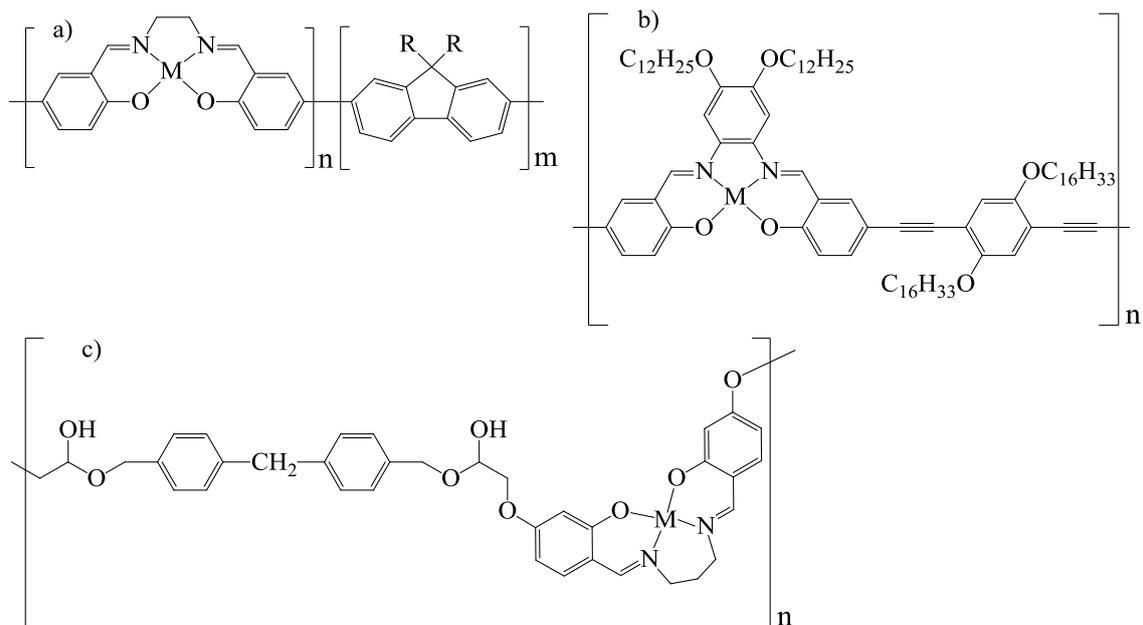


Figura 1.7 - Representação das estruturas químicas de alguns copolímeros contendo complexos *salen*. O símbolo M representa o centro metálico. Adaptado da ref.^[58].

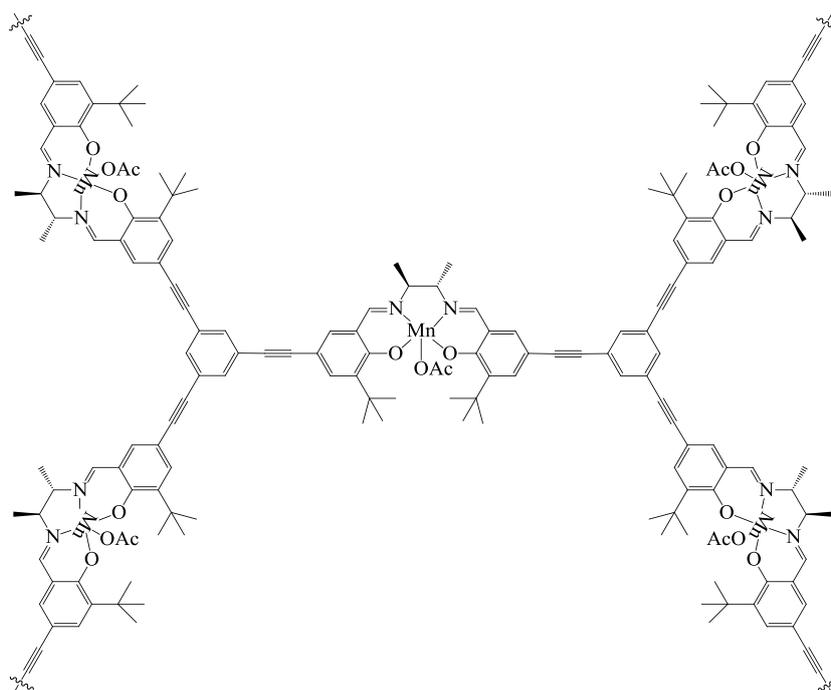


Figura 1.8 - Representação da estrutura química de um polímero hiper-ramificado baseado em complexos *salen* de manganês. Adaptado da ref.^[61].

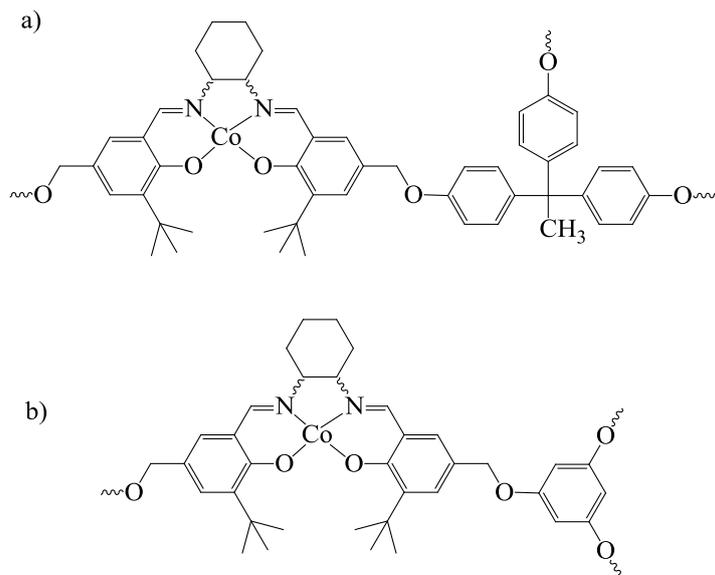


Figura 1.9 - Representação da estrutura química de copolímeros preparados a partir de ligandos *salen* funcionalizados com grupos clorometilo e: a) 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano; b) 1,3,5-trihidroxibenzeno (floroglucina). Adaptado da ref. [62].

No caso de alguns metais, como por exemplo Zr, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb e Lu, é possível obter polímeros de coordenação, em que o centro metálico é coordenado por dois ou três ligandos *salen*, como se encontra exemplificado na fig. 1.10. Estes polímeros apresentam elevadas estabilidades térmicas, elevadas condutividades elétricas intrínsecas e luminescência.^[7,63-65]

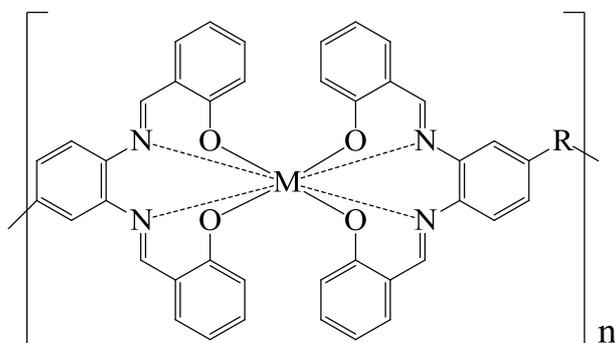


Figura 1.10 - Representação da estrutura química de um polímero de coordenação baseado em complexos *salen*. O símbolo M representa um centro metálico. Adaptado de ref. [58].

Os polímeros até agora mencionados são preparados quimicamente, envolvendo demorados procedimentos de purificação. A primeira síntese eletroquímica de polímeros contendo complexos *salen* foi publicada por Murray e colaboradores.^[66] No entanto, os complexos foram funcionalizados com derivados da anilina, ocorrendo a eletropolimerização via esses grupos. Os polímeros obtidos, ao contrário da polianilina, revelaram-se eletroativos^[66], muito provavelmente devido à fraca deslocalização

eletrónica entre unidades *salen* que se encontravam ligadas pelos fragmentos de aldeído aos grupos anilina via ligações simples.

Outros copolímeros eletroativos contendo unidades *salen* foram obtidos por Swager e colaboradores.^[67,68] Para baixar o potencial de oxidação dos complexos *salen* (para evitar reações laterais e melhorar a estabilidade e a reversibilidade), os autores funcionalizaram os complexos *salen* com grupos tiofeno na posição 5 do fragmento de aldeído. Os filmes obtidos revelaram-se eletroativos apresentando uma elevada condutividade elétrica e elevadas eficiências na redução do oxigénio.^[69] Mais recentemente, esta estratégia foi usada para obter por oxidação eletroquímica filmes a partir de $[M(\textit{salen})]$ ($M=\text{Ni}$, Cu , Cr e Co) funcionalizados com grupos tiofeno quirais para aplicação em catálise heterogénea assimétrica. Os filmes obtidos apresentavam processos eletroquímicos *quasi*-reversíveis e elevada estabilidade.^[70]

Com o objetivo de obter polímeros electrocrómicos (para posteriormente serem usados em dispositivos electrocrómicos), Redding e Reynolds^[71] prepararam complexos *salen* funcionalizados com tiofenos na ponte diimina [fig 1.11 a)]. Através da eletropolimerização destes complexos foram obtidos filmes eletroativos, relativamente estáveis.

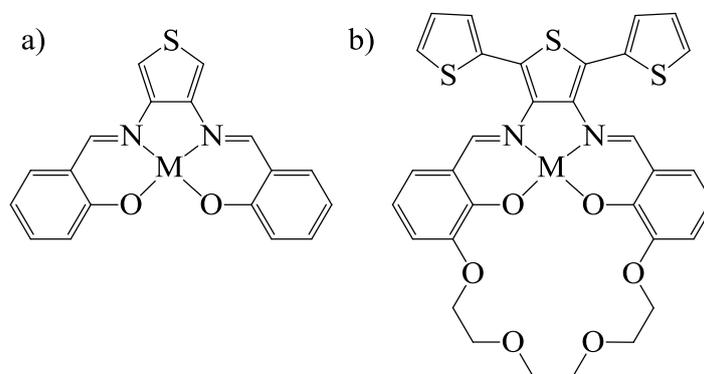


Figura 1.11 - Representação da estrutura química de complexos *salen*: a) com uma ponte diimina funcionalizada com um grupo tiofeno (adaptado da ref.^[71]) e b) funcionalizado com um éter coroa e três unidades tiofeno (adaptado da ref. ^[72]). O símbolo M representa um centro metálico.

Alguns polímeros baseados em complexos *salen* foram também preparados para aplicação como sensores eletroquímicos. As unidades *salen* foram funcionalizadas com uma estrutura éter coroa ligada covalentemente às posições 3 dos grupos fenólicos e três unidades tiofeno na ponte diimina [fig. 1.11 b)]. Os elétrodos modificados preparados por eletropolimerização destes complexos bimetálicos foram testados como sensores eletroquímicos para catiões alcalinos, catiões alcalinos terrosos e bases de Lewis.^[72]

As propriedades catalíticas de filmes baseados em complexos [Ni(*salen*)] funcionalizados com uma unidade pirrole foram estudadas em várias reações, nomeadamente, na redução de dióxido de carbono e oxidação de metanol e de hidrazina.^[73]

1.3.3 *Poli[M(salen)] obtidos por eletropolimerização*

Goldsby *et al.*^[74] publicaram em 1989 a eletropolimerização de um complexo *salen* não funcionalizado, o [Ni(*salen*)], diretamente à superfície de elétrodos (platina e ITO/vidro) e na presença de solventes com moderado poder coordenante: acetonitrilo, acetona e diclorometano. Os filmes obtidos foram caracterizados por diversas técnicas, incluindo a voltametria cíclica, microscopia eletrónica de varrimento (SEM), e espetroscopia eletrónica. Estes investigadores propuseram que a eletropolimerização de complexos *salen* (sem grupos funcionais eletropolimerizáveis) ocorria por acoplamento C-C, via as posições *para* dos anéis fenílicos.^[74-76] Esta hipótese baseava-se no facto que a presença de grupos metilo nessas posições inibia a polimerização. Esta hipótese foi corroborada por Audebert e colaboradores^[77,78] que conseguiram, removendo o catião metálico e quebrando as ligações imina em meio ácido, isolar o bis(salicilaldeído). A equipa de Audbert investigou também a influência do centro metálico na condutividade verificando que esta era pouco afetada pela substituição do catião Ni(II) pelo Cu(II), levando-a a propor que nestes sistemas poliméricos a carga se encontrava deslocalizada pelos ligandos, apesar de admitir que os centros metálicos oxidariam parcialmente.^[79,80]

Posteriormente, Dahm e colaboradores^[81-83] propuseram para os complexos *salen* de Ni(II) um mecanismo de polimerização distinto, em que num primeiro passo o centro metálico é oxidado, seguindo-se a formação de ligações entre os anéis fenílicos. Em relação à resposta eletroquímica dos filmes eletroativos, foi proposto que seria centrada nos centros metálicos, em que os polímeros exibiam um processo de redução reversível envolvendo um eletrão, no qual o Ni(II) era reduzido a Ni(I) e outro em que o Ni(II) era oxidado a Ni(III).

Uma das equipas de investigação que mais contribuiu para a compreensão de metalopolímeros poli[Ni(*salen*)] e poli[Cu(*salen*)] foi o nosso grupo.^[84-91] Esta equipa investigou filmes obtidos por eletropolimerização de diversos complexos *salen* de Ni(II) e Cu(II) diretamente em elétrodos de ITO e de platina, recorrendo a um amplo leque de

técnicas de caracterização em que se inclui, técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e cronoamperometria), espectroscopia eletrônica (*in situ*), SEM, FTIR *in situ*, microbalança de cristal de quartzo sobre controlo eletroquímico (EQCM), deflexão do feixe laser (PBD), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e elipsometria.

A caracterização por espectroscopia eletrônica e vibracional sob controlo de potencial permitiu estudar a estrutura química e eletrônica dos filmes eletroativos de poli[Ni(*salen*)] em função do grau de dopagem.^[84] Esta caracterização em conjunto com estudos de EPR (*ex situ*) permitiu demonstrar, à semelhança do que acontece com outros polímeros conjugados como os polifenílenos, a aplicabilidade do modelo polarónico a estes sistemas.^[84] Segundo este modelo, os transportadores de carga (responsáveis pela condutividade eletrônica), resultantes da injeção de carga (dopagem), correspondem a novos estados eletrônicos entre a banda de valência e a banda de condução, conhecidos por polarões e bipolarões.^[92]

No modelo polarónico o transporte de carga é via *polaron-hopping*. Quando os polímeros estão no estado neutro o hiato energético entre a banda de valência e a banda de condução é muito elevado pelo que a condutividade é muito baixa. Quando oxidados, ao ser removido um eletrão, a banda de valência deixa de estar completamente preenchida o que origina dois novos estados eletrônicos (estado polarónico ligante e estado polarónico anti-ligante) que leva a um aumento da condutividade. A remoção de um segundo eletrão pode levar a duas situações distintas, a formação de um novo polarão ou a formação de um bipolarão por remoção do eletrão que se encontra no estado polarónico ligante.

No caso dos filmes eletroativos poli[Ni(*salen*)], os estudos revelaram que para os filmes de poli[Ni(*salen*)], a graus de dopagem moderados, os transportadores de carga são predominantemente polarões e que com o aumento do grau de dopagem, verifica-se o aparecimento de bipolarões^[84], já no caso dos filmes de poli[Ni(*saltMe*)], apenas foram detetados polarões.^[94]

Em relação ao mecanismo de eletropolimerização, os estudos de EPR *ex situ* e espectroscopia vibracional *in situ* permitiram demonstrar que o processo de polimerização envolve a formação de ligações *para*- e em menor extensão ligações *orto*- entre os anéis fenólicos dos ligandos, resultando em estruturas do tipo -Ni(II)-fenil-fenil-, e que o estado de oxidação do centro metálico não é alterado durante a polimerização.^[84] A não variação do estado de oxidação do centro metálico foi também verificada durante a oxidação do próprio filme. O papel apenas estrutural do Ni

neste tipo de filmes foi corroborado por estudos de espectroscopia de absorção de raios X (XAS).^[90] De referir, no entanto, que estudos eletroquímicos de ligandos *salen* (não complexados) revelaram que o centro metálico tem um papel chave no processo de polimerização.^[85]

Os estudos de EQCM complementados com resultados de PBD e elipsometria permitiram obter informação sobre o mecanismo de compensação de carga, nomeadamente, estudar o movimento de iões e moléculas de solvente.

Para além de investigar o mecanismo de eletropolimerização e as propriedades destes metalopolímeros, o nosso grupo tem procurado polímeros com propriedades melhoradas e novas funcionalidades através da introdução de substituintes quer na ponte diimínica, quer no fragmento de aldeído. Neste contexto, destaca-se a introdução de grupos metilo na ponte de diimina que permitiu obter filmes com superior durabilidade, estabilidade eletroquímica e reprodutibilidade da resposta.^[87]

Em relação aos polímeros obtidos por eletropolimerização de complexos *salen* de Pd(II), Timonov e colaboradores defendem que as cadeias poliméricas poli[Pd(*salen*)] {bem como as de poli[Ni(*salen*)]} são constituídas por complexos empilhados, (fig. 1.12), ocorrendo uma forte interação entre os centros metálicos dos complexos vizinhos. Segundo estes autores, a dificuldade em se obter polímeros a partir de complexos não planares e o facto de os complexos não polimerizarem em solventes com elevado poder coordenante (ex: *N,N'*-dimetilformamida)^[95,96], são fortes evidências que a polimerização não ocorre através da formação de ligações C–C, mas sim a partir do empilhamento (*stacking*) de complexos.

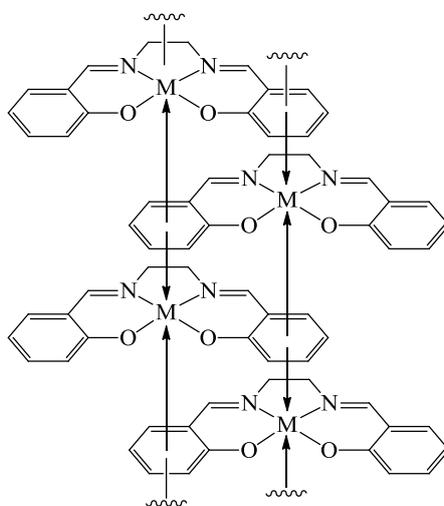


Figura 1.12 - Representação da estrutura química de um polímero de complexos *salen* empilhados. Adaptado da ref.^[96]. O símbolo M representa um centro metálico.

Hamnett *et al.*^[97] baseados em estudos de elipsometria e espectroscopia vibracional da eletropolimerização do complexo [Pd(3-MeOsalen)] propuseram um mecanismo de polimerização misto, ocorrendo numa primeira fase empilhamento dos complexos *salen* de Pd(II) e posteriormente formação de ligações covalentes entre fragmentos de aldeído de complexos vizinhos.

No caso dos polímeros baseados em complexos *salen* de Pd(II), apesar dos vários estudos espectroscópicos e eletroquímicos já publicados, continua a não haver informação disponível que indique inequivocamente se ocorrem ou não alterações estruturais significativas no monómero durante a polimerização e a oxidação ou redução.

Ainda no âmbito da investigação de polímeros obtidos eletroquimicamente a partir de complexos *salen* procurou-se obter materiais com propriedades, como, por exemplo, a condutividade elétrica, melhoradas. Filmes de poli[Pd(salen)] e de poli[Pd(3-MeOsalen)] nanoestruturados foram obtidos por eletropolimerização dos respetivos monómeros à superfície de eléctrodos constituídos por uma membrana microporosa de alumina revestida por nanofilamentos de platina. Os filmes obtidos apresentavam uma estrutura constituída por nanofilamentos, bem ordenada e contendo poucos defeitos. Quando comparados com filmes idênticos, mas obtidos com eléctrodos de platina convencionais, apresentavam maiores condutividades elétricas.^[98]

Com o objetivo de preparar polímeros ramificados por eletropolimerização, foram sintetizados complexos bimetálicos em que duas unidades do tipo *salphen* se encontravam unidos através dos anéis aromáticos das pontes diimina (via uma ligação C-C). Estes complexos, designados genericamente por bis(*salphen*), regra geral, apresentam solubilidades baixas, o que limitou a variedade de polímeros que foi possível obter por eletropolimerização. Segundo os autores do estudo, os polímeros ramificados obtidos apresentavam elevadas velocidades de transferência eletrónica, no entanto, além de pouco estáveis, as suas unidades *salphen* ligadas comportavam-se como unidades independentes.^[99]

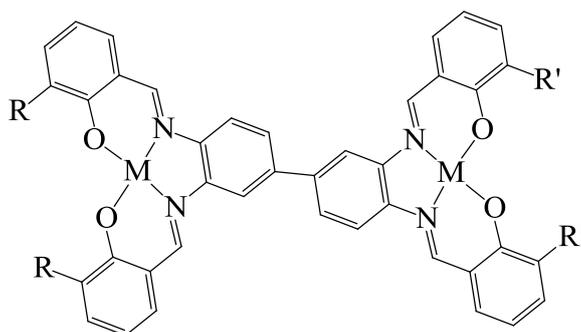


Figura 1.13 - Representação da estrutura química de um complexo bis(*salphen*). O símbolo M representa um centro metálico. Adaptado da ref.^[99].

1.3.4 Aplicações polímeros do tipo poli[M(*salen*)]

Uma das potenciais aplicações de filmes de poli[M(*salen*)] que tem vindo a ser objeto de investigação é a catálise. Dahm e colaboradores^[81,82] estudaram as propriedades catalíticas de filmes poli[Ni(*salen*)] eletrodepositados à superfície de eletrodos de carbono na redução de uma grande variedade de haloalcanos, como o iodoetano, 1,3-dibromopropano, 1,4-diiodobutano e 1,4-dibromobutano. Alguns filmes de poli[Co(*salen*)] obtidos por eletropolimerização de complexos *salen* de cobalto à superfície de eletrodos de carbono foram testados na redução de oxigénio em meio aquoso, a diferentes valores de pH, obtendo-se resultados promissores em meio neutro e básico.^[100] Posteriormente, foram publicados estudos de filmes obtidos por eletropolimerização do complexo [Fe(*salen*)Cl], revelando a capacidade destes em eletrocatalisar a redução de hidrogénio e de peróxido de hidrogénio. No entanto, este tipo de filmes era pouco eletroativo e pouco estável.^[101]

Os filmes de poli[Ni(*salen*)] preparados por eletropolimerização podem também apresentar comportamento fotovoltaico, quando se incidem feixes de luz policromática em filmes no estado reduzido, gerando pequenas diferenças de potencial.^[102]

Filmes obtidos por eletropolimerização de [M(*salen*)] (M=Ni, Fe, Co, Cu e Mn) e Nafion® foram usados na deteção de monóxido de azoto. Os resultados revelaram que as características dos sensores não se alteravam de modo significativo com a alteração do centro metálico, sugerindo que a atividade catalítica do polímero não está diretamente relacionada com o centro metálico.^[103,104]

Timonov *et al.*^[105] propuseram o uso de filmes de poli[M(R-*salen*)], sendo R um grupo dador de densidade eletrónica como por exemplo CH₃O-, C₂H₅O-, HO-, CH₃- e M um metal de transição, em condensadores eletroquímicos, como material eletroativo.

Tal como outros polímeros eletroativos, alguns poli[M(*salen*)] são electrocrómicos^[106], a alteração do estado de oxidação leva a uma alteração visível e reversível das propriedades óticas. Recentemente foi publicado um trabalho descrevendo a aplicação destes metalopolímeros como material electrocrómico em dispositivos com eletrólitos sólidos.^[107] Os autores construíram dispositivos baseados em metalopolímeros do tipo *salen* de Ni(II), Cu(II) e Pd(II), e estudaram a sua prestação electrocrómica, nomeadamente, o contraste de cor entre o estado oxidado e o reduzido, estabilidade quando sucessivamente oxidados e reduzidos, eficiência de coloração e o tempo de resposta. A melhor prestação foi encontrada para dispositivos baseados em poli[Pd(3-Mesalen)], uma variação inicial de refletância difusa de 38% e uma perda de contraste de 50% após 6769 ciclos de oxidação-redução.^[107]

1.4 Objetivos do trabalho e estrutura da tese

O trabalho descrito na presente dissertação teve como principal objetivo a preparação e caracterização de polímeros eletroativos baseados em complexos *salen* de Pd(II). Com essa finalidade, foram sintetizados e caracterizados vários complexos *salen* de Pd(II) cuja estrutura geral se encontra esquematicamente representada na fig. 1.14, com diferentes substituintes na ponte diimina e na posição 3 do fragmento de aldeído. Posteriormente, procedeu-se à oxidação eletroquímica dos complexos, de modo a obter os filmes eletroativos à superfície de elétrodos de platina e de ITO/vidro, que foram caracterizados por um conjunto alargado de técnicas para obter informação sobre o comportamento eletroquímico, a composição química, a estrutura química e eletrónica e a morfologia.

Ao longo de trabalho procurou-se compreender qual o impacto dos diferentes substituintes nas propriedades dos complexos e dos respetivos polímeros e, com base em resultados já publicados, procurou-se comparar as propriedades dos polímeros preparados com polímeros similares, mas baseados em complexos *salen* de outros catiões metálicos, nomeadamente, de Ni(II) e de Cu(II).

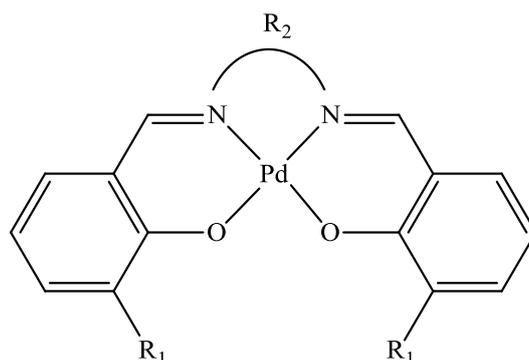


Figura 1.14 - Representação da estrutura geral dos complexos *salen* de Pd(II) preparados.

A presente dissertação contém, para além do presente capítulo, mais oito capítulos:

- Capítulo II: onde se faz uma breve descrição das principais técnicas experimentais utilizadas na caraterização dos ligandos, complexos e polímeros sintetizados e dos fundamentos teóricos em que estas se baseiam.

- Capítulo III: execução experimental, onde serão enumerados os reagentes, solventes e outros materiais usados, a instrumentação utilizada e descritos os procedimentos experimentais usados.

- Capítulo IV: síntese e caraterização por diversas técnicas dos ligandos e respetivos complexos de Pd(II), destacando-se a caraterização espetroscópica eletrónica e vibracional e caraterização por difração de raios X (para os complexos em que foi possível obter cristais de qualidade cristalográfica). Este capítulo inclui também os principais resultados da otimização das geometrias das estruturas químicas dos complexos sintetizados, por cálculos DFT (cálculos baseados na Teoria do funcional de Densidade), e os respetivos espetros vibracionais obtidos por simulação.

- Capítulo V: estudo da eletropolimerização anódica dos complexos sintetizados.

- Capítulo VI: caraterização eletroquímica dos polímeros poli[Pd(*salen*)] por voltametria cíclica e microbalança de cristal de quartzo sob controlo eletroquímico (EQCM).

- Capítulo VII: estudos espetroscópicos dos polímeros poli[Pd(*salen*)] por espetroscopia eletrónica sob controlo eletroquímico.

- Capítulo VIII: caraterização química, estrutural e morfológica dos polímeros poli[Pd(*salen*)] por espetroscopia fotoeletrónica de raios X (XPS), espetroscopia de absorção de raios X (XAS) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

- Capítulo IX: considerações finais.

CAPÍTULO II

Descrição das Técnicas Usadas

2 Descrição das técnicas usadas

No presente capítulo é feita uma breve descrição das principais técnicas utilizadas na caracterização dos ligandos, complexos e polímeros sintetizados e dos fundamentos teóricos em que estas se baseiam.

2.1 Cálculos teóricos

O uso de computadores na modelação molecular, nomeadamente, na determinação de geometrias moleculares estáveis (comprimentos e ângulos de ligação e diedros de rotação em torno de ligações simples), das energias e outras propriedades moleculares, tem vindo a permitir procedimentos matemáticos cada vez mais complexos. Consequentemente, a modelação computacional tem-se estendido a sistemas cada vez mais complexos e os métodos usados têm-se tornado cada vez mais exatos.

A geometria molecular (de equilíbrio) corresponde a um arranjo dos núcleos que minimiza a energia da molécula, U (a energia eletrónica mais a repulsão internuclear). Para especificar a posição de cada núcleo são necessárias 3 coordenadas, pelo que para sistemas constituídos por N_n núcleos, excluindo 3 modos de translação e 3 modos de rotação (ou 2 modos de rotação no caso de moléculas lineares), o número de variáveis de U é $3N_n-6$ (ou, no caso de moléculas lineares, $3N_n-5$). A determinação de U em função das $3-6$ (ou $3N_n-5$) variáveis permite obter o que se designa por superfície de energia potencial (PES, *Potential Energy Surface*), uma hiper-superfície num espaço com $3N_n-6+1$ (ou $3N_n-5+1$) dimensões. O processo pelo qual se procura encontrar um mínimo de U na vizinhança de uma geometria inicialmente definida designa-se por otimização da geometria. Em geral, parte-se de estruturas baseadas em valores típicos das coordenadas nucleares e os procedimentos mais comuns envolvem o cálculo de U para diferentes valores das diversas variáveis e o cálculo das respetivas derivadas parciais de primeira e segunda ordem.

Na determinação de U e outras propriedades moleculares podem ser usados diferentes métodos quânticos: *ab initio*, semi-empíricos ou baseados na teoria do funcional da densidade (métodos DFT).

Nos métodos *ab initio* (do latim, “desde o início”) procura-se obter as funções de onda que descrevem o sistema sem recorrer a valores experimentais, partindo de princípios fundamentais de Física, não excluindo, no entanto, o uso de aproximações.^[108-110] Em geral, as funções de onda são obtidas a partir da equação de Schrödinger, que apenas tem solução analítica no caso de sistemas monoelétrônicos (com um só elétron). Comumente é aplicada a aproximação de Born-Oppenheimer^[108-110], na determinação das energias eletrônicas, considera-se que a energia cinética dos núcleos é nula e o potencial de repulsão entre núcleos constante. De facto, como a massa dos núcleos é muito superior à dos elétrões, a densidade eletrônica ajusta-se quase instantaneamente a alterações da configuração geométrica dos núcleos.^[109]

Dentro dos métodos *ab initio* destacam-se os métodos Hartree-Fock (métodos HF), nos quais se considera que cada elétron se move sob a ação de um campo elétrico médio resultante da atração dos núcleos e da repulsão dos outros elétrões (sendo vistos como uma distribuição de densidade de carga), pelo que à partida não são incluídas interações intereletrônicas instantâneas (energia de correlação).^[109] De referir que estes métodos incluem os efeitos de spin na função de onda, pelo que estas são, por vezes, designadas por orbitais de spin, obedecem ao Princípio de Exclusão de Pauli e garantem a indistinguibilidade dos elétrões.

Nos métodos HF, à semelhança do que acontece com outros, na resolução das equações é comum usar-se um processo iterativo denominado por auto-consistente. Parte-se de uma solução aproximada e, por um processo iterativo, são obtidas soluções cada vez melhores até se atingir a convergência, *i.e.*, até que a diferença entre a solução do passo $n-1$ e a solução do passo n seja inferior ou igual a um valor previamente definido – o critério de convergência.^[109]

Ao longo do tempo tem-se procurado melhorar o método HF, destacando-se o trabalho de Roothaan e Hall que ao usarem combinações lineares de funções de base (tendo como únicos parâmetros de ajuste os coeficientes lineares) tornaram viável a sua aplicação a moléculas e os chamados métodos pós-Hartree-Fock, que procuram incluir efeitos de correlação eletrônica, como o CC (*Coupled Cluster*), o IC (Interação de Configurações) e o MP (Møller-Plesset).^[109-110]

Nos métodos semi-empíricos, tal como nos métodos *ab initio*, procura-se determinar as funções de onda que caracterizam o sistema, no entanto, incluem parâmetros cujos valores são ajustados de modo a obter concordância com dados experimentais (ou resultados previamente obtidos através de cálculos *ab initio*).^[108] Uma das principais estratégias destes métodos é tratar de forma explícita apenas os elétrons de valência, considerando que os elétrons das camadas internas são pouco afetados pelo ambiente químico. Em geral, são mais rápidos, pelo que são muito populares no estudo de sistemas com um elevado número de átomos, como por exemplo as enzimas. A sua principal desvantagem é dependerem da exatidão e precisão de resultados experimentais. Entre os mais conhecidos encontram-se o Austin Model 1 (AM1) e o Parametric Model 3 (PM3).^[108]

Nos métodos DFT, não se procura calcular funções de onda, mas sim calcular a densidade eletrónica. Estes métodos incluem no cálculo efeitos de correlação eletrónica através de funcionais de densidade apropriados e, em geral, consomem um menor tempo computacional quando comparados com os métodos pós-Hartree-Fock.^[111] Consequentemente podem ser aplicados a sistemas mais complexos, sendo particularmente vantajosos no estudo de sistemas com metais de transição.^[111] As funções de onda dependem de $3n_e$ coordenadas, sendo n o nº de elétrons do sistema, ($4n_e$ se incluirmos o spin), enquanto a densidade eletrónica apenas depende de 3 coordenadas (*i.e.* o número de variáveis não aumenta com o aumento do número de elétrons). As principais limitações dos métodos DFT, em particular os que se baseiam na teoria de Kohn-Sham, encontram-se no tratamento de sistemas com níveis de valência não completamente preenchidos (*open-shell*) e estados excitados.^[111]

No presente trabalho, foram otimizadas as geometrias de diversos complexos salen de Pd(II), espécies diamagnéticas (*closed-shell*) e determinadas as energias das orbitais HOMO e LUMO, a densidade eletrónica das diferentes orbitais, o momento dipolar elétrico e as frequências dos modos normais de vibração, recorrendo a métodos DFT, pelo que estes serão objeto de uma análise mais detalhada na próxima secção deste capítulo.

2.1.1 Teoria do Funcional de Densidade – DFT

Os métodos DFT são baseados no facto da energia do estado fundamental e todas as outras propriedades eletrónicas do estado fundamental (não degenerado*) de um sistema eletrónico serem unicamente determinadas pela densidade eletrónica: $\rho(r)$ – teorema de Hohenberg-Kohn.^[108] Nestes métodos, a energia eletrónica do estado fundamental é expressa como um funcional da densidade eletrónica. O funcional é desconhecido pelo que os valores que permite obter são sempre aproximados.

Um método prático de determinar a energia a partir da densidade eletrónica foi publicado por Kohn e Sham.^[108] Considera-se um sistema de referência (fictício), semelhante ao sistema em estudo, nomeadamente, com a mesma densidade eletrónica, mas no qual os eletrões não interagem. O funcional da energia, $E[\rho(r)]$, é, neste caso expresso como um somatório de funcionais:

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.1)$$

onde: $T_s[\rho(r)]$ é a energia cinética dos eletrões não interagentes, dada por^[109]:

$$T_s[\rho(r)] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 \quad (2.2)$$

onde ψ_i é a orbital Kohn-Sham† (KS) para o eletrão i e cujo conhecimento permite a determinação da densidade eletrónica: $\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2$.

$V_{Ne}[\rho(r)]$ é a energia de interação núcleo-eletrão, que é dada por^[109]:

$$V_{Ne}[\rho(r)] = \int \rho(r) v(r) dr \quad (2.3)$$

onde v é o potencial externo no sistema de referência: $v = \sum_{l=1}^{N_n} \frac{Z_l e^2}{4\pi \epsilon_0 r_1}$, sendo N_n e Z o número de núcleos e o número atómico respetivamente.

*Posteriormente, o teorema de Hohenberg-Kohn foi provado para estados fundamentais degenerados por Levy.

† As orbitais KS, apesar de denominadas por orbitais, são apenas funções matemáticas que descrevem a densidade eletrónica do sistema de referência.

$V_{ee}[\rho(r)]$ é a energia da interação eletrostática entre a distribuição de carga no ponto r_1 e a distribuição de carga no ponto r_2 , dada por^[109]:

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.4)$$

Por último, $E_{xc}[\rho(r)]$ é o funcional energia de permuta-correlação, que inclui: (i) as correções à energia cinética (que decorrem do facto de que, ao contrário do que acontece no de referência, no sistema real os eletrões interagem instantaneamente entre si) e (ii) correções resultantes de todos os efeitos eletrónicos não-clássicos.^[111]

Na procura de soluções para as equações Kohn-Sham é aplicado o princípio variacional ao funcional da energia – a densidade eletrónica real do estado fundamental não degenerado minimiza o funcional da energia e, tal como nos métodos HF, é usado um método auto-consistente. Neste caso, parte-se de orbitais KS aproximadas (inspiradas em orbitais atómicas, OAs) e determina-se um valor aproximado de $E_{xc}[\rho(r)]$. Esse valor aproximado é usado para determinar novas orbitais KS aproximadas e assim sucessivamente até que os critérios de convergência (previamente definidos para $E_{xc}[\rho(r)]$ e para a densidade eletrónica) sejam satisfeitos. Também, tal como acontece nos métodos HF para as funções de onda aproximadas, as orbitais KS podem ser expressas por combinações lineares de funções de base.

O termo $E_{xc}[\rho(r)]$ tem-se revelado o mais difícil de determinar, pelo que grande parte das melhorias que têm vindo a ser introduzidas nos métodos DFT vão no sentido de aumentar a exatidão e diminuir o tempo de computação deste termo. No sentido de simplificar os cálculos, geralmente é expresso como a soma de dois funcionais, a energia de correlação, E_c , e a energia de permuta, E_x . Dependendo do tipo de abordagem usada na determinação destes funcionais, eles podem ser locais (dependerem explicitamente da densidade) ou de gradiente corrigido (incluindo deste modo a variação da densidade na proximidade de um ponto). O uso de funcionais locais é mais indicado para átomos isolados, pelo que serão apenas discutidos em detalhe os de gradiente corrigido.

No cálculo dos funcionais de gradiente corrigido, E_{xc}^{GGA} (onde GGA vem de *Generalized-Gradient Approximation*), além de se considerar a densidade eletrónica, considera-se também o seu gradiente, $\nabla\rho$:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (2.5)$$

onde f é uma função das densidades de spin e dos seus gradientes e os índices α e β referem-se aos números quânticos de spin $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

Ao longo dos anos têm sido publicados diversos funcionais de gradiente corrigido, de que são exemplo: os funcionais de correlação: LYP, P86, PWc91 e B96 e os funcionais de permuta: PWx86, PWx91 e Bx88.^[108] De notar que podem ser usadas diferentes associações de funcionais de correlação e funcionais de permuta como por exemplo BLYP, o funcional de correlação Bx88 associado ao funcional de permuta LYP.

Alguns funcionais combinam o funcional de permuta do método Hartree-Fock com funcionais de gradiente corrigido recorrendo a coeficientes lineares empíricos – funcionais híbridos – de que são exemplo: o B3PW91, o B1LYP, o MPW1K e o B3LYP.^[111] Este último, o B3LYP, é o atualmente mais popular,^[111] tendo sido escolhido no presente trabalho. Foi proposto por Becke e usa o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr^[112,113] e contém três parâmetros empíricos:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{Bx88} + (1 - a_c)E_{xc}^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (2.6)$$

onde a_0 , a_x e a_c os parâmetros empíricos e E_x^{LSDA} , E_x^{HF} , E_x^{Bx88} e E_{xc}^{VWN} são os funcionais: local de permuta; de permuta baseado no método HF; de permuta Bx88; local de permuta e correlação Vosko-Wilk-Nusair, respetivamente.^[108]

2.1.2 Funções de base e Pseudopotenciais

A resolução numérica quer das equações de Hartree-Fock (nos métodos HF) ou de equações Kohn-Sham (nos métodos DFT), obriga a um compromisso entre um tempo computacional razoável e uma exatidão dos resultados satisfatória. Neste processo, a escolha de um conjunto de funções de base é crucial.

As funções de base mais populares são do tipo Slater (Slater type orbitals – STO) e do tipo gaussiano (*Gaussian-type function* – GTF).

As GTFs foram usadas pela primeira vez em cálculos *ab initio* por S.F. Boys e a sua integração é muito mais rápida que as STOs.^[108] De facto, o produto de duas

funções gaussianas centradas em dois pontos distintos é equivalente a uma única gaussiana centrada num terceiro ponto, pelo que o cálculo de integrais bieletrônicos envolvendo três e quatro centros atômicos diferentes pode ser convertido no cálculo envolvendo apenas dois centros.^[108] Infelizmente, ao contrário das STOs, as GTFs são uma pobre representação das orbitais caracterizadas por um pico na região do núcleo (como a orbital 1s do hidrogênio), pelo que é necessário usar uma combinação linear de várias funções gaussianas.^[109] No cômputo final, as GTFs, com o seu maior número de funções (e conseqüentemente maior número de integrais) mas com menor tempo de integração, têm vindo a ser preferidas às STOs,^[108-110] não constituindo o presente trabalho exceção.

As combinações lineares de GTFs são designadas por gaussianas contraídas (CGTFs) e as gaussianas que as compõe são designadas por gaussianas primitivas. Para os diferentes tipos de orbitais: s, p, d, etc., são usados diferentes tipos de CGTFs: *s-type*, *p-type*, *d-type*, etc.

Sempre que se usa métodos HF e na maioria das vezes que se usa métodos DFT, quanto maior for o número de funções de base usadas para cada átomo, melhor serão os resultados. Dependendo do número de funções usadas para cada orbital têm-se diferentes tipos de bases de funções: base mínima* (uma CGTF para cada OA); *Double-zeta* (DZ) (duas CGTFs para cada OA); *Triple-zeta* (TZ) (três CGTFs para cada OA); *Split-valence* (SV) (duas ou mais CGTFs para as orbitais de valência e apenas uma CGTFs para cada orbital do cerne).[†] Note-se que esta terminologia é também usada no caso das funções de base serem STOs.

No caso de moléculas, a formação de ligações entre átomos poderá levar a uma distorção (polarização) das OAs significativa, pelo que para se obter melhores resultados, nomeadamente, a nível da polarizabilidade e propriedades relacionadas, frequentemente opta-se por adicionar CGTFs para orbitais com o número quântico *l* (ou secundário) superior ao das orbitais de valência do átomo no estado fundamental, denominadas funções de polarização.

* Numa base mínima, as orbitais atômicas são representadas por funções únicas que são conjuntos de gaussianas contraídas previamente otimizadas tendo com referência funções de base STO para átomos. A notação geralmente usada é STO-*NG*, sendo *N* o número de gaussianas primitivas (ex.: STO-3G).

[†] Basicamente, a estratégia é usar um maior número de funções de base para os eletrões mais “afetados” pelas ligações químicas, os de valência (que como tal são os mais relevantes na otimização da geometria) e usar um número menor nos eletrões do cerne, poupando tempo de computação.

Para este tipo de função de base, além da terminologia já exposta, é também comum uma mais explícita:

$$x-yzG^{**}$$

Nesta nomenclatura, cada orbital do cerne é representada por uma combinação linear de x gaussianas primitivas e cada orbital de valência é representada por duas funções contraídas: uma com y gaussianas primitivas de carácter interior e outra com z gaussianas primitivas de carácter exterior. Os asteriscos são opcionais, um asterisco significa a adição de um conjunto completo de funções de polarização gaussianas *d-type* (se $3 \leq n^\circ \text{ atómico} \leq 20$) e dez funções gaussianas de polarização *f-type* (se $21 \leq n^\circ \text{ atómico} \leq 30$). A adição de outro asterisco representa a adição de um conjunto de gaussianas do tipo p a cada um dos átomos de hidrogénio (ou hélio). De notar que * pode ser substituído por (d) e ** pode ser substituído por (d,p).^[109]

Em espécies com elevada densidade eletrónica relativamente afastada do núcleo (ex.: aniões) é recomendável a adição de funções do tipo s e do tipo p com número quântico principal elevado – funções difusas, sendo sinalizadas com ++ ou + imediatamente antes do G se forem incluídas em todos os átomos ou apenas em átomos com $Z > 1$, respetivamente.

No presente trabalho, para o caso particular do paládio foram usadas funções de base consistentes em correlação. Estas funções de base são genericamente designadas por cc-pVXZ, onde cc-p indica *correlation consistent polarized* e onde X = D, T, Q, ... correspondendo a *valence double-zeta*, *valence triple-zeta*, *valence quadruple-zeta*, ... respetivamente. Estas bases são constituídas por CGTFs e foram desenvolvidas por Dunning e *et al.* com o objetivo de incluir efeitos de correlação eletrónica nos eletrões de valência e incorporam funções de polarização de elevado momento angular. O seu uso é considerado um método eficiente e sistemático na eliminação do erro devido ao uso de um número finito de bases.^[108,114]

Em relação às orbitais do cerne, estas são normalmente pouco alteradas no estabelecimento de ligações químicas – formação de moléculas, pelo que se pode substituir a sua representação explícita pelo uso de pseudopotenciais (ou *effective core potentials*, ECPs), permitindo poupar tempo computacional. Adicionalmente o uso de ECPs simplifica a estrutura das orbitais de valência, já que deixa de ser necessário que estas descrevam a região na proximidade do núcleo. De forma simplificada, um ECP é um operador monoelétrão que substitui os operadores de correlação e permuta dos eletrões de valência que descrevem a interação entre esses eletrões e os do cerne. Em

geral, inclui efeitos relativísticos, que são mais significativos no caso de elementos de elevado número atômico, sendo, no entanto, compatíveis com funções de onda dos elétrons de valência formalmente não-relativísticas.^[114]

Na obtenção dos ECPs é comum partir-se de cálculos *ab-initio* envolvendo todos os elétrons do átomo do elemento em questão e a sua aplicação apresenta resultados comparáveis a cálculos *ab initio* envolvendo todos os elétrons.^[108]

No presente trabalho, para os átomos de paládio foi usado um ECP, recentemente publicado por Peterson *et al.* Este ECP foi gerado usando o método *energy-consistent adjustment*, cuja ideia subjacente é que o pseudopotencial deve reproduzir o mais fielmente possível o espectro atômico de valência obtido com cálculos que consideram todos os elétrons. Na sua construção, foi usado o método multiconfiguracional Dirac-Hatree-Fock (MCDHF), que inclui o uso do hamiltoniano Dirac-Coulomb, e a correção relativística de Breit nos cálculos de referência (em que foram considerados todos os elétrons). No método MCDHF são considerados efeitos relativísticos (nomeadamente escalares e de spin-orbital) pelo que o ajuste do ECP aos resultados obtidos por este método tem como consequência o próprio ECP incluir implicitamente esses efeitos relativísticos.^[114]

2.1.3 Vibrações moleculares – Infravermelho

Numa molécula, os núcleos vibram em torno de posições de equilíbrio, efetuando pequenos deslocamentos. Num sistema molecular com N núcleos atômicos, o número de graus de liberdade de movimento é $3N_n$, já que para especificar a posição de cada núcleo são necessárias 3 coordenadas. Se a $3N_n$ subtrair-se 3 modos normais de rotação (no caso de um sistema molecular com geometria não linear) e 3 modos de translação, obtém-se o número de modos normais de vibração*, $3N_n-6$, modos em que nem a orientação da molécula, nem localização do centro de massa variam. A energia potencial nuclear da molécula, V , pode ser expressa em função dos deslocamentos dos núcleos em relação às suas posições de equilíbrio em coordenadas cartesianas, x , por uma série de Taylor:

* No caso das moléculas lineares, o número de modos são $3N_n-5$ (já que só tem dois modos normais de rotação).

$$V = V(0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \frac{1}{3!} \sum_{ijl} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_l} \right)_0 x_i x_j x_l + \dots \quad (2.7)$$

em que 0 denota a posição de equilíbrio.

No sentido de simplificar, a energia potencial da molécula no estado estacionário, $V(0)$, pode ser definida como zero. Por outro lado, o estado estacionário caracteriza-se pelas primeiras derivadas da energia potencial em ordem às coordenadas serem nulas, pelo que o segundo termo da expansão também é nulo. Assim, para pequenos deslocamentos cartesianos a partir da posição de equilíbrio, em que os termos de ordem superior a dois são muito pequenos, tem-se:

$$V \approx \frac{1}{2} \sum_{ij} k_{ij} x_i x_j, \text{ onde } k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \quad (2.8)$$

k_{ij} é uma matriz de dimensões $3N \times 3N$, conhecida por matriz de Hessian. Para simplificar os cálculos, esta matriz é, em geral, transformada numa matriz diagonalizável, substituindo as coordenadas cartesianas por coordenadas cartesianas pesadas, q_i , definidas por: $q_i = m_i^{1/2} x_i$, onde m_i é a massa do átomo que se desloca x_i . Pelo que a equação (2.8) pode ser reescrita:

$$V \approx \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} q_i q_j, \text{ onde } K_{ij} = \frac{k_{ij}}{(m_i m_j)^{1/2}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (2.9)$$

A matriz K_{ij} é conhecida por matriz de constantes de força ponderada e tem $3N$ vetores próprios e $3N$ valores próprios. Os vetores próprios correspondem a $3N$ deslocamentos (ou seja, ao conjunto de modos normais de vibração, modos de rotação e modos de translação). As raízes quadradas dos valores próprios da matriz correspondem às frequências fundamentais da molécula. De referir, que durante o cálculo das frequências, os valores obtidos para as que correspondem a modos de rotação e translação são, geralmente, muito próximos de zero.

Quando é usado o programa Gaussian03, como sucede no presente trabalho, a matriz K_{ij} é transformada de modo a separar os modos normais de vibração dos modos de rotação e dos de translação e as coordenadas passam a ser coordenadas internas, em que a origem coincide com o centro de massa.^[115]

Em relação à intensidade das transições (dE_f/dt), como é demonstrado por Atkins et al.,^[109] esta é aproximadamente diretamente proporcional ao quadrado do momento dipolar da transição, μ_{fi} :

$$\frac{dE_f}{dt} \approx M_f \left(\frac{h^2 \nu_{rad}^2}{k_B T} \right) \frac{|\mu_{fi}|^2}{6 \epsilon_0 \hbar^2} \rho_{rad}(E) \quad (2.10)$$

onde M_f é o número de moléculas da amostra no estado fundamental, ν_{rad} é a frequência da vibração e ρ_{rad} é a densidade energética da radiação incidente, pelo que uma transição só é considerada permitida quando o momento dipolar de transição é não nulo.

No modelo discutido até agora, o modelo harmónico, são desprezados os termos da energia potencial de ordem superior a dois (equação (2.7)), no entanto, quando os deslocamentos a partir da posição de equilíbrio são relativamente grandes, o termo de terceira ordem pode ser relevante. Em alternativa ao modelo harmónico, podem ser usados modelos em que a função parabólica da energia potencial é substituída por uma mais próxima da real, como por exemplo, a energia potencial de Morse. A grande desvantagem é que normalmente estes métodos estão associados a tempos de computação mais longos, pelo que apenas são aplicados a sistemas pouco complexos.^[109]

Os erros nas frequências de vibração estão também associados ao método de cálculo e ao tipo de bases de funções usadas. A natureza sistemática desses erros permite que sejam corrigidos. Diversos autores têm vindo a propor diferentes procedimentos de retificação, desde procedimentos simples em que o valor teórico das frequências de vibração é multiplicado por um fator único (entre 0,8 e 1,0) que depende apenas do método de cálculo e do tipo de bases padrão usados,^[116] até procedimentos mais complexos em que os fatores multiplicativos dependem da natureza dos modos de vibração (como por exemplo, se são de estiramento ou de deformação angular).

2.2 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica de um sistema com uma ou mais espécies eletroativas é usada para obter informação sobre o número de processos eletroquímicos e o potencial a

que ocorrem numa determinada janela de potencial e obter informação sobre eventuais reações acopladas e fenómenos de adsorção.^[117] Esta técnica permite estudar espécies eletroativas que se encontrem em solução ou adsorvidas à superfície de um eléctrodo, tendo vindo a ser aplicada na identificação de espécies químicas, no estudo de mecanismos de reações eletroquímicas, na análise semi-quantitativa da velocidade de reações^[118] e na investigação quantitativa de reações que envolvem processos de adsorção.^[117]

2.2.1 Aspectos gerais

Na voltametria cíclica pode ser usada uma célula eletroquímica de dois eléctrodos: um eléctrodo de trabalho onde irá ocorrer a oxidação/redução da espécie eletroativa em estudo e um contra-eléctrodo, onde irá ocorrer a outra semi-reação eletroquímica. No entanto, é mais comum o uso de uma célula de três eléctrodos, em que a diferença de potencial aplicada ao eléctrodo de trabalho tem como referência um terceiro eléctrodo – o eléctrodo de referência. Normalmente o controlo do potencial é realizado por um potencióstato acoplado a um computador. Durante a medição, o potencial aplicado ao eléctrodo de trabalho é variado ao longo do tempo de um modo linear entre dois valores, de E_1 a E_2 (fig. 2.1). Atingindo E_2 , é invertida a direcção da variação do potencial até E_3 (que poderá ou não coincidir com E_1) e assim sucessivamente.

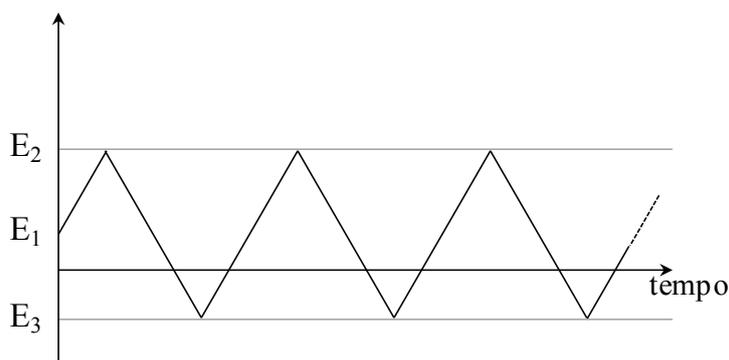


Figura 2.1 - Variação do potencial aplicado com o tempo na voltametria cíclica.

Os parâmetros experimentais mais relevantes são os valores de potencial: E_1 , E_2 e E_3 e a velocidade de varrimento de potencial, ν . De referir, que ao escolher os valores de potencial, está a escolher-se a direcção de varrimento de potencial.

Ao longo da experiência, regista-se a intensidade de corrente em função do potencial aplicado, sendo o gráfico obtido, $i = f(E)$, designado por voltamograma cíclico.

Independentemente do sistema eletroquímico estudado, para a corrente total existem duas grandes contribuições: uma corrente faradaica, i_f , devido a transferências eletrónicas entre o eléctrodo e a(s) espécie(s) eletroativa(s) – reação de eléctrodo e uma corrente capacitiva, i_c , devido à variação da carga da dupla camada ao longo do varrimento de potencial:

$$i = i_c + i_f \quad (2.11)$$

A corrente capacitiva é proporcional à velocidade de varrimento do potencial*, pelo que no caso de velocidades de varrimento muito elevadas, antes de se proceder à análise dos voltamogramas cíclicos, esta deverá ser subtraída ao sinal. A corrente capacitiva pode ser determinada pela análise de voltamogramas cíclicos obtidos em condições semelhantes para soluções idênticas às estudadas mas sem espécies eletroativas. No entanto, este método é pouco fiável para estudos que envolvam processos de eletrodeposição.† As correntes capacitivas de dupla camada dependem da morfologia da superfície do eléctrodo que inevitavelmente sofre alterações durante uma eletrodeposição.

A nível experimental, é importante minimizar a resistência da solução entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência, R_s , e garantir que o eléctrodo de trabalho apresente sempre uma superfície limpa.

De facto, a diferença de potencial aplicada entre o eléctrodo de referência e o eléctrodo de trabalho em vez de ser E , é $E - iR_s$, sendo i a intensidade de corrente. A diferença de potencial iR_s , conhecida por iR drop, é proporcional à corrente pelo que a variação do potencial deixa de ser linear. Na prática, o efeito do iR drop é idêntico ao esperado para transferências eletrónicas lentas^[117], o que pode levar a más interpretações dos resultados. A minimização deste fator é crítica e passa, em geral, pelo uso de um eletrólito eletroinativo – eletrólito de suporte – e pela otimização da

* Os valores típicos da capacitância encontram-se entre 20 e 40 $\mu\text{F cm}^{-2}$, pelo que $i_c \sim 2\text{-}4 \mu\text{A cm}^{-2}$ para $v \sim 100 \text{ mV s}^{-1}$.^[117]

† Outra estratégia é o uso de microeléctrodos, para os quais os valores de corrente capacitiva são muito mais baixos devido a terem áreas de superfície muito reduzidas.

geometria da célula eletroquímica, em particular, a minimização da distância que separa o eletrodo de trabalho do eletrodo de referência.

2.2.2 Voltametria cíclica de soluções com espécies eletroativas

Genericamente, os sistemas estudados por voltametria cíclica são constituídos por uma espécie oxidante (reduzora) que por redução (oxidação), dá origem a uma espécie redutora (oxidante). A reação que ocorre à superfície do eletrodo de trabalho pode ser descrita por:



sendo O a espécie oxidante, R a espécie redutora e n o número de elétrons transferidos do eletrodo de trabalho para a espécie oxidante.

Este sistema diz-se em equilíbrio termodinâmico (ou nernstiano) quando pode ser descrito pela equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{R'T}{nF} \sum v_i \ln a_i \quad (2.13)$$

onde E é o potencial do eletrodo de trabalho, E° é o potencial padrão do eletrodo*, R é a constante dos gases perfeitos, v_i , são os números estequiométricos, a_i as atividades das espécies envolvidas na reação, F é a constante de Faraday e T a temperatura. Para que durante a medição o sistema se encontre sempre em equilíbrio é necessário que o passo mais rápido de todo o processo eletroquímico seja a transferência eletrônica, nomeadamente, a reação de eletrodo deve ser rápida quando comparada com a velocidade de varrimento de potencial, e que ambas as espécies, a oxidante e a redutora, sejam estáveis. Quando tal acontece diz-se que o sistema é reversível, caso contrário é irreversível ou *quasi*-reversível.

* O potencial padrão do eletrodo corresponde ao potencial do eletrodo quando as atividades das espécies envolvidas são iguais à unidade.

Sistemas reversíveis

A fig. 2.2 representa um voltamograma cíclico típico para um sistema eletroquímico reversível, em que a reação de eletrodo ocorre em solução e ambas as espécies, O e R, são solúveis e inicialmente apenas existe a espécie redutora. (No caso de apenas existir uma espécie oxidante a análise é similar).

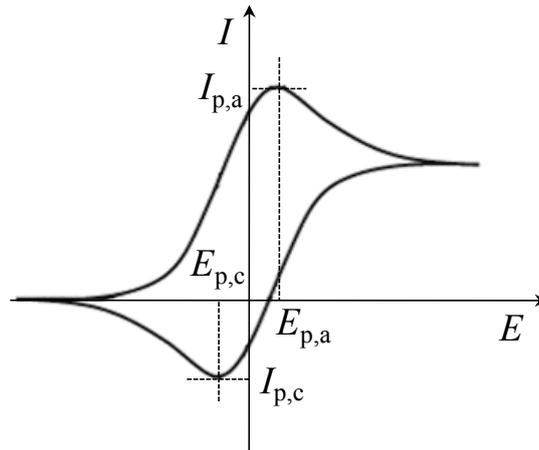


Figura 2.2 - Voltamograma cíclico típico para um sistema reversível, em que inicialmente existe apenas a espécie redutora. $I_{p,c}$ e $I_{p,a}$ são as intensidades das correntes do pico catódico e do anódico respetivamente e $E_{p,c}$ e $E_{p,a}$ são os potenciais do pico catódico e do anódico respetivamente.

No início do varrimento de potencial, a intensidade de corrente é apenas de origem capacitiva. Assim que é alcançado o potencial onde a reação de eletrodo se inicia, ocorre um aumento da intensidade de corrente e a concentração, neste caso da espécie redutora, começa a decair. Após o máximo de intensidade de corrente, o passo limitante passa a ser a difusão da espécie redutora, sendo o perfil de concentração desta espécie descrito pelas Leis de Difusão de Fick. Uma descrição mais detalhada da intensidade de corrente pode ser encontrada em Pletcher *et al.*^[117] e Brett e Brett^[118].

Para estes sistemas simples, se a difusão for planar e considerarmos os coeficientes de difusão da espécie oxidante e da espécie redutora iguais a D (expresso em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), a intensidade de corrente no pico, $I_{p,a}$, em amperes, é dada pela equação Randles-Sevcik:

$$I_{p,a} = -0.4463nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} AC_R^\infty D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.14)$$

onde ν é a velocidade de varrimento (em $V s^{-1}$), A é a área do elétrodo em cm^2 , C_R^∞ é a concentração inicial da espécie redutora (em $mol dm^{-3}$) e os restantes símbolos tem o significado habitual. A 25 °C ($T = 298 K$) tem-se:

$$I_{p,a} = -(2.69 \times 10^5)n^{3/2}C_R^\infty D^{1/2}\nu^{1/2} \quad (2.15)$$

Na avaliação da reversibilidade de um sistema eletroquímica, é estudado o gráfico $I_{p,a}$ em função de $\nu^{1/2}$, sendo a linearidade e um valor da ordenada na origem próximo de zero indicativos da reversibilidade. Além deste teste, no diagnóstico da reversibilidade de um processo eletroquímico são usados mais outros cinco, encontrando-se todos resumidos no quadro 2.1.

Quadro 2.1 - Critérios para o diagnóstico de sistemas eletroquímicos reversíveis.^{[117]*}

$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 59/n \text{ mV}$ $ E_p - E_{p/2} = 59/n \text{ mV}$ $ I_{p,a}/I_{p,c} = 1$ $I_p \propto \nu^{1/2}$ E_p independente de ν Antes de alcançar E_p , $i^{-2} \propto t$
--

De acrescentar que para sistemas reversíveis os voltamogramas cíclicos obtidos a diferentes velocidades de varrimento, quando normalizados e desprezando efeitos da dupla camada, são idênticos.

Sistemas irreversíveis

Num sistema eletroquímico irreversível a reação do elétrodo apenas ocorre num sentido pelo que os voltamogramas cíclicos caracterizam-se por apenas exibirem picos num sentido. Para estes sistemas, a intensidade de corrente do pico, a 25 °C, é dada por:

$$I_{p,a} = -(2,99 \times 10^5)n(\alpha_a n_\alpha)^{1/2}C_R^\infty D_R^{1/2}\nu^{1/2} \quad (2.16)$$

* Os símbolos: $E_{p/2}$ e t referem-se ao potencial a meia altura do pico e ao tempo respetivamente.

onde α_a é o coeficiente de transferência anódica de carga eletroquímica e n_α é o número de elétrons transferidos, que no caso de haver reações acopladas inclui todos os elétrons transferidos até ao passo mais lento, o passo que determina a velocidade da reação.

No quadro 2.2 encontram-se os testes de diagnóstico para sistemas irreversíveis.

Quadro 2.2 - Critérios para o diagnóstico de sistemas eletroquímicos irreversíveis.^[117]

<p>Inexistência do pico reverso</p> <p>$I_p \propto \nu^{1/2}$</p> <p>E_p desloca-se $30/\alpha_a n_\alpha$ mV na direção anódica por cada decuplicação de ν</p> <p>$E_p - E_{p/2} = 48/\alpha_a n_\alpha$ mV</p>
--

Sistemas quasi-reversíveis

Nos sistemas *quasi*-reversíveis a reação de elétron ocorre nos dois sentidos do varrimento de potencial, no entanto, a velocidade de transferência eletrónica é insuficiente para manter o equilíbrio nernstiano à superfície do eletrodo.

No quadro 2.3 encontram-se os critérios de diagnóstico de sistemas *quasi*-reversíveis.

Quadro 2.3 - Critérios para o diagnóstico de sistemas eletroquímicos *quasi*-reversíveis.^[117]

<p>I_p aumenta com $\nu^{1/2}$ (mas não proporcionalmente)</p> <p>No caso de $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$, $I_{p,a}/I_{p,c} = 1$</p> <p>ΔE_p é maior que $59/n$ mV e aumenta com o aumento de ν</p> <p>$E_{p,c}$ varia negativamente com aumento ν</p>
--

Frequentemente, reações de eletrodo que se apresentam como reversíveis a baixas velocidades de varrimento de potencial, passam a ser *quasi*-reversíveis e mesmo irreversíveis com o aumento da velocidade de varrimento de potencial.

2.2.3 Voltametria cíclica de espécies eletroativas adsorvidas à superfície de elétrodos

Na secção anterior, foram analisadas as respostas voltamétricas de sistemas em que a(s) espécie(s) eletroativa(s) se encontram em solução, nos quais é necessário considerar o transporte de massa dessas espécies até à superfície do eléctrodo de trabalho, interface onde ocorre a transferência eletrónica. Existem, no entanto, sistemas em que a(s) espécie(s) eletroativa(s) encontra(m)-se imobilizada(s) à superfície do eléctrodo de trabalho, como é o caso dos filmes poliméricos preparados no âmbito do presente trabalho. Este tipo de sistemas são genericamente designados por elétrodos modificados.^[117]

No caso mais simples, o eléctrodo de trabalho encontra-se revestido por uma monocamada de uma única espécie eletroativa, cujo processo eletroquímico é reversível, isto é, a população das espécies eletroativas, para um determinado valor de potencial aplicado, obedece à lei de Nernst. Se todos os centros eletroativos forem caracterizados exatamente pelo mesmo potencial de redução/oxidação, não interagindo entre si, as ondas anódica e catódica são idênticas e simétricas, $\Delta E_p = 0$ e $I_{p,a} = I_{p,c}$ (como se encontra esquematizado na fig. 2.3).^[119] A largura do pico a meia-altura é de $90,6/n$ mV e, no caso da oxidação e da redução ocorrerem de uma forma extensiva, a intensidade de corrente do pico, I_p , é descrita pela seguinte equação:

$$I_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma}{4RT} \nu \quad (2.17)$$

onde Γ é o grau de cobertura eletroativa e os restantes símbolos tem o significado habitual.^[119]

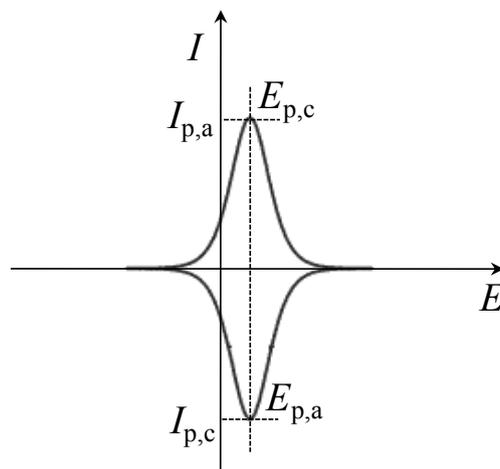


Figura 2.3 - Voltamograma cíclico típico para um filme monocamada de uma espécie eletroativa. $I_{p,c}$ e $I_{p,a}$ são as intensidades das correntes do pico catódico e do anódico respetivamente e $E_{p,c}$ e $E_{p,a}$ são os potenciais do pico catódico e do anódico respetivamente.

O facto da corrente de pico ser proporcional à velocidade de varrimento advém de que nestes sistemas a quantidade de centros eletroativos oxidados (ou reduzidos) não depende da velocidade de varrimento uma vez que se encontram imobilizados à superfície do eléctrodo, ao contrário do que sucede quando as espécies eletroativas se encontram em solução. Assim, quanto maior for a velocidade de varrimento, o período de tempo em que ocorre e a oxidação ou redução é menor, pelo que a intensidade de corrente é necessariamente maior.

Na prática, é frequente os centros eletroativos não serem equivalentes, facto que pode explicar larguras de pico a meia-altura superiores a $90,6/n$ mV, valores de ΔE_p superiores a 0, assimetria dos picos e mesmo a existência de mais que um pico. Por outro lado, centros eletroativos vizinhos, quando oxidados ou reduzidos, podem interagir entre si e, dependendo do tipo de interação, levar ao alargamento ou ao estreitamento dos picos. A natureza do solvente e a do contra-íão podem também influenciar a forma dos picos.^[119] Em geral, o valor de ΔE_p é de alguns milivolts. No caso de aumentar com o aumento da velocidade de varrimento indica a existência limitações cinéticas, como por exemplo transporte lento do contra-íão no interior do filme a que está associada uma queda de potencial não compensada.^[119]

A análise dos voltamogramas cíclicos obtidos para filmes multicamada é mais complexa. O processo de transferência não depende só da transferência eletrónica na interface eléctrodo/filme, sendo afetado por outros fatores, nomeadamente: (i) o transporte de carga ao longo do filme, da superfície do eléctrodo até às regiões mais

afastadas dessa interface, (ii) a permeabilidade do filme a espécies necessárias para a compensação de carga e (iii), no caso de filmes poliméricos, do movimento das cadeias poliméricas consequente do fluxo de íões e moléculas de solvente entre o filme a solução eletrolítica.

Um método bastante usado na análise dos voltamogramas cíclicos de filmes multicamada consiste em compará-los com os obtidos para sistemas em que as espécies eletroativas se encontram em solução e com os obtidos para filmes monocamada. Quando o perfil voltamétrico dos filmes multicamada é semelhante ao de um de filme monocamada, nomeadamente, $I_p \propto \nu$, $\Delta E_p \cong 0$ e as ondas anódica e catódica apresentam um elevado grau de simetria em torno do potencial de pico, conclui-se que o passo limitante do processo de transferência eletrónica é a cinética da própria reação de transferência, tal como sucede nos filmes monocamada. No caso de os voltamogramas cíclicos apresentarem um perfil semelhante aos dos sistemas em que as espécies eletroativas se encontram em solução, nomeadamente, $I_p \propto \nu^{1/2}$, $\Delta E_p \neq 0$ e apresentarem ondas voltamétricas assimétricas, conclui-se que o passo limitante do processo de transferência seja um processo de difusão, nomeadamente, a difusão de carga ou de íões responsáveis pela compensação de carga ao longo do filme.

Para ambos os tipos de filmes, mono- e multicamada, a voltametria cíclica permite também determinar dois importantes parâmetros: o grau de cobertura eletroativa, Γ , a quantidade de centros eletroativos por unidade de área, e o grau de oxidação, n .

No caso de Γ , este pode ser obtido por integração da onda voltamétrica. Em voltametria cíclica, o potencial é proporcional ao tempo, pelo que o valor obtido na integração da onda é proporcional à quantidade de material eletroativo^[119]:

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} = \frac{1}{nFA} \frac{\int i_f dE}{\nu} \quad (2.18)$$

em que Q é a carga necessária para oxidar (ou reduzir) completamente o filme.

De referir, que é necessário subtrair previamente a intensidade de corrente associada à formação da dupla camada, o que pode ser feito por extrapolação, considerando que esta não depende do estado de oxidação do filme.

Em relação ao valor de n , irá apenas ser analisado o caso de filmes poliméricos condutores, nos quais não existem centros eletroativos com uma localização bem

definida. Após oxidação ou redução, a carga encontra-se deslocalizada ao longo das cadeias poliméricas. Neste tipo de sistemas torna-se útil definir o grau de oxidação, n , como o número de eletrões removidos por unidade monomérica e a sua determinação é feita por um estudo coulométrico de filmes preparados com apenas um ciclo de varrimento de potencial.

Em geral, considera-se que: (i) a polimerização eletroquímica tem uma eficácia de 100%, (ii) a carga consumida no varrimento anódico na polimerização, Q_{pol} , é proporcional ao número de eletrões removidos na oxidação do monómero e na oxidação do filme que simultaneamente se vai formando e (iii) a carga consumida durante um posterior varrimento anódico do filme (numa solução de eletrólito de suporte sem monómero), Q_{var} , é proporcional ao número de eletrões removidos na oxidação do filme.

Para filmes eletroativos poli[Ni(*salen*)], Vila-Boas e colaboradores^[84] propuseram que a oxidação do filme polimérico ocorre por: (i) remoção de eletrões de orbitais localizadas predominantemente nos dois anéis fenólicos do ligando, $2y$ e/ou (ii) remoção de eletrões de orbitais localizadas predominantemente nos centros metálicos, z . Relativamente à polimerização, assume-se que esta ocorre por oxidação dos dois anéis fenólicos do ligando, correspondendo à remoção de 2 eletrões. Tendo em conta que $n = 2y + z$, e admitindo apenas números inteiros para o valor de z , o valor de n pode ser determinado por:

$$\frac{Q_{pol}}{Q_{var}} = \frac{2 + 2y + z}{2y + z} \quad (2.19)$$

2.3 Microbalança de cristal de quartzo sob controlo eletroquímico

A microbalança de cristal de quartzo sob controlo eletroquímico (EQCM, *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*) resulta da combinação da microbalança de cristal de quartzo com técnicas eletroquímicas. Esta técnica permite medir variações de massa (da ordem do nanograma) de um material depositado à superfície de um eléctrodo sob controlo eletroquímico, sendo amplamente usada para investigar a deposição eletroquímica de materiais e processos de oxidação ou redução de espécies imobilizadas na superfície de eléctrodos.

O funcionamento da microbalança de cristal de quartzo baseia-se no efeito piezoelétrico inverso. Aplicando uma diferença de potencial a um cristal de quartzo, ele sofre uma deformação mecânica. Quando o campo elétrico aplicado ao cristal é variável, é induzida uma oscilação mecânica ao qual está associada uma frequência de ressonância, que é característica do sistema. Esta frequência de ressonância, f_R , depende de diversos parâmetros como a massa do sistema, a espessura do cristal e a temperatura.

Quando à superfície de um cristal de quartzo é depositada uma pequena quantidade de um material, observa-se uma variação da frequência de ressonância, Δf_R . No caso do corte do cristal ser AT*, Δf_R é diretamente proporcional à massa depositada sobre o cristal, ΔM_{QCM} , de acordo com a equação de Sauerbrey^[120]:

$$\Delta f_R = - \frac{2f_{R0}^2}{\rho_q v_q} \frac{\Delta M_{QCM}}{A_p} \quad (2.20)$$

em que f_{R0} é a frequência de ressonância do cristal antes da deposição, A_p é a área piezoelétrica ativa, ρ_q é a densidade do cristal de quartzo e v_q é a velocidade de onda acústica no quartzo. Esta expressão é, no entanto, apenas válida quando a camada de material depositado é fina, uniforme, rígida e tem uma impedância acústica semelhante à do quartzo, vibrando de forma solidária com o cristal. No caso particular de materiais de elevada viscoelasticidade, durante a oscilação verifica-se a dissipação de uma quantidade apreciável de energia, o que na prática traduz-se numa menor variação da frequência de ressonância que a determinada pela equação de Sauerbrey. Experimentalmente, verifica-se que a resposta do cristal para filmes com espessuras inferiores a 1 μm é independente das propriedades reológicas dos filmes.^[121]

Em geral, em EQCM são depositados dois elétrodos de platina ou outro material condutor em discos de quartzo de corte AT (ver fig. 2.4), através dos quais é aplicado o campo elétrico variável (que induz a oscilação mecânica) e simultaneamente o campo elétrico adequado à experiência eletroquímica que se pretende realizar. Um dos elétrodos funciona como eléctrodo de trabalho, ficando imerso na solução eletrolítica, e o outro fica exposto ao ar.

*Corte do cristal quartzo caracterizado por um módulo de cisalhamento cujo coeficiente térmico é relativamente baixo à temperatura ambiente^[121] e por uma largura de banda da frequência de ressonância muito estreita.

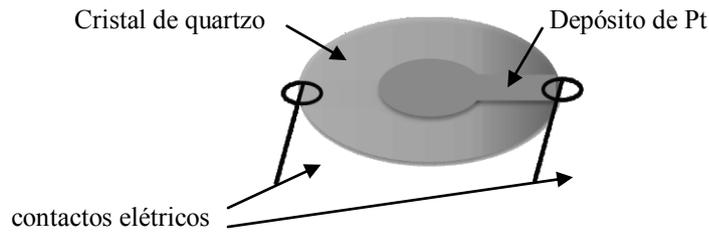


Figura 2.4 - Representação esquemática de um oscilador de quartzo com um depósito de Pt.

No presente trabalho, foram usados cristais de quartzo com depósitos de platina cuja frequência de ressonância é 10 MHz. Considerando que para o quartzo: $\rho_q = 2,648 \text{ g cm}^{-3}$ e $\nu_q = 3,34 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$, a equação de Sauerbrey pode ser reescrita como:

$$\Delta f_R = -2,26 \times 10^8 \frac{\Delta M_{QCM}}{A_q} \quad (2.21)$$

2.4 Espectroscopia fotoeletrónica de raios X

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X, XPS, baseia-se no efeito fotoelétrico com radiação raio X e permite obter espectros das energias de ligação dos elétrons do cerne. Estas energias são características de cada átomo, pelo que esta técnica permite obter informação sobre a composição elemental da amostra (do Li ao U) de um modo direto e não ambíguo. Adicionalmente, devido à interação dos elétrons do cerne com os elétrons de valência e átomos vizinhos, permite também obter informação acerca da ligação química.

Pelo princípio da conservação da energia, a energia cinética de um fotoelétrão, E_C , é dada por:

$$E_C = h\nu - I \quad (2.22)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton da radiação de excitação e I é a diferença entre a energia inicial e a final do átomo durante o processo de emissão do fotoelétrão, diferença que pelo Teorema de Koopmans é igual à energia de ligação, B .^[122]

A obtenção de espectros de XPS é realizada em câmaras a operar em UHV (ultra-alto-vácuo), sendo apenas possível analisar amostras sólidas, pelo que para a energia de ligação toma-se como referência o nível de Fermi, em vez do nível do vácuo. Se a amostra for condutora, a energia de ligação referenciada ao nível de Fermi, B' , será obtida por:

$$E_C = h\nu - B' - \phi_{\text{analizador}} \quad (2.23)$$

onde $\phi_{\text{analizador}}$ é a função de trabalho do analisador das energias cinéticas dos fotoelétrons. Se a amostra for não condutora ou semicondutora [casos em que se considera que o nível de Fermi se encontra a meio do hiato energético entre a HOMO e a LUMO (nas amostras isoladoras) ou entre a banda de valência e a banda de condução (nas amostras semicondutoras)], como não é possível estabelecer contacto elétrico entre a amostra e o analisador, a expressão (2.23) não é aplicável. Nestas amostras, o campo elétrico resultante da acumulação superficial de carga elétrica (devido à emissão de eletrões) altera a energia cinética dos eletrões emergentes originando um deslocamento energético de todos os picos do espectro. Para uma correta identificação dos picos torna-se necessário usar um método de calibração. Habitualmente usa-se como referência o pico adventício do carbono 1s, considerando-se a energia de ligação desse nível 285,0 eV. Alternativamente, podem-se usar substâncias padrão, no entanto, estas poderão não adquirir a mesma carga que a amostra ou até interagir com a amostra.

Em relação aos picos (riscas espetrais), estes são caracterizados por vários parâmetros, dos quais se destacam: a largura a meia altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*), a intensidade e a energia de ligação a que corresponde o máximo.

A FWHM avalia a largura espectral da emissão XPS ou resolução real e é condicionada pela largura intrínseca da emissão, pela largura espectral da radiação X de excitação e pela resolução do analisador.

A intensidade dos diferentes picos do espectro XPS depende de fatores intrínsecos à amostra (como a secção eficaz de ionização, a concentração e a distribuição em espessura dos átomos de diferentes elementos) e das condições experimentais (como a posição da amostra em relação ao analisador e ao feixe incidente, a intensidade da fonte de raios X e a transmissão e eficiência das unidades de análise e deteção do sinal). Em geral, devido à complexidade de fatores, quando se pretende proceder a uma análise quantitativa compara-se o espectro da amostra com o

espectro de uma amostra padrão ou usam-se fatores de sensibilidade. Como o primeiro método requer ter um padrão e garantir que as condições da obtenção de ambos os espectros sejam idênticas, em geral, é preterido pelo segundo.

Os fatores de sensibilidade para cada elemento, R_i , são obtidos experimentalmente por análise de um conjunto extensivo de amostras de referência e encontram-se tabelados. Para uma amostra com átomos de n elementos, a concentração dos átomos do elemento i , C_i , é dada por:

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{R_i}}{\sum_j^n \frac{I_j}{R_j}} \quad (2.24)$$

Para o valor de I_i pode-se tomar o integral (a área subjacente) ou o valor máximo de um pico do elemento i , normalmente do pico mais intenso de modo a maximizar a razão sinal/ruído. O uso das áreas tem a vantagem de minimizar os efeitos de fenómenos que por vezes dão origem a alterações da forma dos picos. Note-se que caso a velocidade de varrimento não seja a mesma para todos os elementos, os valores de I deverão ser multiplicados pelos respetivos valores de *dwell time* (o tempo de aquisição de sinal para cada valor de energia de ligação).

Os valores máximos dos picos são usados para avaliar o estado químico dos átomos. Regra geral, quanto maior é a carga nuclear efetiva maior é a energia de ligação. Assim, para átomos do mesmo elemento em diferentes estados de oxidação, a energia de ligação é maior para os átomos com maior número de oxidação e, no caso de átomos ligados a outros átomos, é maior para os que se encontram ligados a átomos mais eletronegativos.

Numa análise cuidada de espectros de XPS deve-se ter em atenção que estes podem ser afetados pela interação com eletrões de níveis periféricos e consequentemente observarem-se: deslocamentos espetais, alargamento e distorção dos picos características e o aparecimento de picos satélite devido à interação do fotoeletrão com eletrões de camadas mais externas. Os eletrões que interagem com o fotoeletrão ganham energia, transitando para estados ligados de menor energia (*shake-up*) ou para estados do espectro contínuo (*shake off*).^[123] Quando a radiação de excitação é obtida por excitação de um ânodo de Al ou Mg, sendo usada a risca K_{α} , podem também surgir picos satélite devidos à risca secundária $K_{\alpha 3,4}$.

Além dos picos, os espectros de XPS apresentam um fundo contínuo, com uma estrutura em “escada”, que se sobrepõe aos picos e cuja intensidade aumenta progressivamente na direção das energias cinéticas menores. Este fundo deve-se a fotoelétrons emitidos pela amostra que antes de se escaparem da sua superfície interagem de modo inelástico com a matriz. A subtração deste fundo é crítica para uma correta análise dos espectros, nomeadamente, na integração dos picos.

De um modo geral, a técnica XPS caracteriza-se por uma baixa resolução lateral (da ordem dos mm^2), mas uma elevada resolução em espessura, sendo uma técnica particularmente indicada para caracterização de filmes. Apenas os elétrons que se encontram na superfície da amostra ou muito próximos conseguem emergir sem perda de energia, ou seja, sem sofrer colisões inelásticas com a matriz, pelo que a resolução em espessura é muito elevada, da ordem dos nanómetros. De referir que a contribuição relativa das camadas superiores é maior do que das camadas internas, o que é particularmente relevante na análise de filmes não uniformes.

2.5 Espectroscopia de absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS, *X-ray Absorption Spectroscopy* ou XAFS, *X-ray Absorption Fine Structure*) permite obter informação do número de oxidação formal de elementos pesados e da geometria estrutural da sua vizinhança, nomeadamente, o número e a natureza química dos átomos vizinhos próximos e a que distância se encontram.^[124] O XAS é uma das poucas técnicas de análise que permite obter informação estrutural local de amostras não cristalinas, incluindo soluções líquidas, sólidos amorfos e filmes depositados sobre substratos.

Os espectros de XAS são obtidos aumentando gradualmente a energia dos fótons incidentes, sendo necessária uma fonte de radiação de elevada intensidade que permita um ajuste fino da energia, o que na prática implica o uso de radiação de sincrotrão. Na fig. 2.5 é representado de um modo esquemático como estes espectros são obtidos usando uma configuração de transmissão e uma de fluorescência.

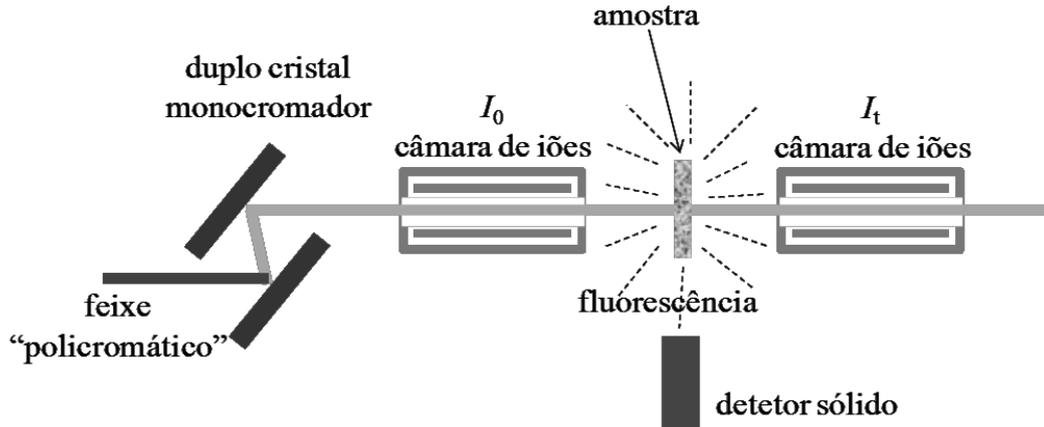


Figura 2.5 - Esquema da montagem experimental de XAS.

Para cada energia, a intensidade do feixe incidente (I_0) e do feixe transmitido (I_t) é medida com as câmaras de iões, determinando-se o coeficiente de absorção, $\mu(E)$, pela expressão:

$$\mu(E) = \log(I_0/I_t) \quad (2.25)$$

Após a absorção de um fóton de raios X, é ejetado um fotoelétrão, ficando o átomo num estado excitado. O decaimento dá-se dentro de alguns femtosegundos, sendo os principais mecanismos:

- Fluorescência de raios X. Um elétron de um nível de energia mais elevado ocupa o nível desocupado, ocorrendo a emissão de um fóton de raios X.

- Emissão de elétrons Auger. Ocorre também o decaimento de um elétron de um nível de energia mais elevado para o nível desocupado, mas, simultaneamente, um segundo elétron é emitido.

Tanto os fotoelétrões* como os fótons emitidos por fluorescência permitem obter indiretamente os espectros de XAS, sendo o coeficiente de absorção dado por:

$$\mu(E) \propto I_f/I_0 \quad (2.26)$$

*Só é possível obter espectros por medição dos fotoelétrões, quando as amostras são condutoras ou foram previamente misturadas com materiais condutores.

onde I_f é a intensidade da radiação emitida por fluorescência ou dos fotoelétrons. O fenómeno de fluorescência predomina para energias de radiação incidentes superiores a 2 keV e para energias mais baixas predomina a emissão de fotoelétrons.

A escolha do método é ditada pelas características da amostra: o número atómico e a concentração do elemento em estudo e a absorção total da amostra. Nas três configurações, o sinal é tanto maior, quanto maior for a concentração do elemento em estudo. No entanto, a partir de uma determinada concentração a auto-absorção torna-se significativa, não sendo possível aplicar o método de fluorescência. Em relação à absorção total da amostra, se for muito elevada (o que acontece em amostras de elevada concentração e filmes depositados em substratos opacos ao feixe incidente), não é possível usar a configuração de transmissão. Quanto ao número atómico do elemento estudado, quanto maior for, menor é o número de elétrons emitidos e maior é a magnitude do sinal de fluorescência. Na prática, na maioria das situações a configuração de transmitância é a mais eficaz, à exceção de amostras muito diluídas ou opacas ao feixe incidente. De referir, que o método de fluorescência é o que apresenta maior sensibilidade, por um lado devido ao sinal de fundo ser praticamente nulo e, por outro, porque é possível aumentar a razão sinal/ruído aumentando o tempo aquisição.

A fig. 2.6 representa o espectro de XAS típico. À medida que a energia do feixe incidente se aproxima da energia de ligação do elétron do cerne observa-se um aumento abrupto da absorção, que se designa por limiar de absorção. Os limiares de absorção analisados podem corresponder a camadas K, L ou, no caso de elementos pesados, M*. Devido a existirem diferenças significativas entre as energias dos limiares de absorção de diferentes elementos, antes de se efetuarem as medições é necessário saber exatamente para que elementos se vão obter os espectros.

Os espectros de XAS são geralmente divididos em quatro zonas: pré-limiar, limiar, limiar próximo e a zona de EXAFS, designando-se por XANES e EXAFS as técnicas espectroscópicas dedicadas ao estudo da terceira e quarta zonas respetivamente. A técnica XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*, estrutura fina de raios X próximo da absorção) é particularmente sensível ao estado de oxidação formal e à geometria da primeira esfera de coordenação e a técnica EXAFS [*Extended X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy*, estrutura alargada da espectroscopia de

*Frequentemente, na técnica XAS o número quântico principal, n , é ainda designado por letras (K, L, M, ... para $n = 1, 2, 3, \dots$).

absorção de raios X (estrutura fina)] permite determinar para um determinado átomo: o número de coordenação, a natureza química dos átomos vizinhos próximos e as distâncias a que os átomos vizinhos se encontram do átomo.^[123]

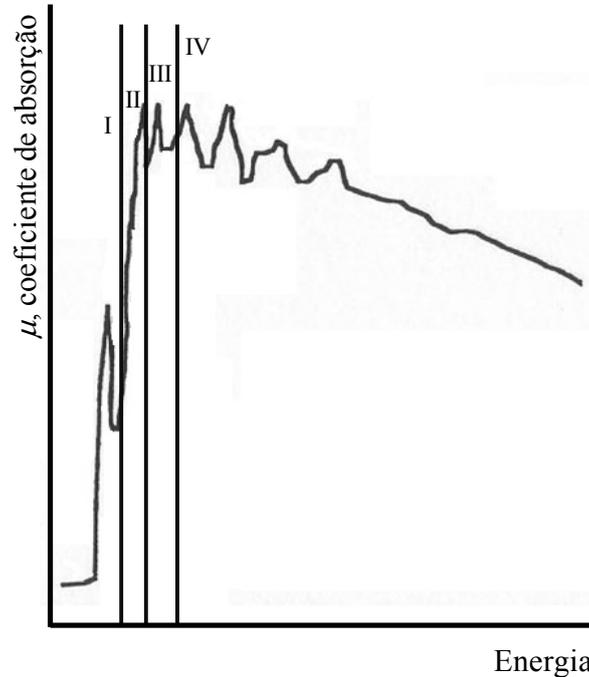


Figura 2.6 - Espectro de XAS que ilustra as diferentes regiões: I – Pré-limiar, II - Limiar, III – Limiar próximo e IV – EXAFS. Adaptado da ref.^[123].

A zona espectral correspondente ao XANES é relativamente complexa, pelo que, em geral, a sua análise é apenas qualitativa. No caso da zona correspondente aos EXAFS, o desenvolvimento de programas computacionais cada vez mais complexos, tem vindo a tornar a sua análise mais acessível.

Na análise dos espectros de EXAFS, o primeiro passo é a sua normalização. O coeficiente de absorção normalizado, $\chi(E)$, é determinado por:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (2.27)$$

onde μ_0 é o coeficiente de absorção para um átomo isolado e $\Delta\mu_0(E)$ é o aumento do coeficiente de absorção associado ao limiar de absorção.

Para simplificar a análise dos espectros, $\chi(E)$ é representado em função do número de onda. Para tal os valores da energia são convertidos no número de onda do

fotoletrão, k , usando-se a seguinte relação: $k = \sqrt{\frac{2m_f(E-E_0)}{\hbar^2}}$, em que m_f é a massa do fotoletrão e E_0 a energia do limiar de absorção.

Para tornar mais evidentes os pormenores do espectro de EXAFS é usual, em vez de usar-se $\chi(E)$, usar-se $\chi(E)k^2$ ou $\chi(E)k^3$.

Como se pode observar na fig. 2.7, na zona espectral de EXAFS o sinal oscila. De um modo simplista, esta oscilação pode ser vista como resultante da interação dos fotoletrões com átomos vizinhos do átomo excitado. Ao interagirem com outros átomos, os fotoletrões podem regressar ao átomo que foi excitado, reocupando os estados quânticos iniciais. Como o coeficiente de absorção depende da ocupação dos estados quânticos dos átomos, o seu valor é afetado.

Na prática, verifica-se que a oscilação do sinal é caracterizada não por uma única frequência, mas sim um somatório de frequências^[125] e que pode ser descrita pela expressão:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)}}{k R_j^2} \text{sen}[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (2.28)$$

O índice j representa cada uma das esferas de coordenação (conjuntos de átomos cuja diferença de número atômico é inferior ou igual a 1 e cuja diferença entre a distância ao átomo excitado é inferior a $0,05 \text{ \AA}$)*. $f(k)$ e $\delta(k)$ são funções que descrevem as propriedades de dispersão (*scattering*) dos átomos vizinhos do átomo excitado, amplitude e diferença de fase respetivamente, ambas dependem do número atômico médio de cada esfera de coordenação, pelo que a sua determinação permite obter informação acerca da natureza dos átomos vizinhos do átomo excitado. N é o número de coordenação (ou seja, o número de átomos que constitui cada esfera de coordenação). R é o raio de cada esfera de coordenação. σ^2 é o quadrado do desvio médio da distância dos átomos vizinhos ao átomo excitado[†]. Por fim, $\lambda(k)$ é o caminho livre médio do fotoletrão sem ocorrer uma colisão inelástica com um dos átomos vizinhos ou o estado

* Em princípio, pode-se definir as esferas de coordenação que se quiser, no entanto, esferas cujo número atômico médio difere menos que duas unidade e o raio difere menos de $0,05 \text{ \AA}$ dificilmente são distinguíveis.

† O σ^2 é uma medida da dispersão dos valores das distâncias a que os átomos de uma mesma esfera de coordenação se encontram do átomo vizinho, pelo que frequentemente é usado para avaliar a desordem da estrutura estudada.

quântico inicial ser entretanto ocupado por outro eletrão, o seu valor depende de k e varia aproximadamente entre 5 a 30 Å.

Em geral, na análise dos espetros de EXAFS é usada a transformada de Fourier, podendo a função de EXAFS ser vista como a soma de diferentes funções oscilatórias (uma para cada esfera de coordenação) caracterizadas por diferentes frequências. O uso das transformadas de Fourier permite ajustar os parâmetros de cada esfera de coordenação ignorando as restantes.^[125]

2.6 Espectroscopia eletrónica sob controlo eletroquímico

A espectroscopia eletrónica sob controlo eletroquímico (*in situ*) é uma técnica espectroscópica que permite obter os espetros nas regiões do ultravioleta e visível de um determinado material sob controlo eletroquímico. A principal aplicação desta técnica é o estudo de espécies electrocromáticas, cuja coloração depende do estado de oxidação. Estes podem ser soluções ou filmes depositados numa superfície de um eléctrodo, como no caso do presente trabalho.

Quando as amostras constituem filmes, os espetros podem ser adquiridos no modo de refletância ou no modo de transmitância. Este último modo é o mais comum, no entanto, implica o uso de um eléctrodo de trabalho que praticamente não absorva na zona do espectro estudada. Os mais populares são os de óxido de índio e estanho (tipicamente 90% In₂O₃ e 10% SnO₂, designados por ITO) depositado sobre lamelas de vidro, quartzo ou politereftalato de etileno (PET). Tipicamente, a resistência de superfície destes eléctrodos é da ordem dos 60 Ω/sq.

No caso do presente trabalho, a técnica eletroquímica que foi acoplada à técnica espectroscópica foi a voltametria cíclica (ver secção 2.2), o que possibilitou a obtenção de espetros eletrónicos dos materiais estudados para diferentes graus de oxidação. Este tipo de registo é particularmente útil para o estudo de transportadores de carga em filmes condutores, nomeadamente, polarões e bipolarões. Ambos os transportadores de carga podem ser vistos como alterações da estrutura eletrónica do material da amostra, a que correspondem transições eletrónicas características (ver secção 1.3.3 do Capítulo I).

Através da análise dos espetros é possível estimar a energia envolvida nas referidas transições eletrónicas, $E(\lambda_{máx.})$, através da equação:

$$E(\lambda_{m\acute{a}x.}) = \frac{hc}{\lambda_{m\acute{a}x.}} \quad (2.29)$$

onde h é constante de Planck, $\lambda_{m\acute{a}x.}$ é o comprimento de onda para o qual a intensidade da banda é máxima e c a velocidade da luz no vazio.

A representação gráfica da absorvância para os comprimentos de onda máximos em função do potencial aplicado ou a carga consumida permite obter informação sobre a variação da intensidade das bandas eletrônicas em função do grau de oxidação da amostra. No caso dos gráficos absorvância *versus* carga apresentarem zonas lineares é possível determinar a absortividade molar para os diferentes transportadores de carga, $\varepsilon(\lambda)$, usando uma expressão que combina a lei de Beer-Lambert e a lei de Faraday^[94,126]:

$$Abs(\lambda_{m\acute{a}x.}) = \varepsilon(\lambda_{m\acute{a}x.}) \cdot \frac{q}{nF} \quad (2.30)$$

em que $Abs(\lambda_{m\acute{a}x.})$ é a absorvância da banda cujo comprimento de onda máximo é $\lambda_{m\acute{a}x.}$, q a carga obtida por integração da onda voltamétrica e n o nº de elétrons transferidos, podendo deste modo fazer-se a atribuição das bandas eletrônicas às correspondentes transições eletrônicas.

CAPÍTULO III
Execução Experimental

3 Execução Experimental

Neste capítulo indicam-se os solventes e reagentes usados na execução deste trabalho e descrevem-se os procedimentos experimentais típicos da síntese e caracterização dos ligandos, dos respectivos complexos de Pd(II) e dos polímeros obtidos por oxidação dos complexos.

3.1 Solventes e reagentes

Os reagentes e solventes usados na preparação dos ligandos e dos respectivos complexos de Pd(II) foram obtidos comercialmente e utilizados sem qualquer pré-tratamento, com exceção da etilenodiamina (Merck, *para síntese*) que foi previamente destilada sob vácuo.

Na preparação dos ligandos usaram-se os seguintes reagentes: etilenodiamina (Merck, *para síntese*); 1,2-diamino-2-metilpropano (Aldrich, 99%); 1,3-diaminopropano (Fluka, *puro* > 97%); 3-*terc*-butil-2-hidroxibenzaldeído (Aldrich, 96%); 2-hidroxi-3-metilbenzaldeído (Aldrich, 98%); 2-hidroxi-3-metoxibenzaldeído (Aldrich, 99%); 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano (Aldrich, 98%); estanho (Aldrich, granular, tamanho das partículas: 0,425-2,0 mm, > 99,5%); ácido clorídrico (Merck, *para síntese*) e hidróxido de sódio (Pronolab, *para síntese*). Na preparação dos complexos usou-se acetato de paládio(II) (Fluka, *puro*, 47% Pd).

Os solventes usados na preparação dos ligandos e respectivos complexos foram os seguintes: etanol (Aga, 98%), metanol, diclorometano, hexano, éter etílico e éter de petróleo (Merck, *para síntese*) e acetonitrilo (Romil, *qualidade espectroscópica*) e nas res cristalizações usaram-se diclorometano e acetonitrilo (Merck, *pro-análise*).

Nos estudos de RMN de ^1H usou-se clorofórmio-*d* contendo tetrametilsilano (TMS) como referência interna (Aldrich, 99,8% D). O brometo de potássio utilizado na preparação de amostras para espectroscopia vibracional de infravermelho foi também obtido na Aldrich, qualidade *para infravermelho*. O acetonitrilo e

N,N'-dimetilformamida usados na caracterização eletrônica foram obtidos na Romil (*qualidade para espectroscopia*).

Na preparação e caracterização dos filmes poliméricos derivados de complexos de paládio(II), usou-se como solvente acetonitrilo, adquirido à Romil (qualidade espectroscópica), e como eletrólitos de suporte: o perclorato de tetrabutilamônio (TBAP), o perclorato de tetraetilamônio (TEAP), o tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (TBABF₄) e o hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆), adquiridos na Fluka (*puríssimo - para eletroquímica*). Tanto o solvente como os eletrólitos de suporte foram usados sem qualquer tratamento prévio e, no caso destes últimos, foram armazenados num exsiccador.

3.2 Síntese de ligandos tipo salen e dos respectivos complexos de paládio

3.2.1 Síntese dos ligandos tipo salen

Todos os aldeídos e diaminas utilizados na síntese dos ligandos foram obtidos comercialmente exceto a 2,4-dimetil-2,4-butanodiamina que foi obtida por redução de 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano em meio ácido na presença de estanho metálico de acordo com procedimentos já descritos na literatura.^[127] Uma mistura de 19,60 g de 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano e 160 cm³ de ácido clorídrico concentrado foi colocada a agitar à temperatura de 60 °C. Duas espátulas de estanho granular (cerca de 70 g) foram adicionadas lentamente. Aumentou-se a temperatura da solução até à temperatura de ebulição e ficou sob refluxo, em agitação, durante 15 min. Adicionando lentamente uma solução aquosa saturada de hidróxido de sódio, alcalinizou-se o meio reacional até o pH ser sensivelmente 14. Realizou-se uma destilação por arrastamento de vapor, recolhendo-se cerca de 500 cm³ de destilado. Adicionou-se ao destilado algumas pastilhas de hidróxido de sódio até ficar turvo e formar-se uma segunda fase de cor amarela clara. Transferiu-se a mistura reacional para uma ampola de decantação e procedeu-se à extração da fase menos densa com clorofórmio. Esta fase foi seca com sulfato de magnésio e, depois de ser filtrada com o auxílio de um pedaço de algodão, foi evaporada até à secura. O líquido obtido apresentava cor amarela clara e foi armazenado

num recipiente hermeticamente fechado, em atmosfera inerte, a uma temperatura de cerca de 4 °C.

A síntese dos ligandos foi efetuada por condensação de Schiff entre os respectivos aldeídos e a diaminas, na proporção estequiométrica de 2:1, seguindo procedimentos descritos na literatura.^[128] Tipicamente a 100 cm³ de etanol foram adicionados 3 mmol de diamina e 6 mmol de aldeído. A mistura reacional foi mantida sob refluxo cerca de 2 horas. Evaporou-se quase até à secura o solvente, obtendo-se cristais amarelos, que se recolheram por filtração. Nalguns casos, foi necessário adicionar pequenas quantidades de um solvente de baixa polaridade (como por exemplo: éter de petróleo, hexano e éter etílico) para ocorrer a precipitação. No caso da síntese da H₂(3-MesaldMe), o produto obtido foi um óleo. Os rendimentos das sínteses foram tipicamente entre 80 a 90%. No caso particular do ligando H₂(3-MeOsalphen) este foi gentilmente cedido pela Doutora Rosabela Bessada.

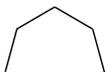
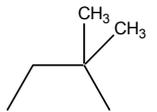
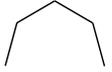
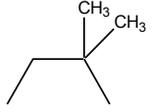
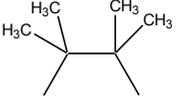
3.2.2 Síntese dos complexos [Pd(salen)]

Os complexos sintetizados cujas estruturas químicas se encontram esquematizadas na tabela 3.1 (ver fig. 1.14 do capítulo I) foram preparados a partir de acetato de paládio(II) e dos respetivos ligandos em proporções estequiométricas 1:1 (tipicamente 1,5 mmol de cada), usando como solvente cerca de 50 cm³ de acetonitrilo e mantendo a mistura reacional em refluxo cerca de 2 horas.

Todos os complexos foram filtrados e lavados com acetonitrilo. Os complexos [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-Mesalpd)] foram recristalizados em diclorometano, o complexo [Pd(3-MeOsaltMe)] em dioxano e os restantes em acetonitrilo. Tipicamente, os rendimentos das sínteses foram entre 60 a 80%.

Todos os complexos foram secos a cerca de 120 °C, sob vácuo, durante aproximadamente 12 horas.

Tabela 3.1 - Designação abreviada, nome e estrutura dos complexos estudados.

Designação abreviada	Nome	R ₁	R ₂
[Pd(3-Mesalen)]	<i>N,N'</i> -etano-1,2-diil-bis(3-metil-1-salicilideneiminato) paládio(II)	-CH ₃	
[Pd(3-Mesalpd)]	<i>N,N'</i> -propano-1,3-diil-bis(3-metil-1-salicilideneiminato) paládio(II)	-CH ₃	
[Pd(3-MesaldMe)]	<i>N,N'</i> -2-metilpropano-1,2-diil-bis(3-metil-1-salicilideneiminato) paládio(II)	-CH ₃	
[Pd(3-MeOsalen)]	<i>N,N'</i> -etano-1,2-diil-bis(3-metoxil-1-salicilideneiminato) paládio(II)	-OCH ₃	
[Pd(3-MeOsalpd)]	<i>N,N'</i> -propano-1,3-diil-bis(3-metoxil-1-salicilideneiminato) paládio(II)	-OCH ₃	
[Pd(3-MeOsaldMe)]	<i>N,N'</i> -2-metilpropano-1,2-diil-bis(3-metoxil-1-salicilideneiminato) paládio(II)	-OCH ₃	
[Pd(3-MeOsaltMe)]	<i>N,N'</i> -2,3-dimetilbutano-2,3-diil-bis(3-metoxil-1-salicilideneiminato) paládio(II)	-OCH ₃	
[Pd(3-MeOsalphen)]	<i>N,N'</i> -fenil-1,2-diil-bis(3-metoxil-1-salicilideneiminato) paládio(II)	-OCH ₃	
[Pd(3-tBusalen)]	<i>N,N'</i> -etano-1,2-diil-bis(3- <i>terc</i> -butil-1-salicilideneiminato) paládio(II)	-C(CH ₃) ₃	

3.3 Caraterização dos ligandos e respetivos complexos

3.3.1 *Análise elementar*

As análises elementares de carbono, hidrogénio e azoto dos complexos foram realizadas no “Laboratório de Análises” do Instituto Superior Técnico (Lisboa) e na Unidade de Análise Elemental da Universidade de Santiago de Compostela.

3.3.2 *Ressonância magnética nuclear de ^1H*

Os espetros de RMN de ^1H dos ligandos e dos respetivos complexos foram obtidos no Departamento de Química da Universidade de Aveiro num espetrómetro Bruker DRX-300, operando a 300 MHz e à temperatura de 297 K, usando como solvente clorofórmio deuterado.

3.3.3 *Espetroscopia de Infravermelho*

Os espetros de infravermelho foram obtidos num espetrómetro Jasco FT/IR-460 Plus, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , em pastilhas de KBr (Aldrich, para infravermelho), com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 aquisições.

3.3.4 *Espetroscopia de UV-vis*

Para todos os complexos e respetivos ligandos foram obtidos os espetros eletrónicos na região 250 - 1100 nm usando um espetrómetro Spectrophotometer 8500 UV-vis da Techomp e cuvetes de quartzo com um passo ótico de 1 cm. Os espetros foram obtidos a partir de soluções de acetonitrilo ou, no caso dos compostos não apresentaram suficiente solubilidade em acetonitrilo, em *N,N'*-dimetilformamida, com concentrações de aproximadamente 1×10^{-3} e 2×10^{-5} mol dm^{-3} .

3.3.5 *Cristalografia de raios X*

Os monocristais dos complexos [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)] foram obtidos por evaporação lenta de soluções de diclorometano. Foram montados manualmente em fibras de vidro e analisados por difração de raios X.^[129]

Os dados para [Pd(3-Mesalen)] foram recolhidos a 100 K (na Universidade de Aveiro, Portugal) num difratómetro Bruker X8 Kappa APEX II controlado pelo programa computacional APEX2.^[130] Os dados para [Pd(3-MesaldMe)] foram recolhidos a 100 K (na Universidade de Santiago de Compostela, Espanha) num difratómetro Bruker SMART 1000, controlado pelo programa computacional SMART.^[131]

Em ambas as análises foi usada a risca K_{α} de Mo e um monocromador de grafite, sendo o comprimento de onda da radiação usada de 0,7107 Å. No que respeita à deteção da radiação, ambos os difratómetros estavam equipados com detetores de área do tipo CCD (*Charge-Coupled Device*, Dispositivo de carga acoplada.).

O processamento dos resultados experimentais foi realizado pelos doutores Javier Martinez e Luís Cunha-Silva. Na tabela 3.2 encontra-se resumida a informação sobre o refinamento da estrutura e da recolha de dados cristalográficos.

De referir, que se realizou uma pesquisa meticulosa em revistas científicas e na Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.30)^[132,133], sendo possível concluir que as estruturas de ambos os complexos ainda não haviam sido publicadas.

As imagens foram processadas com o programa SAINT+^[134], e os dados foram corrigidos para absorção usando o método semi-empírico de multi-aquisição implementado no programa computacional SADABS.^[135] As duas estruturas foram resolvidas por métodos diretos do programa SHELXS-97,^[136] que permitiram obter a localização da maioria dos átomos com maior massa atómica. Na determinação das coordenadas dos restantes átomos (à exceção dos de hidrogénio) recorreu-se a mapas de diferença de Fourier, sendo o refinamento efetuado pelo método dos mínimos quadrados em F^2 , usando o programa SHELXL-97. As coordenadas de todos os átomos (à exceção dos de hidrogénio) foram refinadas com sucesso aplicando parâmetros de deslocamento anisotrópico.^[136]

Tabela 3.2 - Detalhes dos cristais dos complexos [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)] e do refinamento da respetiva estrutura.

	[Pd(3-Mesalen)] •0,5CH ₂ Cl ₂	[Pd(3-MesaldMe)]
Fórmula química	C ₃₇ H ₃₈ Cl ₂ N ₄ O ₄ Pd ₂	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ Pd
Massa molecular	886,41	428,80
Descrição do cristal	Prisma amarelo	Prisma amarelo
Dimensão do cristal / mm	0,22 × 0,22 × 0,04	0,31 × 0,24 × 0,06
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	22,4991(12)	14,4985(6)
<i>b</i> / Å	11,6136(6)	15,0542(6)
<i>c</i> / Å	13,3798(7)	17,7784(7)
α / °	90	76,267(3)
β / °	98,528(3)	74,156(3)
γ / °	90	80,105(3)
Volume / Å ³	3457,4(3)	3602,4(3)
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{calculada}$ / g cm ⁻³	1,703	1,581
μ / mm ⁻¹	1,242	1,046
$\theta_{intervalo}$ / °	1,83 to 27,50	1,22 to 27,88
Intervalos de índices	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 29	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 19
	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-0 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflexões medidas	42439	17137
Reflexões independentes	7818 (<i>R</i> _{int} = 0,0366)	17137 (<i>R</i> _{int} = 0,0448)
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{a),b)}	<i>R</i> ₁ = 0,0263	<i>R</i> ₁ = 0,0488
	w <i>R</i> ₂ = 0,0585	w <i>R</i> ₂ = 0,111
Índices <i>R</i> finais (todos os dados) ^{a),b)}	<i>R</i> ₁ = 0,0383	<i>R</i> ₁ = 0,0659
	w <i>R</i> ₂ = 0,0639	w <i>R</i> ₂ = 0,1166

$$^a) R1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}; \quad ^b) wR2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

As coordenadas dos átomos de hidrogénio ligados a átomos de carbono foram estabelecidas considerando posições ideais usando o programa SHELXL e as instruções: HFIX 43 para hidrogénios pertencentes a sistemas aromáticos e a grupos CH, HFIX 23 para os pertencentes a grupos CH₂ e HFIX 137 para os pertencentes a

grupos CH₃. Posteriormente, as coordenadas obtidas foram incluídas em ciclos de refinamento aplicando parâmetros isotrópicos.

3.4 Caraterização dos filmes poli[Pd(*salen*)]

3.4.1 Voltametria Cíclica

Na preparação e caraterização eletroquímica por voltametria cíclica dos filmes poli[Pd(*salen*)] usou-se um potencióstato Autolab PGSTA30 e uma célula eletroquímica de três elétrodos, sendo o contra-elétrodo um fio de platina, o elétrodo de trabalho um disco de platina de área 0,0314 cm² e o de referência um elétrodo Ag/AgCl (1 mol dm⁻³ NaCl). Antes de cada utilização, o elétrodo de trabalho foi polido com uma suspensão aquosa de alumina, 0,05 mm (Beuhler), num disco de lixa fina (Metkon) e lavado com água desionizada, etanol e acetonitrilo.

Os filmes foram preparados por voltametria cíclica usando soluções 0,2 mmol dm⁻³ em complexo, exceto no caso do [Pd(3-Mesalen)], em que se usou uma concentração de 0,5 mmol dm⁻³, em 0,1 mol dm⁻³ TBAP/acetonitrilo.

Para os complexos: [Pd(3-MesaldMe)] [Pd(3-MeOsalo phen)], [Pd(3-MeOsaltMe)] e [Pd(3-tBusalen)] não foi possível obter filmes poliméricos estáveis, pelo que não foi possível caraterizá-los.

Na polimerização dos diferentes complexos, foi usada uma velocidade de varrimento de 0,1 V s⁻¹ e os intervalos de potencial usados encontram-se na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Intervalos de potencial usados na polimerização dos diferentes complexos.

Complexo	Intervalo de potencial/V
[Pd(3-Mesalen)]	[-0,1; 1,2]
[Pd(3-Mesalpd)]	[-0,1; 1,2]
[Pd(3-MeOsalen)]	[-0,2; 1,2]
[Pd(3-MeOsalpd)]	[-0,4; 1,2]
[Pd(3-MeOsaldMe)]	[-0,3; 1,2]

Após a deposição de cada filme e lavagem com acetonitrilo, o eletrodo com o filme eletroativo foi imerso numa solução de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP em acetonitrilo e efetuaram-se varrimentos de potencial a diferentes velocidades, desde $0,01$ a 1 V s^{-1} , tendo sido usados os intervalos de potencial que se encontram na tabela 3.3.

Para determinar os seguintes parâmetros: o número de oxidação, n , e o grau de cobertura eletroquímica, Γ , (ver secção 1.2.3 do Capítulo II) foram preparados filmes dos diferentes complexos, a $0,1 \text{ V s}^{-1}$, com apenas 1 ciclo de varrimento de potencial, no caso do valor de n , e com 1 a 100 ciclos de varrimento de potencial, no caso do valor de Γ . Posteriormente, para todos os filmes preparados foram obtidos voltamogramas cíclicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$, em soluções de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP em acetonitrilo.

3.4.2 Microbalança de cristal de quartzo sob controlo eletroquímico

Na medições de microbalança de cristal de quartzo sob controlo eletroquímico, EQCM, foi usada uma célula eletroquímica de teflon de três eletrodos (Technobiochip), sendo o contra-eletródo um fio de platina, o de referência um eletrodo de Ag/AgCl (1 mol dm^{-3} NaCl) e o eletrodo de trabalho um filme de platina depositado sobre um cristal de quartzo (ICM). A microbalança usada foi uma Picobalance 3 sn. TB 01 Pb3 da Technobiochip e o potenciostato foi um Autolab PGSTAT30.

Os filmes estudados foram depositados à superfície do cristal de quartzo (revestido por um filme de platina) por voltametria cíclica. As soluções e os intervalos de potencial utilizados foram idênticos aos usados nos estudos eletroquímicos por voltametria cíclica (ver secção 3.4.1) e a velocidade de varrimento foi de $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Posteriormente efetuaram-se varrimentos de potencial dos filmes a $0,02 \text{ V s}^{-1}$, em soluções de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de diferentes eletrólitos de suporte em acetonitrilo. Os eletrólitos de suporte utilizados foram os seguintes: TBAP, TEAP, TBABF₄ e TBAPF₆.

Em todos os varrimentos de potencial, durante as eletropolimerizações e nos estudos em soluções dos diferentes eletrólitos de suporte sem monómero, a variação da frequência de ressonância do cristal de quartzo foi registada em função do potencial.

3.4.3 Espectroscopia eletrónica sob controlo eletroquímico

Na espectroscopia eletrónica sob controlo eletroquímico foi usado um espectrómetro Agilent 8453, um potenciostato Autolab PGSTA30 e uma célula de três eletrodos: uma

lamela de vidro (com uma área de cerca de 2,1 cm²) revestida com uma camada condutora e transparente de óxido de estanho e índio (ITO, VisionTek Systems) como elétrodo de trabalho, como elétrodo de referência um elétrodo Ag/AgCl (3 mol dm⁻³ NaCl) e uma rede de platina como contra-elétrodo.

Os filmes foram preparados por voltametria cíclica, sendo as condições de polimerização (soluções e intervalos de potencial) idênticas às usadas nos estudos eletroquímicos. Os filmes foram preparados com 5 ciclos de varrimento de potencial a uma velocidade de varrimento de 0,02 V s⁻¹.

Após a polimerização, os filmes poliméricos foram colocados em contacto com uma solução de TBAP e efetuaram-se varrimentos de potencial a 0,02 V s⁻¹.

Antes da preparação de cada filme, foram obtidos os espectros eletrónicos da solução de eletrólito de suporte (0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN) e da solução do monómero (0,2 - 0,5 mmol dm⁻³ [Pd(*salen*)] / 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN).

Posteriormente, durante o processo de polimerização e durante os varrimentos de potencial dos filmes em soluções sem monómero, foram obtidos espectros sob controlo do potencial em intervalos de 0,5 s.

Todos os espectros eletrónicos foram adquiridos em modo de transmissão, na região de 280 - 1100 nm.

3.4.4 Espectroscopia fotoeletrónica de raios X

As medições por espectroscopia fotoeletrónica de raios X foram realizadas no CEMUP (Porto, Portugal), num espectrómetro VG Scientific ESCALAB 200A, usando a risca Al K_α (1486,6 eV), não monocromática. Na análise foi usada uma câmara de ultra alto vácuo, cuja pressão foi sempre inferior a 10⁻⁷ Pa.

Os filmes para XPS foram preparados por procedimentos comuns aos usados nos restantes estudos. A deposição foi feita em lâminas de vidro revestidas com óxido de índio e estanho (ITO, VisionTek Systems) em condições semelhantes às usadas na preparação dos filmes estudados por voltametria cíclica (soluções, intervalos de potencial e velocidade de varrimento). Tipicamente foram preparados filmes com 15 ciclos de varrimento de potencial a 0,1 V s⁻¹, com graus de cobertura eletroquímica entre 10 a 50 nmol cm⁻². Na preparação das amostras houve especial cuidado na lavagem (foram lavadas cuidadosamente com acetonitrilo) e manuseamento (procurou-se evitar o contacto com o ar e qualquer fonte de impurezas).

Para todos os polímeros estudados, foram preparados dois filmes, um no estado reduzido e outro no estado oxidado. No primeiro caso aplicou-se aos filmes uma diferença de potencial igual à mínima do ciclo de deposição durante 100 s, após os quais os filmes foram removidos da solução. No caso dos filmes oxidados, aplicou-se uma diferença de potencial de 1,0 V durante cerca de 100 s, após os quais os filmes foram removidos da solução. De referir que antes e após a análise de XPS os filmes no estado reduzido apresentavam uma cor amarela e os oxidados uma cor verde, facto que foi tomado como evidência de não terem ocorrido variações significativas no grau de dopagem dos filmes ao longo das medições.

Procedeu-se a deconvolução dos espectros de XPS adquiridos com o programa XPSPEAK 4.1, usando um método de ajuste não linear de mínimos quadrados, após a subtração de uma linha base do tipo *Shirley*. Na interpretação dos picos foram usadas combinações de funções gaussianas e lorentzianas, de modo a considerar o alargamento devido às condições experimentais, e foram ajustados os seguintes parâmetros: largura à meia altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*), energia de ligação e área subjacente ao pico. A composição atómica superficial em percentagem foi estimada a partir das áreas subjacentes aos picos, considerando fatores de sensibilidade tabelados.

Para facilitar a interpretação dos espectros obtidos para os filmes, foram também analisados por XPS os respetivos monómeros. As amostras dos complexos foram obtidas comprimindo os compostos puros em pastilhas com uma pressão de aproximadamente 10 toneladas-força/3 cm² durante cerca de 5 min, recorrendo a uma bomba hidráulica. Os parâmetros da análise foram semelhantes aos da análise dos filmes. Adicionalmente, devido às amostras dos complexos (ao contrário das dos filmes poliméricos) não serem condutoras, procedeu-se a uma correção da energia ligação, sendo tomada como referência interna a energia de ligação do pico característico C 1s do carbono adventício, que se considerou igual a 285,0 eV.

3.4.5 Espectroscopia de absorção de raios X

Os espectros de absorção de raios X, XAS, foram obtidos na estação 16.5 do CCLRC Daresbury Laboratory, usando uma fonte de radiação do sincrotrão de 2 GeV e um detetor de estado sólido de 30 elementos. O sinal analisado foi o de fluorescência.

As amostras dos filmes foram preparadas por eletropolimerização dos complexos usando procedimentos típicos: os filmes foram obtidos com 30 a 60 ciclos de

varrimento de potencial a $0,020 \text{ V s}^{-1}$, que correspondem a filmes com graus de cobertura eletroquímica da ordem dos $100 - 1000 \text{ nmol cm}^{-2}$. A opção por filmes relativamente espessos prendeu-se com o facto da sensibilidade da técnica de XAS ser relativamente baixa.

Após a polimerização os filmes foram lavados cuidadosamente com acetonitrilo anidro e transferidos para uma solução de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , sendo o seu potencial variado no intervalo usado na polimerização. Antes das medições por XAS, aplicou-se uma diferença de potencial aos filmes imersos em solução de eletrólito de suporte de $-0,2$ ou $1,2 \text{ V}$ durante 300 s dependendo se se pretendia um filme no estado reduzido ou um filme no estado oxidado. Antes e após a análise, os filmes no estado neutro exibiram uma cor amarela e os filmes no estado oxidado uma cor verde, indicativo de que não ocorreram alterações significativas no grau de dopagem dos filmes durante a obtenção dos espetros.

Um dos monómeros, o complexo [Pd(3-Mesalen)], foi também analisado por espectroscopia de absorção de raios X. A amostra deste complexo foi preparada revestindo um pedaço de fita-cola com complexo na forma de pó amorfo.

Os espetros do limiar Pd-K, com uma razão sinal/ruído considerada satisfatória, foram obtidos pela média de 6 a 8 varrimentos para as amostras de filmes e pela média de 3 varrimentos para as amostras de pó. O tempo de aquisição de cada varrimento foi cerca de 20 minutos, com o tempo de aquisição de cada ponto a aumentar de 2 para 10 segundos ao longo do varrimento. O aumento seguiu um procedimento padrão do equipamento usado, ao longo da medição o tempo de aquisição foi proporcional ao cubo do número de onda (k^3).

Os resultados experimentais (sem qualquer tratamento prévio) foram analisados usando programas computacionais disponíveis no Daresbury Laboratory, pelo Doutor João Tedim e pelo Doutor Stephen Gurman. Os espetros de fluorescência foram somados e a energia calibrada usando o programa EXCALIB. Posteriormente subtraiu-se o sinal de fundo aos resultados já calibrados recorrendo ao programa EXBACK. Para tal o *pre-edge* de cada espetro foi ajustado com uma função polinomial de primeira ordem e o *post-edge* com uma função polinomial de terceira ordem, obtendo-se as funções μ_0 . A partir destas funções foram determinadas as funções $\chi(E)$, que foram depois convertidas, por mudança de variável (de energia para número de onda), nas funções EXAFS $\chi(k)$ (ver secção 2.5 do Capítulo II).

As funções de EXAFS foram analisadas usando o programa EXCURV98, um programa baseado na *Fast Curved Wave Theory* que foi especificamente desenvolvido para obter informação estrutural a partir deste tipo de funções e que tem em conta processos inelásticos.

As funções teóricas foram ajustadas às experimentais, pelo método dos mínimos quadrados não-linear sendo os parâmetros de ajuste os seguintes: R_i (distâncias interatômicas), E_{Fermi} (a energia de Fermi), N_j (o número de átomos vizinhos a uma determinada distância) e σ_j (desvio quadrático médio das distâncias, conhecido por fator Debye-Waller). De referir, que os dois primeiros parâmetros estão correlacionados e controlam a fase da função $\chi(k)$ e os outros dois controlam a amplitude da função $\chi(k)$. A natureza dos átomos vizinhos que constituem as esferas de coordenação, T_j , foi mantida constante. Os parâmetros foram sucessivamente refinados pelo método dos quadrados mínimos de modo iterativo. As incertezas dos parâmetros foram determinadas com o grau de confiança de 95%. No caso particular da função EXAFS obtida para o monómero [Pd(3-Mesalen)], o processo de ajuste teve em conta os valores das distâncias interatômicas obtidos experimentalmente por difração de raios X.

Para todos os espetros, a região espectral ajustada foi a de 0,1 a 1,3 nm⁻¹ (em número de onda), o fator de amplitude AFAC foi fixado na unidade e apenas fenómenos *single-scattering* foram incluídos na análise.

3.4.6 Microscopia eletrónica de varrimento

As condições experimentais da preparação das amostras para as análises de SEM foram idênticas às usadas nos estudos eletroquímicos, exceto o elétrodo de trabalho, que neste caso foi uma lamela de vidro revestida com ITO (ITO, VisionTek Systems).

As imagens de SEM foram obtidas no “Centro de Materiais da Universidade do Porto - CEMUP” com um microscópio de varrimento do tipo FE (Field Emission) JSM-6301F da Jeol, usando-se energias de trabalho entre 5 e 7 kV.

3.5 Cálculos com base na teoria do funcional de densidade

No presente trabalho, as geometrias de todos os complexos [Pd(*salen*)] sintetizados foram otimizadas em fase gasosa, sem qualquer restrição de simetria. Os cálculos de otimização foram sempre iniciados a partir de estruturas com o ião metálico fora do plano definido pelos átomos de oxigénio e de azoto que constituem a esfera de coordenação, de modo a evitar estruturas meta-estáveis. Para as geometrias otimizadas foram determinadas as densidades eletrónicas e as energias de todas as orbitais moleculares, o momento dipolar e a contribuição do centro metálico para a HOMO e para a LUMO, Pd%HOMO e Pd%LUMO, respetivamente. Este último parâmetro foi determinado a partir da contribuição de cada orbital atómica de cada átomo X_j , $c_{X_j,i}$, para cada uma das referidas orbitais moleculares, usando a seguinte expressão:

$$\text{Pd\%}_{\text{HOMO/LUMO}} = \frac{\sum_i (c_{\text{Pd},i})^2}{\sum_j \sum_i (c_{X_j,i})^2} \times 100 \quad (3.1)$$

onde o índice i denota as diferentes orbitais atómicas para cada átomo X_j .

O cálculo baseou-se no DFT, nomeadamente, usou-se o funcional híbrido de permuta e correlação B3LYP (ver secção 2.1.1 do Capítulo II). Para todos os átomos de hidrogénio, carbono, azoto e oxigénio foi usada uma base de funções de Pople do tipo double-zeta, a 6-31 G (d,p), exceto para os átomos de paládio, para os quais usou-se o pseudo-potencial ECP28MDF_VDZ e a base cc-pVDZ-PP^[114]. Esta base é uma base consistente em correlação e foi especificamente desenvolvida para minimizar erros decorrentes do uso do pseudo-potencial ECP28MDF_VDZ.^[114]

Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian03^[137] e as representações gráficas das estruturas otimizadas e as representações tridimensionais da densidade eletrónica das orbitais HOMO e LUMO foram obtidas com o programa MOLEKEL 4.3^[138].

Para todos os complexos [Pd(*salen*)] estudados foram calculadas as frequências dos modos normais de vibração usando o programa Gaussian03 e um modelo harmónico. As moléculas foram consideradas isoladas e em fase gasosa. Devido à complexidade das espécies químicas estudadas, verificou-se que a maioria dos modos de vibração não podia ser associado a um grupo bem definido de átomos, nem a um tipo

de modo de vibração bem definido, pelo que na retificação dos valores optou-se pelo uso de um único e empírico fator de escala: 0,9627. Este fator foi proposto por Merrick *et al.* para cálculos com B3LYP/6-31G(d,p)^[116] e, apesar de nos cálculos de DFT terem sido usadas bases mistas, B3LYP/6-31G(d,p)/cc-pVDZ-PP e o pseudo-potencial ECP28MDF_VDZ, verificou-se que a sua aplicação reduziu significativamente a diferença entre os valores obtidos por cálculos teóricos e os valores experimentais.

Na visualização dos modos normais de vibração foi usado o programa MOLEKEL 4.3^[138] e na simulação dos espectros o GaussView.

CAPÍTULO IV

Caraterização dos Complexos [Pd(*salen*)]

4 Caracterização dos complexos [Pd(*salen*)]

Neste capítulo descrevem-se as sínteses dos ligandos e dos respectivos complexos de Pd(II) (ver fig. 1.14 e tabela 3.1, nos capítulos I e III respetivamente). Com o intuito de estabelecer correlações entre as propriedades exibidas pelos complexos com as variações estruturais introduzidas nos ligandos, os diversos complexos foram caracterizados por um conjunto abrangente de técnicas.

A síntese dos complexos e respetivos ligandos foi confirmada por ressonância magnética nuclear e, no caso dos complexos, o grau de pureza com que foram obtidos foi avaliado por análise elementar (C, N e H).

Todos os complexos e respetivos ligandos foram caracterizados por espectroscopia vibracional de infravermelho e espectroscopia eletrónica de UV-visível. Os complexos [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)], para os quais foi possível obter cristais com qualidade cristalográfica, foram também estudados por difração de raios X, o que possibilitou obter informação sobre a sua estrutura molecular e supramolecular.

Por fim, as estruturas moleculares dos diferentes complexos [Pd(*salen*)] foram otimizadas pelo método DFT, o que permitiu obter informação sobre a estrutura molecular e eletrónica que foi, sempre que possível, comparada com os resultados obtidos experimentalmente.

4.1 Análises Elementares

Para todos os complexos sintetizados foram determinadas experimentalmente a percentagem em massa dos seguintes elementos: carbono (C), azoto (N) e hidrogénio (H), encontrando-se os resultados na tabela 4.1. A diferença entre os valores experimentais e os teóricos, para todos os complexos, foi sempre inferior ou igual a 0,5%, pelo que se considerou que os complexos foram obtidos com um bom grau de pureza.

Tabela 4.1 - Resultados das análises elementares dos complexos [Pd(*salen*)] sintetizados.

Complexo	Fórmula	C/%		N/%		H/%	
		Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.
[Pd(3-Mesalen)]	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ PdO ₂	53,4	53,95	7,05	6,99	4,76	4,53
[Pd(3-Mesalpd)]	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ PdO ₂	54,7	55,02	6,76	6,75	5,08	4,86
[Pd(3-MesaldMe)]	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ PdO ₂	56,4	56,0	6,5	6,5	5,4	5,2
[Pd(3-MeOsalen)]	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ PdO ₂	50,2	50,0	6,5	6,5	4,3	4,2
[Pd(3-MeOsalpd)]	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ PdO ₂	51,0	51,1	6,3	6,3	4,6	4,5
[Pd(3-MeOsaldMe)]	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ PdO ₂ .H ₂ O	50,8	50,2	5,8	5,9	5,05	5,1
[Pd(3-MeOsaltMe)]	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ PdO ₂	54,6	54,3	5,7	5,8	5,2	5,0
[Pd(3-MeOsalphen)]	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ PdO ₂	55,2	55,0	5,8	5,8	4,0	3,8
[Pd(3- <i>t</i> Busalen)]	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ PdO ₂	59,7	59,4	5,65	5,8	6,3	6,2

4.2 Ressonância Magnética Nuclear

Os desvios químicos observados nos espectros de RMN de ¹H para os ligandos do tipo *salen* sintetizados e respectivos complexos de paládio encontram-se resumidos na tabela 4.2.

Tipicamente, os espectros de ¹H RMN destes ligandos apresentam três singletos com desvios químicos entre 14,83 e 13,18 ppm, entre 8,61 e 8,31 ppm e entre 3,90 e 1,42 ppm. Estes singletos são atribuídos, respectivamente, a prótons dos grupos hidroxilo, a prótons dos grupos imina e, dependendo do ligando, a prótons dos grupos metilo, metoxilo ou *terc*-butilo ligados ao anel aromático. Como seria de esperar, o desvio químico dos prótons do grupo *terc*-butilo é claramente inferior ao desvio dos prótons dos grupos metilo e este inferior aos dos metoxilos. Excepcionalmente, devido à assimetria das pontes diimínicas, os espectros dos ligandos H₂(3-MesaldMe) e H₂(3-MeOsaldMe), apresentam dois singletos para os prótons do grupo hidroxilo e o espectro do ligando H₂(3-MesaldMe) dois singletos para os prótons do grupo imina. Na região 7,34 a 6,74 ppm, todos os sinais (dupletos e multipletos) são atribuídos a prótons aromáticos. Os restantes sinais (que aparecem na região de 3,94 a 1,42 ppm) são atribuídos aos prótons da cadeia carbonada da diimina.

Tabela 4.2 - Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de ^1H para os compostos sintetizados, em CDCl_3 .

Composto	OH	HC=N	Arom.	R ₁	R ₂
H ₂ (3-Mesalen)	13,47	8,35	7,19-6,75	2,26	3,94 (s, 4H, H ₂ C=N)
[Pd(3-Mesalen)]	-	7,43	7,22-6,82	2,34	3,83 (s, 4H, H ₂ C=N)
H ₂ (3-Mesalpd)	13,72	8,37	7,21-6,78	2,29	3,75-3,70 (m, 4H, H ₂ C=N) e 2,14-2,10 (t, 2H, C(CH ₂)C)
[Pd(3-Mesalpd)]	-	7,56	7,20-6,43	2,34	3,74-3,71 (m, 4H, H ₂ C=N) e 2,12-2,10 (d, 2H, C(CH ₂)C)
H ₂ (3-MesaldMe)	14,20 e 13,53	8,35 e 8,32	7,18-6,75	2,26	3,73 (s, 2H, CH ₂), 1,43 (s, 6H, C(CH ₃) ₂).
[Pd(3-MesaldMe)]	-	7,64 e 7,59	7,24-6,45	2,36	3,66 (s, 2H, CH ₂) e 1,54 (s, 6H, C(CH ₃) ₂)
H ₂ (3-MeOsalen)	13,60	8,33	6,92-6,75	3,89	3,96 (s, 4H, H ₂ C=N)
[Pd(3-MeOsalen)]	-	7,14	6,70-6,31	3,84	3,70 (s, 4H, H ₂ C=N)
H ₂ (3-MeOsaldpd)	13,96	8,38	6,95-6,79	3,92	3,76-3,72 (m, 4H, H ₂ C=N) 2,15-2,07 (m, 2H, CH ₂ (CH ₂) ₂)
[Pd(3-MeOsaldpd)]	-	7,58	6,77-6,44	3,86	3,75-3,72 (t, 4H, H ₂ C=N) 2,13-2,09 (t, 2H, CH ₂ (CH ₂) ₂)
H ₂ (3-MeOsaldMe)	14,48 e 13,85	8,31	6,92-6,74	3,89	3,75-3,75 (d, 2H, CH ₂) e 1,44 (s, 6H, C(CH ₃) ₂)
[Pd(3-MeOsaldMe)]	-	7,49	6,83-6,40	3,88 e 3,87	3,71 (s, 2H, CH ₂) e 1,49 (s, 6H, C(CH ₃) ₂)
H ₂ (3-MeOsaltMe)	14,83	8,34	6,91-6,74	3,90	1,42 (s, 12H, CH ₃)
[Pd(3-MeOsaltMe)]	-	7,78	6,88-6,51	3,90	1,49 (s, 12H, CH ₃)
H ₂ (3-MeOsalphen)	13,18	8,61	7,34-6,83 ^{a)}	3,89	-
[Pd(3-MeOsalphen)]	-	8,25	7,57-6,42 ^{a)}	3,78	-
H ₂ (3- <i>t</i> Busalen)	13,84	8,39	7,33-6,77	1,42	3,94 (d, 2H, CH ₂ CH ₂)
[Pd(3- <i>t</i> Busalen)]	-	7,68	7,38-6,48	1,49	3,78 (s, 2H, CH ₂ CH ₂)

^{a)} Inclui o sinal da ponte aromática.

Os espectros de ^1H RMN dos complexos são similares aos dos respectivos ligandos, sendo a principal diferença a ausência do sinal do próton do grupo hidroxilo. Em geral, os sinais apresentam ligeiros deslocamentos, sendo o mais significativo o que se verifica no sinal do próton do grupo imínico, passando este sinal a aparecer entre 8,25 e 7,14 ppm.

4.3 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho

Para todos os complexos sintetizados e respectivos ligandos foram adquiridos espectros de infravermelho, encontrando-se as frequências de vibração do complexo [Pd(3-Mesalen)] na tabela 4.3. As frequências de vibração dos restantes complexos e as dos ligandos encontram-se em anexo nas tabelas S1 e S2, respetivamente.

Em geral, os espectros de infravermelho dos complexos e ligandos são analisados considerando que a grupos funcionais específicos estão associadas frequências típicas de vibração. Neste contexto, os espectros de infravermelho dos ligandos e dos respectivos complexos metálicos, apresentam tipicamente (i) bandas com frequências compreendidas entre $3200 - 2700 \text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas a vibrações de alongamento das ligações C–H quer na ponte diimina, quer nos substituintes alifáticos do fragmento de aldeído, e (ii) uma banda com uma frequência de aproximadamente 1630 cm^{-1} que é atribuída à vibração de alongamento da ligação C=N. Quando comparados com os espectros dos ligandos, os espectros dos respectivos complexos de Pd(II) apresentam o mesmo tipo de bandas vibracionais, com a exceção das bandas relativas ao alongamento da ligação O-H. No entanto, a maioria das bandas vibracionais apresenta deslocamentos, em particular, a banda associada ao alongamento da ligação C=N desloca-se para energias mais baixas em consequência da formação da ligação Pd–N. As frequências da vibração $\nu(\text{C}=\text{N})$ para os ligandos livres encontram-se entre 1613 e 1633 cm^{-1} , sendo deslocadas 3 a 23 cm^{-1} para valores mais baixos após a complexação (entre 1604 e 1630 cm^{-1}).

As frequências e intensidades dos modos de vibração dos complexos foram calculadas para as estruturas moleculares otimizadas usando o programa Gaussian03. A partir destas, os espectros vibracionais foram simulados usando o GaussianView. Estes espectros foram comparados com os obtidos experimentalmente, o que permitiu avaliar a qualidade da otimização das geometrias, a exatidão do método de cálculo das

frequências e fazer a atribuição de algumas bandas experimentais a determinados modos de vibração.

A título de exemplo, a fig. 4.1 mostra a sobreposição do espectro obtido por simulação com o experimental, entre 1700-300 cm^{-1} , para o complexo [Pd(3-Mesalen)]. Os espectros vibracionais dos restantes complexos sintetizados (os obtidos experimentalmente e os por simulação) encontram-se em anexo, fig. S1. As bandas para as quais foi possível encontrar correspondência encontram-se assinaladas com números romanos.

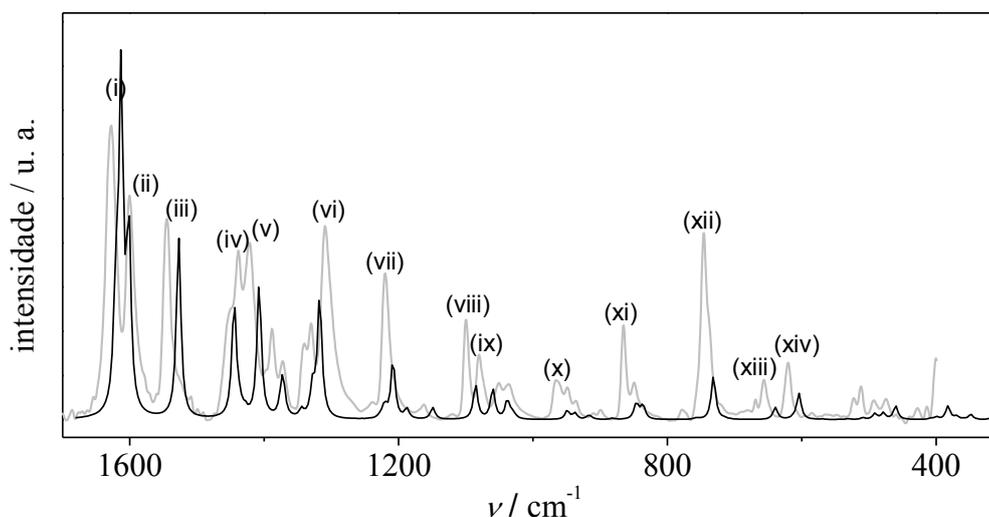


Figura 4.1 - Espectro vibracional do complexo [Pd(3-Mesalen)]: linha preta, espectro experimental e linha cinzenta, espectro simulado.

Para cada uma dessas bandas, determinou-se o erro relativo, verificando-se que não excedeu 3,0% (tabela 4.3 para o complexo [Pd(3-Mesalen)] e, em anexo, tabela S1 para os restantes complexos sintetizados). Na maioria dos casos, os valores previstos para a frequência das vibrações foram inferiores aos experimentais, sugerindo a existência de erros sistemáticos. Note-se que apesar de os valores das frequências terem sido corrigidos usando um fator multiplicativo (ver secção 2.3, capítulo II), este fator apenas minimiza erros inerentes à aproximação harmónica, às funções de base e ao método de cálculo, não considerando efeitos de compactação no estado sólido. Nos cálculos foram consideradas moléculas no estado gasoso, ou seja, ausência de interações moleculares, o que em geral, tem como consequência uma redução generalizada dos comprimentos das ligações. De uma forma simples, quanto menor for o comprimento das ligações, menores vão ser as frequências das vibrações associadas, pelo que os efeitos de compactação podem, pelo menos em parte, explicar o deslocamento de todo o

espectro de infravermelho para valores mais baixos, quando se passa do estado gasoso para o estado sólido.

Para a maioria das bandas vibracionais, verificou-se que são vários os modos que contribuem para cada, pelo que se procedeu à seleção dos modos mais intensos (Modos mais intensos, tabela 4.3). Cada um destes modos foi visualizado no programa MOLEKEL 4.3^[138], recorrendo a setas para indicar a direção, o sentido e a intensidade da vibração de cada átomo, como se exemplifica na fig. 4.1 para o complexo [Pd(3-Mesalen)]. Com base nestas representações procurou-se associar a cada modo um tipo característico de vibração (como por exemplo: alongamento de ligações e deformações no plano) e um grupo específico de átomos.

Para todos os complexos sintetizados, confirma-se a atribuição da banda (i) ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$) a modos de vibração dominados pelo alongamento da ligação C=N, ν (C=N), no caso particular do complexo [Pd(3-Mesalen)], os modos 98 e 99 (fig. 4.1). Estes modos são igualmente dominados pela deformação no plano das ligações C-H, em que C é o átomo de carbono do grupo imina (para o complexo [Pd(3-Mesalen)] ligações C(1)-H(3) e C(2)-H(4), fig. 4.1). Este acoplamento, comum a todos os complexos estudados, já havia sido referido na literatura, nomeadamente para o *trans*-*N,N'*-bis-salicilideno-1',2'-ciclohexanodiamina^[139]. No entanto, nem sempre todos os modos dominados pela vibração ν (C=N) contribuem para a primeira banda na região $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$, no caso do complexo [Pd(3-MesaldMe)], um desses modos contribui para a banda imediatamente a seguir, a banda (ii).

Na região de $1600\text{ a }1540\text{ cm}^{-1}$ do espectro de [Pd(3-Mesalen)], as bandas (ii) e (iii) estão associadas aos modos 94 e 96, modos dominados pela vibração dos átomos dos anéis aromáticos, alongamento das ligações e deformação dos ângulos de ligação no plano, como é possível ver na fig. 4.1. Estas vibrações estão acopladas a deformações no plano dos átomos de hidrogénio aromáticos. Uma atribuição semelhante é possível nos restantes complexos sintetizados, {para [Pd(3-Mesalpd)], banda (ii), [Pd(3-MesaldMe)], banda (iii), [Pd(3-MeOsalen)], bandas (ii) e (iii), [Pd(3-MeOsaldpd)], banda (ii), [Pd(3-MeOsaldMe)], bandas (ii) e (iii), [Pd(3-MeOsaltMe)], banda (ii), [Pd(3-MeOsalphen)], banda (iii) e [Pd(3-*t*Busalen)], bandas (ii) e (iii)}.

As bandas vibracionais com frequências entre $720\text{ e }750\text{ cm}^{-1}$ {[Pd(3-Mesalen)], banda (xii), [Pd(3-Mesalpd)], banda (ix), [Pd(3-MesaldMe)] banda (xii), [Pd(3-MeOsalen)], banda (xiii), [Pd(3-MeOsaldpd)], banda (xi), [Pd(3-MeOsaltMe)], bandas (xiii) e excepcionalmente a banda (xii) a 1146 cm^{-1} , [Pd(3-MeOsalphen)], banda

(xi) e [Pd(3-*t*Busalen)], banda (x)} são atribuídas a vibrações fora do plano dos átomos de hidrogénio aromáticos.

As restantes bandas experimentais para as quais é possível fazer correspondência com modos vibracionais determinados através de cálculos teóricos, devido a fortes acoplamentos não podem ser associadas a tipos bem definidos de vibração de grupos específicos de átomos.

Na região em torno de 3000 cm^{-1} não se consegue uma boa correspondência entre as bandas experimentais e as bandas teóricas. No entanto, vale a pena referir que todos os modos previstos por cálculos teóricos com frequências perto dos 3000 cm^{-1} são dominados por vibrações de alongamento das ligações C–H, em que o carbono pertence aos diferentes grupos: diimina, anéis aromáticos e grupos metílicos, *terc*-butilos ou metoxilos ligados aos anéis aromáticos.

Tabela 4.3 - As principais frequências dos modos normais de vibração (cm⁻¹) para o complexo [Pd(3-Mesalen)].

Bandas ^{a)}	Bandas experimentais (ν_{exp})	Bandas teóricas (ν_{teo}) ^{b)}	Erro relativo/% ^{c)}	Modos mais intensos ^{d)}	
				Frequência	Modo de vibração ^{e)}
(i)	1628	1614	0,8	1621	99
				1613	98
(ii)	1601	1600	0,0	1601	96
(iii)	1545	1527	1,1	1527	94
(iv)	1439	1444	0,4	1445	90
(v)	1421	1408	0,9	1407	84
(vi)	1309	1318	0,7	1317	75
(vii)	1220	1209	0,9	1208	70
(viii)	1099	1084	1,4	1086	65
(ix)	1080	1058	2,0	1060	62
(x)	967	950	1,7	949	55
(xi)	865	845	2,3	847	47
(xii)	746	732	1,8	731	42
(xiii)	657	638	2,8	639	38
(xiv)	620	603	2,8	604	35

a) Bandas vibracionais assinaladas na fig. 4.1.

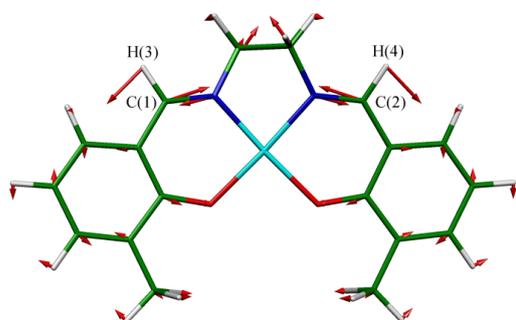
b) Bandas obtidas por simulação considerando a largura dos picos a meia altura de 4 cm⁻¹.

c) Erro relativo = $\frac{|\nu_{teo} - \nu_{exp}|}{\nu_{exp}} \times 100$.

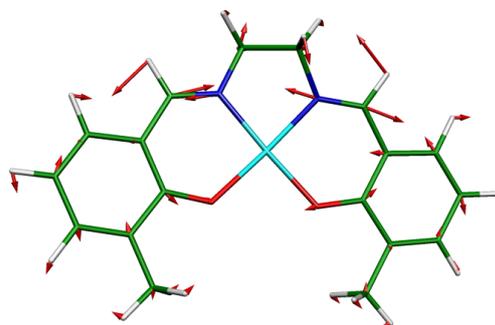
d) Os modos de maior intensidade associados a cada banda.

e) Modos de vibração representados graficamente na fig. 4.2.

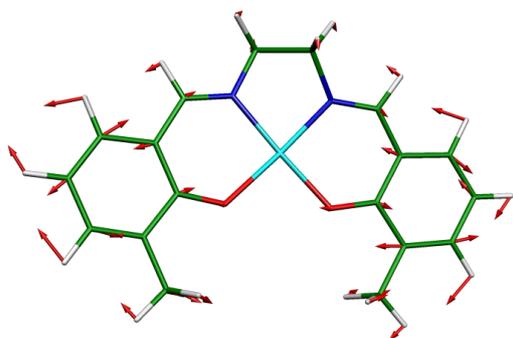
Modo 99



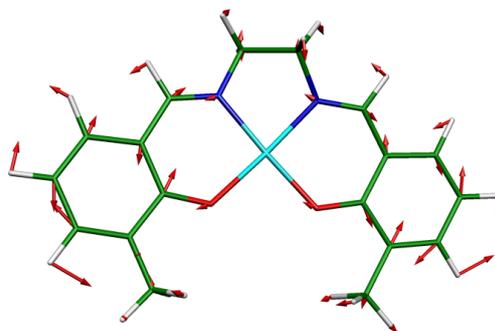
Modo 98



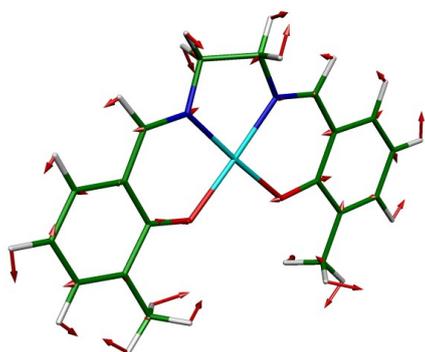
Modo 96



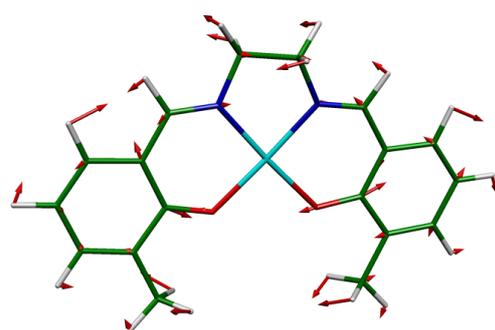
Modo 94



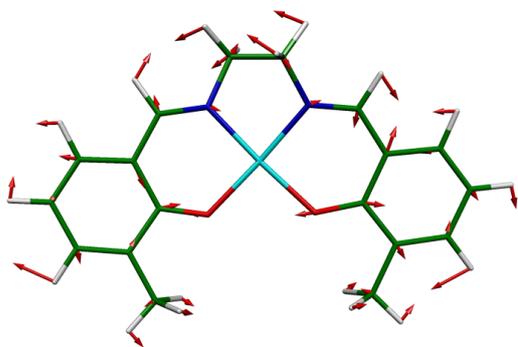
Modo 90



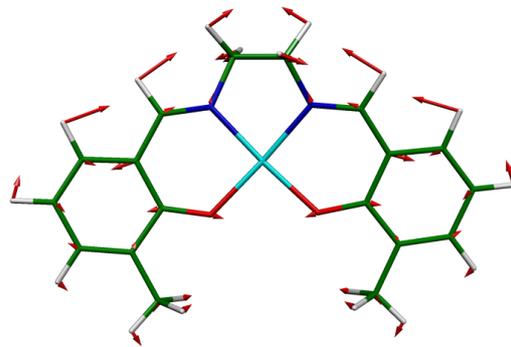
Modo 84



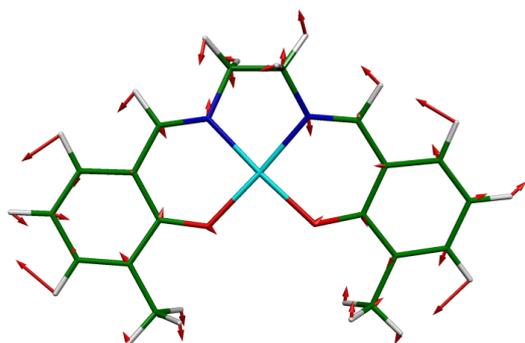
Modo 75



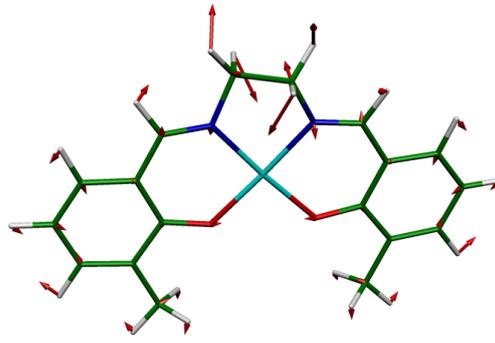
Modo 70



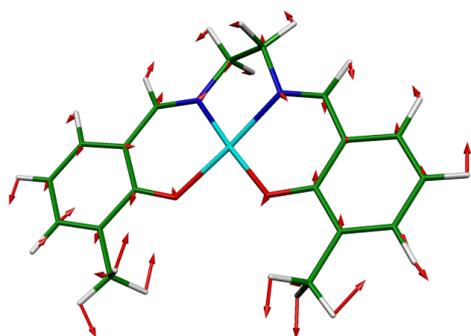
Modo 65



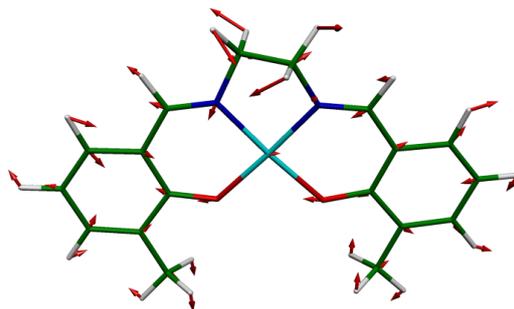
Modo 62



Modo 55



Modo 47



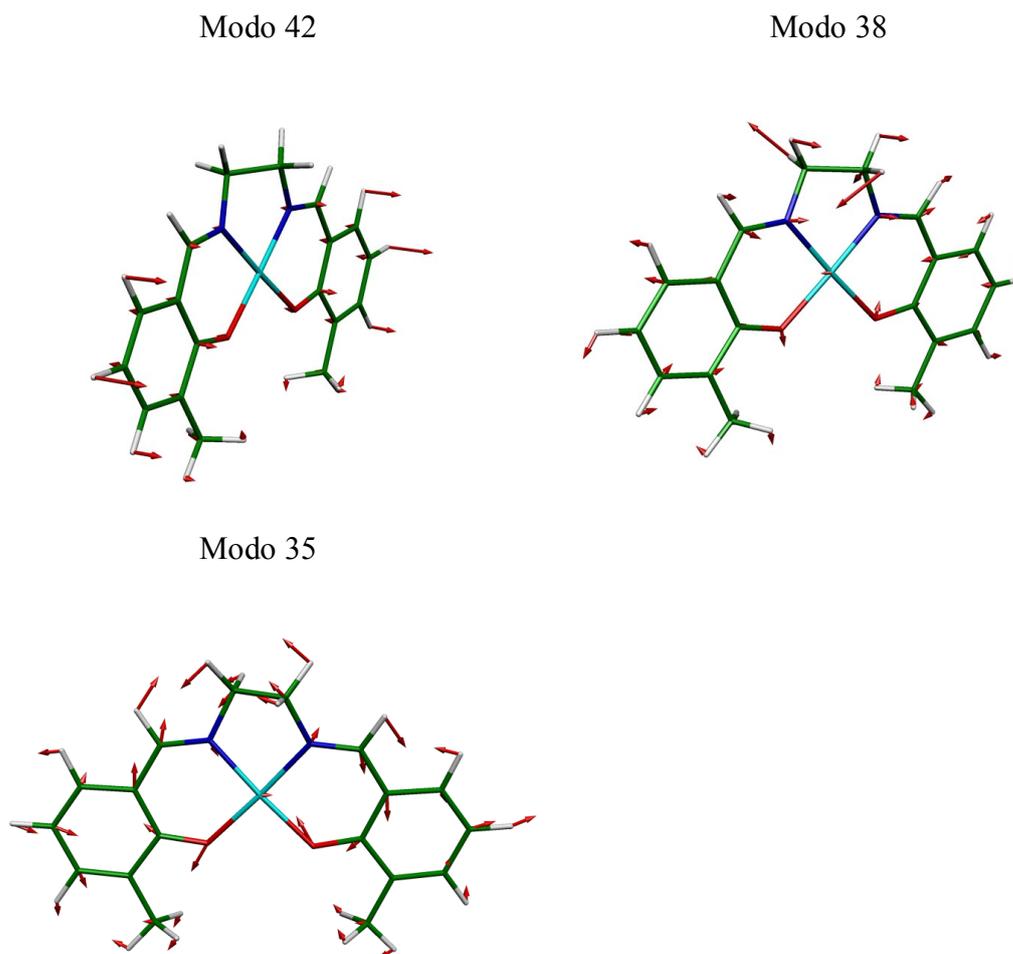


Figura 4.2 - Representações gráficas dos modos de vibração mais relevantes do complexo [Pd(3-Mesalen)].

4.4 Espectroscopia Eletrônica

Na tabela 4.4 encontram-se os máximos das bandas dos espectros eletrônicos dos complexos [Pd(*salen*)] sintetizados e dos respectivos ligandos. Os espectros dos complexos apresentam duas a quatro bandas na região de 200 a 490 nm. Todas as transições são intensas ($\epsilon = 6,52 - 0,45 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^{-3}\text{cm}^{-1}$), sendo atribuídas a transições de transferência de carga entre o metal e o ligando e a transições eletrônicas no ligando do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.^[140] Ao contrário dos espectros de complexos *salen* quadrangulares planos similares de Cu(II) e Ni(II) que na região entre 400 e 550 nm apresentam bandas relativas a transições eletrônicas $d-d$, $d_{yz} \leftarrow \{d_{z^2}; (d_{xy}, d_{xz}) \text{ e } d_{x^2-d_{y^2}}\}$,

nos espectros de complexos de paládio não se observam bandas eletrônicas relativas a transições *d-d*, muito provavelmente por estas se encontrarem sobrepostas a bandas mais intensas como as bandas de transferência de carga.^[141,142] Esta hipótese é suportada pela teoria do campo do ligando, segundo a qual a energia de campo de ligando aumenta à medida que se desce num grupo, pelo que nos espectros de [Pd(*salen*)] as bandas *d-d* devem aparecer a energias mais elevadas relativamente aos complexos análogos de níquel e conseqüentemente sobrepostas a bandas intensas de elevada energia.^[143]

Uma análise mais detalhada das energias das bandas eletrônicas não revelou nenhum padrão entre as bandas eletrônicas dos complexos [Pd(*salen*)] e as modificações estruturais introduzidas pelos diferentes ligandos *salen*. Relembre-se que as bandas observadas são devido a transferências de carga e transições intra-ligando, bandas menos sensíveis a efeitos do campo ligando induzidas pelas alterações de substituição na ponte de diimina e no fragmento de aldeído.

Tabela 4.4 - Máximos das bandas observadas nos espectros eletrônicos dos complexos [Pd(*salen*)] e dos respectivos ligandos.

Complexo	λ/nm ($\epsilon/mol^{-1}dm^3cm^{-1}$)	Ligando	λ/nm ($\epsilon/mol^{-1}dm^3cm^{-1}$)
[Pd(3-Mesalen)]	278 ($1,83 \times 10^4$)	H ₂ (3-Mesalen)	321 ($7,65 \times 10^3$)
	409 ($6,10 \times 10^3$)		406 ($1,57 \times 10^2$)
[Pd(3-Mesalpd)]	281 ($1,56 \times 10^4$)	H ₂ (3-Mesalpd)	320 ($7,86 \times 10^3$)
	394 ($1,56 \times 10^4$)		408 ($2,05 \times 10^2$) ^{a)}
[Pd(3-MesaldMe)]	276 ($1,58 \times 10^4$)	H ₂ (3-MesaldMe)	
	409 ($5,29 \times 10^3$)		
[Pd(3-MeOsalen)]	206 ($4,07 \times 10^4$)	H ₂ (3-MeOsalen)	221 ($4,58 \times 10^4$)
	247 ($4,66 \times 10^4$)		262 ($2,11 \times 10^4$)
	287 ($1,40 \times 10^4$)		327 ($5,00 \times 10^3$)
	404 ($4,39 \times 10^4$)		
[Pd(3-MeOsaldpd)]	283 ($1,26 \times 10^4$)	H ₂ (3-MeOsaldpd)	261 ($2,35 \times 10^4$)
	312 ($6,52 \times 10^4$)		328 ($5,30 \times 10^3$)
	394 ($4,50 \times 10^3$)		
[Pd(3-MeOsaldMe)]	283 ($1,55 \times 10^4$)	H ₂ (3-MeOsaldMe)	262 ($2,00 \times 10^4$)
	409 ($4,7 \times 10^3$)		331 ($4,2 \times 10^3$)
			418 ($5,57 \times 10^2$)
[Pd(3-MeOsaltMe)]	204 ($4,12 \times 10^4$)	H ₂ (3-MeOsaltMe)	222 ($4,49 \times 10^4$)
	246 ($4,90 \times 10^4$)		262 ($2,28 \times 10^4$)
	283 ($1,58 \times 10^4$)		329 ($4,63 \times 10^3$)
	406 ($4,77 \times 10^3$)		
[Pd(3-MeOsalphen)]	334 ($2,37 \times 10^4$)	H ₂ (3-MeOsalphen)	281 ($2,51 \times 10^4$)
	357 ($2,29 \times 10^4$)		332 ($1,84 \times 10^4$)
	374 ($2,17 \times 10^4$)		~475 ($1,63 \times 10^2$)
	486 ($8,62 \times 10^3$)		
[Pd(3- <i>t</i> Busalen)]	279 ($1,79 \times 10^4$)	H ₂ (3- <i>t</i> Busalen)	270 ($6,12 \times 10^3$)
	414 ($7,17 \times 10^3$)		323 ($4,42 \times 10^3$)
	~315 ($8,67 \times 10^3$)		410 ($2,70 \times 10^2$)

^{a)} Este composto é um óleo, pelo que o seu espectro eletrônico não foi adquirido.

4.5 Estrutura molecular e supramolecular dos complexos [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)]

As estruturas cristalinas de monocristais de [Pd(3-Mesalen)] e de [Pd(3-MesaldMe)] foram obtidas por difração de raios X. O sistema cristalino do [Pd(3-Mesalen)] é monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ e as unidades assimétricas são constituídas por dois complexos cristalograficamente independentes e uma molécula de diclorometano (fig 4.3a). No caso de [Pd(3-MesaldMe)], o sistema cristalino é triclinico e pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$ e as unidades assimétricas são constituídas por quatro complexos cristalograficamente independentes (fig 4.3b).

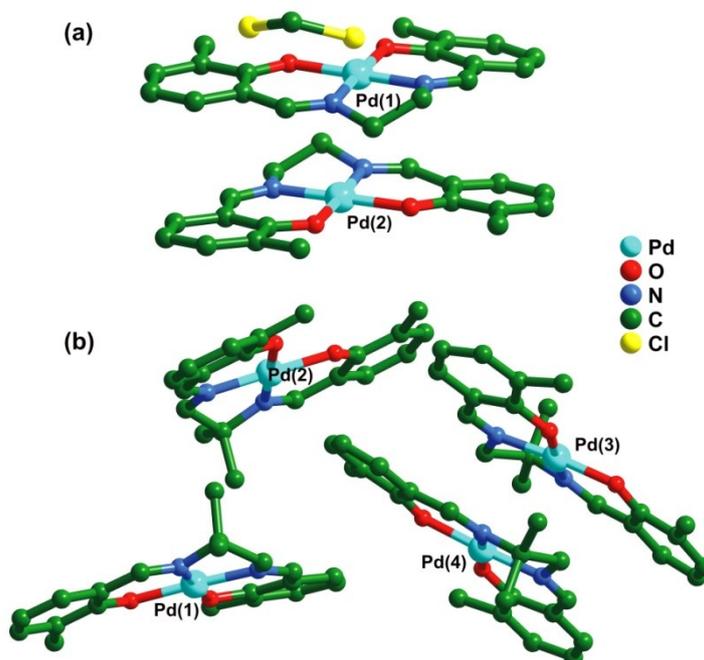


Figura 4.3 - Unidades assimétricas dos compostos: (a) [Pd3-Mesalen] e (b) [Pd3-MesaldMe] com o esquema de numeração dos átomos de paládio. Os átomos de hidrogénio foram omitidos para maior clareza.

A título de exemplo, na fig. 4.4 encontram-se os complexos de ambas as unidades assimétricas que contêm o átomo Pd(1) com o respetivo esquema de numeração. Nos restantes complexos independentes a ordem de numeração dos átomos é semelhante. Para ambas as unidades assimétricas, apresenta-se uma seleção de comprimentos e ângulos de ligação nas tabelas 4.5 e 4.6.

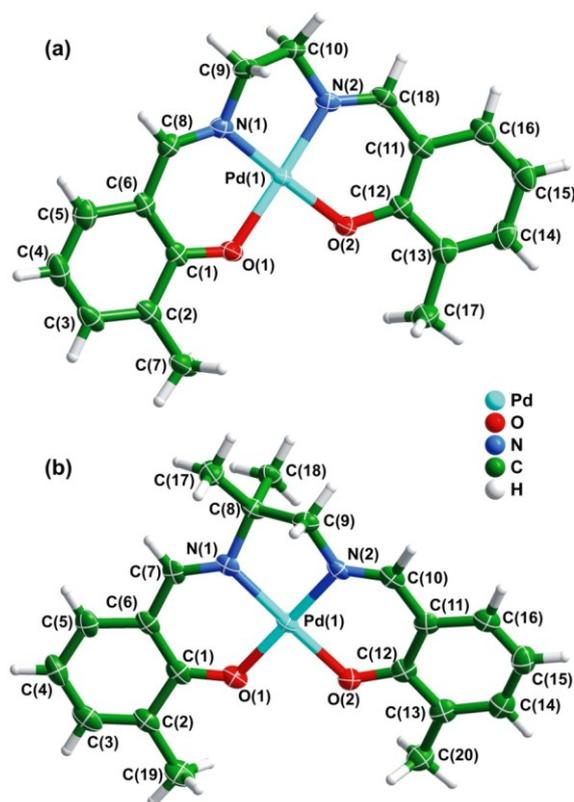


Figura 4.4 - Representação das estruturas cristalinas dos complexos [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)] (contendo Pd(1)) e o respetivo esquema de numeração de todos os átomos à exceção dos de hidrogénio. Todos os átomos são representados por elipsóides térmicos correspondendo a um nível de probabilidade de 70%, exceto os de hidrogénio que são representados por esferas de raio arbitrário.

Em ambos os compostos, [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)], a geometria da esfera de coordenação do ião de paládio é quadrangular plana ligeiramente distorcida. Esta distorção reflete-se nos ângulos diagonais N–Pd–O, que para todos os complexos cristalograficamente independentes dos dois compostos são inferiores a 180° (entre 175,00 e 178,91°). As médias dos ângulos diagonais de [Pd(3-Mesalen)], 177,58°, e de [Pd(3-MesaldMe)], 177,22°, são bastante próximas da publicada para o complexo *salen* de Pd(II), *N,N'*-etano-1,2-diil-bis(1-salicilidenoiminato) de paládio(II), 177,81°.^[144]

Em relação à média do comprimento da ligação Pd–N {1,9567 Å em [Pd(3-Mesalen)] e 1,956 Å em [Pd(3-MesaldMe)]} e à média do comprimento da ligação Pd–O {1,9948 Å em [Pd(3-Mesalen)] e 1,987 Å em [Pd(3-MesaldMe)]} estas são semelhantes às publicadas para *N,N'*-etano-1,2-diil-bis(1-salicilidenoiminato) de paládio(II), 1,955 Å para Pd–N e 2,0034 Å Pd–O.^[144] Estes resultados sugerem que o grupo metilo ligado aos anéis aromáticos e os dois grupos metilos ligados à ponte

diimina não têm uma influência significativa na esfera de coordenação do centro metálico.

No caso de complexos similares de níquel(II) e platina(II) já publicados, *N,N'*-etano-1,2-diil-bis(1-salicilidenoiminato) de níquel(II) e *N,N'*-etano-1,2-diil-bis(1-salicilidenoiminato) de platina(II), os valores médios do comprimento da ligação M–N são 1,848 e 1,944 Å, e da ligação M–O são 1,852 e 2,004 Å para os complexos de níquel(II) e platina(II), respetivamente.^[145,146] Os valores médios dos comprimentos das ligações Pd–N e Pd–O em [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)] são maiores que no complexo de níquel(II) e idênticos aos verificados no complexo de platina(II). Este facto está de acordo com o valor tabelado de raio iónico para os três iões: 0,69 Å para níquel(II), 0,80 Å para paládio(II) e platina(II).^[147]

Tabela 4.5 - Seleção de comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) obtidos por difração de raios X para a esfera de coordenação do átomo de paládio na estrutura cristalina de [Pd(3-Mesalen)] (a estrutura do complexo que contém Pd(1) encontra-se representada na fig. 4.4a).

Pd(1)		Pd(2)	
Pd(1)-N(1)	1,9535(19)	Pd(2)-N(3)	1,9578(19)
Pd(1)-N(2)	1,9562(18)	Pd(2)-N(4)	1,9602(18)
Pd(1)-O(1)	1,9978(15)	Pd(2)-O(3)	1,9938(15)
Pd(1)-O(2)	1,9913(15)	Pd(2)-O(4)	1,9959(15)
N(1)-Pd(1)-O(1)	94,15(7)	N(3)-Pd(2)-N(4)	84,30(8)
N(1)-Pd(1)-N(2)	84,21(8)	N(3)-Pd(2)-O(3)	93,67(7)
N(1)-Pd(1)-O(2)	177,15(7)	N(3)-Pd(2)-O(4)	177,51(7)
N(2)-Pd(1)-O(1)	178,25(7)	N(4)-Pd(2)-O(3)	177,44(7)
N(2)-Pd(1)-O(2)	94,26(7)	N(4)-Pd(2)-O(4)	94,03(7)
O(1)-Pd(1)-O(2)	87,41(6)	O(3)-Pd(2)-O(4)	88,04(6)

Tabela 4.6 - Seleção de comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) obtidos por difração de raios X para a esfera de coordenação do átomo de paládio na estrutura cristalina de [Pd(3-MesaldMe)] (a estrutura do complexo que contém Pd(1) encontra-se representada na fig. 4.4b).

Pd(1)		Pd(2)		Pd(3)		Pd(4)	
Pd(1)-N(1)	1,959(4)	Pd(2)-N(3)	1,951(4)	Pd(3)-N(5)	1,962(4)	Pd(4)-N(7)	1,961(4)
Pd(1)-N(2)	1,954(4)	Pd(2)-N(4)	1,951(4)	Pd(3)-N(6)	1,960(4)	Pd(4)-N(8)	1,949(4)
Pd(1)-O(1)	1,981(3)	Pd(2)-O(3)	1,984(3)	Pd(3)-O(5)	1,999(3)	Pd(4)-O(7)	1,989(3)
Pd(1)-O(2)	1,987(3)	Pd(2)-O(4)	1,985(3)	Pd(3)-O(6)	1,989(3)	Pd(4)-O(8)	1,981(3)
N(1)-Pd(1)-O(1)	94,35(14)	N(3)-Pd(2)-N(4)	84,43(16)	N(5)-Pd(3)-N(6)	83,79(16)	N(7)-Pd(4)-N(8)	84,35(16)
N(1)-Pd(1)-N(2)	84,90(16)	N(3)-Pd(2)-O(3)	94,76(14)	N(5)-Pd(3)-O(5)	94,69(15)	N(7)-Pd(4)-O(7)	95,19(14)
N(1)-Pd(1)-O(2)	178,01(14)	N(3)-Pd(2)-O(4)	178,45(14)	N(5)-Pd(3)-O(6)	175,00(15)	N(7)-Pd(4)-O(8)	176,62(14)
N(2)-Pd(1)-O(1)	177,64(15)	N(4)-Pd(2)-O(3)	178,91(14)	N(6)-Pd(3)-O(5)	175,70(15)	N(8)-Pd(4)-O(7)	177,43(15)
N(2)-Pd(1)-O(2)	94,47(15)	N(4)-Pd(2)-O(4)	94,08(15)	N(6)-Pd(3)-O(6)	94,17(15)	N(8)-Pd(4)-O(8)	94,18(15)
O(1)-Pd(1)-O(2)	86,35(13)	O(3)-Pd(2)-O(4)	86,73(13)	O(5)-Pd(3)-O(6)	87,66(13)	O(7)-Pd(4)-O(8)	86,40(13)

A incorporação de paládio(II) nos dois ligandos *salen*, H₂(3-Mesalen) e H₂(3-MesaldMe) leva a formação de uma esfera de coordenação do tipo {N₂O₂²⁻} quase planar. Os metalociclos, em todos os complexos cristalograficamente independentes de [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)], são praticamente complanares. No caso de [Pd(3-Mesalen)], o ângulo diedro entre os planos definidos por cada metalociclo é 5,461 e 5,260° para os complexos contendo Pd(1) e Pd(2), respetivamente, já no caso de [Pd(3-MesaldMe)], o valor desses ângulos diedros é 5,892, 2,856, 9,166 e 7,306° para os complexos que contêm Pd(1), Pd(2), Pd(3) e Pd(4), respetivamente. Os substituintes das ponte diimina de todos os complexos apresentam uma conformação *gauche*, com os seguintes ângulos de torção N–C–C–N: -40,0(2) e 41,7(2)° {complexos de [Pd(3-Mesalen)] contendo Pd(1) e Pd(2), respetivamente}, 41,5(4), -40,6(5), 44,8(5) e -38,9(5)° {complexos de [Pd(3-MesaldMe)] contendo Pd(1), Pd(2), Pd(3) e Pd(4), respetivamente}.

Os dois complexos independentes da unidade assimétrica de [Pd(3-Mesalen)] formam uma unidade dimérica, num arranjo antiparalelo, encontrando-se os respetivos metalociclos praticamente alinhados: a distância entre Pd(1)⋯Pd(2) é 3,3961(1) Å e a distância entre os centros dos metalociclos é 3,3849(1) e 3,3688(1) Å (fig. 4.5b). Para a estabilização destes dímeros contribuem também interações $\pi\cdots\pi$ entre os anéis aromáticos^[148-150] [Cg⋯Cg distam 3,9524(1) e 4,2056(1) Å] e duas interações fracas de hidrogénio do tipo C–H⋯O “bifurcadas”^[151,152] entre os grupos da ponte diamina e os átomos de oxigénio do complexo adjacente: C(9)–H(9A)⋯O(3), C(9)–H(9A)⋯O(4), C(29)–H(29B)⋯O(1) e C(29)–H(29B)⋯O(2) (fig. 4.5a e tabela 4.7).

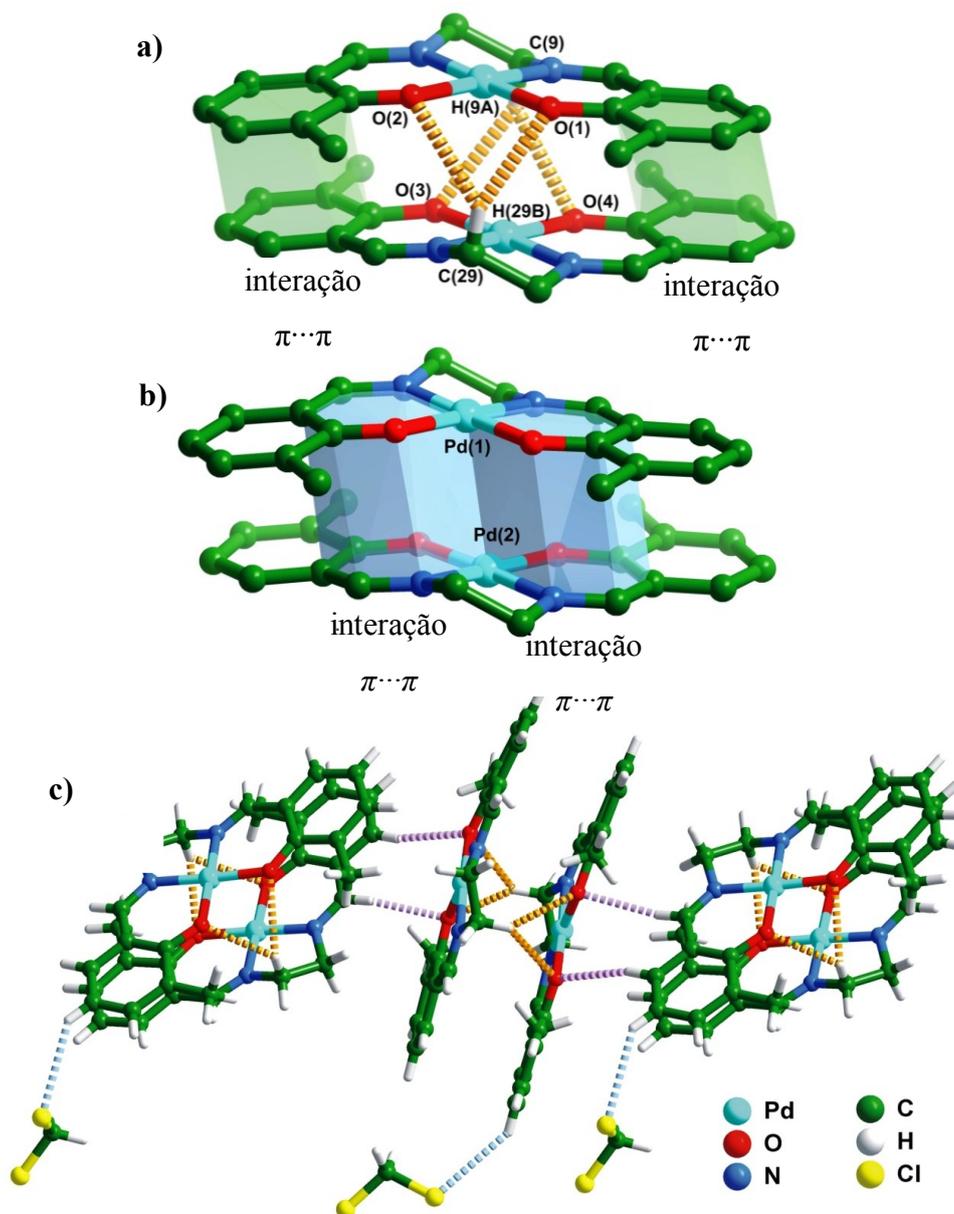


Figura 4.5 - Representação do dímero formado por dois complexos de [Pd(3-Mesalen)], onde se evidencia: a) as interações intradiméricas do tipo $\pi \cdots \pi$ entre os anéis aromáticos; b) as interações intradiméricas do tipo $\pi \cdots \pi$ entre os metalociclos e c) as interações entre dímeros vizinhos e entre os dímeros e as moléculas de diclorometano.

Entre dímeros vizinhos são estabelecidas várias interações por ponte de hidrogénio do tipo C–H \cdots O (fig. 4.5c e tabela 4.7 para detalhes geométricos das interações) e algumas interações do tipo C–H \cdots π ^[151,152] [Para C(4)–H(4) \cdots π , C(10)–H(10A) \cdots π , C(24)–H(24) \cdots π e C(30)–H(30B) \cdots π ; os valores das distâncias H \cdots Cg encontram-se entre 2,70 e 2,85 Å]. Adicionalmente, cada dímero estabelece uma interação de hidrogénio fraca do tipo C–H \cdots Cl com uma molécula adjacente de

diclorometano: C(5)–H(5)⋯Cl(2S), em que a distância H⋯Cl e o ângulo C–H⋯Cl são 2,925 Å e 116,46°, respetivamente (fig. 4.5c). Todo este sistema de interações leva à disposição dos complexos em camadas, em que os dímeros estão dispostos em zig-zag (fig. 4.6a). Estas camadas são perpendiculares à direção [100] da célula unitária, e formam um sistema de duplas camadas intercaladas por moléculas de solvente (diclorometano) (fig. 4.6b).

Tabela 4.7 - Parâmetros geométricos (distâncias em Å e ângulos em graus) obtidos por difração de raios X para as interações fracas de hidrogénio C–H⋯X na estrutura cristalina de [Pd(3-Mesalen)].^{a)}

C–H⋯X	$d_{C\cdots X} / \text{Å}$	$d_{H\cdots X} / \text{Å}$	$\angle(C-H\cdots X) / ^\circ$
C(9)–H(9A)⋯O(3)	3,442(3)	2,696(1)	134,1(1)
C(9)–H(9A)⋯O(4)	3,347(3)	2,628(1)	131,1(1)
C(16)–H(16)⋯O(2) ⁱ	3,717(3)	2,803(2)	167,5(1)
C(18)–H(18)⋯O(1) ⁱ	3,402(3)	2,522(1)	158,1(1)
C(29)–H(29B)⋯O(1)	3,299(3)	2,490(1)	140,7(1)
C(29)–H(29B)⋯O(2)	3,371(3)	2,663(2)	130,1(1)
C(38)–H(38)⋯O(3) ⁱⁱ	3,564(3)	2,667(1)	162,1(1)
C(5)–H(5)⋯Cl(2S) ⁱⁱⁱ	3,441(3)	2,925(2)	116,46(1)

^{a)}Transformações de simetria usadas para a geração de átomos equivalentes:

(i) $x, 1/2-y, 1/2+z$; (ii) $x, -1/2-y, -1/2+z$; (iii) $x, 1/2-y, -1/2+z$.

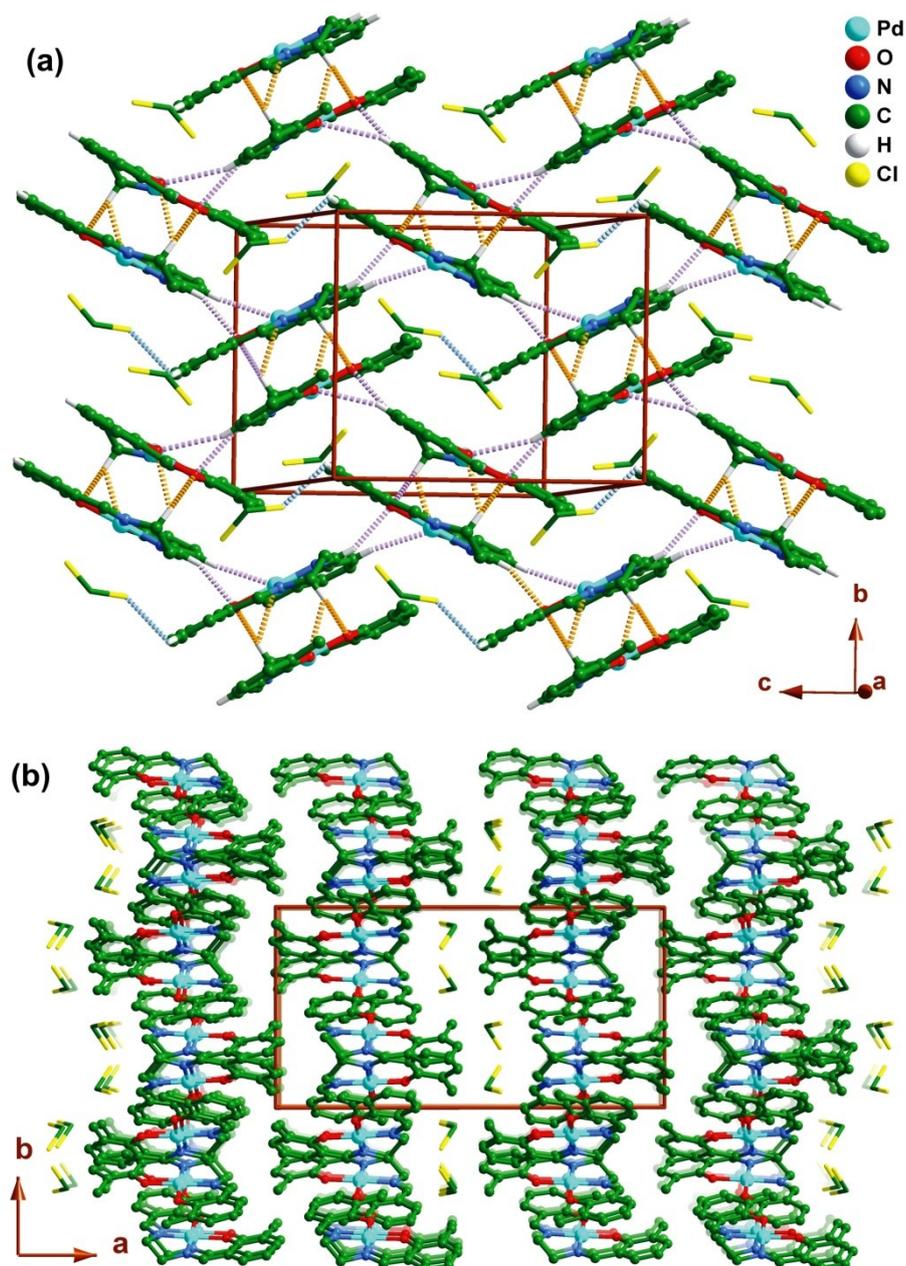


Figura 4.6 - Camadas de dímeros de [Pd(3-Mesalen)] e moléculas de diclorometano. Para maior clareza na fig. (a) são apenas representados os hidrogénios envolvidos em interações intra- e interdíméricas e na fig. (b) são omitidos todos os hidrogénios.

Apesar da unidade assimétrica de [Pd(3-MesaldMe)] ser constituída por quatro complexos cristalograficamente independentes, o seu empacotamento é semelhante ao de [Pd(3-Mesalen)]. De facto, os quatro complexos organizam-se em três entidades diméricas semelhantes, nas quais os complexos de um mesmo dímero dispõem-se de modo anti-paralelo, com os metalociclos praticamente alinhados (fig. 4.7a). Os complexos que contêm os átomos Pd(1) e Pd(2) e os que são gerados a partir deles pelas operações de simetria: (i) $2-x, -y, 2-z$ (complexo que contém Pd(1)¹) e (ii) $1-x, 1-y, 2-$

z, (complexo que contém Pd(2)ⁱⁱ) formam entre si os dímeros I e II, como está representado na fig.4.7b. Enquanto o dímero III é formado pelos outros dois complexos, os que contêm os átomos Pd(3) e Pd(4).

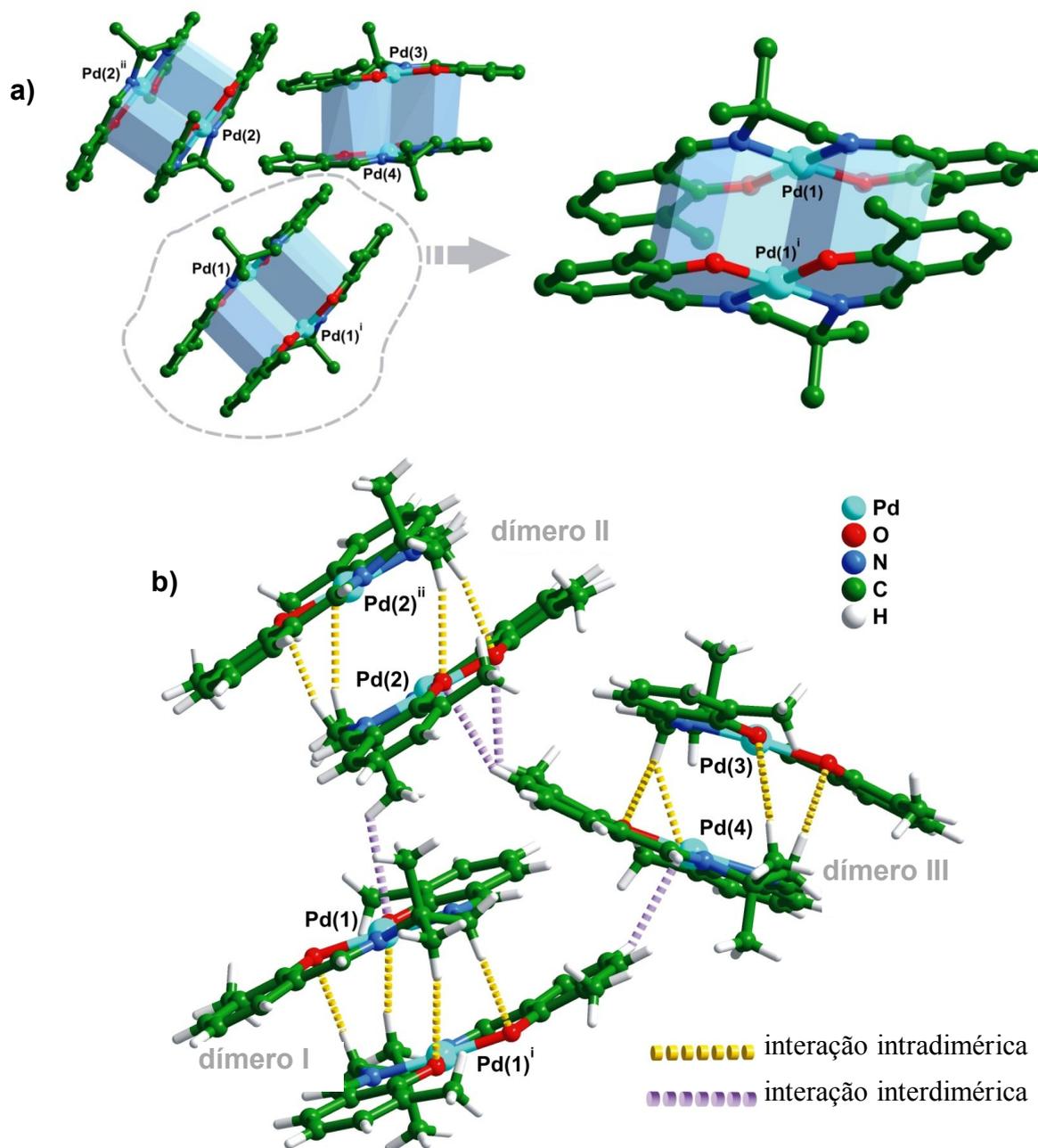


Figura 4.7 - Representação dos três dímeros distintos encontrados na estrutura cristalina de [Pd(3-MesaldMe)]: a) onde se evidencia a interação $\pi \cdots \pi$ entre os metalociclos e b) onde se evidencia as interações intra e interdimericas do tipo C-H \cdots O. Todos os átomos de paládio foram identificados e apenas os átomos de hidrogénio envolvidos nas ligações intra- e interdimericas encontram-se representados. As operações de simetria usadas na geração de átomos equivalentes foram: (i) 2-x, -y, 2-z; (ii) 1-x, 1-y, 2-z.

Nestes dímeros, as distâncias entre os centros metálicos, Pd(1)⋯Pd(1)ⁱ, Pd(2)⋯Pd(2)ⁱⁱ, Pd(3)⋯Pd(4) são: 3,6966(1), 3,7200(2) e 3,4770(1) Å, respetivamente. As distâncias entre os centros dos metalociclos são: 3,6276(2) Å para o dímero I, 3,7644(2) Å para o dímero II e 3,4622(2) e 3,4999(2) Å para o dímero III (fig. 4.7a).

Além das interações $\pi\cdots\pi$ que envolvem os metalociclos, os dímeros são também estruturalmente estabilizados por várias interações por pontes de hidrogénio do tipo C–H⋯O entre os átomos de hidrogénio do *N,N'*-metilpropano e os átomos de oxigénio dos complexos adjacentes (interações de hidrogénio intradiméricas): C(9)–H(9B)⋯O(1)ⁱ e C(17)–H(17C)⋯O(2)ⁱ no dímero I [operação de simetria: (i) $2-x, -y, 2-z$]; C(29)–H(29A)⋯O(3)ⁱⁱ e C(38)–H(38A)⋯O(4)ⁱⁱ no dímero II [operação de simetria: (ii) $1-x, 1-y, 2-z$]; C(49)–H(49B)⋯O(7), C(49)–H(49B)⋯O(8), C(69)–H(69A)⋯O(5) e C(78)–H(78A)⋯O(6) no dímero III (ver fig. 4.7b e tabela 4.8 para os detalhes geométricos das interações de hidrogénio).

Entre dímeros adjacentes são também estabelecidas interações por pontes de hidrogénio do tipo C–H⋯O: C(5)–H(5)⋯O(8) entre os dímeros I e III; C(37)–H(37B)⋯O(2) entre os dímeros I e II; C(64)–H(64)⋯O(4) e C(79)–H(79A)⋯O(3) entre os dímeros II e III (fig. 4.7b e tabela 4.8) e interações do tipo C–H⋯ π [C(10)–H(10)⋯ π , C(37)–H(37A)⋯ π , C(39)–H(39A)⋯ π , C(58)–H(58C)⋯ π , C(64)–H(64)⋯ π e C(79)–H(79A)⋯ π ; H⋯Cg com distâncias desde 2,74 até 2,97 Å, C⋯Cg com distâncias entre 3,329 e 3,914 Å e ângulos C–H⋯Cg entre 123 e 142°]. Todas estas interações por pontes de hidrogénio do tipo C–H⋯O e C–H⋯ π levam à formação de camadas de dímeros com uma organização do tipo *brick-wall* (fig. 4.8a). Estas camadas são perpendiculares a uma direção diagonal entre os eixos a e b da célula unitária (fig. 4.8b).

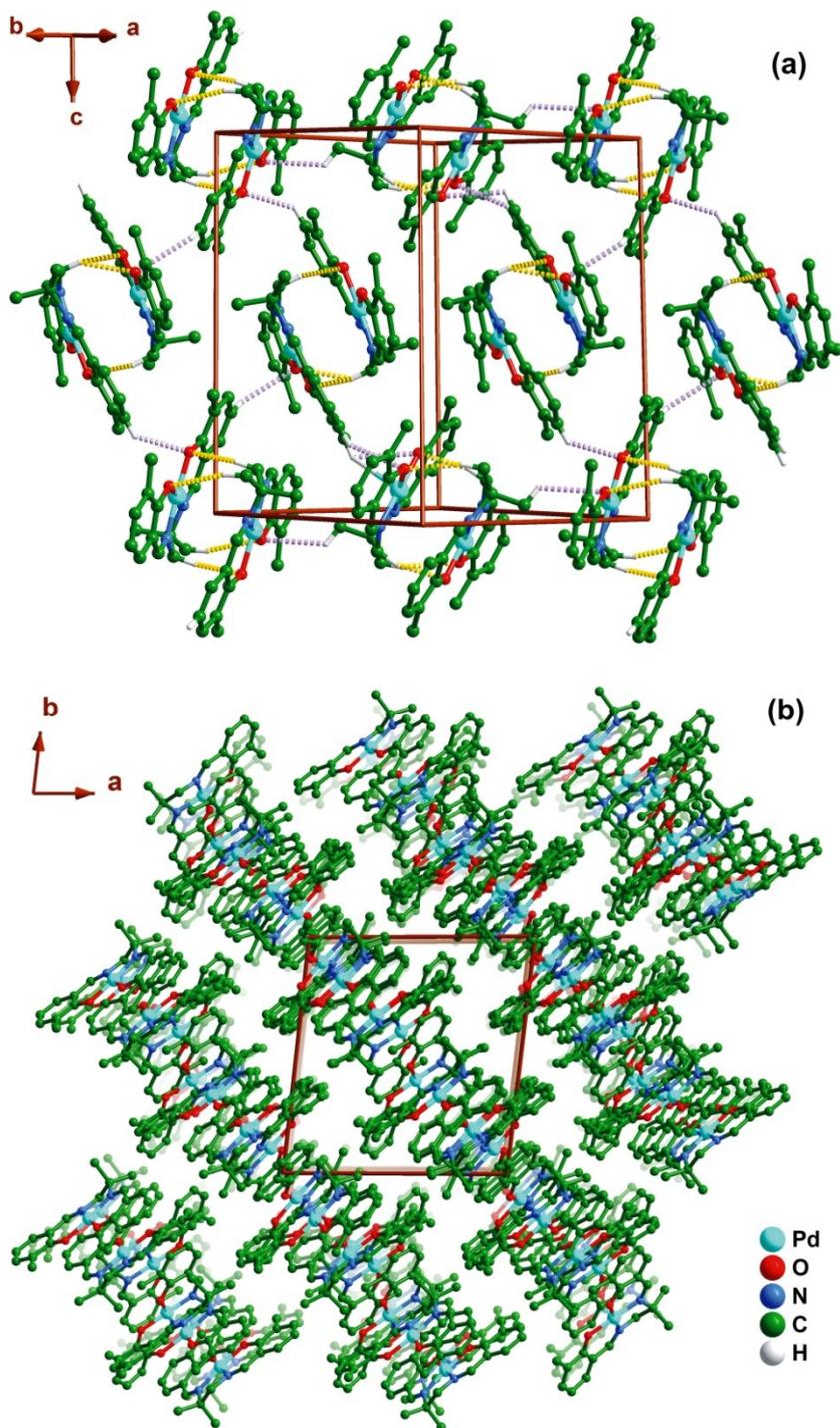


Figura 4.8 - Camadas de dímeros de complexos de [Pd(3-MesaldMe)] por duas perspetivas diferentes: (a) e (b). Para maior clareza em (b) são omitidos todos os átomos de hidrogénio e em (a) apenas são representados os envolvidos em interações de hidrogénio.

Tabela 4.8 - Parâmetros geométricos (distâncias em Å e ângulos em graus) obtidos por difração de raios X para as interações fracas de hidrogénio C–H...O na estrutura cristalina de [Pd(3-MesaldMe)].^{a)}

C–H...O	$d_{\text{C}\cdots\text{O}}/\text{Å}$	$d_{\text{H}\cdots\text{O}}/\text{Å}$	$\angle(\text{C–H}\cdots\text{O})/^\circ$
C(9)–H(9B)···O(1) ¹⁾	3,255(5)	2,333(3)	154,6(3)
C(17)–H(17C)···O(2) ⁱ	3,642(6)	2,716(3)	157,8(3)
C(29)–H(29A)···O(3) ⁱⁱ	3,272(5)	2,322(3)	160,6(3)
C(38)–H(38A)···O(4) ⁱⁱ	3,514(6)	2,562(3)	164,0(3)
C(49)–H(49B)···O(7)	3,385(6)	2,687(3)	127,8(3)
C(49)–H(49B)···O(8)	3,442(5)	2,579(3)	145,6(3)
C(69)–H(69A)···O(5)	3,206(6)	2,338(3)	145,8(3)
C(78)–H(78A)···O(6)	3,687(5)	2,804(3)	150,2(3)
C(5)–H(5)···O(8) ^b	3,581(6)	2,900(3)	129,6(3)
C(37)–H(37B)···O(2) ^b	3,600(5)	2,964(3)	123,6(3)
C(44)–H(44)···O(1) ^{iii b}	3,251(5)	2,515(3)	134,4(3)
C(64)–H(64)···O(4) ^b	3,546(6)	2,722(3)	145,6(3)
C(79)–H(79A)···O(3) ^b	3,446(5)	2,944(3)	112,9(3)

^{a)} Transformações de simetria usadas para a geração de átomos equivalentes: (i) $2-x, -y, 2-z$; (ii) $1-x, 1-y, 2-z$; (iii) $x, y, 1+z$;

^{b)} Interações de hidrogénio interdiméricas.

4.6 DFT dos complexos [Pd(*salen*)]

As estruturas moleculares de todos os complexos [Pd(*salen*)] foram otimizadas por DFT, encontrando-se na tabela 4.9 os valores obtidos para os parâmetros geométricos mais relevantes.

No caso dos complexos analisados por difração de raios X, [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)], os resultados teóricos foram comparados com os dados cristalográficos. Em geral, os comprimentos de ligação calculados são cerca de 0,01 a 0,04 Å superiores, o que era esperado tendo em conta que os cálculos por DFT são em fase gasosa e não foi aplicado nenhum fator corretivo que tenha em conta os efeitos naturais de compactação no estado sólido. Entre os valores calculados e os valores experimentais dos ângulos existem também diferenças que variam entre -4 e 4°, cuja causa é também atribuída a terem sido ignorados os efeitos de compactação no estado sólido.

Em relação à geometria da esfera de coordenação, a análise dos valores dos ângulos N–Pd–O (onde N e O ocupam posições diametralmente opostas) obtidos por DFT revela que estes são menores para os complexos com pontes diimina mais longas, [Pd(3-Mesalpd)] e [Pd(3-MeOsaldpd)], o que indica que estes complexos apresentam geometrias de coordenação com distorções tetraédricas mais acentuadas. Tal poderá ser explicado pelo facto de as pontes diimina ao serem mais longas serão mais flexíveis permitindo distorções mais acentuadas. Nos complexos com pontes diimina mais longas, a diferença entre o comprimento das ligações Pd–N e o das ligações Pd–O é também menor.

Tabela 4.9 - Distâncias interatómicas (Å) e ângulos seleccionados (°) para complexos de paládio(II) obtidos por cálculos DFT.

Complexo	Pd–N	Pd–O	N–Pd–N	N–Pd–O	O–Pd–O
[Pd(3-Mesalen)]	1,982/1,982	2,010/2,010	83,97	176,48/176,48	90,12
[Pd(3-Mesalpd)]	2,043/2,043	2,005/2,005	96,23	172,56/172,56	81,52
[Pd(3-MesaldMe)]	1,991/1,975	2,006/2,012	83,89	177,35/176,27	89,32
[Pd(3-MeOsalen)]	1,981/1,981	2,010/2,010	83,98	176,33/176,33	90,42
[Pd(3-MeOsaldpd)]	2,042/2,042	2,005/2,005	96,23	172,65/172,65	81,70
[Pd(3-MeOsaldMe)]	1,991/1,974	2,006/2,012	83,92	177,27/176,21	89,57
[Pd(3-MeOsaldMe)]	1,983/1,983	2,008/2,008	83,62	177,00/177,00	88,30
[Pd(3-(MeOsaldphen))]	1,986/1,986	2,004/2,004	83,33	177,54/177,54	88,25
[Pd(3- <i>t</i> Busalen)]	1,975/1,975	2,016/2,016	84,13	176,31/176,31	90,91

Para as geometrias otimizadas foi obtida informação sobre a estrutura eletrónica, nomeadamente, a distribuição espacial da densidade eletrónica das HOMO e LUMO, as respetivas energias, a diferença de energia entre as duas orbitais e o momento dipolar elétrico.

Na fig. 4.9 estão representadas graficamente as HOMOs e LUMOs calculadas. Este tipo de representações é bastante útil pois permite obter informação das zonas mais reativas de um sistema molecular. Para a generalidade dos complexos, as HOMOs estão principalmente localizadas nos ligandos, em particular, nos átomos de oxigénio e nos anéis aromáticos. A contribuição do metal para as HOMOs é apenas de cerca de 18% para os complexos cujo substituinte nos fragmentos de aldeído é o metilo ou o *tert*-butilo e cerca de 13% para os complexos cujo referido substituinte é o metoxilo, à

exceção do [Pd(3-MeOsalphen)] em que esta contribuição é ligeiramente inferior (10,6%). No caso das LUMOs, a contribuição do metal também é pequena, cerca de 0,6-1,0%, havendo duas exceções: (i) nos dois complexos com uma ponte diimina mais longa, [Pd(3-Mesalpd)] e [Pd(3-MeOsalpd)], a contribuição do metal é significativamente superior (24,1 e 27,6%) e (ii) no complexo [Pd(3-MeOsalphen)], a referida contribuição é de apenas 0,08%. Ambas as exceções podem ser explicadas com base na flexibilidade/rigidez da ponte diimina. Quando a ponte diimina é mais flexível {como acontece com o [Pd(3-Mesalpd)] e o [Pd(3-MeOsalpd)]}, a distorção à planaridade é maior, o que poderá levar a uma maior sobreposição das orbitais do centro metálico com as orbitais do ligando, aumentando a contribuição do centro metálico. Se pelo contrário, a ponte diimina for mais rígida, como é o caso do [Pd(3-MeOsalphen)] devido ao caráter π da ligação entre carbonos diimínicos, a distorção será menor, bem como a sobreposição e, conseqüentemente, a contribuição do metal para a LUMO. De notar, que tanto para a HOMO, como para a LUMO, outras diferenças nos ligandos, nomeadamente, diferentes substituintes no fragmento aldeído não influenciam muito as percentagens de participação do centro metálico (fig. 4.9).

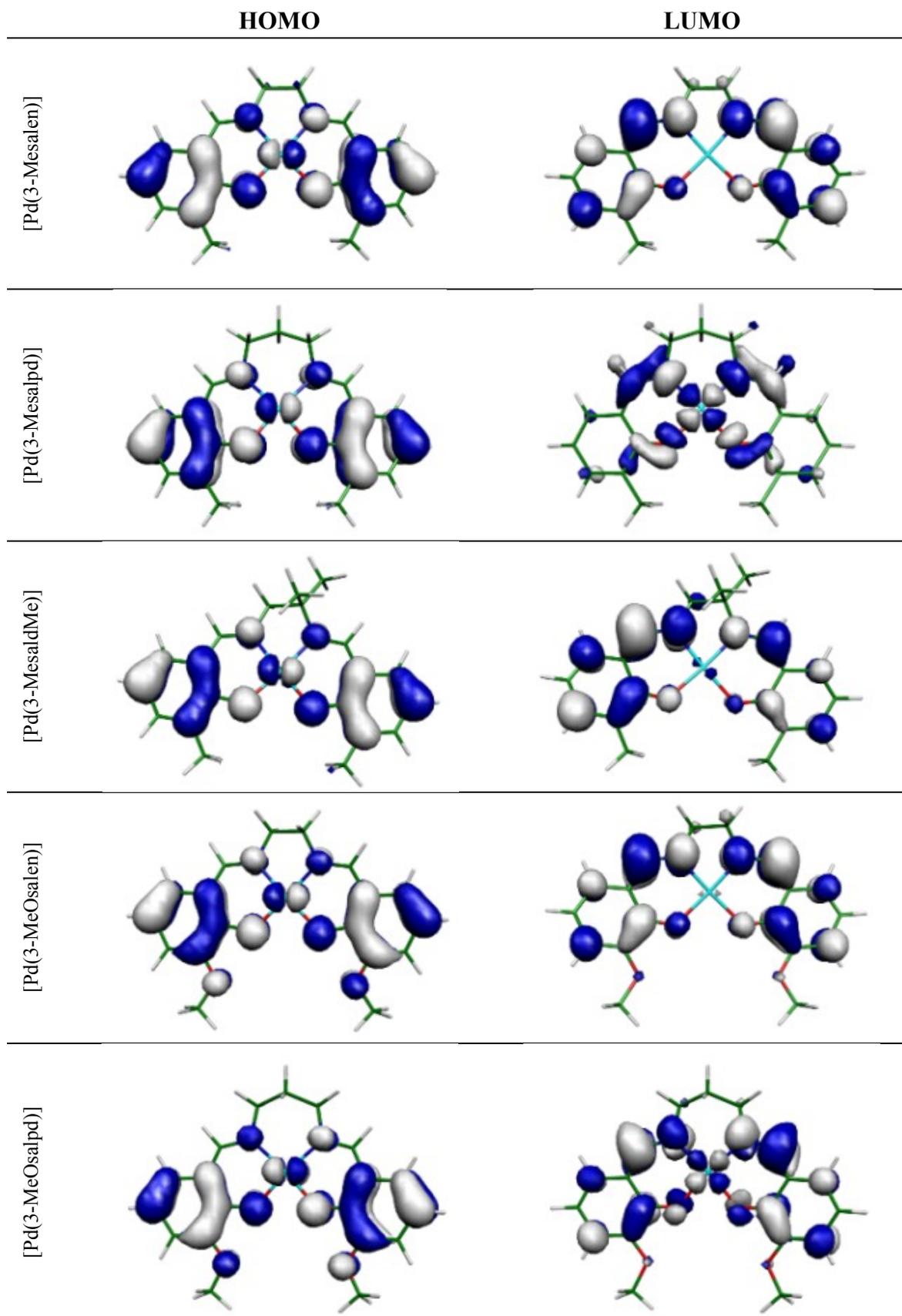
A baixa contribuição do metal para a HOMO está em conformidade com o facto do processo de oxidação-redução deste tipo de complexos (em solventes de baixo poder coordenante, como o acetonitrilo e o diclorometano) ser centrado no ligando e não no centro metálico como se verá no capítulo VII.

Tanto as HOMO como as LUMO de todos os complexos são aproximadamente anti-simétricas em relação ao plano molecular definido por N_2O_2 e ao plano perpendicular ao plano molecular que contém o centro metálico.

Os valores da energia da HOMO e da LUMO, a diferença de energia entre as duas orbitais e o momento dipolar elétrico para todos os complexos estudados encontram-se resumidos na tabela 4.10.

O complexo com a energia da HOMO mais baixa é o complexo com o substituinte *terc*-butilo nos fragmentos de aldeído, -5,04 eV. Os complexos cujo substituinte é metilo apresentam energias das HOMOs entre -4,99 e -4,95 eV. Para os complexos cujo substituinte é o metoxilo a energia das HOMOs varia entre -4, 4,4 e 4,72 eV, exceto no caso de [Pd(3-MeOsalphen)], cuja energia da HOMO é -4,93 eV. Se tomarmos como válido o teorema de Koopmans, o potencial de ionização é numericamente igual a $-E_{HOMO}$,^[153] de um modo geral a presença do grupo metoxilo facilita a oxidação do complexo.

Quanto à energia das LUMO, novamente os complexos com substituintes metoxilo nos fragmentos de aldeído apresentam valores mais altos, entre -1,35 e -1,25 eV, sendo a exceção [Pd(3-MeOsalphen)], com o valor de -2,06 eV. O complexo com o *terc*-butilo é o que apresenta o valor mais baixo, 1,50 eV. No caso dos complexos com o substituinte metilo esse valor varia entre -1,46 e -1,42 eV. Se novamente for tomado como válido o teorema de Koopmans, a afinidade eletrônica é numericamente igual a $-E_{\text{LUMO}}$,^[153] em geral, complexos com grupos metoxilo têm uma afinidade eletrônica maior que os com grupos metilo.



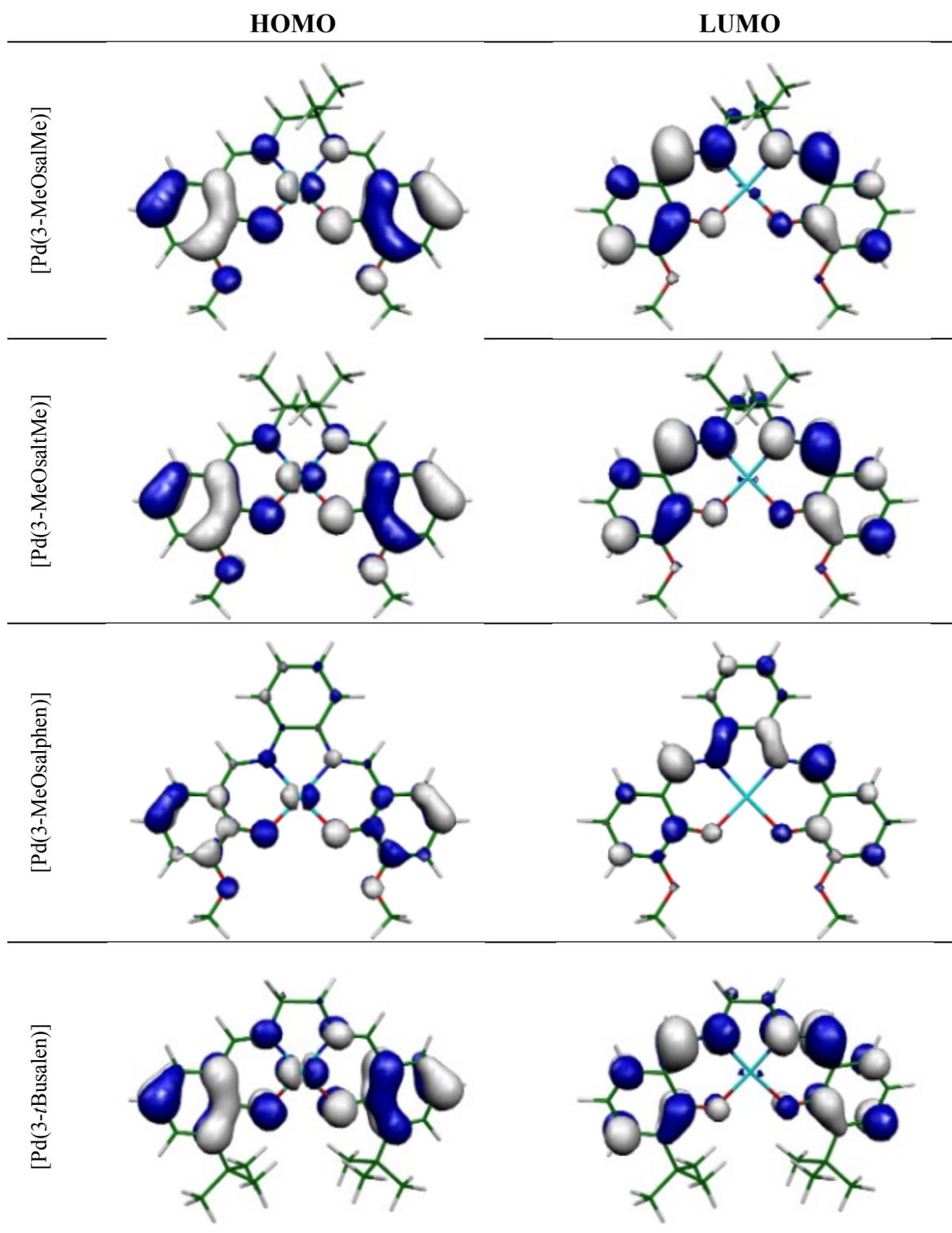


Figura 4.9 - Representações gráficas das orbitais: HOMO e LUMO para os complexos [Pd(*salen*)] sintetizados.

Todos os complexos estudados exibem momentos dipolares com a mesma direção e sentido, dos fragmentos de aldeído (pólo negativo) para a ponte diimina (pólo

positivo). Tal sugere que a ponte atua mais como aceitador de densidade eletrônica e os fragmentos de aldeído como dador de densidade eletrônica. Como seria de esperar tendo em conta a elevada eletronegatividade dos átomos de oxigênio, os complexos com grupos metoxilo no fragmento de aldeído apresentam menores momentos dipolares elétricos (entre 3,95 e 4,69 D) que os complexos com grupos metilo e *terc*-butilo (entre 5,49 e 6,46 D).

Tabela 4.10 - Energias das HOMO (E_{LUMO}) e LUMO (E_{HOMO}), a diferença de energia entre a HOMO e a LUMO (ΔE), a percentagem da contribuição do metal para cada uma dessas orbitais (Pd%_{HOMO/LUMO}) e o valor do dipolo elétrico para os complexos de paládio(II) obtidos por cálculos DFT.

Complexo	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	$\Delta E/eV$	Pd% _{HOMO}	Pd% _{LUMO}	Dipolo/D
[Pd(3-Mesalen)]	-4,99	-1,46	3,53	18,5	0,84	5,79
[Pd(3-Mesalpd)]	-4,98	-1,45	3,53	17,2	24,1	5,49
[Pd(3-MesaldMe)]	-4,95	-1,42	3,54	18,4	0,99	6,17
[Pd(3-MeOsalen)]	-4,72	-1,35	3,37	13,6	0,78	3,95
[Pd(3-MeOsaldpd)]	-4,70	-1,34	3,36	12,6	27,6	3,46
[Pd(3-MeOsaldMe)]	-4,68	-1,31	3,37	13,5	0,89	4,31
[Pd(3-MeOsaltMe)]	-4,64	-1,25	3,39	13,5	0,63	4,69
[Pd(3-MeOsalphen)]	-4,93	-2,06	2,88	10,6	0,08	2,31
[Pd(3- <i>t</i> Busalen)]	-5,04	-1,50	3,54	18,5	0,93	6,46

4.7 Conclusões

Foram sintetizados nove complexos [Pd(*salen*)] a partir de diferentes diaminas e diferentes derivados de salicilaldeído. Os compostos foram obtidos com um bom grau de pureza, para os elementos analisados (C, N e H) as diferenças entre os valores teóricos e os experimentais foram inferiores a 0,5%, tendo a estrutura química sido confirmada por RMN 1H .

Os diferentes complexos foram caracterizados por espectroscopia vibracional e eletrônica. A comparação entre os espectros vibracionais obtidos experimentalmente com espectros vibracionais obtidos por cálculos DFT, possibilitou a atribuição de diversas bandas a modos moleculares vibracionais. Em relação aos espectros eletrônicos dos complexos, no intervalo $\lambda = 200 - 1100$ nm, foram apenas observadas bandas com

elevados coeficientes de absorção molar atribuídas a transições eletrônicas intra-ligando e de transferência de carga.

A obtenção de monocristais de [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)] possibilitou a sua caracterização por difração de raios X. A análise dos dados cristalográficos revelou que as unidades *salen* se organizam em dímeros, em que as principais interações intradiméricas são pontes de hidrogênio do tipo C–H···O e interações entre os metalociclos do tipo $\pi\cdots\pi$.

As geometrias moleculares dos diferentes complexos foram otimizadas por cálculos DFT. No caso dos complexos analisados por difração de raios X, [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)], foi encontrada uma boa concordância entre os resultados teóricos e os resultados cristalográficos: diferenças inferiores a 0,04 Å e 4° para os comprimentos e os ângulos de ligação da esfera de coordenação, respectivamente.

Para as geometrias otimizadas foram determinados diversos parâmetros por cálculos DFT, destacando-se os momentos dipolares e a participação das orbitais do metal nas orbitais HOMO e nas orbitais LUMO. Os complexos estudados exibem momentos dipolares com a mesma direção e sentido, do fragmento de aldeído para a ponte diimina. Os momentos dipolares mais elevados foram obtidos para os complexos funcionalizados com grupos metilo e *tert*-butilo no fragmento de aldeído (5,49 - 6,46 D vs 3,95 - 4,69 D para os restantes complexos). As HOMOs e LUMOs estão principalmente localizadas nos ligandos, a participação das orbitais do metal nas orbitais HOMO é inferior a 18,5% e nas LUMO é inferior a 27,6%.

CAPÍTULO V

Eletropolimerização de Complexos [Pd(*salen*)]

5 Eletropolimerização de complexos [Pd(*salen*)]

O processo de eletropolimerização dos complexos por voltametria cíclica cuja síntese se encontra descrita no capítulo anterior foi estudado por três técnicas distintas: voltametria cíclica, espectroscopia eletrónica sob controlo eletroquímico (*in situ*) e microbalança de quartzo sob controlo eletroquímico (EQCM), sendo os principais resultados apresentados neste capítulo.

5.1 Estudos eletroquímicos do processo de eletropolimerização

Os filmes poliméricos baseados em complexos [Pd(*salen*)] foram preparados por voltametria cíclica, a técnica eletroquímica que permite obter filmes mais uniformes e com maior adesão ao substrato, para além de permitir compreender melhor o processo de polimerização.

Todos os complexos *salen* sintetizados foram estudados por voltametria cíclica nas condições descritas na secção 3.4.1 do Capítulo III. No entanto, para os complexos: [Pd(3-MeOsalphen)], [Pd(3-MesaldMe)], [Pd(3-MeOsaltMe)] e [Pd(3-*t*Busalen)] verificou-se não ser possível obter filmes eletroativos estáveis ou com suficiente aderência ao substrato, passíveis de serem analisados mais exhaustivamente.

Para os restantes complexos verificou-se que a estabilidade dos filmes é significativamente comprometida quando o potencial aplicado excede 1,2 V (*vs* Ag/AgCl), pelo que se optou por usar o valor 1,2 V como limite superior do intervalo de potencial na eletropolimerização. Este facto sugere a existência de um processo de oxidação irreversível que se inicia a aproximadamente 1,2 V e é comum a todos os polímeros. Em relação ao limite inferior, este foi escolhido de modo a ser possível visualizar os principais processos eletroquímicos.

Os voltamogramas cíclicos da fig. 5.1 são representativos do processo de polimerização dos diferentes filmes estudados. De um modo geral, durante os sucessivos ciclos de varrimento de potencial é possível observar um aumento gradual da intensidade de corrente, indicando uma progressiva acumulação de material eletroativo

à superfície do elétrodo de trabalho. Este facto é confirmado pela presença de um produto amarelo esverdeado na superfície do elétrodo que não se dissolve durante o processo anódico.

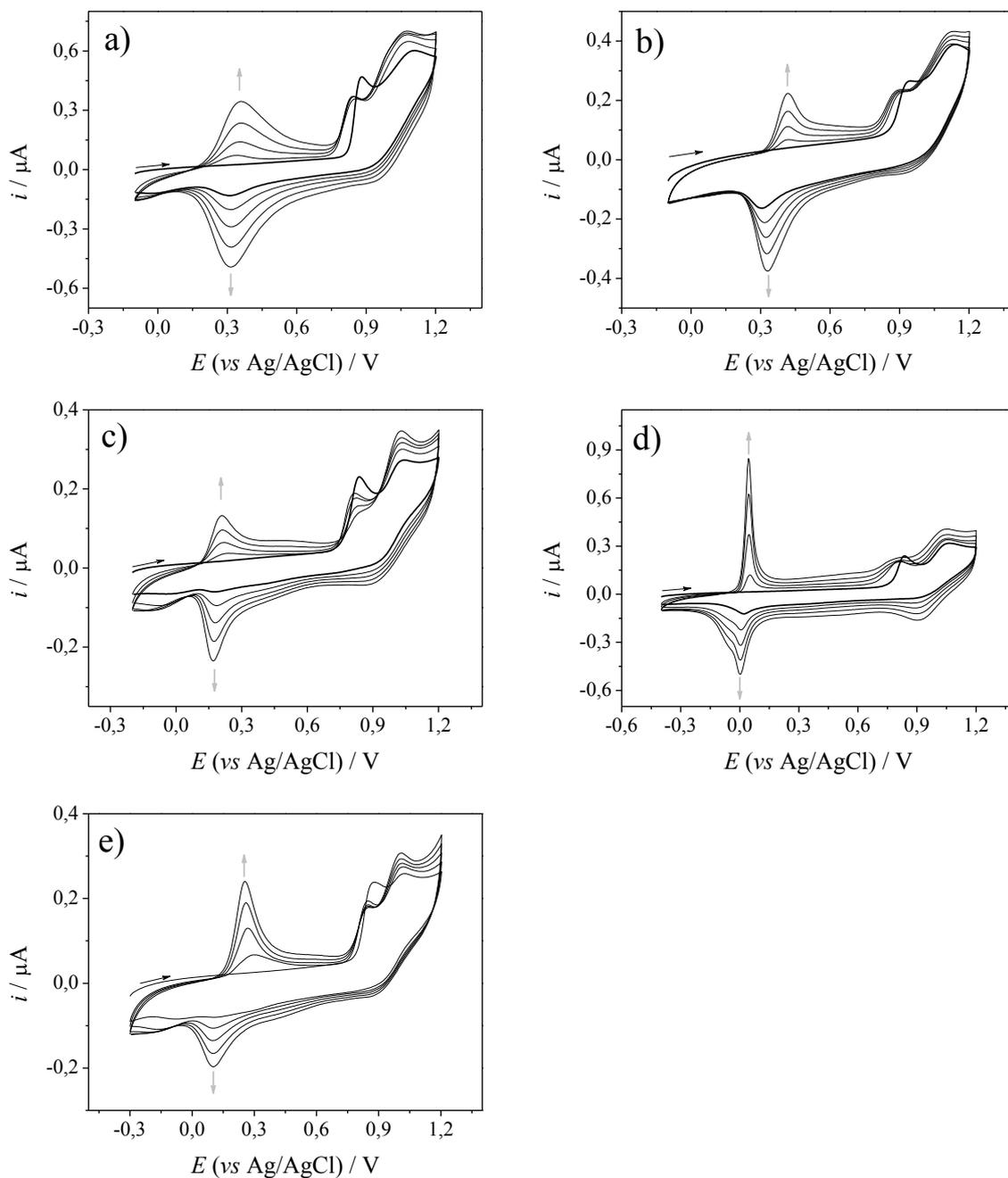


Figura 5.1 - Voltamogramas de polimerização dos complexos: a) [Pd(3-Mesalen)]; b) [Pd(3-MeOsalen)]; c) [Pd(3-Mesalpd)]; d) [Pd(3-MeOsaldpd)] e e) Pd(3-MeOsaldMe)], a $0,1 \text{ V s}^{-1}$, usando um elétrodo de platina como elétrodo de trabalho e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN como eletrólito de suporte.

Os resultados mais relevantes do processo de eletropolimerização dos complexos estudados encontram-se resumidos na tabela 5.1. Em todos os voltamogramas cíclicos

de polimerização, o do primeiro ciclo de varrimento de potencial difere significativamente dos restantes. No varrimento anódico do primeiro ciclo observa-se um processo a $E_{pa} = 0,84 - 0,94$ V e outro a $E_{pa} = 1,03 - 1,13$ V, sendo o primeiro atribuído à oxidação do monómero. Quanto ao segundo, poderá eventualmente corresponder a um segundo processo de oxidação do monómero ou a um processo de oxidação do filme entretanto formado. No varrimento catódico subsequente observa-se, em geral, apenas um pico, entre 0,02 e 0,31 V, que se atribui à redução do filme já formado.

A partir do primeiro ciclo, é possível observar o aparecimento de uma onda anódica entre 0,05 e 0,42 V, que é atribuída a um processo de oxidação do filme previamente formado, e que a onda anódica atribuída à oxidação do monómero aparece a potenciais menos positivos, nomeadamente, deslocada para potenciais mais negativos cerca de 0,02 - 0,04 V em relação à do primeiro ciclo. Este deslocamento deve-se, muito provavelmente, à existência de um fenómeno de nucleação: à oxidação do monómero diretamente à superfície do eléctrodo de trabalho, antes de aparecerem os primeiros núcleos de polímero (no primeiro ciclo de eletropolimerização), está provavelmente associado um sobrepotencial. Acresce que o potencial deste pico mantém-se praticamente invariante ao longo dos restantes ciclos, bem como a sua intensidade, o que corrobora a atribuição deste pico ao processo de oxidação do monómero.

Em relação à onda catódica, verifica-se apenas o aparecimento de um pico de muito baixa intensidade a potenciais entre 0,87 - 0,90 V e, no caso do complexo [Pd(3-MeOsaldpd)], observa-se um pico adicional a -0,06 V o que poderá eventualmente ser interpretado como o desdobramento do pico principal em dois.

Uma análise mais exaustiva da tabela 5.1 revela que a sequência dos potenciais de oxidação dos filmes estudados:

$$E_{\text{poli[Pd(3-Mesalpd)]}} > E_{\text{poli[Pd(3-Mesalen)]}} > E_{\text{poli[Pd(3-MeOsaldMe)]}} > E_{\text{poli[Pd(3-MeOsalen)]}} > E_{\text{poli[Pd(3-MeOsaldpd)]}}$$

é similar à dos potenciais de oxidação dos monómeros precursores:

$$E_{\text{[Pd(3-Mesalpd)]}} > E_{\text{[Pd(3-Mesalen)]}} \approx E_{\text{[Pd(3-MeOsaldMe)]}} > E_{\text{[Pd(3-MeOsalen)]}} \approx E_{\text{[Pd(3-MeOsaldpd)]}}$$

Qualitativamente é possível concluir que a combinação de substituintes na posição 3 do fragmento de aldeído e de substituintes na ponte diimina influenciam de modo semelhante os estados eletrónicos dos monómeros e dos correspondentes polímeros. Verifica-se também que a oxidação dos complexos com o substituinte metilo na posição 3 do fragmento do aldeído {[Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-Mesalpd)]} e dos respetivos polímeros ocorre a potenciais mais positivos que os complexos similares que

contêm um substituinte metoxilo {[Pd(3-MeOsalen)] e [Pd(3-MeOsaldpd)]} e os respectivos polímeros. Este resultado encontra-se de acordo com o previsto pelos valores de energia das HOMOs obtidos por cálculos DFT (ver secção 4.6, Capítulo IV)

Tabela 5.1 - Resultados eletroquímicos para o processo de polimerização de complexos [Pd(*salen*)] por voltametria cíclica usando um disco de platina como elétrodo de trabalho, em 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN (vs Ag/AgCl) a 0,1 V s⁻¹.^{a)}

Complexo	Intervalo de potencia/V	Picos anódicos/V		Picos catódicos/V	
		1º ciclo	2º - 5º ciclos	1º ciclo	2º - 5º ciclos
[Pd(3-Mesalen)]	[-0,1; 1,2]	0,88 1,04	0,34 0,84 1,04	0,31	0,30 (0,89)
[Pd(3-Mesaldpd)]	[-0,1; 1,2]	0,94 1,13	0,42 0,90 1,13	0,30	0,32 (0,90)
[Pd(3-MeOsalen)]	[-0,2; 1,2]	0,84 1,04	0,22 0,82 1,03	0,18	0,18 (0,89)
[Pd(3-MeOsaldpd)]	[-0,4; 1,2]	0,84 1,07	0,05 0,80 1,07	0,02	(-0,06) 0,02 (0,90)
[Pd(3-MeOsaldMe)]	[-0,3; 1,2]	0,88 1,03	0,30 0,85 1,02	0,10	0,10 (0,87)

^{a)} Os valores entre parêntesis referem-se a picos de baixa intensidade.

Apesar das diferenças entre os voltamogramas do processo de eletrodeposição, os primeiros ciclos de varrimento de cada complexo são semelhantes, o que sugere que o mecanismo de eletropolimerização é essencialmente o mesmo para os complexos [Pd(*salen*)] com diferentes substituintes.

A resposta voltamétrica dos filmes de poli[Pd(*salen*)] (potenciais dos picos) e a sua evolução durante o processo de polimerização é qualitativamente semelhante à observada para os complexos análogos de Cu(II) e Ni(II).^[87,89,90] No entanto, no caso dos polímeros preparados com os complexos *salen* de Pd, o processo de oxidação do monómero e dos respetivos polímeros ocorre a potenciais menos positivos. Esta ligeira dependência do potencial de oxidação com a natureza do metal aponta para a participação, embora pouco expressiva, do centro metálico na oxidação. Estes resultados são corroborados pelos obtidos por cálculos DFT, nomeadamente, pelos valores obtidos para a contribuição das orbitais do metal para as HOMOs, que para os complexos com grupos metilo no fragmento de aldeído foi cerca de 18% e para os com grupos metoxilo foi cerca de 13%.

Assumindo esta participação, e considerando que nos referidos complexos *salen* o estado de oxidação dos centros metálicos é +2, o facto dos complexos *salen* de paládio serem dos mais facilmente oxidáveis não é inteiramente inesperado já que o 3º potencial de ionização do paládio (3177 kJ mol^{-1}) é significativamente inferior ao do níquel (3395 kJ mol^{-1}) e ao do cobre (3555 kJ mol^{-1}).^[147]

Para filmes preparados com um diferente número de ciclos de eletropolimerização foi determinado o grau de cobertura eletroativa, Γ , em função do número de ciclos de varrimento de potencial (fig. 5.2). Em geral, o grau de cobertura eletroativa aumenta linearmente com o número de ciclos. Tal constitui uma evidência da elevada condutividade e estabilidade dos filmes, já que o aumento da espessura dos filmes não leva a uma diminuição da quantidade de filme eletroativo que se forma nos ciclos posteriores. No caso particular do poli[Pd(3-Mesalen)], ver fig. 5.2a), verifica-se mesmo um aumento da quantidade de filme formado em cada ciclo de varrimento com o aumento da espessura do filme, para filmes com cerca de 40 ciclos de eletropolimerização. Este comportamento foi apenas verificado para filmes deste complexo e foi confirmado por vários ensaios, em particular na zona de transição, 40 ciclos de eletropolimerização. Uma possível explicação é a ocorrência de alterações morfológicas ao longo do crescimento dos filmes que favoreçam a formação do próprio filme.

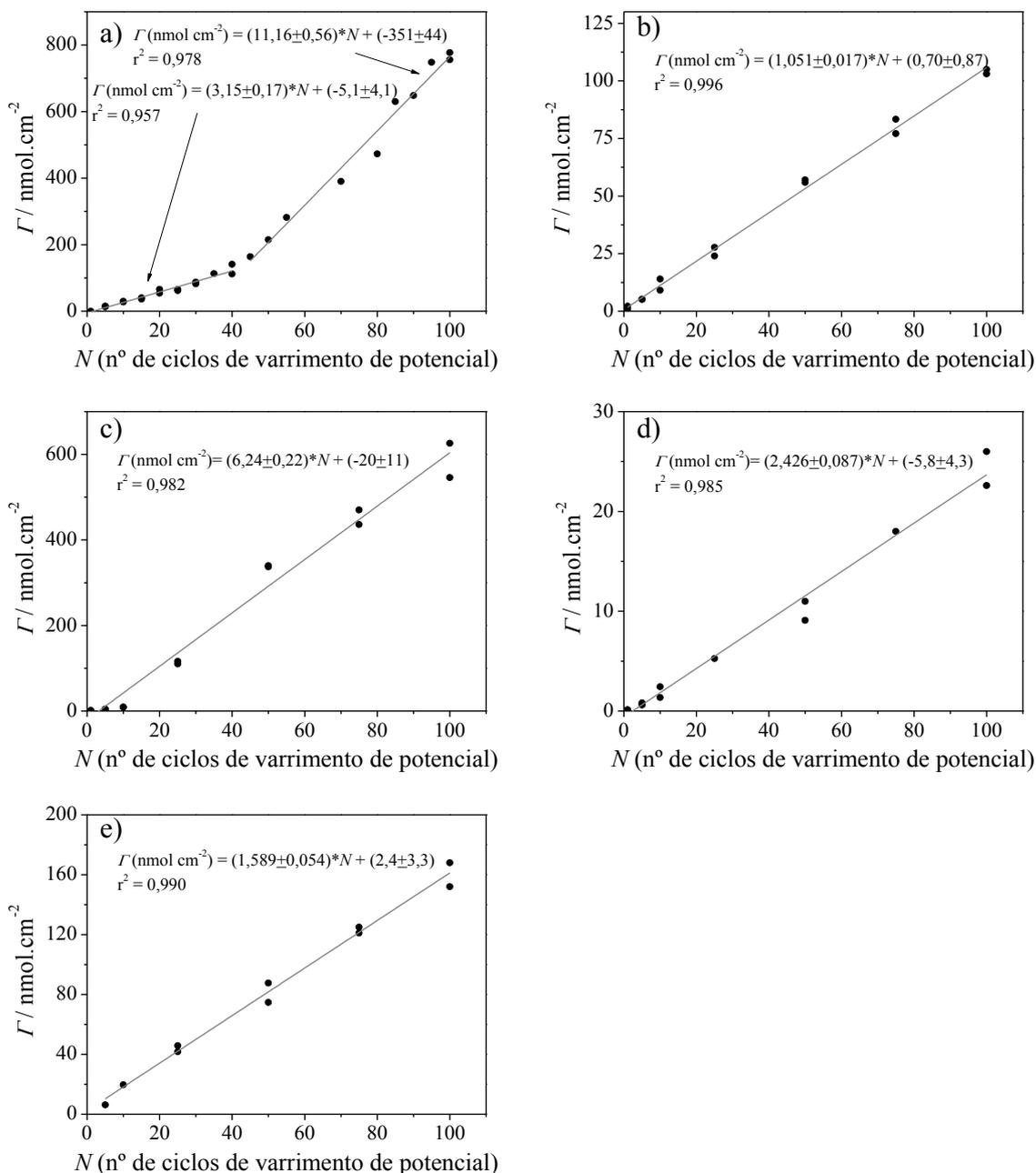


Figura 5.2 - Grau de cobertura eletroativa, Γ , em função do número de ciclos de varrimento de potencial para: a) poli[Pd(3-Mesalen)]; b) poli[Pd(3-Mesalpd)]; c) poli[Pd(3-MeOsalen)]; d) poli[Pd(3-MeOsaldpd)] e e) poli[Pd(3-MeOsaldMe)].

5.2 Estudo gravimétrico sob controlo eletroquímico

O transporte de massa durante o processo de eletropolimerização foi estudado por EQCM para filmes de poli[Pd(3-Mesalen)], os filmes que se revelaram ser mais estáveis. A variação de massa foi medida em função do potencial elétrico aplicado

durante o processo de polimerização ao longo de 3 ciclos de varrimento de potencial, a uma velocidade de $0,02 \text{ V s}^{-1}$, numa solução em acetonitrilo, $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ em [Pd(3-Mesalen)] e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TBAP (fig. 5.3).

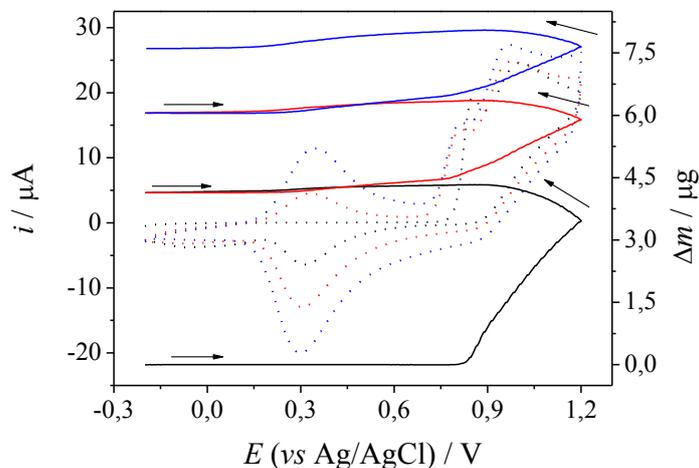


Figura 5.3 - Polimerização de um filme de poli[Pd(3-Mesalen)] com 3 ciclos de varrimento de potencial a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Linhas pontilhadas: i vs E , linhas sólidas: ΔM vs E , linhas de cor preta: 1º ciclo de varrimento de potencial, linhas de cor vermelha: 2º ciclo e linhas de cor azul: 3º ciclo.

Para o primeiro ciclo de varrimento de potencial, a deposição de massa na superfície do eletrodo de trabalho inicia-se a $0,80 \text{ V}$, cerca de $0,08 \text{ V}$ após ter-se verificado um aumento da intensidade de corrente (a $0,72 \text{ V}$). Este desfaseamento, que foi também observado na eletropolimerização de *N,N'*-2,3-dimetilbutano-1,2-diilbis(salicilideneiminato) níquel(II)^[86], sugere a existência de um fenómeno de nucleação, corroborando as conclusões obtidas pela análise dos resultados de voltametria cíclica (secção 5.1). Muito provavelmente, no início do processo de oxidação, a corrente resulta da formação de radicais catiónicos e oligómeros de baixa massa molecular que ficam dispersos na vizinhança da superfície do eletrodo, sendo nula a variação da massa. Assim que é atingida a sobressaturação, inicia-se a nucleação do polímero que se traduz num aumento abrupto da massa.

Durante o processo catódico do primeiro ciclo de varrimento verifica-se uma diminuição de massa, que corresponde à redução do filme previamente formado e durante o segundo e terceiro ciclos é visível um aumento de massa a partir de aproximadamente $0,2 \text{ V}$, correspondente à oxidação do polímero previamente formado.

A fig. 5.4 mostra a variação da massa do filme em função da carga obtida por integração das ondas voltamétricas ao longo do processo de polimerização. Se a deposição fosse um processo faradaico com 100% de eficácia e o filme fosse fino,

rígido e de composição e espessura constante, o gráfico seria linear. De facto, após 0,2 mC o gráfico é aproximadamente linear, mas o afastamento à linearidade indica que uma ou mais das condições acima citadas não se verifica(m) na íntegra.

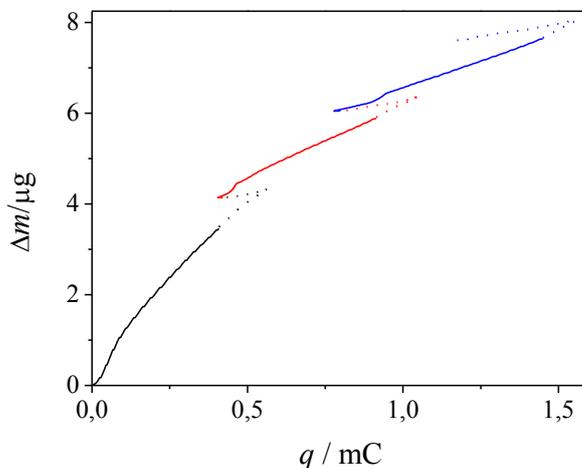


Figura 5.4 - Variação da massa em função da carga ao longo do processo de polimerização de um filme de poli[Pd(3-Mesalen)] com 3 ciclos de varrimento de potencial a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Linhas sólidas: varrimento anódico, linhas pontilhadas: varrimento catódico, linhas de cor de preta: 1º ciclo de varrimento, linhas de cor vermelha: 2º ciclo de varrimento e linhas de cor azul: 3º ciclo de varrimento.

5.3 Caraterização ótica

O processo de polimerização dos complexos [Pd(*salen*)] foram estudados por espectroscopia eletrónica em modo de transmissão sob controlo de potencial, mostrando todos um comportamento semelhante. Como exemplo representativo foram escolhidos os espectros adquiridos durante o processo de polimerização do complexo [Pd(3-Mesalen)] (fig. 5.13).

De um modo geral, durante os ciclos de polimerização do complexo [Pd(3-Mesalen)] ocorre um aumento generalizado da absorvância ao longo de toda a região do visível a partir do potencial que corresponde ao início da oxidação do filme. Verifica-se o aparecimento de duas bandas, com $\lambda_{\text{máx}}$ aproximadamente de 450 e 800 nm, cujas intensidades aumentam sempre até ao limite superior de potencial do varrimento de potencial. No final de cada ciclo, observa-se uma variação total não nula (irreversível) da absorvância associada à deposição do filme que combinada com o

aparecimento de novas bandas durante a oxidação é uma evidência da deposição de um filme eletrocromico à superfície do eletrodo.

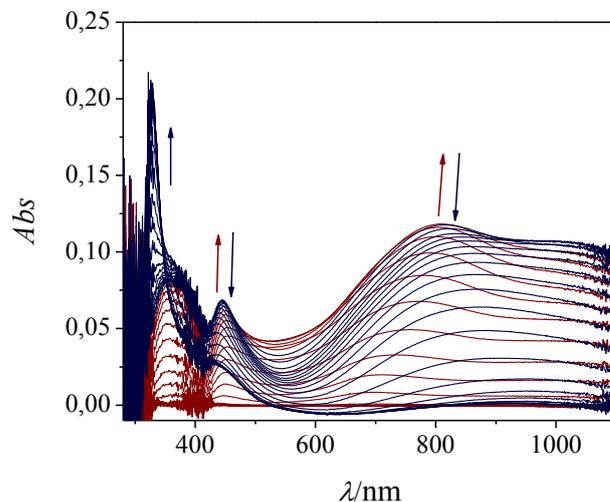


Figura 5.5 - Espectros eletrônicos adquiridos ao longo de um ciclo de eletrodeposição do complexo [Pd(3-Mesalen)]. Durante o varrimento anódico: espectros a linha azul; e durante o varrimento catódico: espectros a linha vermelha.

5.4 Conclusões

A partir dos complexos sintetizados foi possível obter filmes eletroativos por voltametria cíclica; no entanto, apenas para cinco deles, [Pd(3-Mesalen)], [Pd(3-Mesalpd)], [Pd(3-MeOsalen)], [Pd(3 MeOsaldpd)] e [Pd(3-MeOsaldMe)], foram obtidos filmes com estabilidade e/ou aderência ao eletrodo suficientes para serem estudados de modo mais aprofundado.

Os resultados obtidos apontam para os grupos metoxilo favorecerem a oxidação dos complexos e dos respectivos polímeros. A comparação entre os potenciais de oxidação dos complexos [Pd(*salen*)] e dos respectivos polímeros com os observados para complexos semelhantes de Ni(II) e Cu(II), sugere uma participação, mesmo que muito pouco expressiva, dos centros metálicos no processo de oxidação dos complexos e respectivos polímeros. Em relação, ao processo de eletropolimerização, tanto os resultados de voltametria cíclica como os de EQCM sugerem a ocorrência de um fenómeno de nucleação. Nos estudos de espectroscopia eletrônica verificou-se durante a polimerização que os filmes no estado oxidado apresentam um maior número de bandas

eletrónicas que no estado reduzido antecipando o comportamento electrocrómico dos filmes.

CAPÍTULO VI

Caraterização Eletroquímica dos Filmes Poliméricos

6 Caracterização eletroquímica dos filmes poliméricos

No capítulo anterior, pela análise dos voltamogramas de eletropolimerização dos complexos [Pd(*salen*)] sintetizados concluiu-se que os filmes obtidos apresentam um ou mais processos eletroquímicos. No entanto, o estudo limitou-se a filme imersos em soluções de monómero, ao longo do seu processo de formação. Posteriormente, o processo eletroquímico dos filmes foi investigado em soluções de eletrólito de suporte na ausência de monómero, por voltametria cíclica e por microbalança de quartzo sob controlo eletroquímico, EQCM, sendo os resultados obtidos e a respetiva análise apresentados neste capítulo.

6.1 Estudos Eletroquímicos por voltametria cíclica

Após o processo de eletrodeposição, os filmes foram lavados com acetonitrilo, imersos numa solução de eletrólito de suporte (sem monómero) e a sua resposta voltamétrica foi registada a várias velocidades de varrimento. Foi possível constatar que apenas ao fim de três a cinco a ciclos de varrimento de potencial (dependendo da velocidade de varrimento), a resposta eletroquímica obtida estabiliza, pelo que, salvo indicação em contrário, todos os voltamogramas cíclicos representados serão de filmes estabilizados (o terceiro no caso de velocidades de varrimento iguais ou inferiores a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ ou o quinto no caso de velocidades iguais ou superiores a $0,1 \text{ V s}^{-1}$). Este fenómeno é bastante comum, sendo conhecido por acondicionamento do filme.^[85]

Na fig. 6.1 apresentam-se as respostas voltamétricas a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ dos vários polímeros, nas quais é possível observar diferenças entre o primeiro varrimento de potencial e os restantes, atribuídas ao referido fenómeno de acondicionamento.

Como seria de esperar os voltamogramas cíclicos obtidos são, de um modo geral, idênticos aos obtidos durante o processo de polimerização, à exceção das ondas anódicas atribuídas à oxidação dos respetivos monómeros, que estão ausentes.

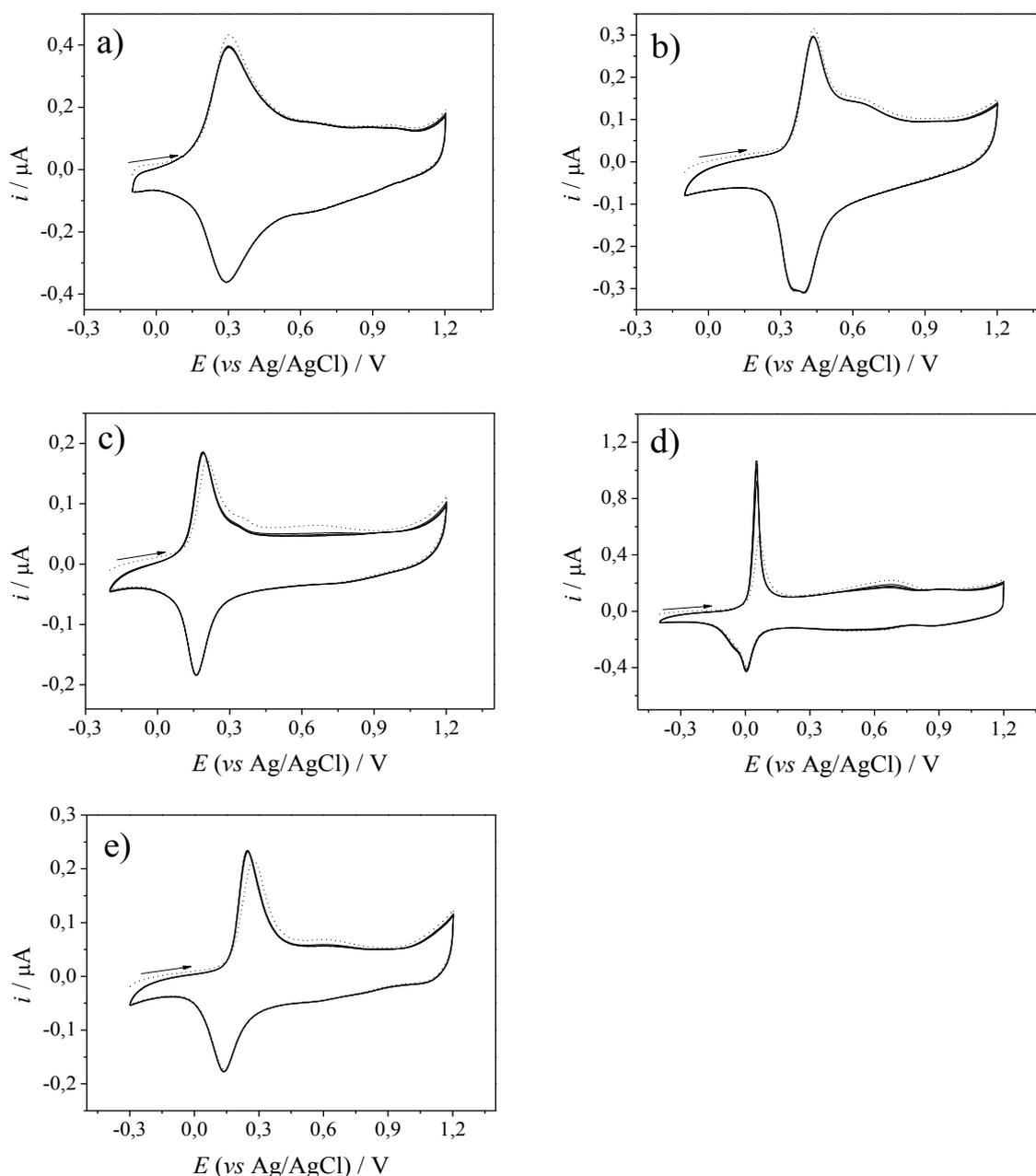


Figura 6.1 - Voltamogramas cíclicos obtidos ao longo de cinco varrimentos de potencial, a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ dos seguintes filmes imersos em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN : a) poli[Pd(3-Mesalen)]; b) poli[Pd(3-MeOsalen)]; c) poli[Pd(3-Mesalpd)]; d) poli[Pd(3-MeOsaldpd)] e e) poli[Pd(3-MeOsaldMe)]. Todos os filmes foram preparados com 5 ciclos de varrimento, encontrando-se os respectivos voltamogramas de eletropolimerização na fig. 5.1 do Capítulo V.

Observa-se a presença de outro processo eletroquímico que ocorre a potenciais mais positivos que $0,5 \text{ V}$, que apresenta intensidades de corrente relativamente baixas. Em alguns casos, com sucessivos varrimentos de potencial, ao longo do processo de acondicionamento, este processo torna-se praticamente insignificante. Não foi possível identificar a natureza deste processo eletroativo.

Comparando os voltamogramas cíclicos dos diferentes polímeros, constata-se que os dos polímeros com grupos metoxilo na posição 3 do fragmento de aldeído apresentam picos anódicos e catódicos mais estreitos, em relação aos dos polímeros similares mas com substituintes metilo no fragmento de aldeído. Por outro lado, se compararmos polímeros de complexos que estruturalmente apenas diferem no comprimento da ponte diimina, aqueles que são baseados em complexos com pontes mais longas {poli[Pd(3-Mesalpd)] e poli[Pd(3-MeOsald)]} apresentam picos mais estreitos, do que aqueles que são baseados em complexos idênticos mas com pontes mais curtas {poli[Pd(3-Mesalen)] e poli[Pd(3-MeOsalen)]}. Estes resultados evidenciam que pequenas alterações estruturais nos ligandos têm claro impacto no comportamento eletroquímico dos respetivos filmes poliméricos. Não obstante, o número de polímeros estudados é insuficiente para serem estabelecidas tendências.

Na tabela 6.1 encontram-se resumidos os resultados eletroquímicos mais relevantes para os polímeros estudados. Como já havia sido referido no capítulo anterior, os filmes preparados a partir de complexos com um substituinte metoxilo na posição 3 do fragmento de aldeído apresentam potenciais de pico a valores menos positivos (o pico anódico entre 0,05 - 0,28 V e o pico catódico entre 0,01 - 0,16 V) que os com o substituinte metilo (cujo pico anódico situa-se entre 0,30 - 0,44 V e o pico catódico entre 0,29 - 0,39 V). No caso dos polímeros poli[Pd(3-Mesald)] e poli[Pd(3-MeOsald)], os voltamogramas cíclicos apresentam dois picos anódicos principais (em vez de apenas um como acontece com os dos restantes polímeros). Uma possível explicação é a interação entre centros eletroativos vizinhos (ver secção 2.2.3, Capítulo II).

Na tabela 6.1, para além dos potenciais dos diferentes picos, encontra-se o número de oxidação, n , para os polímeros estudados. Os valores de n foram estimados pelo método descrito na secção 2.2.3 do Capítulo II. Para todos os polímeros, o valor de z (número de eletrões removidos de orbitais localizadas predominantemente nos centros metálicos por unidade monomérica) foi considerado zero, já que se verificou que se z tomasse um valor inteiro e positivo, o número de eletrões removido por anel aromático durante o processo de oxidação, y , seria negativo e, portanto, sem significado físico. Os valores de n obtidos foram todos fracionários sugerindo que o processo de oxidação é centrado no ligando e não no centro metálico. Um resultado semelhante já havia sido obtido para polímeros de complexos similares de Cu(II), poli[Cu(salen)], $0,30 \pm 0,02$, e

poli[Cu(saltMe)], $0,28 \pm 0,02$ ^[89], e polímeros de complexos similares de Ni(II), nomeadamente, para poli[Ni(*salen*)], $0,62$ ^[84], e poli[Ni(saltMe)], $(0,96 \pm 0,06)$ ^[87].

Tabela 6.1 - Estudo voltamétrico do processo de oxidação-redução de filmes de poli[Pd(*salen*)] em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/CH₃CN (potenciais vs Ag/AgCl) a $0,1 \text{ V s}^{-1}$. ^{a, b)}

Polímero	Intervalo de potencial/V	Potencial do pico, E_p /V		Número de oxidação, n
		Ciclo anódico	Ciclo catódico	
poli[Pd(3-Mesalen)]	[-0,1; 1,2]	0,30 (0,64) (0,98)	0,29 (0,64)	$0,18 \pm 0,01$
poli[Pd(3-Mesalpd)]	[-0,1; 1,2]	0,44 (0,62)	0,36 0,39	$0,28 \pm 0,05$
poli[Pd(3-MeOsalen)]	[-0,2; 1,2]	0,19 (0,33)	0,16	$0,23 \pm 0,01$
poli[Pd(3-MeOsaldpd)]	[-0,4; 1,2]	0,05 (0,67)	(-0,06) 0,01 (0,49) (0,87)	$0,47 \pm 0,01$
poli[Pd(3-MeOsaldMe)]	[-0,3; 1,2]	0,28 (0,61)	0,14 (0,56)	$0,18 \pm 0,04$

^{a)} Os valores para os picos de menor intensidade encontram-se entre parêntesis.

^{b)} Os filmes foram preparados com 5 ciclos de varrimento de potencial a uma velocidade de $0,1 \text{ V s}^{-1}$; tipicamente, os valores de Γ variam entre 5 a 50 nmol cm^{-2} .

Note-se que os valores apresentados para o número de oxidação são específicos para os intervalos de potencial usados na sua determinação. De realçar, que se forem considerados intervalos de potencial que se estendem a potenciais mais positivos, o número de oxidação obtido pode corresponder a um maior número de processos de oxidação e portanto ser superior.

Com a finalidade de estudar o processo de transporte de carga nos filmes poli[Pd(*salen*)], para cada um dos polímeros foram adquiridos voltamogramas cíclicos a diferentes velocidade de varrimento de potencial, para filmes com diferentes graus de cobertura eletroativa.

As fig. 6.2 a) a 6.2 d) são representativas da resposta voltamétrica dos filmes de poli[Pd(3-Mesalen)] a diferentes velocidades de varrimento, de $0,05$ a 1 V s^{-1} , tendo sido obtidas para: um filme fino, preparado com 5 ciclos de eletropolimerização ($\Gamma = 12,9 \text{ nmol cm}^{-2}$), e um filme espesso, preparado com 100 ciclos de eletropolimerização ($\Gamma = 777 \text{ nmol cm}^{-2}$).

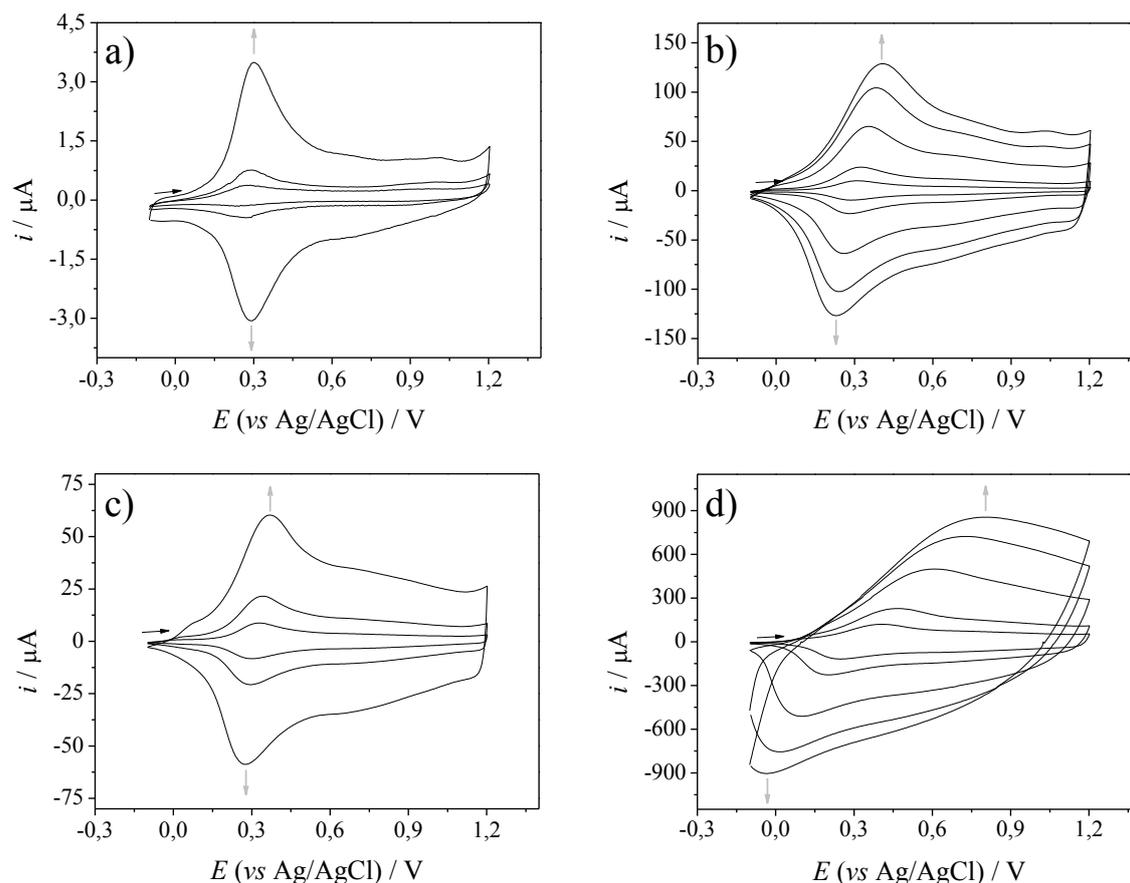


Figura 6.2 - Estudo cinético de dois filmes de poli[Pd(3-Mesalen)]: um filme fino ($\Gamma = 12,9 \text{ nmol cm}^{-2}$), gráficos a) e b); e um filme espesso ($\Gamma = 777 \text{ nmol cm}^{-2}$) gráficos c) e d). Velocidades de varrimento baixas: 0,01; 0,02 e 0,05 V s^{-1} , gráficos a) e c) e velocidades de varrimento altas: 0,1; 0,2; 0,5; 0,8 e 1 V s^{-1} , gráficos b) e d).

Para filmes de diferentes graus de cobertura eletroativa foi avaliada a dependência da intensidade da corrente e do potencial dos picos com a velocidade de varrimento de potencial, através de representações gráficas: E_p vs $\log \nu$ e $\log |i_p|$ vs $\log \nu$, onde i_p é a intensidade de corrente do pico, ν a velocidade de varrimento e E_p o potencial do pico. Na fig. 6.3 podem-se encontrar as duas representações gráficas para os varrimentos de potencial apresentados na fig. 6.2. Pela análise destes gráficos, verifica-se que ambos os tipos de filmes avaliados (filmes finos e espessos) a intensidade de corrente do pico depende da velocidade de varrimento de modo praticamente linear, já que o declive de $\log |i_p|$ versus $\log \nu$ é próximo de 1, o que permite concluir que para o intervalo de velocidades de varrimento de potencial usadas, os filmes apresentam um transporte de carga que obedece a um regime de camada fina.

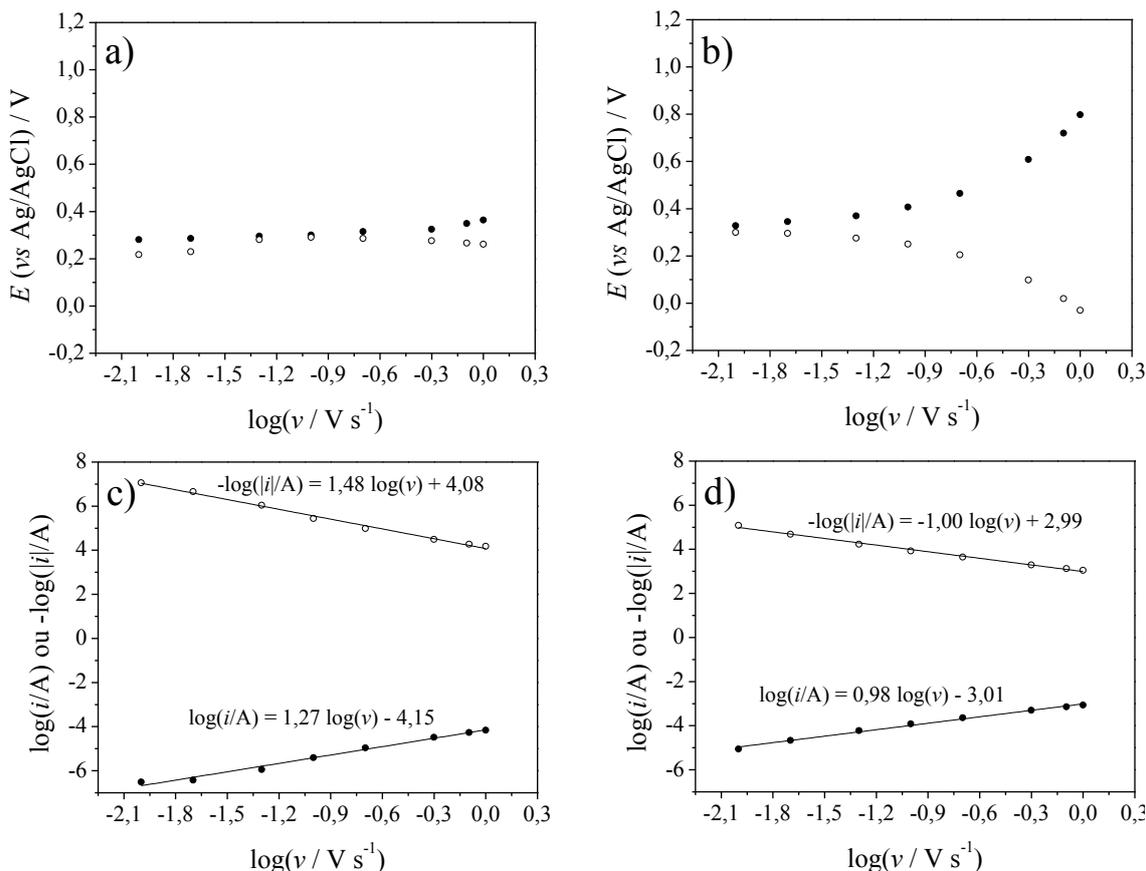


Figura 6.3 - Gráficos E_p versus $\log \nu$ para filmes de poli[Pd(3-Mesalen)]: a) filme fino ($\Gamma = 12,9 \text{ nmol cm}^{-2}$) e b) filme espesso ($\Gamma = 777 \text{ nmol cm}^{-2}$). Processo anódico, círculos pretos e processo catódico, círculos brancos. Gráficos $\log |i_p|$ versus $\log \nu$ para filmes de poli[Pd(3-Mesalen)]: c) filme fino ($\Gamma = 12,9 \text{ nmol cm}^{-2}$) e d) filme espesso ($\Gamma = 777 \text{ nmol cm}^{-2}$). Processo anódico, círculos pretos e processo catódico, círculos brancos.

No caso dos filmes com graus de cobertura eletroativa até aproximadamente 20 nmol cm^{-2} , tal como seria de esperar os potenciais dos picos anódico e catódico praticamente não variam com a velocidade de varrimento. No caso dos filmes mais espessos, com graus de cobertura eletroativa superiores a 90 nmol cm^{-2} , à medida que se aumenta a velocidade de varrimento, os picos anódicos deslocam-se para potenciais mais positivos e os picos catódicos para potenciais mais negativos, o que sugere a existência de efeitos resistivos no filme.

Os filmes de poli[Pd(3-Mesalpd)] e poli[Pd(3-MeOsaldMe)] apresentam comportamentos similares, encontrando-se na tabela 6.2 os valores do declive $d \log |i_p| / d \log \nu$ encontrados para filmes finos, espessos e de espessura intermédia.

Os filmes dos outros dois polímeros, poli[Pd(3-MeOsalen)] e poli[Pd(3-MeOsaldpd)], como se pode constatar pelos valores encontrados para o declive

$d\log i_p/d\log \nu$, apresentam um comportamento diferente. A título de exemplo, na fig. 6.4 são representados voltamogramas cíclicos para um filme de poli[Pd(3-MeOsalen)] preparado com 5 ciclos de eletrodeposição ($\Gamma = 24,3 \text{ nmol cm}^{-2}$) e um preparado com 100 ciclos de eletrodeposição ($\Gamma = 546 \text{ nmol cm}^{-2}$), adquiridos a diferentes velocidades de varrimento de potencial. As correspondentes representações: E_p vs $\log \nu$ e $\log i_p$ vs $\log \nu$ encontram-se na fig. 6.5.

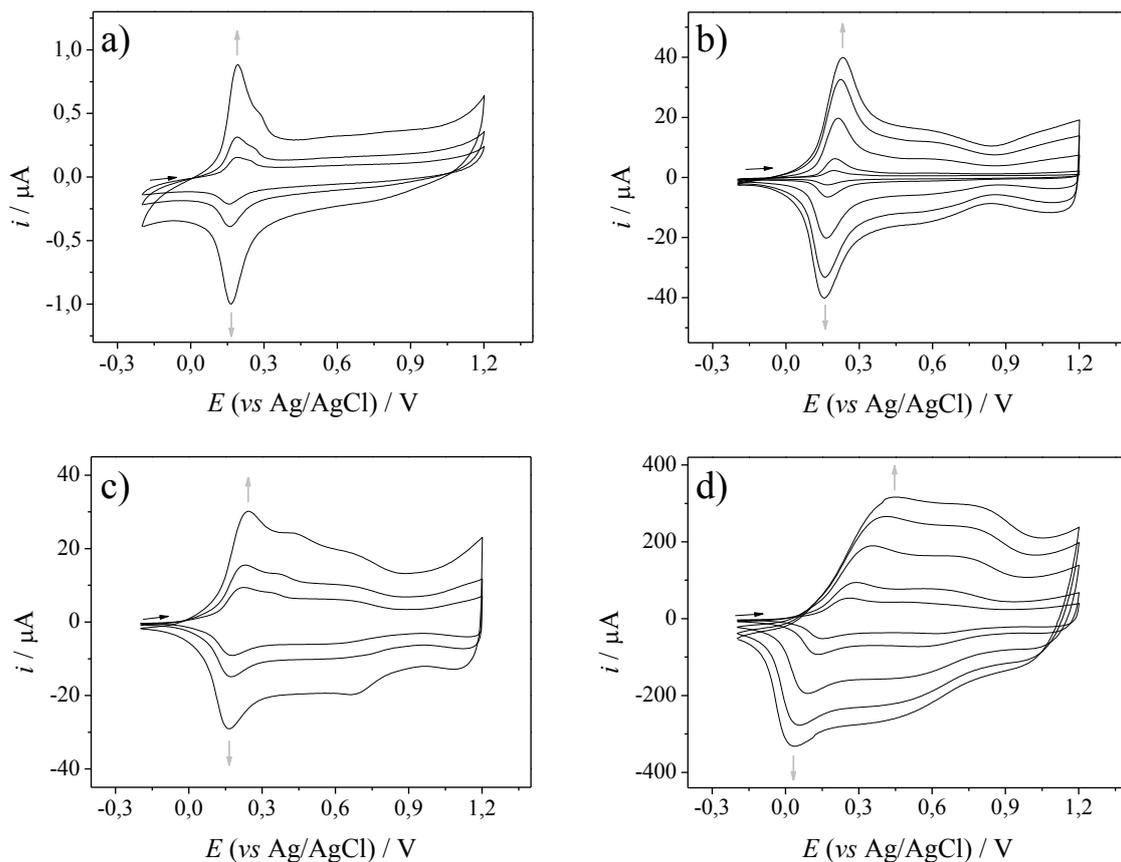


Figura 6.4 - Estudo cinético de dois filmes de poli[Pd(3-MeOsalen)]: um filme fino ($\Gamma = 24,3 \text{ nmol cm}^{-2}$) gráficos a) e b); e um filme espesso ($\Gamma = 546 \text{ nmol cm}^{-2}$) gráficos c) e d). Velocidades de varrimento baixas: 0,01; 0,02 e 0,05 V s^{-1} , gráficos a) e c) e velocidades de varrimento altas: 0,1; 0,2; 0,5; 0,8 e 1 V s^{-1} , gráficos b) e d).

No caso de filmes finos de poli[Pd(3-MeOsalen)] (preparados com 5 ciclos de eletropolimerização, $\Gamma = 24,3 \text{ nmol cm}^{-2}$), a intensidade da corrente do pico depende da velocidade de varrimento do potencial de modo praticamente linear (declive $d\log i_p/d\log \nu$ próximo de 1), pelo que se pode concluir que o transporte de carga obedece a um regime de camada fina. Já para filmes espessos de poli[Pd(3-MeOsalen)] (filmes preparados com 100 ciclos de eletropolimerização, $\Gamma = 546 \text{ nmol cm}^{-2}$), o declive

$d\log i_p/d\log v$ é próximo de 0,5, *i.e.*, a intensidade de corrente do pico depende de modo quase linear da raiz quadrada da velocidade de varrimento, sugerindo que o transporte de carga é controlado por difusão. Uma análise similar pode ser realizada para os filmes de poli[Pd(3-MeOsaldpd)].

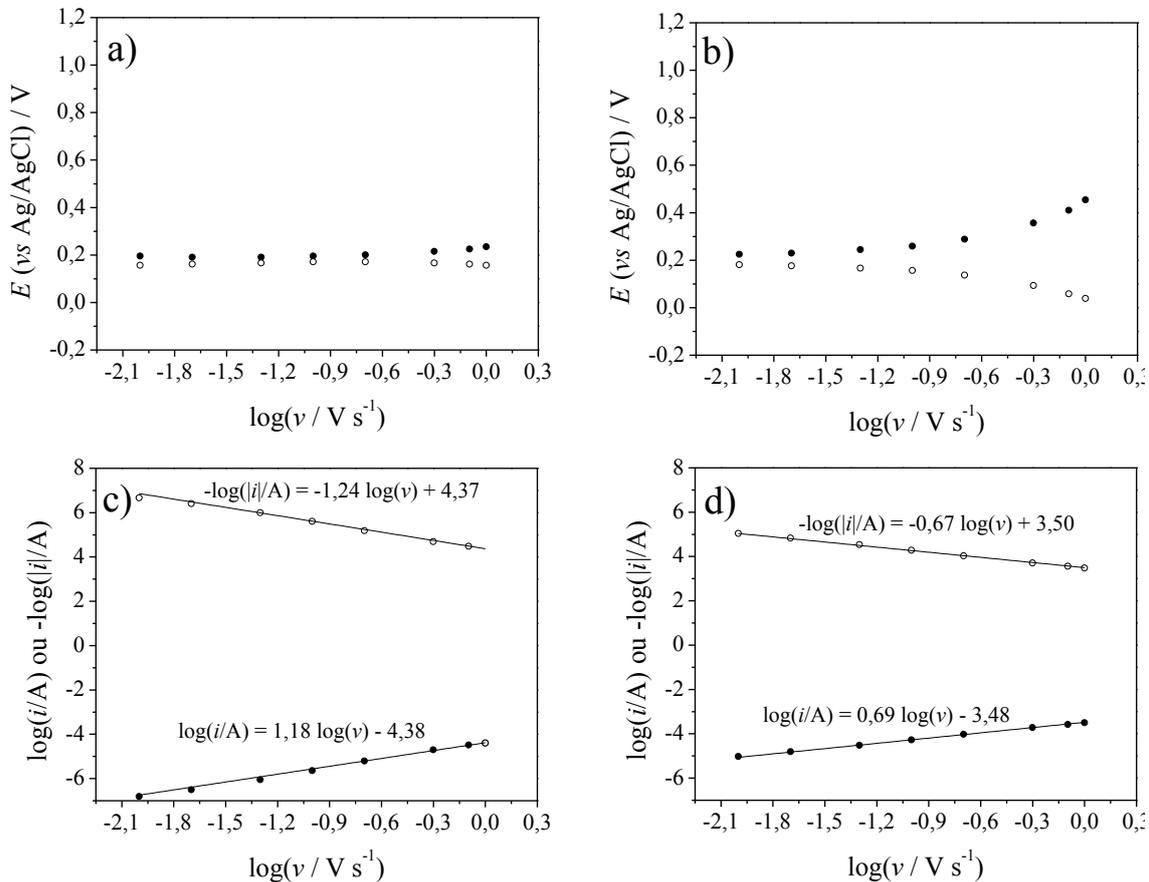


Figura 6.5 - Gráficos E_p versus $\log v$ para filmes de poli[Pd(3-MeOsalen)]: a) filme fino ($\Gamma = 24,3 \text{ nmol cm}^{-2}$) e b) filme espesso ($\Gamma = 546 \text{ nmol cm}^{-2}$). Processo anódico, círculos pretos e processo catódico, círculos brancos. Gráficos $\log|i_p|$ versus $\log v$ para filmes de poli[Pd(3-MeOsalen)]: c) filme fino ($\Gamma = 24,3 \text{ nmol cm}^{-2}$) e d) filme espesso ($\Gamma = 546 \text{ nmol cm}^{-2}$). Processo anódico, círculos pretos e processo catódico, círculos brancos.

Relativamente ao comportamento dos potenciais de pico de filmes de poli[Pd(3-MeOsalen)] e de filmes de poli[Pd(3-MeOsaldpd)], com a variação da velocidade de varrimento de potencial, os picos anódicos deslocam-se para potenciais mais positivos e os picos catódicos para potenciais mais negativos. No caso de filmes de poli[Pd(3-MeOsalen)] e de poli[Pd(3-MeOsaldpd)] com graus de cobertura eletroativa intermédios, o declive $d\log|i_p|/d\log v$ apresenta um valor intermédio entre 1 e 0,5, indicando um regime misto, entre regime de camada fina e transporte por difusão.

Tabela 6.2 - Estudo cinético do processo de oxidação-redução de filmes de poli[Pd(*salen*)] em 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN (potenciais vs Ag/AgCl) a 0,1 V s⁻¹.

Polímero	Nº de ciclos de eletropolimerização	$\Gamma/\text{nmol cm}^{-2}$	Declives ($d\log i_p/d\log v$)	
			Anódico	Catódico
poli[Pd(3-Mesalen)]	5	12,9	1,30	1,32
	50	215	1,08	1,12
	100	777	0,98	1,00
poli[Pd(3-Mesalpd)]	5	5,12	1,17	1,11
	50	57,0	1,08	1,04
	100	105	1,04	1,01
poli[Pd(3-MeOsalen)]	5	24,3	1,24	1,18
	50	321	0,78	0,80
	100	546	0,67	0,69
poli[Pd(3-MeOsaldpd)]	5	3,45	0,84	0,92
	50	33,7	0,64	0,78
	100	62,6	0,55	0,60
poli[Pd(3-MeOsaldMe)]	5	5,84	1,12	1,04
	50	183	1,06	1,10
	100	347	1,02	1,04

6.2 Estudo das espécies transferidas sob controlo eletroquímico

O transporte de massa durante o processo eletroquímico foi estudado por microbalança de cristal de quartzo sobre controlo eletroquímico, EQCM, para filmes de poli[Pd(3-Mesalen)], os filmes que se revelaram ser mais estáveis. A variação de massa do filme de poli[Pd(3-Mesalen)] foi registada ao longo de ciclos de varrimento de potencial a 0,02 Vs⁻¹ na presença de diferentes eletrólitos de suporte: TBAPF₆, TBAP, TBABF₄ e TEAP (fig. 6.6). Os voltamogramas cíclicos obtidos foram todos semelhantes; aquele que mais se distingue é o obtido com TABPF₆, em que o principal pico apresenta uma maior largura a meia altura que nos voltamogramas cíclicos para os restantes eletrólitos.

A variação de massa dos filmes foi determinada a partir da variação da frequência de ressonância do cristal de quartzo, tendo sido usada a equação Sauerbrey (equação 2.20, apresentada no Capítulo II). Esta equação é apenas válida para camadas de material acusticamente finas. No presente trabalho, não tendo sido possível realizar medições de impedância eletroacústica para garantir que os filmes eram acusticamente finos, foi admitido que sim, com base em resultados já publicados para filmes similares de Ni(II).

Em relação às respostas gravimétricas, para os eletrólitos de suporte: TBAPF₆, TBAP, TBABF₄ e TEAP, a massa aumenta durante o varrimento anódico e diminui durante o catódico, revelando a existência de movimento de espécies na interface filme/eletrólito. A histerese observada na variação de massa durante os varrimentos cíclicos de potencial é pouco significativa, pelo que se pode concluir que a quantidade de espécies químicas ocluídas no interior da estrutura do filme de modo irreversível é mínima.

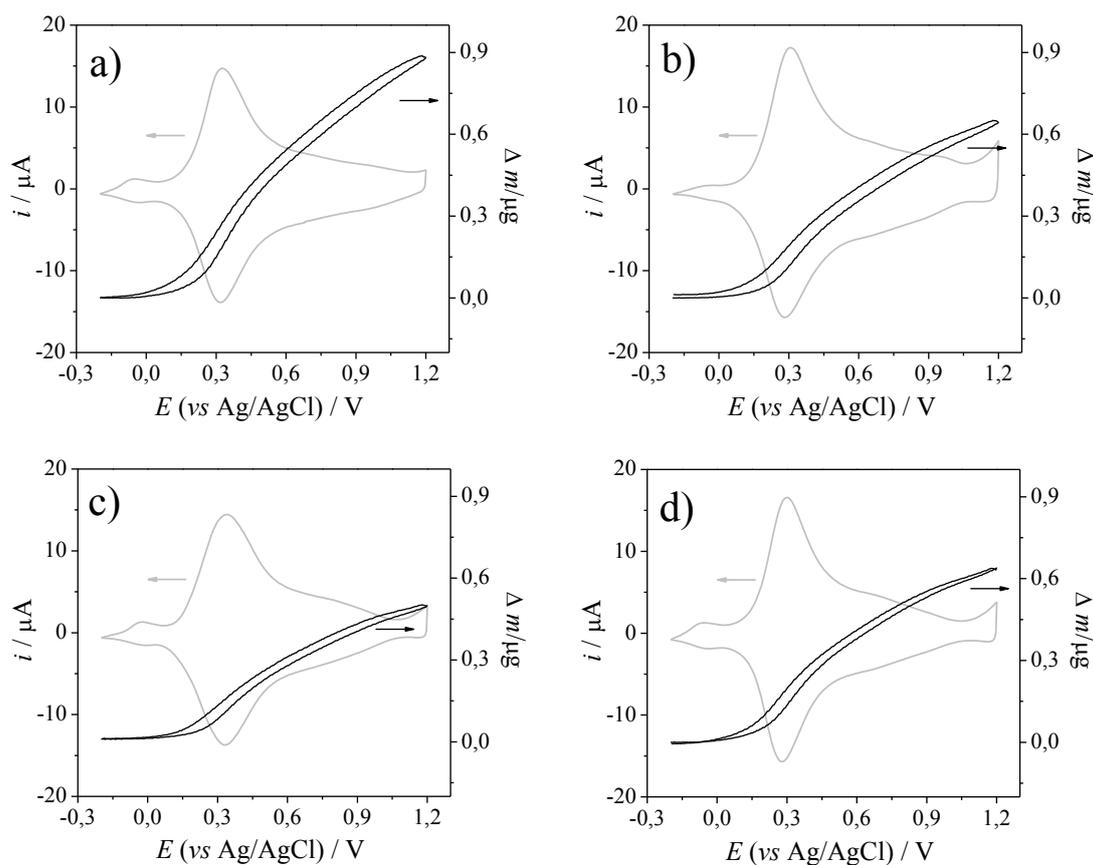


Figura 6.6 - Variação de massa de um filme de [Pd(3-Mesalen)] ($\Gamma = 83,7 \text{ nmol cm}^{-2}$) em função do potencial aplicado registada durante o varrimento de potencial a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ na presença de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ eletrólito/CH₃CN (linha preta). Eletrólitos: a) TBAPF₆; b) TBAP; c) TBABF₄; e d) TEAP. O respetivo voltamograma cíclico encontra-se sobreposto (linha cinzenta).

Para uma melhor compreensão do processo de transporte de massa no processo eletroquímico, a variação de massa em função da carga foi determinada por integração da onda voltamétrica, para os quatro eletrólitos de suporte estudados, como representado na fig. 6.7.

Para o filme se manter eletricamente neutro durante a oxidação e a redução deverá ocorrer um movimento de íons compensatório. No processo de oxidação deverá ocorrer um fluxo de aniões da solução para o filme, ou de catiões* do filme para a solução, e durante o processo de redução, um fluxo de aniões do filme para a solução, ou de catiões do filme para a solução. As variações de massa do filme observadas, aumento durante a oxidação e diminuição durante a redução, indiciam que a eletroneutralidade do filme é mantida através da transferência de aniões da solução para o filme e vice-versa.

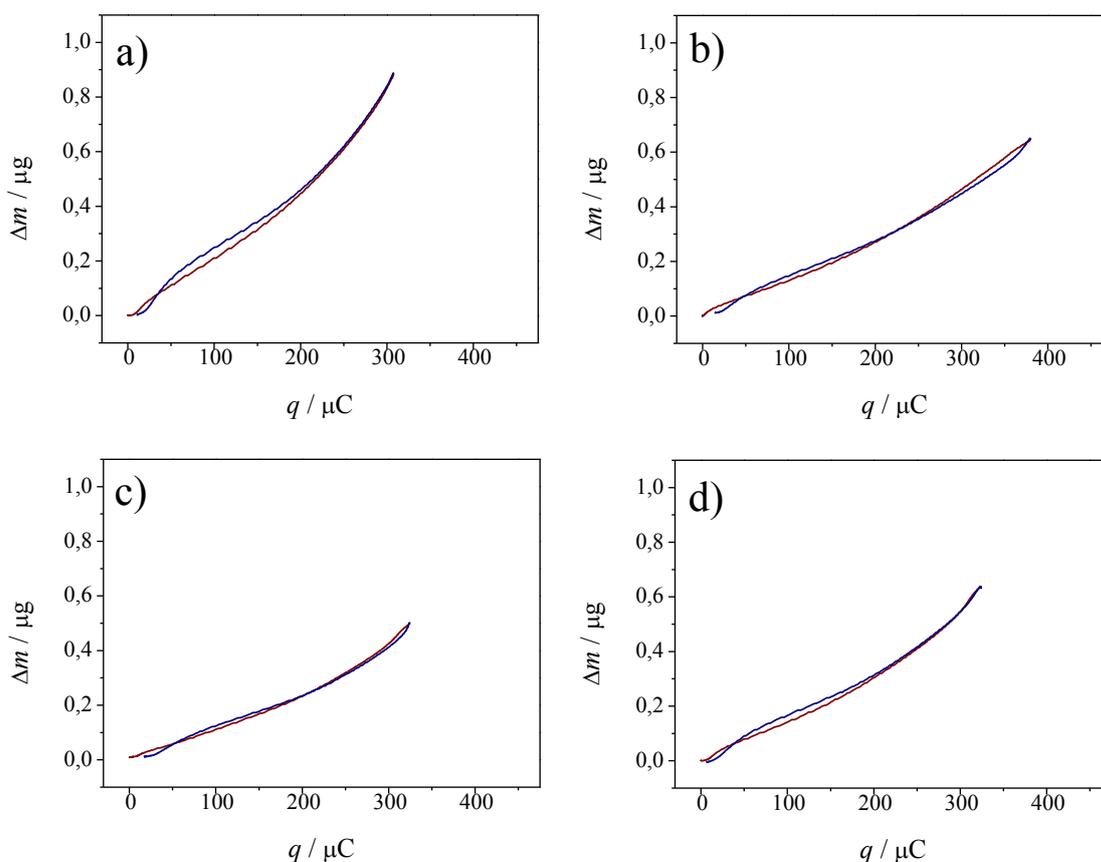


Figura 6.7 - Variação da massa de um filme de poli[Pd(3-Mesalen)] ($\Gamma = 83,7 \text{ nmol cm}^{-2}$), durante um ciclo de varrimento de potencial a $0,02 \text{ V s}^{-1}$, quando imerso em soluções de diferentes eletrólitos de suporte: a) TBAPF₆; b) TBAP; c) TBABF₄; e d) TEAP. Linha vermelha: varrimento anódico, linha azul: varrimento catódico.

Para estes quatro gráficos Δm vs q foi determinada a massa molar efetiva, ΔM_{ef} , que corresponde à variação de massa por mole de eletrões (removidos ou injetados), através do declive, $d(\Delta m)/dq$, usando a equação^[86]:

*Catiões previamente ocluídos no filme durante a sua formação.

$$\Delta M_{ef} = \frac{d(\Delta m)}{dq} F \quad (6.1)$$

onde F é a constante de Faraday. Os valores obtidos para a região do principal pico anódico (0,25 - 0,35 V) encontram-se na tabela 6.3.

Se a variação de massa registada ao longo dos varrimentos de potencial fosse somente devida a um fluxo de aniões de eletrólito (entre o filme e a solução eletrolítica), seria de esperar que o valor de ΔM_{ef} fosse constante e numericamente igual à massa molar do anião.

Como se pode depreender pelos gráficos da fig. 6.7, até $\approx 250 \mu\text{C}$, para os quatros eletrólitos de suporte, o declive $d(\Delta m)/dq$ é de facto aproximadamente constante, no entanto, a partir daí o seu valor aumenta até ao final do varrimento anódico, sendo a resposta catódica idêntica.

Em relação ao valor de ΔM , ele é significativamente superior ao valor da massa molar do anião do eletrólito de suporte (tabela 6.3), observando-se, no entanto, uma correlação entre os dois valores. Para eletrólitos com o mesmo catião (TBAPF₆, TBAP, TBABF₄), quanto maior é a massa molar do anião maior é ΔM_{ef} e, no caso de eletrólitos com o mesmo anião mas diferentes catiões (TBAP e TEAP), a diferença encontrada nos valores de ΔM_{ef} é mínima (tabela 6.3). Estes resultados sugerem uma fraca ou inexistente participação do catião do eletrólito no processo de compensação de carga.

Por outro lado, os factos: (i) o aumento de massa verificado na oxidação ser superior ao esperado devido à entrada do respetivo anião e (ii) ΔM_{ef} não depender linearmente da carga acumulada no filme indicam que a par da entrada do anião no filme ocorre também a entrada de outras espécies existentes em solução, nomeadamente, moléculas de solvente, CH₃CN.

Contudo é de realçar, que os resultados obtidos não permitem excluir a existência de um fluxo de catiões do eletrólito entre o filme e a solução, já que a sua entrada pode ser compensada por um movimento de aniões.

Tabela 6.3 - Resultados de EQCM para um filme de poli[Pd(3-Mesalen)] ($\Gamma = 83,7 \text{ nmol cm}^{-2}$), durante um varrimento anódico a $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Eletrólito	$M_{\text{anião}}/\text{g mol}^{-1}$	$M_{\text{catião}}/\text{g mol}^{-1}$	$\Delta M^{\text{a)}/\text{g mol}^{-1}$
TBAP	99,45	242,46	113
TEAP	99,45	130,25	128
TBABF ₄	86,8	242,46	101
TBAPF ₆	144,96	242,46	188

^{a)} Massa molar efetiva para a região, entre 0,25 e 0,35 V.

De referir, que os resultados obtidos por EQCM para filmes de poli[Pd(3-Mesalen)] são semelhantes aos já publicados para filmes de poli[Ni(saltMe)], imersos em soluções de TEAP/CH₃CN e TEAPF₆ (hexafluorofosfato de tetraetilamónio)/CH₃CN, nomeadamente, o papel predominante do anião do eletrólito de suporte na manutenção da eletroneutralidade dos filmes.^[86]

6.3 Conclusões

Os filmes de poli[Pd(*salen*)] preparados apresentam um processo eletroquímico entre aproximadamente 0,0 e 0,5 V (*vs* Ag/AgCl). Regra geral, este processo eletroquímico obedece a um regime de camada fina, à exceção de filmes relativamente espessos (preparados com 50 e mais ciclos de eletrodeposição) de poli[Pd(3-MeOsalen)] e de poli[Pd(3-MeOsald)] (Γ superiores a 321 e 33,7 nmol cm⁻² respetivamente) cujos principais processos eletroquímicos são controlados por difusão ou um regime misto.

No caso dos filmes de poli[Pd(3-Mesalen)], em soluções de acetonitrilo, para os eletrólitos de suporte: TBAP, TEAP, TBABF₄ e TBAPF₆, o anião do eletrólito desempenha um papel predominante na manutenção da eletroneutralidade dos filmes na oxidação e na redução.

CAPÍTULO VII
Caraterização Química, Estrutural e Morfológica dos
Filmes Poliméricos

7 Caracterização química, estrutural e morfológica dos filmes poliméricos

No presente capítulo apresenta-se a caracterização química, estrutural e morfológica de filmes eletroativos baseados nos complexos [Pd(*salen*)]. A composição química e estrutura foram estudadas por duas técnicas espectroscópicas: XPS e XAS. A técnica XPS permite analisar a composição química de superfície de filmes e fornece informação sobre a vizinhança química e o estado de oxidação dos vários elementos. A técnica XAS, ao contrário de técnicas como a difração de raios X, permite obter informação estrutural de materiais com baixo grau de organização estrutural, como os filmes poliméricos estudados. Relativamente à morfologia da superfície dos filmes, esta foi avaliada por SEM.

7.1 Caracterização por espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Os filmes de poli[Pd(*salen*)] foram analisados por XPS estado reduzido e no estado oxidado e dada a composição química prevista foram adquiridos espectros de elevada resolução nas seguintes regiões: Pd3d, C1s, O1s, N1s e Cl2p. Os parâmetros dos picos analisados em maior detalhe foram a intensidade (área subjacente aos picos) e as energias de ligação correspondentes aos máximos das bandas observadas nos vários espectros de alta resolução. No primeiro caso, o objetivo foi obter informação sobre a composição atômica e no segundo caso informação sobre o estado de oxidação e ligação química.

Adicionalmente foram adquiridos espectros de XPS de todos os monómeros para servirem de referência na análise dos espectros dos respetivos filmes poliméricos (no estado reduzido e no estado oxidado).

As percentagens atômicas superficiais para as amostras dos complexos e dos correspondentes filmes eletroativos no estado reduzido e no estado oxidado (a $E = 0,0$ e

1,2 V, respetivamente) foram obtidas através da integração dos picos de XPS e encontram-se resumidas na tabela 7.1, bem como as razões atómicas C/Pd, Cl/Pd, N/Pd e O/Pd obtidas a partir desses valores.

Para as amostras dos monómeros (complexos de paládio(II)), os valores das razões atómicas estão em razoável acordo com os valores teóricos, relativos à estequiometria dos complexos. Experimental, os valores obtidos para a razão C/Pd situaram-se entre 16,2 e 18,9 (ligeiramente inferiores aos teóricos: 18, 19 ou 20 dependendo do complexo), para a razão N/Pd foram entre 1,6 e 1,8 (sendo o valor teórico 2) e para a razão O/Pd foram entre 2,5 e 3,6 (para os complexos com grupo metoxilo, sendo o valor teórico 4) e entre 1,5 e 1,7 (para os restantes complexos, sendo o valor teórico 2).

Após a polimerização, observa-se um aumento da quantidade de carbono, azoto e oxigénio e o aparecimento de átomos de um novo elemento, o cloro. A única exceção é a diminuição da quantidade de azoto no filme poli[Pd(3-MeOsaldMe)] no estado reduzido.

Os aumentos da quantidade de carbono e da quantidade de azoto são mais expressivos para os filmes no estado oxidado e podem dever-se à presença de catiões tetrabutylamónio (provenientes do eletrólito de suporte) e/ou a moléculas de solvente. Neste último caso, as moléculas de solvente encontrar-se-ão fortemente ligadas ao polímero, já que durante a aquisição do espectro de XPS, as amostras encontram-se numa câmara de ultra alto vácuo (UHV). A existência de catiões tetrabutylamónio ocluídos daria origem a um aumento substancial da intensidade do sinal do carbono e a um aumento relativamente pequeno da intensidade do sinal do azoto, já que a proporção de átomos de carbono por átomos de azoto no referido catião é de 16:1, enquanto no caso das moléculas de acetonitrilo essa proporção é de apenas 2:1, o que se encontra mais de acordo com os resultados obtidos.

Com a oxidação dos filmes, existe apenas um ligeiro aumento da razão C/Pd que sugere, que mesmo havendo uma quantidade significativa de solvente que seja retida pelo filme durante a oxidação como se indica na análise do transporte de massa por EQCM (secção 6.2 do Capítulo VI), esse solvente não se encontra fortemente ligado ao polímero, pelo que é perdido antes da medição de XPS ou quando o filme é transferido para a câmara de UHV.

O aparecimento de picos relativos a átomos de cloro é atribuído à presença de iões perclorato do eletrólito de suporte nos filmes. Nos filmes no estado reduzido, o

baixo teor de cloro à superfície do filme sugere que a quantidade de perclorato no filme é relativamente baixa. Os filmes no estado oxidado (a $E = 1,2$ V) apresentam um aumento substancial no teor de Cl e O: qualitativamente tal facto é consistente com a presença de aniões perclorato responsáveis pela compensação de carga necessária para manter eletroneutralidade do filme durante o processo de oxidação.

O aumento da razão Cl/Pd para valores de 0,7 - 0,9 é consistente com os valores de número de oxidação apresentados na tabela 6.1 do Capítulo VI. Se a quantidade de cloro existente fosse proveniente de perclorato incorporado no filme durante o processo de oxidação como não responsável pela compensação de carga, a razão Cl/Pd deveria ser numericamente igual a n (o dobro do grau de dopagem por anel fenílico, como consta na tabela 6.1); na realidade os valores são superiores mas é necessário ter em consideração: (i) os sinais do cloro nos espectros das diferentes amostras são relativamente fracos, com intensidades próximas do limite de deteção, o que coloca em causa a precisão dos valores obtidos e (ii) os valores das razões atómicas obtidos por XPS referem-se a regiões superficiais da amostra. De facto, os elevados valores experimentais encontrados para a razão Cl/Pd nos filmes oxidados poder-se-ão dever a uma distribuição não uniforme do perclorato no interior dos filmes, sendo a concentração deste anião maior nas regiões próximas da superfície.

Relativamente ao aumento de oxigénio, uma análise mais pormenorizada dos resultados revela que a razão Cl/O é aproximadamente 1:4 (se para os polímeros com grupos metoxilo for excluído o oxigénio proveniente desses mesmos grupos), pelo que é também atribuído à presença de aniões perclorato.

Tabela 7.1 - Percentagens atômicas e frações atômicas relevantes obtidas através da análise dos espectros de XPS dos complexos [Pd(*salen*)] e dos respectivos filmes: no estado reduzido ($E = 0,0$ V) e no estado oxidado ($E = 1,2$ V).^{a)}

Amostra		At%					Razão atômica ^{b)}			
		C	Cl	N	O	Pd	C/Pd	Cl/Pd	N/Pd	O/Pd
[Pd(3-Mesalen)]		81,1	-	7,3	7,3	4,3	18,9 (18)	-	1,7 (2)	1,7 (2)
poli[Pd(3-Mesalen)]	Estado reduzido	80,0	0,4	7,1	8,7	3,7	21,3	0,1	1,9	2,3
	Estado oxidado	71,1	2,4	7,0	16,3	3,2	22,2	0,7	2,2	5,1
[Pd(3-Mesalpd)]		80,5	-	7,9	7,0	4,6	17,6 (19)	-	1,7 (2)	1,5 (2)
poli[Pd(3-Mesalpd)]	Estado reduzido	77,1	0,3	7,9	10,8	3,9	19,7	0,1	2,0	2,8
	Estado oxidado	68,7	2,9	7,4	17,7	3,2	21,2	0,9	2,3	5,5
[Pd(3-MeOsalen)]		74,9	-	7,1	13,7	4,4	17,2 (18)	-	1,6 (2)	3,1 (4)
poli[Pd(3-MeOsalen)]	Estado reduzido	72,9	0,2	6,6	16,4	3,9	18,7	0,04	1,7	4,2
	Estado oxidado	66,2	2,3	7,1	21,4	3,0	21,9	0,8	2,3	7,1
[Pd(3-MeOsaldpd)]		75,9	-	7,5	11,9	4,7	16,2 (19)	-	1,6 (2)	2,5 (4)
poli[Pd(3-MeOsaldpd)]	Estado reduzido	71,9	0,7	6,1	17,8	3,6	20,1	0,2	1,7	5,0
	Estado oxidado	64,3	2,9	6,5	23,1	3,2	20,0	0,9	2,0	7,2
[Pd(3-MeOsaldMe)]		74,6	-	7,1	14,3	4,0	18,6 (20)	-	1,8 (2)	3,6 (4)
poli[Pd(3-MeOsaldMe)]	Estado reduzido	75,5	0,5	5,7	14,9	3,4	21,8	0,2	1,6	4,3
	Estado oxidado	68,8	1,8	6,9	19,5	3,0	22,6	0,6	2,3	6,4

^{a)}Os filmes foram preparados com 15 ciclos de varrimento de potencial a uma velocidade de varrimento de $0,1 \text{ V s}^{-1}$, tipicamente, os valores de Γ são da ordem dos $10\text{-}50 \text{ nmol cm}^{-2}$.

^{b)}No caso das amostras de monómeros, os valores teóricos das razões atômicas encontram-se entre parêntesis.

Nas tabelas 7.2 e 7.3 encontram-se resumidos os resultados obtidos pelo ajuste de curvas teóricas aos resultados experimentais em regiões espectrais selecionadas, nomeadamente, os valores de energias de ligação, as larguras a meia altura e, no caso da existência de mais que um pico para um nível de energia, a correspondente percentagem atómica da quantidade total do elemento presente na amostra.

Os valores da energia de ligação de $Pd3d_{5/2}$ para as amostras de monómeros estão compreendidos no intervalo 338,1 a 338,7 eV e são valores típicos para átomos de paládio cujo estado de oxidação formal é +2.^[154] Os espectros dos filmes poliméricos no estado oxidado e no estado reduzido apresentam uma banda a energias de ligação entre 337,9 e 338,7 eV que são valores muito semelhantes aos observados para os monómeros. Por outro lado não se observam alterações significativas nas energias de ligação de $Pd3d_{5/2}$ entre os dois estados de oxidação do filme tal como se pode observar na fig. 7.1, onde se representa a região espectral correspondente a $Pd3d_{5/2}$ para o complexo $[Pd(3-MeOsald)]$ e para o filme polimérico correspondente no estado reduzido e no estado oxidado; os restantes complexos e correspondentes filmes apresentam resultados similares. A preservação do estado de oxidação do átomo de paládio durante o processo de polimerização e durante o processo de oxidação dos filmes poliméricos é corroborada pelos resultados obtidos por XAS (tal como será posteriormente analisado) e confirma os resultados obtidos por voltametria cíclica, nomeadamente, a suposição da oxidação dos filmes poliméricos ser centrada no ligando e não no centro metálico que se baseou no facto dos números de oxidação serem fracionários. A preservação do estado de oxidação do centro metálico nos filmes é comum a outros filmes poliméricos baseados em complexos *salen*, como foi recentemente demonstrado para filmes de poli $[Ni(salen)]$, usando a técnica XAS.^[90]

Na região espectral de N1s para os complexos e para os polímeros (no estado reduzido e no estado oxidado) existe um pico bem definido na região de energias de ligação de 399,2 a 400,0 eV (a que corresponde um mínimo de 68% da quantidade total de azoto) que é atribuído aos átomos de azoto do grupo $C=N$ ^[155-157]. No caso dos espectros dos polímeros, estes apresentam um pico de intensidade mais baixa (correspondendo a menos de 32% do azoto total) na região de energias de ligação 401,3 - 403,2 eV que é atribuído a moléculas de acetonitrilo. Nos espectros de algumas amostras (de complexos e de filmes) aparece um terceiro pico com energias de ligação entre 402,0 e 403,2 eV que é atribuído a um fenómeno de *shake-up*, (ver secção 2.4 do Capítulo II).

Tabela 7.2 - Resultados obtidos através da análise dos espectros de XPS para os complexos [Pd(3-Mesalen)] e os correspondentes filmes poliméricos no estado reduzido ($E = 0,0$ V) e no estado oxidado ($E = 1,2$ V): energias de ligação (eV) (a preto), larguras a meia altura (eV) (a cinzento) e, no caso da existência de mais que um pico para um nível de energia, a correspondente percentagem atômica da quantidade total do elemento presente na amostra (a azul).

Amostras		Cs1				Cl2p		Ns1			O1s		Pd3d _{5/2}
[Pd(3-Mesalen)]		291,1 (1,9) (1,1)	- - -	286,4 (1,9) (33,7)	285,0 (1,9) (65,2)	- - -	- - -	- - -	- - -	400,0 (1,8) -	- - -	531,6 (2,0) -	338,7 (1,7) -
poli[Pd(3-Mesalen)]	estado reduzido	289,6 (1,6) (3,2)	287,1 (1,6) (5,5)	285,9 (1,6) (39,1)	284,6 (1,6) (52,3)	209,3 (1,0) -	207,7 (1,3) -	402,9 (1,8) (12,8)	- - -	399,6 (1,8) (87,2)	- - -	531,3 (2,1) -	338,2 (1,6) -
	estado oxidado	289,1 (1,7) (2,8)	287,2 (1,7) (11,2)	285,6 (1,7) (35,9)	284,2 (1,7) (50,1)	208,8 (1,5) -	207,2 (1,4) -	403,1 (1,8) (11,4)	401,3 (1,8) (18,7)	399,2 (1,8) (69,9)	- - -	531,7 (2,6) -	337,9 (1,6) -
[Pd(3-Mesalpd)]		- - -	- - -	286,2 (1,7) (36,4)	284,9 (1,7) (63,6)	- - -	- - -	403,2 (1,7) (10,6)	- - -	399,8 (1,7) (89,4)	- - -	531,5 (1,8) -	338,5 (1,6) -
poli[Pd(3-Mesalpd)]	estado reduzido	289,0 (1,6) (3,1)	287,0 (1,6) (6,0)	285,6 (1,6) (39,7)	284,3 (1,6) (51,3)	208,8 (1,3) -	207,3 (1,5) -	402,5 (1,9) (16,0)	- - -	399,2 (1,9) (84,0)	532,3 (1,7) (35,5)	530,9 (1,7) (64,5)	338,0 (1,6) -
	estado oxidado	288,8 (1,7) (3,5)	287,0 (1,7) (7,3)	285,7 (1,7) (41,5)	284,3 (1,7) (47,7)	208,8 (1,6) -	207,2 (1,4) -	- - -	401,6 (2,0) (30,3)	399,2 (2,0) (69,7)	- - -	531,7 (2,4) -	338,0 (1,7) -

Tabela 7.3 - Resultados obtidos através da análise dos espectros de XPS para os complexos [Pd(3-MeOsalen)] e os correspondentes filmes poliméricos no estado reduzido ($E = 0,0$ V) e no estado oxidado ($E = 1,2$ V): energias de ligação (eV) (a preto), larguras a meia altura (eV) (a cinzento) e, no caso da existência de mais que um pico para um nível de energia, a correspondente percentagem atômica da quantidade total do elemento presente na amostra (a azul).

Amostras		Cs1				Cl2p		Ns1			O1s		Pd3d _{5/2}
[Pd(3-MeOsalen)]		-	-	286,3	284,9	-	-	-	-	399,9	533,3	531,1	338,2
		-	-	(1,8)	(1,8)	-	-	-	-	(1,7)	(1,9)	(1,9)	(1,7)
		-	-	(53,3)	(46,7)	-	-	-	-	-	(48,8)	(51,2)	-
poli[Pd(3-MeOsalen)]	estado reduzido	289,0	286,6	285,7	284,3	208,8	207,2	-	-	399,2	532,7	530,9	338,0
		(1,6)	(1,6)	(1,6)	(1,6)	(1,5)	(0,9)	-	-	(1,6)	(1,7)	(1,7)	(1,5)
	(1,6)	(11,3)	(52,4)	(34,7)	-	-	-	-	-	(50,9)	(49,1)	-	
	estado oxidado	288,8	287,1	285,8	284,3	208,8	207,3	-	401,4	399,3	532,1	-	338,1
	(1,7)	(1,7)	(1,7)	(1,7)	(1,6)	(1,3)	-	(1,8)	(1,8)	(2,6)	-	(1,6)	
	(5,0)	(8,6)	(48,8)	(37,6)	-	-	-	(31,8)	(68,2)	-	-	-	
[Pd(3-MeOsaldpd)]		291,5	-	286,3	284,9	-	-	402,4	-	399,6	533,2	531,3	338,4
		(1,9)	-	(1,9)	(1,9)	-	-	(1,9)	-	(1,9)	(1,7)	(1,7)	(1,7)
		(1,1)	-	(52,4)	(46,4)	-	-	(12,9)	-	(87,1)	(42,2)	(57,8)	-
poli[Pd(3-MeOsaldpd)]	estado reduzido	290,2	287,6	286,4	285,0	209,4	208,0	-	-	399,8	533,3	531,6	338,7
		(1,7)	(1,7)	(1,7)	(1,7)	(1,8)	(1,3)	-	-	(1,7)	(1,9)	(1,9)	(1,6)
	(2,5)	(11,8)	(47,1)	(38,6)	-	-	-	-	-	(60,9)	(39,1)	-	
	estado oxidado	289,2	287,3	285,8	284,3	208,8	207,3	-	401,9	399,3	-	532,2	338,0
	(1,7)	(1,7)	(1,7)	(1,7)	(1,6)	(1,3)	-	(1,9)	(1,9)	-	(2,7)	(1,7)	
	(4,3)	(14,2)	(42,8)	(38,8)	-	-	-	(25,7)	(74,3)	-	-	-	
[Pd(3-MeOsaldMe)]		-	-	285,9	284,4	-	-	402,0	-	399,3	532,7	530,9	338,1
		-	-	(1,8)	(1,8)	-	-	(1,8)	-	(1,8)	(1,8)	(1,8)	(1,7)
		-	-	(50,3)	(49,7)	-	-	(6,1)	-	(93,9)	(51,3)	(48,7)	-
poli[Pd(3-MeOsaldMe)]	estado reduzido	290,1	287,0	286,2	284,9	209,4	207,8	402,3	-	399,8	533,2	531,5	338,6
		(1,6)	(1,6)	(1,6)	(1,6)	(1,4)	(1,4)	(1,7)	-	(1,7)	(1,8)	(1,8)	(1,6)
	(1,8)	(14,5)	(44,3)	(39,4)	-	-	(19,9)	-	(80,1)	(58,0)	(42,0)	-	
	estado oxidado	289,5	287,7	286,4	285,0	209,5	207,9	402,5	-	399,9	532,6	-	338,7
	(1,7)	(1,7)	(1,7)	(1,7)	(1,5)	(1,3)	(1,9)	-	(1,9)	(2,6)	-	(1,6)	
	(4,4)	(9,3)	(46,5)	(39,7)	-	-	(10,9)	-	(89,1)	-	-	-	

A região espectral de C1s do complexo [Pd(3-MeOsald)] e do respetivo filme polimérico no estado reduzido e no oxidado encontra-se também representada na fig. 7.1 como exemplo. No caso dos monómeros, nesta região observa-se um pico largo e assimétrico (representado por uma linha cinzenta na fig. 7.1) que corresponde a dois ou três componentes (indicados por linhas vermelhas na fig. 7.1). O pico na região de energias de ligação 284,4 a 285,0 eV (a que corresponde entre 46,4 e 65,2% do carbono) é atribuído a carbonos aromáticos e a carbonos alifáticos do ligando *salen*; o pico na região de 285,9 a 286,4 eV (a que corresponde entre 33,7 e 53,3% do carbono) é atribuído a átomos de carbono ligados a átomos de oxigénio (na esfera de coordenação do paládio e nos grupos metoxilo, -OCH₃) ou a átomos de azoto (igualmente na esfera de coordenação do paládio); a banda de muito baixa intensidade (que representa menos de 2% do carbono e que nem sempre se encontra presente) observada entre 291,1 e 291,5 eV é atribuída a um pico satélite do tipo *shake-up* associada a transições $\pi - \pi^*$ nos carbonos aromáticos dos anéis fenílicos dos ligandos^[155].

A atribuição dos dois primeiros picos de carbono é corroborada com o facto de que no caso dos complexos com grupo metilo (no fragmento de aldeído) o pico entre 284,4 e 285,0 eV representar uma maior percentagem do carbono total que o pico entre 285,9 e 286,4 eV e nos complexos com grupos metoxilo observar-se o oposto, ou seja, o pico entre 285,9 e 286,4 eV representa uma maior percentagem de carbono que o pico entre 284,4 e 285,0 eV.

Tanto os espetros dos filmes reduzidos como os dos filmes oxidados apresentam os mesmos picos que os dos monómeros nas regiões de 284,2 a 285,0 eV e de 285,6 a 286,4 eV. No caso dos filmes de complexos com grupos metilo (nos anéis fenílicos) ao primeiro pico continua a corresponder uma percentagem maior de carbono que ao segundo (47,7 - 52,3% contra 35,9 - 41,5%), acontecendo o contrário nos filmes de complexos com grupos metoxilo (34,7 - 39,7% contra 42,8 - 52,4%). Os espetros dos filmes, tal como os dos monómeros, apresentam também um pico que se pensa ser do tipo *shake-up* localizado entre 288,8 e 290,2 eV a que corresponde a menos de 5% do carbono total. Adicionalmente, os espetros dos filmes apresentam um pico na região de energias de ligação 287,0 - 287,7 eV (a que corresponde entre 5,5 - 14,5% do carbono total) atribuído ao carbono de moléculas de solvente (acetonitrilo) que se encontrem ocultas nos filmes.

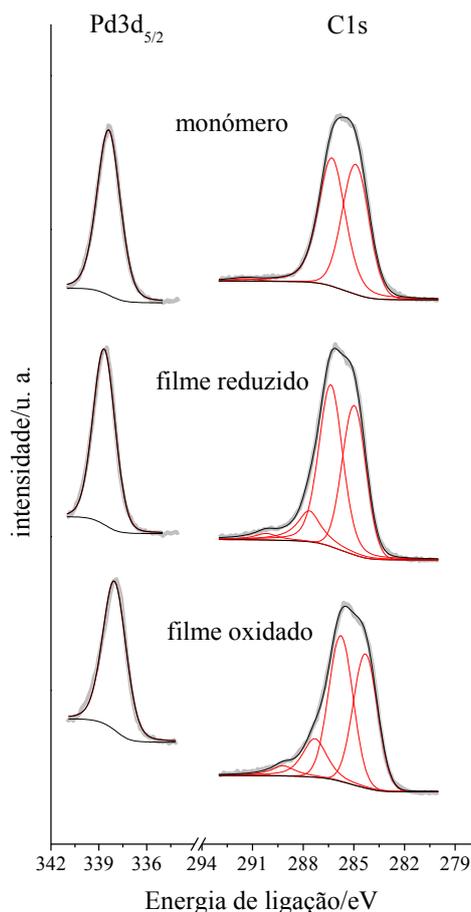


Figura 7.1 - Espectros de XPS obtidos para o complexo [Pd(3-MeOsald)] e respetivo polímero no estado reduzido e no estado oxidado, nas regiões Pd3d_{5/2} e C1s. Espectro obtido experimentalmente: linha cinzenta; curva de ajuste e linha de base: linhas pretas e picos obtidos por deconvolução: linhas de cor vermelha.

A análise da região O1s foi parcialmente comprometida devido à sobreposição com a região Pd3p_{3/2}. Tanto para os monómeros como para os correspondentes filmes reduzidos observa-se um pico na região de energias de ligação entre 530,9 e 531,6 eV que é atribuído a átomos de oxigénio ligados ao paládio, átomos pertencentes à esfera de coordenação. No caso dos complexos com grupos metoxilo (e respetivos polímeros), observa-se um pico adicional na região de 532,7 a 533,3 eV, atribuído aos átomos de oxigénio desse mesmo grupo. Em relação aos espectros dos filmes oxidados, é apenas possível observar um pico de elevada intensidade na região de 531,7 a 532,6 eV, para o qual contribuem: (i) os átomos de oxigénio da esfera de coordenação, (ii) no caso dos filmes com grupos metoxilo, os átomos de oxigénio desses grupos e (iii) átomos de oxigénio dos aniões perclorato ocluídos no filme.

Na região de Cl_{2p}, para os espectros dos filmes, são observados dois picos atribuídos a Cl_{2p_{1/2}} e Cl_{2p_{3/2}} (com energias de ligação entre 207,2 e 208,0 eV e entre 208,8 e 209,5 eV, respetivamente), mal definidos nos espectros dos filmes reduzidos e bem definidos nos espectros dos polímeros oxidados. Estes picos que não se observam nos espectros dos monómeros e indicam a presença de perclorato no filme, proveniente do eletrólito de suporte. Como já foi referido na análise das percentagens atómicas, o aumento de perclorato com o aumento do grau de oxidação corrobora os resultados de EQCM, nomeadamente, que o anião perclorato (proveniente do eletrólito de suporte) é o principal responsável pela manutenção da eletroneutralidade do filme no estado oxidado.

7.2 Caracterização por espectroscopia de absorção de raios X

Com o objetivo de obter informação estrutural sobre as esferas de coordenação do centro metálico, foram adquiridos espectros de XAS na proximidade do limiar de absorção Pd-K (*K-edge* de paládio) para filmes no estado reduzido, para uma amostra sólida do complexo [Pd(3-Mesalen)] e um filme de poli[Pd(3-Mesalen)] no estado oxidado.

A análise da região XANES dos espectros XAS adquiridos (para os monómeros, filmes no estado reduzido e filmes no estado oxidado) revelou que o limiar de absorção encontra-se localizado à mesma energia. Pelo que qualitativamente se pode deduzir que em todas as amostras o paládio encontrava-se no mesmo estado de oxidação, o que já havia sido concluído anteriormente através da análise dos espectros de XPS (secção 7.1).

Como ponto de partida para a interpretação dos resultados obtidos por XAS, na região de EXAFs, nomeadamente, no processo de ajuste de funções teóricas, foram usados parâmetros estruturais dos monómeros obtidos por difração de raios X (no caso de [Pd(3-Mesalen)]) e pela teoria do funcional da densidade, DFT (no caso dos restantes complexos) (ver capítulo IV)^[113,158,159]. Nos complexos o átomo de paládio encontra-se covalentemente ligado a átomos dadores de densidade eletrónica, átomos de azoto e de oxigénio, pertencentes ao ligando *salen*, sendo a geometria de coordenação quadrangular plana ligeiramente distorcida. Na tabela 7.4 encontra-se uma seleção de ângulos e distâncias para as esferas de coordenação dos diferentes complexos *salen*.

Com base nos referidos parâmetros, os átomos próximos do centro de paládio foram agrupados em três esferas de coordenação, como representado no esquema 7.1. Uma primeira esfera a 2,0 Å do centro de paládio constituída por dois átomos de oxigénio e dois átomos de azoto, uma segunda esfera a 2,9 - 3,0 Å do centro paládio constituída por seis átomos de carbono e uma terceira esfera a cerca de 3,3 - 3,4 Å do centro de paládio, constituída por 2 a 3 átomos de carbono dependendo da estrutura da ponte diimina.

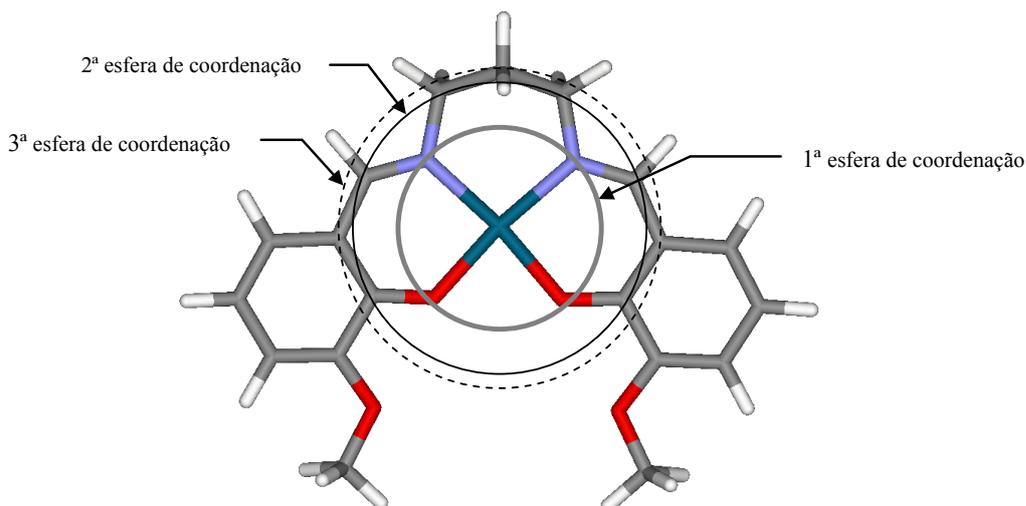
Tabela 7.4 - Distâncias e ângulos seleccionados obtidos para os complexos [Pd(*salen*)] a partir dos dados obtidos por difração de raios X para o complexo [Pd(3-Mesalen)] e a partir da otimização das geometrias por DFT para os restantes complexos.

Complexo	Comprimentos de ligação/Å		Ângulos de ligação/°		Raios das esferas de coordenação (EC)/Å ^{a)}		
	Pd-N	Pd-O	N-Pd-N	O-Pd-O	1ª EC	2ª EC	3ª EC
[Pd(3-Mesalen)]	1,9569	1,9947	84,26	87,73	1,976	2,904	3,301
[Pd(3-Mesalpd)]	2,0570	2,0190	96,192	81,714	2,038	3,015	3,367
[Pd(3-MeOsaldpd)]	2,0560	2,0200	96,20	81,91	2,038	3,012	3,386
[Pd(3-MeOsaldMe)]	1,9890 2,0050	2,0300 2,0220	83,65	90,15	2,012	2,931	3,339

^{a)} De acordo com o esquema 7.1.

De referir, que em todas as esferas de coordenação os átomos que as constituem não se encontram exatamente à mesma distância do átomo de paládio central, sendo tal facto mais pronunciado na segunda esfera. No entanto, as diferenças nas distâncias são demasiado pequenas para serem resolvidas na região de EXAFS do espectro de XAS, pelo que se optou pelos agrupamentos descritos.

A título ilustrativo, na fig. 7.2 é representado o espectro de EXAFS para uma amostra de complexo [Pd(3-Mesalen)]. O primeiro pico observado na transformada de Fourier (a aproximadamente 1,8 Å) é devido à retro-dispersão (*backscattering*) da onda foto-eletrão pelos eletrões de valência do átomo de paládio. Este fenómeno é frequentemente designado por atómico já que não contém informação da estrutura química. O pico que ocorre a 1,97±0,02 Å corresponde aos átomos vizinhos mais próximos do paládio, os átomos dadores N e O. Note-se que em XAS, os átomos de elementos cujo número atómico difere menos de duas unidades são indistinguíveis. O pico a 3,00±0,06 Å corresponde a 6 átomos de carbono e o pico a 3,24±0,05 Å corresponde a 2 átomos de carbono.



Esquema 7.1 - Representação esquemática das três esferas de coordenação consideradas na análise dos espectros de XAS.

Informação análoga para as restantes amostras encontra-se resumida na tabela 7.5. Os resultados obtidos estão em razoável acordo com os obtidos por DFT e, no caso particular do complexo [Pd(3-Mesalen)], com os obtidos por cristalografia.

Quando comparados os resultados da tabela 7.5 com os resultados obtidos para complexos *salen* similares de níquel^[90,91] e respetivos polímeros, apenas se encontram diferenças significativas na primeira esfera de coordenação, nomeadamente, no caso dos complexos de níquel o valor do raio desta primeira esfera é inferior ao encontrado para os complexos de paládio, o que era de esperar tendo em conta que o raio do paládio é significativamente superior ao raio do níquel.

A análise da tabela 7.5 revela ainda dois importantes resultados: (i) a polimerização (formação de ligações entre unidades monoméricas através dos anéis fenílicos dos ligandos) não causa alterações significativas na estrutura local em torno do átomo de paládio e (ii) a oxidação do polímero não afeta a esfera de coordenação do átomo de paládio, o que constitui uma clara evidência que a resposta eletroquímica é centrada no ligando. Note-se que a oxidação do metal levaria a uma variação facilmente detetável por EXAFS do comprimento das ligações na primeira esfera de coordenação.

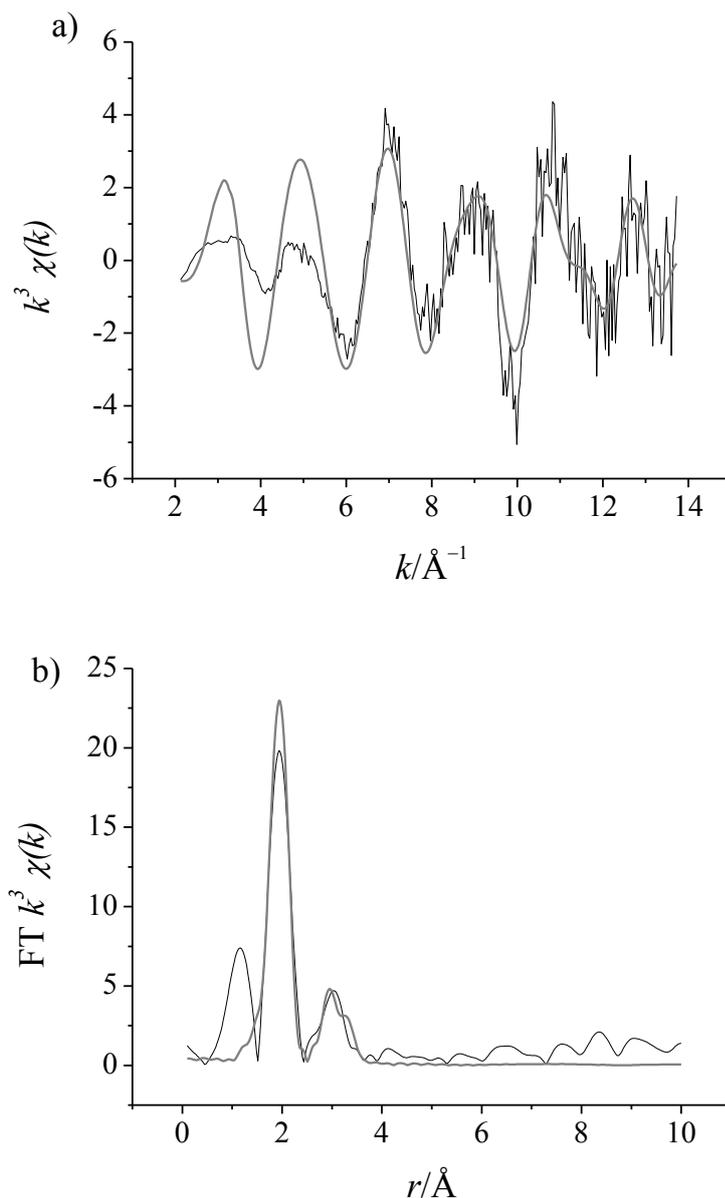


Figura 7.2 - Resultados de EXAFS para uma amostra do complexo [Pd(3-Mesalen)]: a) EXAFS e b) transformada de Fourier. Resultados experimentais: linhas pretas, curvas teóricas de ajuste: linhas cinzentas.

Na tabela 7.5 encontra-se também o fator Debye-Waller, um indicador da desordem, estando relacionado com a incerteza em encontrar os átomos em posições fixas. As contribuições para esta incerteza podem ser de natureza estática (desordem estrutural) ou de natureza dinâmica (vibrações térmicas). Os valores obtidos para este parâmetro aumentam consideravelmente da primeira para a segunda esfera de coordenação. Este aumento é atribuído ao facto dos 6 átomos de carbono que constituem a segunda esfera de coordenação não se encontrarem exatamente à mesma distância do átomo de paládio. Essencialmente, observam-se dois sinais a $r \sim 3 \text{\AA}$

praticamente sobrepostos, formando um único pico largo. Por outro lado, o fator Debye-Waller associado à terceira esfera de coordenação é inferior ao associado à primeira esfera de coordenação. Este resultado deve-se muito provavelmente à subestimação do número de carbonos que constituem esta esfera de coordenação.

Tabela 7.5 - Informação estrutural obtida a partir da análise da região EXAFS dos espectros de XAS na proximidade do limiar K de paládio (*K-edge*) para filmes poliméricos e para uma amostra do complexo [Pd(3-Mesalen)].

Amostra	N^a	Tipo de átomo	$r/\text{Å}$	$\sigma^2/10^{-4} \text{Å}^2$	
poli[Pd(3-Mesalen)]	4	O, N	$1,97 \pm 0,02$	80 ± 15	
	estado reduzido	6	C	$3,00 \pm 0,07$	120 ± 100
		2	C	$3,24 \pm 0,05$	10 ± 45
	estado oxidado	4	O, N	$1,98 \pm 0,02$	130 ± 25
		6	C	$3,01 \pm 0,08$	150 ± 130
		2	C	$3,28 \pm 0,09$	30 ± 90
[Pd(3-Mesalen)]	4	O, N	$1,97 \pm 0,02$	70 ± 10	
	6	C	$3,00 \pm 0,06$	130 ± 90	
	2	C	$3,24 \pm 0,04$	10 ± 35	
poli[Pd(3-Mesalpd)]	4	O, N	$2,00 \pm 0,02$	60 ± 20	
	estado reduzido	6	C	$3,05 \pm 0,25$	200 ± 400
		2	C	$3,19 \pm 0,09$	10 ± 80
poli[Pd(3-MeOsaldpd)]	4	O, N	$1,99 \pm 0,02$	70 ± 10	
	estado reduzido	6	C	$3,03 \pm 0,06$	120 ± 80
		2	C	$3,22 \pm 0,03$	-10 ± 30
poli[Pd(3-MeOsaldMe)]	4	O, N	$1,97 \pm 0,02$	80 ± 20	
	estado reduzido	6	C	$2,97 \pm 0,14$	160 ± 220
		2	C	$3,18 \pm 0,05$	0 ± 45

^{a)} N é o número de coordenação.

7.3 Caracterização morfológica por microscopia eletrónica de varrimento

As imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) com diferentes ampliações obtidas para filmes com diferentes graus de cobertura de poli[Pd(3-Mesalen)] e de poli[Pd(3-Mesalpd)] encontram-se nas fig. 7.3 e 7.4, respetivamente. Para ambos os polímeros, os filmes mais finos são mais uniformes e compactos, já os filmes mais espessos apresentam grânulos de maiores dimensões e uma maior heterogeneidade, situação comum a sistemas caracterizados por fenómenos de nucleação. Tanto os grânulos como as zonas mais planas dos filmes são compostas por

pequenos fragmentos de filme. Nos filmes de poli[Pd(3-Mesalen)] esses fragmentos são bastante irregulares, enquanto que nos filmes de poli[Pd(3-Mesalpd)] esses fragmentos tem uma forma alongada e de contornos mais bem definidos.

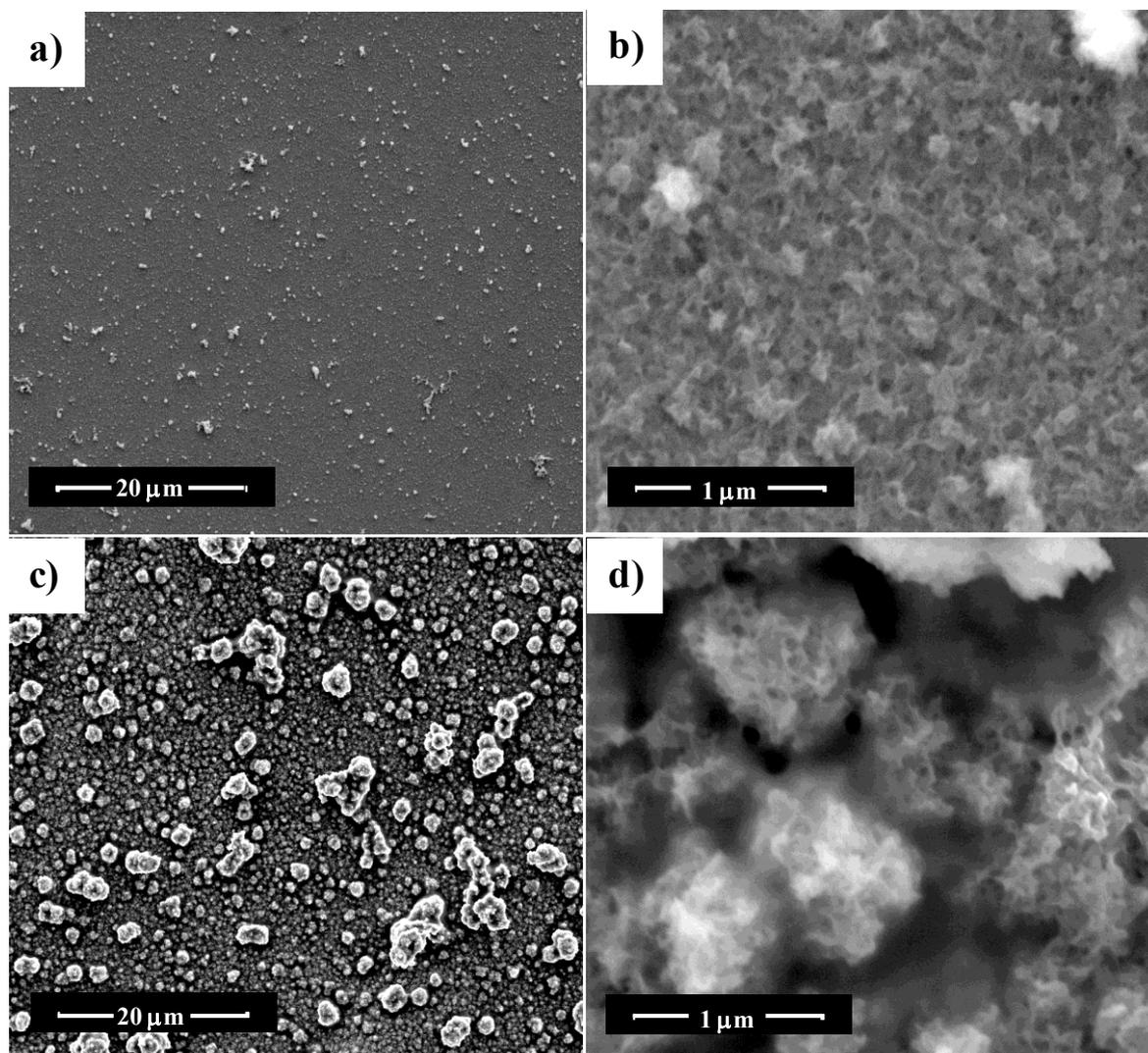


Figura 7.3 - Imagens de filmes de poli[Pd(3-Mesalen)] obtidas por SEM. As figuras a) e b) são imagens de filmes finos (preparados com 5 ciclos de varrimento de potencial a $0,1 \text{ V s}^{-1}$) e as figuras c) e d) são imagens de filmes espessos (preparados com 100 ciclos de varrimento de potencial a $0,1 \text{ V s}^{-1}$).

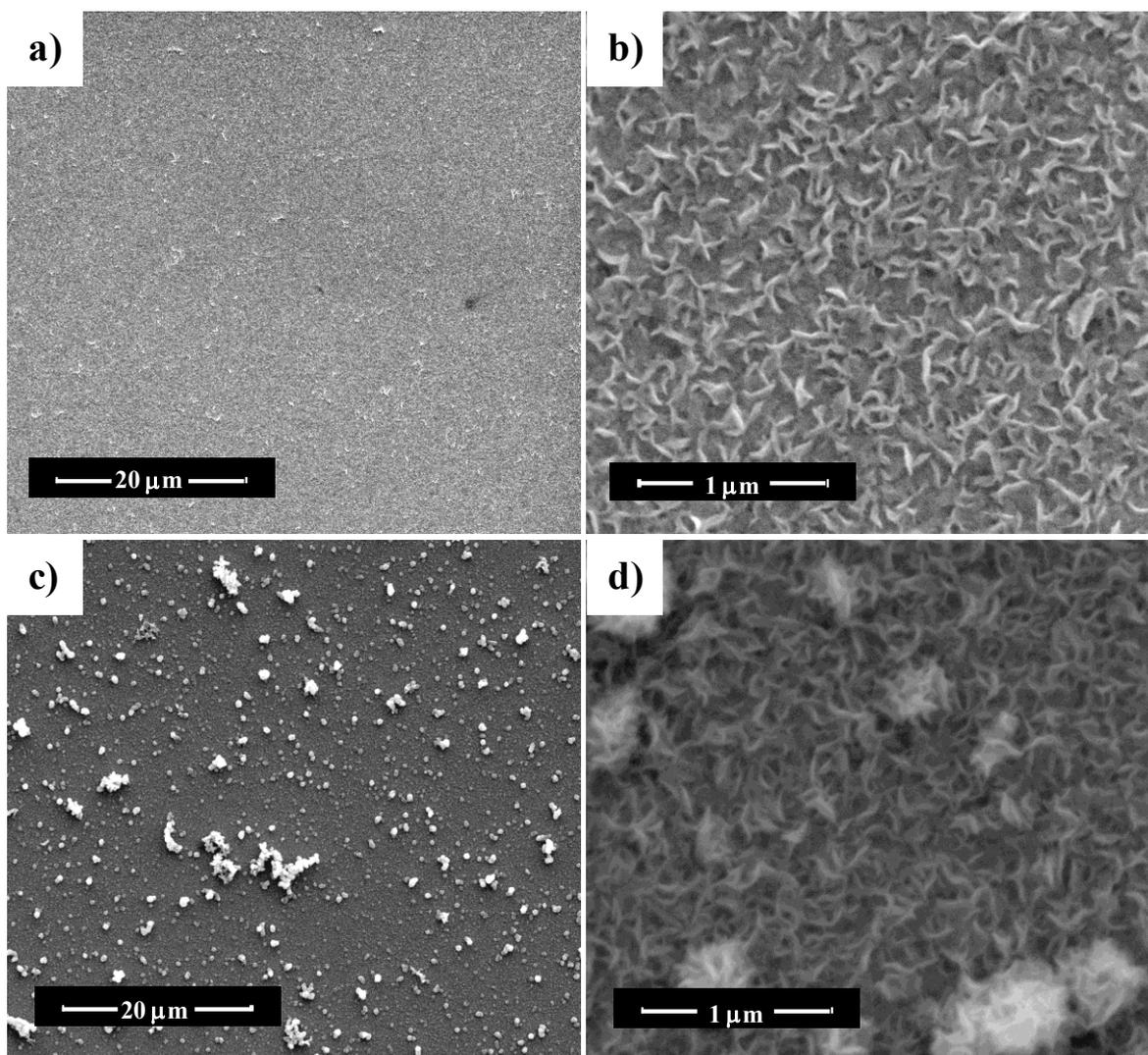


Figura 7.4 - Imagens de filmes de poli[Pd(3-Mesalpd)] obtidas por SEM. As figuras a) e b) são imagens de filmes finos (preparados com 5 ciclos de varrimento de potencial a $0,1 \text{ V s}^{-1}$) e as figuras c) e d) são imagens de filmes espessos (preparados com 100 ciclos de varrimento de potencial a $0,1 \text{ V s}^{-1}$).

7.4 Conclusões

A análise dos espectros de XPS permitiu concluir que o estado de oxidação do átomo de paládio nos filmes poli[Pd(*salen*)] é igual ao do átomo de paládio nos respectivos monómeros, +2, conclusão que foi corroborada pelos resultados de XAS. Os resultados de XPS confirmaram também que o ião perclorato proveniente do eletrólito de suporte é o principal responsável pela manutenção da eletroneutralidade do filme no

processo de oxidação-redução, como já havia sido sugerido pela análise dos resultados de EQCM.

Através da análise de XAS, verificou-se que estruturalmente a esfera de coordenação do paládio não sofre alterações significativas quer na polimerização dos complexos *salen*, como na posterior oxidação dos filmes formados.

CAPÍTULO VIII

**Caraterização por Espectroscopia Eletrónica dos Filmes
Poliméricos**

8 Caraterização por espectroscopia eletrónica dos filmes poliméricos

Os filmes de poli[M(*salen*)], à semelhança de outros filmes poliméricos eletroativos, são eletrocromicos – a alteração do seu estado de oxidação leva a uma alteração da estrutura eletrónica que se traduz numa mudança de cor. Independentemente da natureza do material, o comportamento eletrocromico é tipicamente estudado por espectroscopia eletrónica de transmissão ou de reflexão acoplada a uma técnica eletroquímica, como a cronoamperometria e a voltametria cíclica, o que permite monitorizar as alterações do espectro eletrónico com a variação do potencial aplicado.

Neste capítulo apresentam-se os resultados referentes à caraterização dos filmes eletroativos baseados nos complexos [Pd(*salen*)] por espectroscopia eletrónica de transmissão sob controlo eletroquímico. Inicialmente é apresentado um estudo comparativo entre as bandas eletrónicas dos polímeros no estado reduzido e as bandas eletrónicas dos respetivos monómeros. Segue-se depois uma análise detalhada do comportamento das diferentes bandas eletrónicas na oxidação/redução do polímero, nomeadamente da dependência da absorvância com o potencial aplicado e a carga.

8.1 Espectros eletrónicos dos polímeros no estado reduzido

A identificação da origem das bandas de absorção para os polímeros poli[Pd(*salen*)] no estado reduzido e no estado oxidado requer, em primeiro lugar, uma análise da estrutura das bandas eletrónicas dos monómeros.

Na fig. 8.1 estão representados os espectros eletrónicos dos filmes no estado reduzido dos diferentes polímeros poli[Pd(*salen*)] estudados sobrepostos aos espectros eletrónicos dos respetivos complexos precursores.

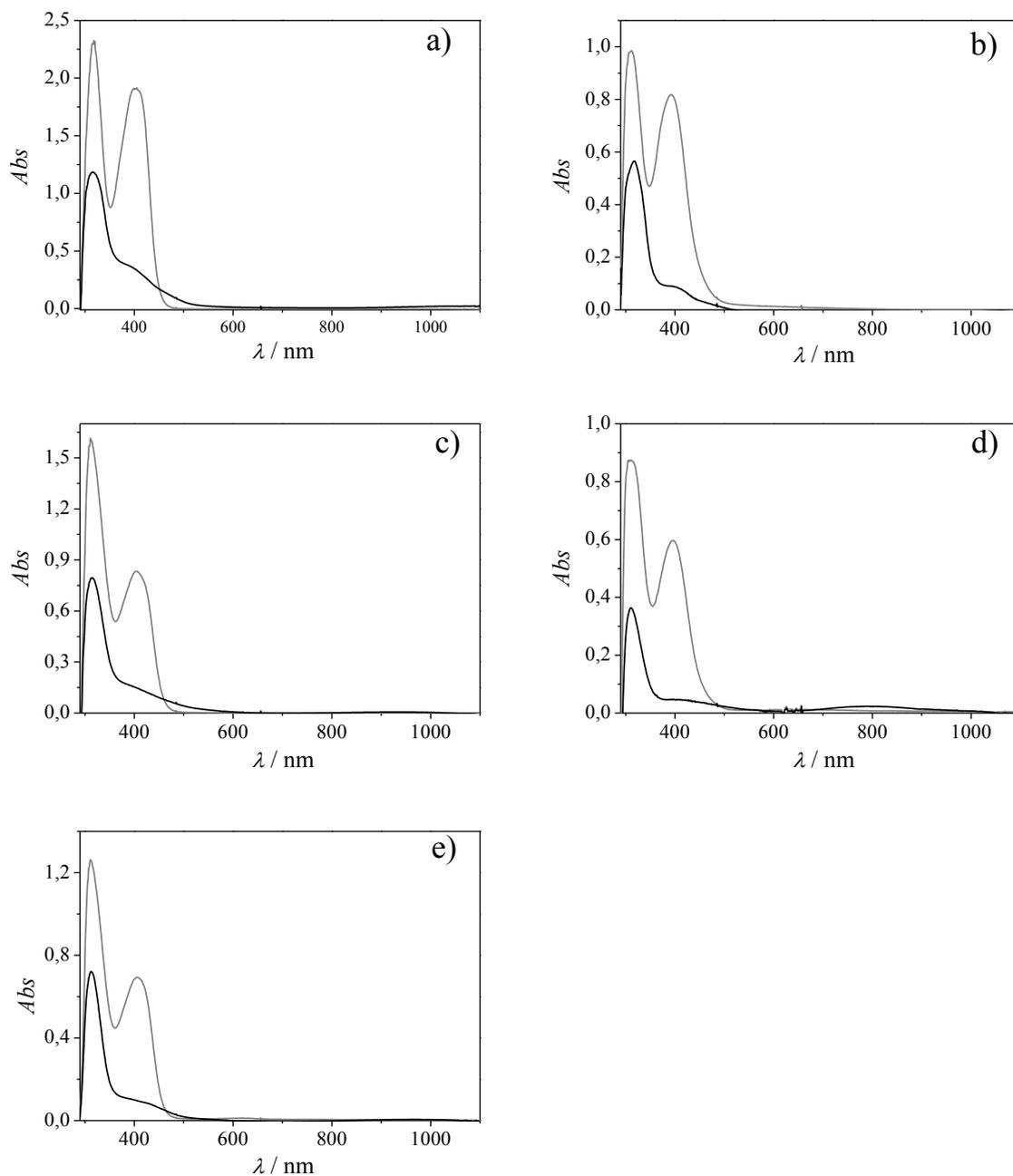


Figura 8.1 - Espectros eletrônicos dos polímeros [Pd(*salen*)] estudados no estado reduzido (linhas pretas) e dos respectivos complexos precursores (linhas cinzentas): a) poli[Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-Mesalen)]; b) poli[Pd(3-Mesalpd)] e [Pd(3-Mesalpd)]; c) poli[Pd(3-MeOsalen)] e [Pd(3-MeOsalen)]; d) poli[Pd(3-MeOsaldpd)] e [Pd(3-MeOsaldpd)]; e) poli[Pd(3-MeOsaldMe)] e [Pd(3-MeOsaldMe)].

Como já havia sido referido na secção 4.4 do capítulo IV, os espectros dos complexos sintetizados apresentam bandas intensas ($\epsilon > 4,5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$) na região de 300 a 800 nm que são atribuídas a transições intra-ligando e a transições de transferência de carga, não apresentando bandas do tipo *d-d* tal como os espectros de complexos similares de cobre(II) e níquel(II).

De um modo qualitativo, os espectros eletrónicos dos filmes no estado reduzido (fig. 8.1) são similares aos dos complexos precursores, com uma banda eletrónica com valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ entre 311 e 318 nm e uma segunda banda de menor intensidade entre 389 e 406 nm (ver tabela 8.1), pelo que estas bandas são também atribuídas a transições de transferência de carga e intra-ligando. Esta semelhança sugere que após a polimerização dos complexos a esfera de coordenação do paládio(II) é mantida, como já havia sido concluído na análise dos espectros de XAS (secção 7.2 do capítulo VII)

De referir que as bandas com valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ entre 389 e 406 nm apresentam uma cauda para maiores comprimentos de onda e no espectro eletrónico de poli[Pd(3-MeOsaldpd)] observa-se uma banda de baixa intensidade a 793 nm, antecipando o aparecimento de novas bandas (no estado oxidado) como se verá na próxima secção.

Tabela 8.1 - Máximos das bandas observadas nos espectros eletrónicos dos polímeros poli[Pd(*salen*)] no estado reduzido.

Polímero	λ / nm
poli[Pd(3-Mesalen)]	315, 397
poli[Pd(3-Mesaldpd)]	318, 396
poli[Pd(3-MeOsalen)]	314, 389
poli[Pd(3-MeOsaldpd)]	311, 406, 793
poli[Pd(3-MeOsaldMe)]	312, 401

8.2 Comportamento electrocrómico dos filmes poli[Pd(*salen*)]

Os espectros eletrónicos dos filmes poli[Pd(*salen*)] adquiridos durante um ciclo de oxidação-redução são caracterizados pelo surgimento de várias bandas durante o varrimento de potencial. A título ilustrativo na fig. 8.2 são representados os espectros de transmissão obtidos para um filme de poli[Pd(3-Mesaldpd)] durante um varrimento anódico, numa solução de eletrólito TBAP/CH₃CN.

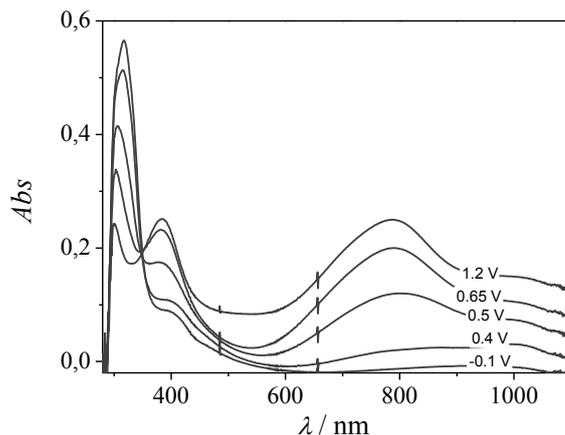


Figura 8.2 - Espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-Mesalpd)] obtidos em modo de transmissão, para diferentes potenciais aplicados, ao longo de um varrimento anódico.

Todos os filmes poli[Pd(*salen*)] analisados apresentavam um comportamento eletrocromático similar: no estado reduzido exibem uma cor amarela e elevada transparência e no estado oxidado apresentavam uma cor verde e uma menor transparência.

Embora este tipo de apresentação dos resultados seja útil do ponto de vista eletrocromático, o complexo comportamento destas bandas é mais facilmente percebido quando os espectros são apresentados tomando como referência espectros a determinados potenciais – espectros diferenciais.

A fig. 8.3 mostra os espectros diferenciais adquiridos para os diferentes polímeros [Pd(*salen*)] estudados, ao longo de varrimentos anódicos em soluções de eletrólito. A partir destas representações foram identificados os principais comprimentos de onda a que correspondem máximos de absorvância, cujo de absorvância em função do potencial aplicado se apresenta na fig. 8.4.

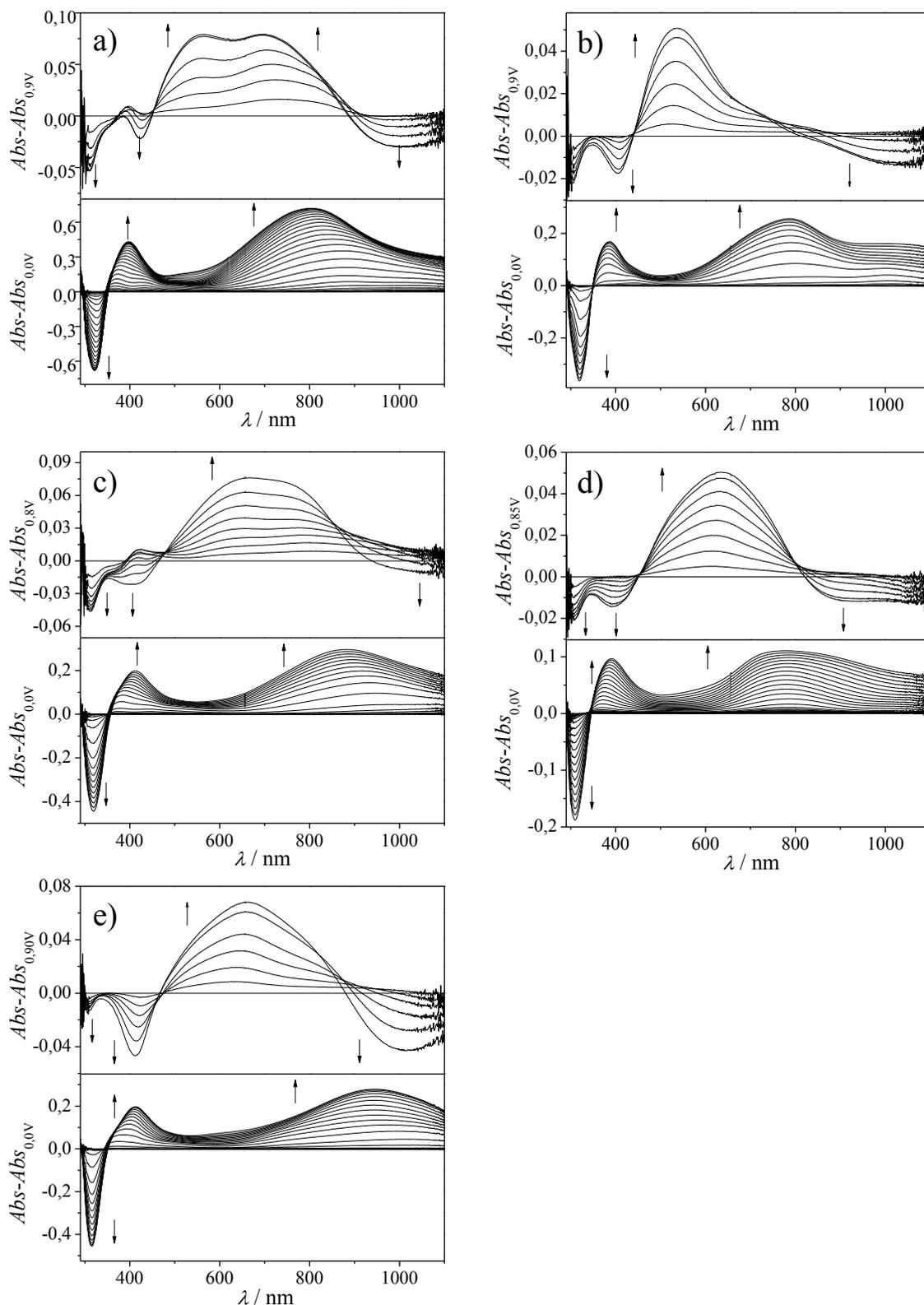


Figura 8.3 - Espectros eletrônicos diferenciais de filmes dos diferentes polímeros *salen* estudados adquiridos em modo de transmissão ao longo de varrimentos anódicos a $0,02 \text{ V s}^{-1}$: a) poli[Pd(3-Mesalen)] ($\Gamma = 8,56 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); b) poli[Pd(3-Mesalpd)] ($\Gamma = 1,75 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); c) poli[Pd(3-MeOsalen)] ($\Gamma = 3,23 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); d) poli[Pd(3-MeOsaldpd)] ($\Gamma = 0,77 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); e e) poli[Pd(3-MeOsaldMe)] ($\Gamma = 4,11 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$).

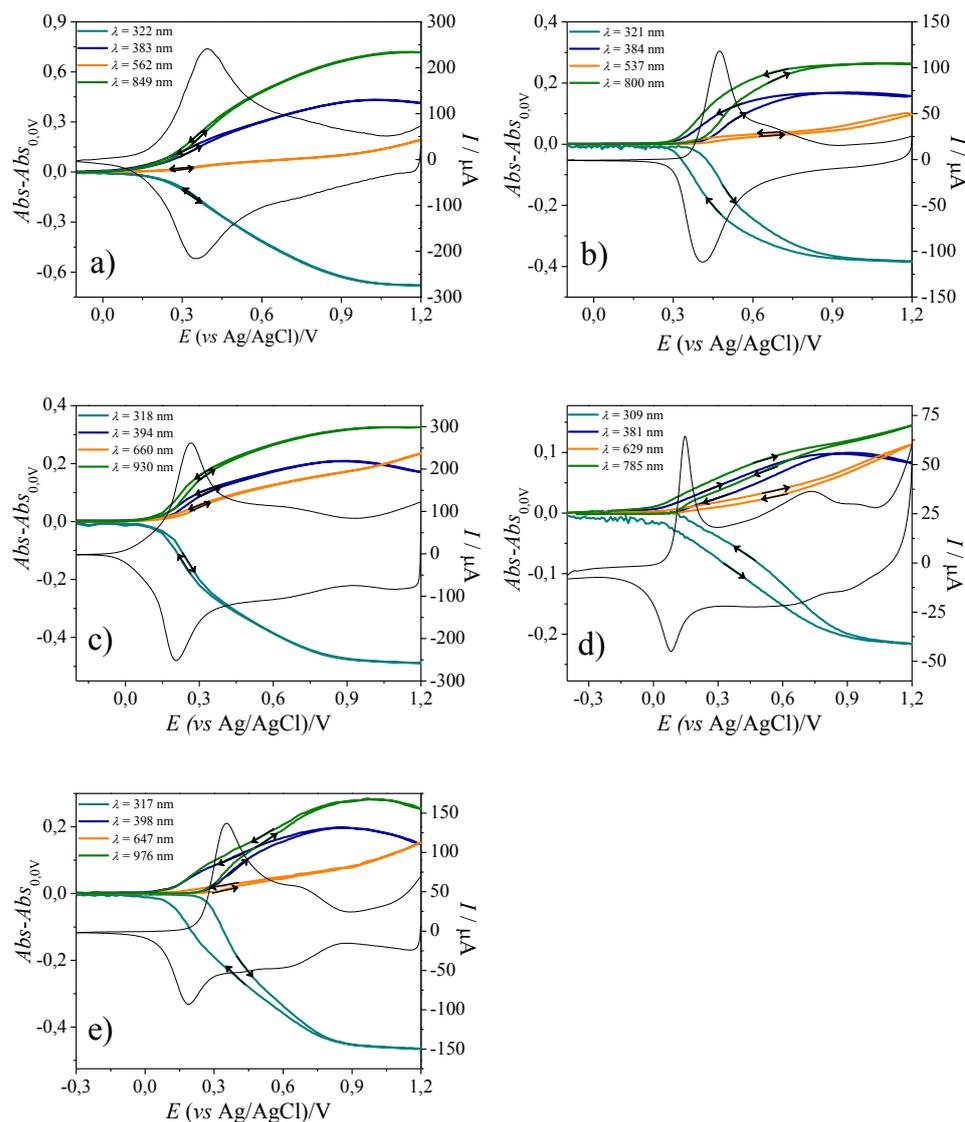


Figura 8.4 - Representação da absorvância em função do potencial aplicado para comprimentos de onda selecionados*, para os polímeros cujos espectros se encontram representados na fig. 8.3: a) poli[Pd(3-Mesalen)] ($\Gamma = 8,56 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); b) poli[Pd(3-Mesalpd)] ($\Gamma = 1,75 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); c) poli[Pd(3-MeOsalen)] ($\Gamma = 3,23 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); d) poli[Pd(3-MeOsalpd)] ($\Gamma = 0,77 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$); e) poli[Pd(3-MeOsaldMe)] ($\Gamma = 4,11 \times 10^3 \text{ nmol cm}^{-2}$).

A combinação dos espectros diferenciais com os gráficos Abs vs E permite obter informação sobre a identidade e correlação das diferentes tendências das bandas eletrônicas. Numa análise global dos gráficos obtidos para os diferentes filmes, é possível identificar três tipos de bandas:

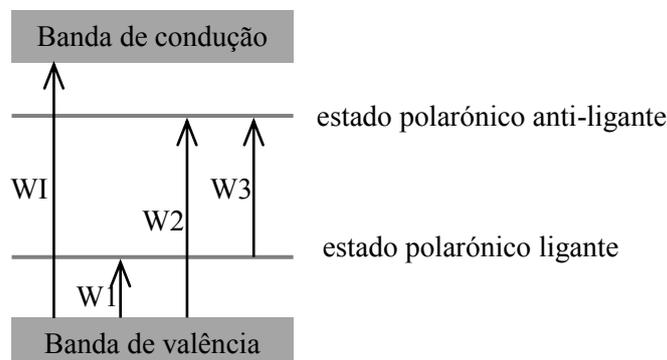
* Os máximos de algumas das bandas analisadas deslocam-se à medida que os filmes são oxidados. Nestes casos o perfil Abs vs E foi obtido para o máximo (e não para um comprimento de onda fixo).

- (i) Uma banda cuja intensidade diminui monotonamente com o aumento de potencial, com $\lambda_{m\acute{a}x} = 309-322$ nm.
- (ii) Duas bandas cuja intensidade aumenta até o potencial ser aproximadamente $\approx 0,9$ V e de seguida diminui até ao fim do varrimento anódico. O máximo da primeira banda encontra-se na região $\lambda = 381-398$ nm e o da segunda na região $\lambda = 785 - 976$ nm.
- (iii) Uma banda cuja intensidade aumenta monotonamente com o potencial, com $\lambda_{m\acute{a}x} = 537 - 660$ nm.

A diminuição da intensidade das bandas tipo (i) e o aumento da intensidade para as bandas do tipo (ii) iniciam-se a potenciais ≈ 0 V para todos filmes estudados, exceto para o filme de poli[Pd(3-Mesalpd)] que se inicia a potenciais ligeiramente mais positivos ($E \approx 0,3$ V). As bandas do tipo (ii), como já foi referido, atingem a intensidade máxima a potenciais $\approx 0,9$ V, a seguir ao máximo a intensidade diminui lentamente até ao fim do varrimento catódico. O aumento da intensidade da banda a $\lambda = 537 - 660$ nm apenas se inicia a potenciais mais positivos, tipicamente, a $0,8 - 0,9$ V. De referir que o estudo das bandas a potenciais mais positivos não foi possível já que o filme perdia estabilidade. Durante o varrimento catódico, as tendências descritas são inversas, verificando-se, no entanto, alguma histerese, mais acentuada nos filmes de poli[Pd(3-Mesalpd)], poli[Pd(3-MeOsald)] e poli[Pd(3-Mesalen)].

Neste contexto, a atribuição das bandas pode ser feita de acordo com o modelo polarónico^[160-162], já adaptado a materiais poliméricos análogos, poli[M(salen)] com M = Ni ou Cu^[89,94]. Neste modelo, tal como é representado no esquema 8.1, o material polimérico no estado reduzido (não dopado) é caracterizado por duas bandas separadas por um hiato energético relativamente elevado, a banda de valência e a banda de condução. A oxidação do material resulta na introdução de estados nesse hiato energético cuja localização (energia), número e ocupação varia com o estado de oxidação (grau de dopagem). Em muitos aspetos este fenómeno assemelha-se à dopagem de materiais semi-condutores com átomos de elementos com excesso/défice de eletrões, fenómeno descrito pela teoria de bandas. No entanto, são fenómenos distintos: (i) no caso dos polímeros condutores o aparecimento de estados de energia entre a banda de valência e a de condução é atribuído à oxidação/redução e (ii) as concentrações típicas dos átomos dopantes em materiais semi-condutores são muito

inferiores às concentrações típicas dos iões dopantes encontradas em polímeros condutores oxidados/reduzidos.



Esquema 8.1 - Diagrama de bandas e transições eletrônicas para um polímero dopado de acordo com o modelo polarónico.

Antes de se proceder à interpretação dos espetros determinou-se o valor de energia (em eV) para cada uma das bandas identificadas (tabela 8.2). A banda a maiores energias, que no caso dos polímeros estudados aparece entre 309 e 322 nm, corresponde a uma transição eletrónica entre as bandas de valência e de condução (WI no esquema 8.1). As restantes, a menores energias, envolvem os estados no hiato energético cujo aparecimento resulta da injeção de carga (remoção de eletrões) do filme: W1, transição entre a banda de valência e o estado polarónico ligante; W2, transição entre a banda de valência e o estado polarónico anti-ligante; e W3, transição entre o estado polarónico ligante e anti-ligante.

O número e a ocupação dos referidos estados no hiato energético variam com a carga injetada o que gera um padrão das intensidades das bandas com a carga e com o potencial (o parâmetro usado para controlo da carga).

O facto das bandas espectroscópicas serem largas e serem a energias relativamente próximas leva a que a resolução seja baixa e que uma atribuição inequívoca das transições representadas no esquema 8.2 nem sempre seja trivial. Como já foi referido, a transição de intervalência, a transição entre a banda de valência e a de condução (WI no esquema 8.2) corresponde à banda de maior energia, observada a $\lambda = 309 - 322$ nm (3,85 - 4,01 eV) para os vários polímeros. A remoção de eletrões da camada de valência durante a oxidação leva a uma diminuição da intensidade desta banda. A transição que se segue em termos de energia é a W2 (transição eletrónica da banda de valência para o estado polarónico anti-ligante) observada a $\lambda = 381-398$ nm

(3,12 - 3,25 eV) para os vários polímeros é atribuída a esta transição. A atribuição de bandas às transições W1 e W3 no esquema 8.2 é menos inequívoca. Para todos os polímeros estudados, apesar de restarem duas bandas ainda não atribuídas apenas uma delas, a que se situa entre 785 e 976 nm (1,27 - 1,58 eV), apresenta um perfil *Abs vs q* similar ao da banda atribuída a W2. Neste contexto, esta banda poderá corresponder à transição W1 ou à W3. Em qualquer uma das situações, como a soma das energias de W1 e W3 deverá ser igual à da transição W2, a banda prevista e não observada deverá ser na região $\lambda = 671 - 977$ nm (1,67 - 1,85 eV), sobrepondo-se às bandas nas regiões $\lambda = 562 - 660$ nm e 785 - 976 nm, o que justifica o facto de não ser possível identificá-la nos espectros UV-visível.

A banda que surge entre $\lambda = 537$ e 660 nm apresenta um comportamento da absorvância em função do potencial aplicado completamente diferente das bandas já analisadas, a sua intensidade apenas aumenta a potenciais muito positivos, pelo que é provável não estar associada aos níveis de energia representados no esquema 8.2, esquema do modelo polarónico. Com base no que foi previamente estabelecido para filmes de poli[Ni(*salen*)]^[94], esta banda é atribuída a transições eletrónicas localizadas entre o centro metálico e novos estados eletrónicos formados durante a oxidação – banda de transferência de carga.

Uma análise detalhada dos espectros dos filmes mostra que a estrutura eletrónica dos filmes pode ser modulada pela funcionalização dos ligandos com diferentes grupos, o que não é de inteiramente inesperado dado que a eletroatividade é centrada no ligando. Mesmo não tendo sido encontrado nenhum padrão, tal facto indicia a possibilidade de ajustar a estrutura eletrónica dos filmes poliméricos a nível molecular.

Tabela 8.2 – Máximos das bandas eletrónicas e respetivas absorvidades molares para os filmes poli[Pd(*salen*)] no estado oxidado.

Polímero	λ / nm	$10^{-4} \epsilon / \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$	E / eV
poli[Pd(3-Mesalen)]	322	0,51	3,85
	383	0,28	3,24
	562	0,40	2,21
	849	0,42	1,46
poli[Pd(3-Mesalpd)]	321	1,1	3,86
	384	0,55	3,23
	537	0,91	2,31
	800	0,78	1,55
poli[Pd(3-MeOsalen)]	318	0,84	3,91
	394	0,41	3,15
	660	0,45	1,88
	930	0,60	1,34
poli[Pd(3-MeOsaldpd)]	309	2,1	4,01
	381	1,3	3,25
	629	1,2	1,97
	785	0,74	1,58
poli[Pd(3-MeOsaldMe)]	317	0,65	3,91
	398	0,31	3,12
	647	0,50	1,92
	976	0,41	1,27

Embora seja o potencial aplicado aos filmes poliméricos a variável que se manipula para controlar o grau de oxidação, pelo que os perfis *Abs vs E* são de grande utilidade na análise do seu comportamento electrocrómico, o potencial representa apenas o parâmetro usado para controlar a carga. No entanto, a ocupação das bandas é representada pela carga. Assim, para cada uma das bandas principais bandas eletrónicas dos filmes de poli[Pd(*salen*)], através da integração da intensidade da corrente eléctrica foram obtidos os gráficos *Abs vs Q* (fig. 8.5-9). Para as regiões lineares de declive mais acentuado, foram determinadas as absorvidades molares para as várias bandas eletrónicas observadas (tabela 8.2). Os valores encontrados estão compreendidos entre $2,8 \times 10^3$ e $2,1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$, indicando que as transições eletrónicas resultantes da oxidação dos polímeros (dopagem do tipo *p*) envolve estados com significativa contribuição das orbitas do ligandos^[163], facto consistente com a asserção do processo de oxidação ser centrado no ligando.

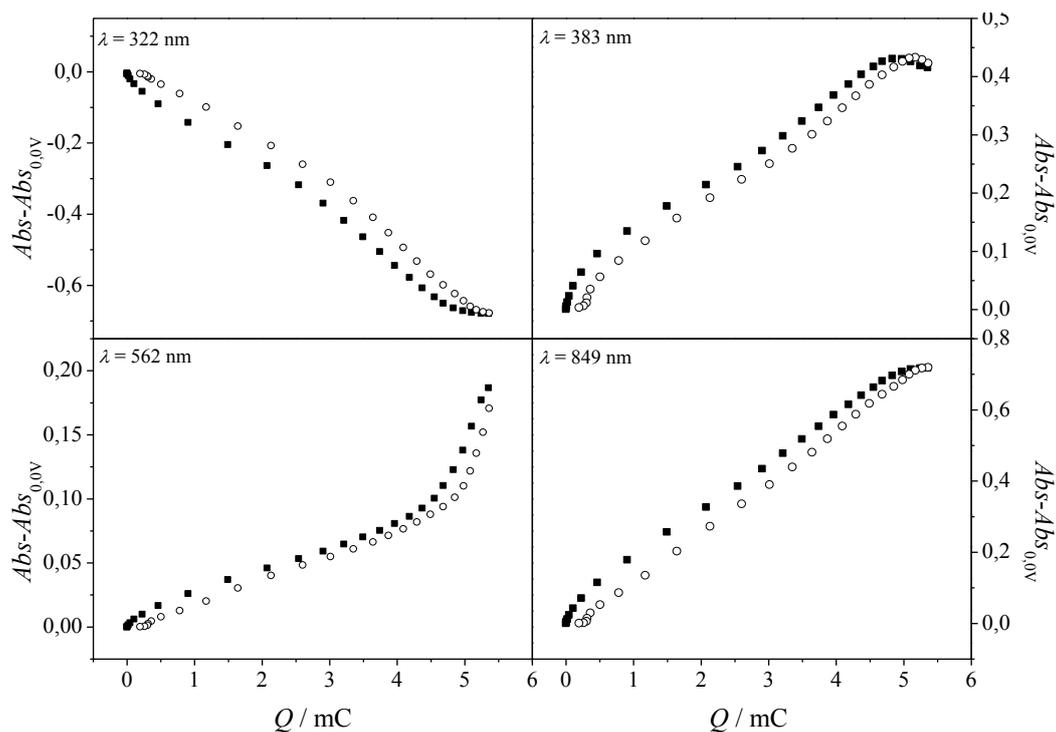


Figura 8.5 - Perfil Abs vs Q para bandas selecionadas dos espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-Mesalen)]. Os quadrados preenchidos correspondem a um varrimento anódico e os círculos a um varrimento catódico.

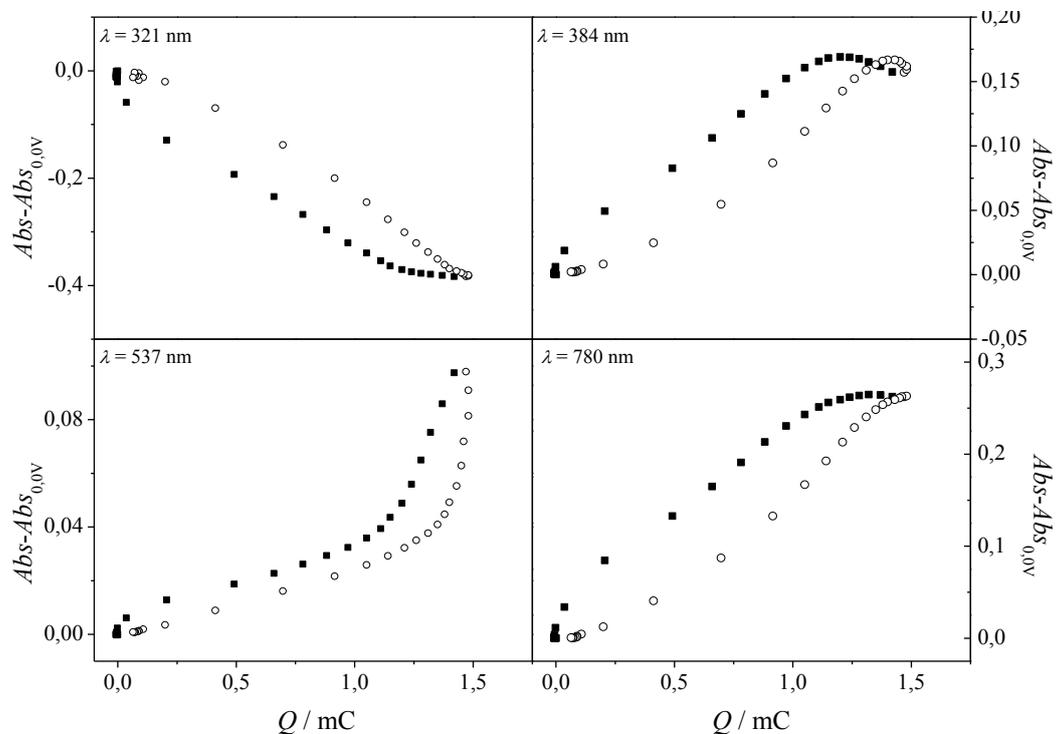


Figura 8.6 - Perfil Abs vs Q para bandas selecionadas dos espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-Mesalpd)]. Os quadrados preenchidos correspondem a um varrimento anódico e os círculos a um varrimento catódico.

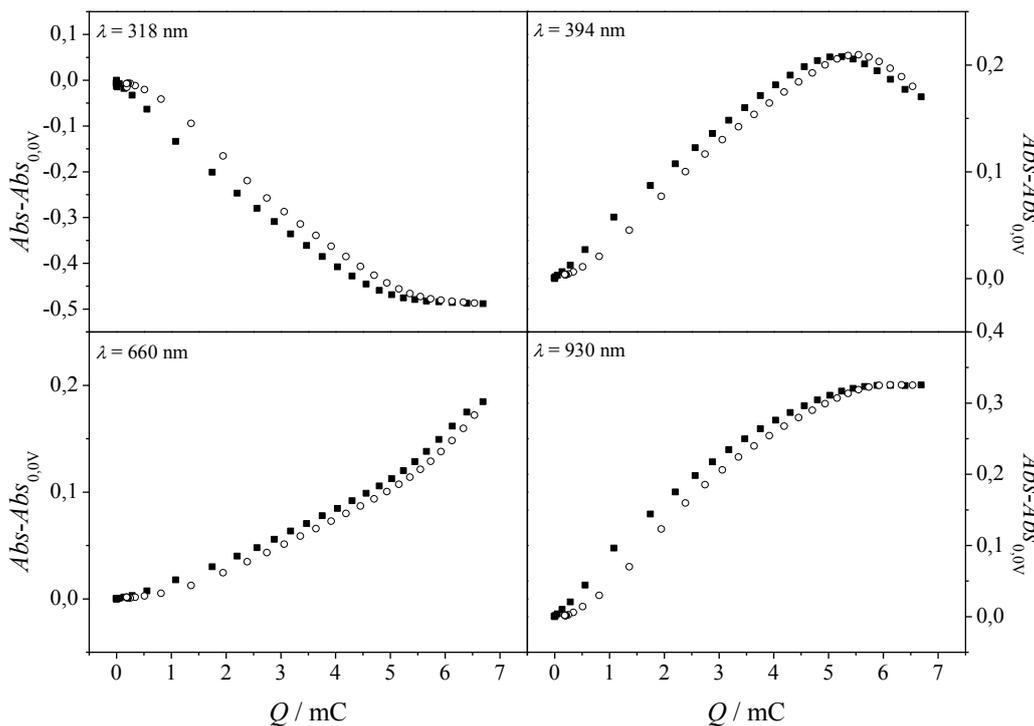


Figura 8.7 - Perfil Abs vs Q para bandas selecionadas dos espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-MeOsalen)]. Os quadrados preenchidos correspondem a um varrimento anódico e os círculos a um varrimento catódico.

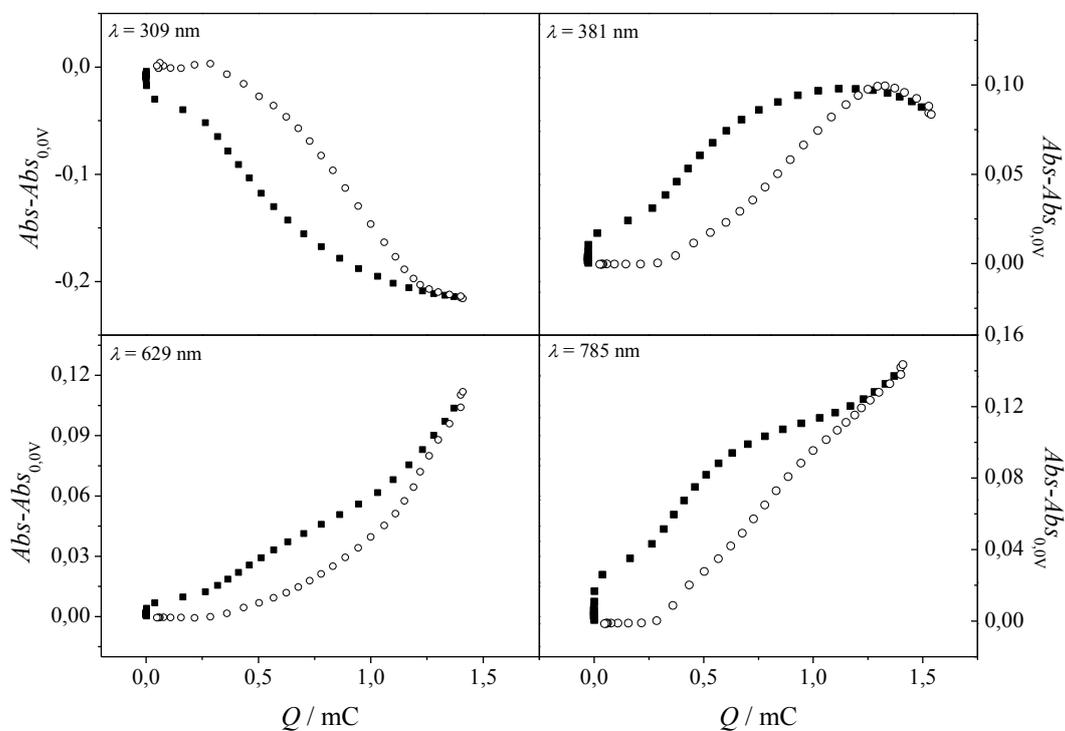


Figura 8.8 - Perfil Abs vs Q para bandas selecionadas dos espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-MeOsaldp)]. Os quadrados preenchidos correspondem a um varrimento anódico e os círculos a um varrimento catódico.

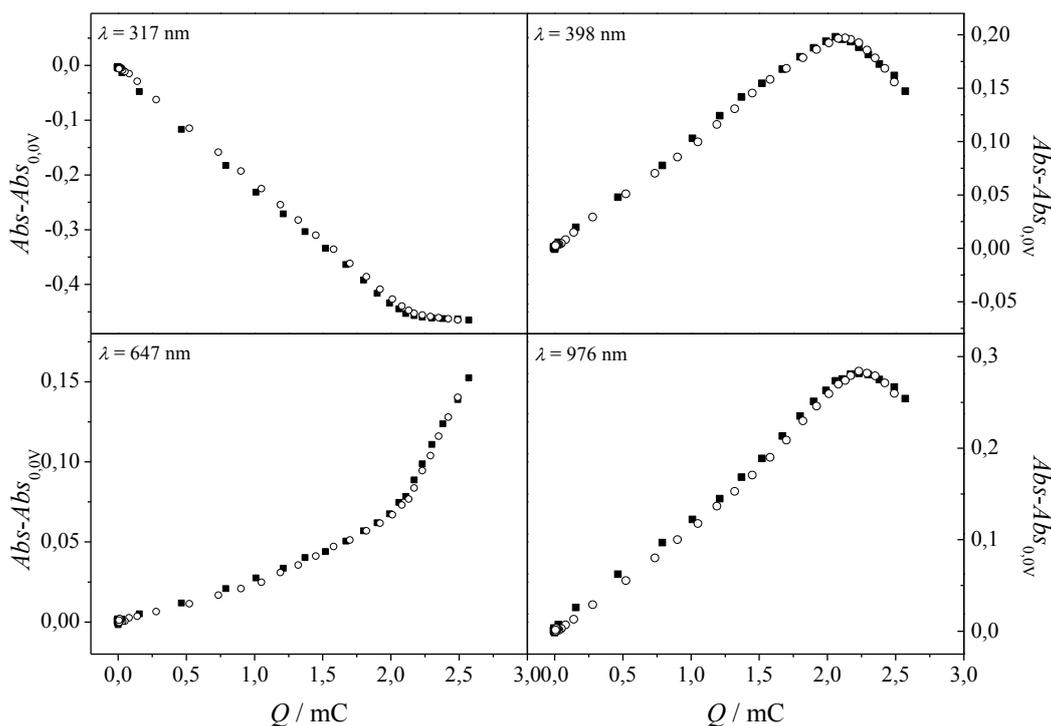


Figura 8.9 - Perfil Abs vs Q para bandas selecionadas dos espectros eletrônicos de um filme de poli[Pd(3-MeOsaldMe)]. Os quadrados preenchidos correspondem a um varrimento anódico e os círculos a um varrimento catódico.

8.3 Conclusões

A oxidação dos filmes de poli[Pd(*salen*)] causa alterações da estrutura eletrônica, o que se reflete em alterações do espectro eletrônico e tem como consequência visível uma alteração da coloração, tipicamente de amarelo para verde. Muito embora os espectros dos diferentes polímeros apresentem pequenas diferenças, indicando a possibilidade de modular o comportamento electrocrômico a partir de alterações estruturais dos ligandos, eles apresentam comportamentos similares com o aumento do grau de oxidação. Para todos eles foi demonstrada aplicabilidade do modelo polarônico, tendo sido identificada a banda de intervalência entre $\lambda = 309$ e 322 nm (a que correspondem os valores de energia $4,01$ e $3,85 \text{ eV}$, respetivamente) e duas bandas (uma entre $\lambda = 381$ e 398 nm e outra entre $\lambda = 785$ e 976 nm) associadas a transições envolvendo estados no hiato energético. Estas duas bandas surgem apenas com a oxidação dos polímeros sendo associadas a transportadores de carga, os polarões. Para elevados graus de dopagem foi identificada uma terceira banda que se atribuiu a

transições de transferência de carga entre o centro metálico e o ligando no estado oxidado.

CAPÍTULO IX
Considerações Finais

9 Considerações finais

Neste capítulo apresentam-se as conclusões gerais deste trabalho e as perspectivas de trabalho futuro.

9.1 Conclusões gerais

Sintetizaram-se e caracterizaram-se novos complexos do tipo [Pd(*salen*)] a partir de diferentes derivados de salicilaldeído e diaminas com diferentes substituintes, dos quais alguns foram usados na preparação de polímeros eletroativos por voltametria cíclica.

Os complexos Pd(*salen*) foram preparados partir de diaminas com diferentes substituintes: -fenil-, -CH₃ e -CH₂- e derivados de salicilaldeído com diferentes substituintes na posição 3: -OCH₃, -CH₃ e -C(CH₃)₃ e foram caracterizados por diversas técnicas incluindo espectroscopia eletrônica e espectroscopia vibracional e, para os complexos para os quais se conseguiram cristais com qualidade difratométrica, [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)], por difração de raios X. A análise dos resultados cristalográficos revelou que as unidades *salen* de [Pd(3-Mesalen)] e [Pd(3-MesaldMe)] formam dímeros, sendo as principais interações intradiméricas pontes de hidrogênio do tipo C–H···O e interações entre os metalociclos do tipo $\pi\cdots\pi$. Paralelamente, as geometrias moleculares de todos complexos foram otimizadas por cálculos DFT, para as quais foram determinados entre outros parâmetros, os momentos dipolares, as densidades eletrônicas e energias das orbitais HOMO e LUMO, a participação das orbitais do metal nas orbitais HOMO e LUMO e a intensidade e frequência dos modos vibracionais moleculares.

Os momentos dipolares obtidos para cada complexo têm a mesma direção e sentido, do fragmento de aldeído para a ponte diimina, mas intensidades significativamente diferentes dependendo da estrutura do ligando. Os momentos dipolares para complexos com grupos metilo e *terc*-butilo no fragmento aldeído

apresentam momentos dipolares significativamente superiores aos restantes complexos (cujo substituinte é o grupo metoxilo). A possibilidade de modular o momento dipolar por pequenas variações estruturais do ligando assume particular importância em áreas como a ótica não linear. Verificou-se que as orbitais HOMO estão predominantemente localizadas nos ligandos, a participação das orbitais do metal nestas orbitais moleculares não excede os 18,5% para os complexos estudados. O grau de concordância entre os espectros vibracionais obtidos experimentalmente e o espectros simulados por cálculo DFT permitiu a atribuição de várias bandas na região do infravermelho a modos moleculares vibracionais. Adicionalmente, é um bom indicativo da validade dos resultados obtidos por cálculos DFT e da adequabilidade das funções de base e do pseudo-potencial que foram usados.

Todos os filmes poliméricos foram preparados por voltametria cíclica de soluções dos complexos [Pd(*salen*)] em acetonitrilo à superfície de elétrodos de platina e ITO/vidro. A avaliação dos voltamogramas referentes à eletropolimerização e a resposta gravimétrica permitiu concluir que a polimerização envolve um fenómeno de nucleação, após o qual o aumento da quantidade de material eletroativo depositado é tipicamente linear com o número de ciclos de eletrodeposição, o que indicativo da formação de um material eletroquimicamente estável e condutor. As pequenas diferenças estruturais dos ligandos têm um impacto significativo no processo de polimerização e na estabilidade eletroquímica dos filmes; apenas para cinco dos nove complexos [Pd(*salen*)] foram obtidos filmes estáveis e com um grau de aderência à superfície do elétrodo de trabalho que permitisse um estudo mais aprofundado das suas propriedades. Não obstante, as respostas voltamétricas dos polímeros preparados são similares, sendo caracterizadas por dois picos, um anódico e um catódico, entre 0,0 e 0,5 V (*vs* Ag/AgCl).

Nos filmes mais estáveis verificou-se que nos dois processos eletroquímicos o transporte de carga obedece a um regime de camada fina, para filmes com diferentes graus de cobertura (espessura), sendo exceção os filmes de poli[Pd(3-MeOsalen)] e de poli[Pd(3-MeOsald)] com graus de cobertura eletroativa superiores a 321 e 33,7 nmol cm⁻² respetivamente, em que os principais processos eletroquímicos são controlados por difusão ou um regime misto.

Verificou-se ainda que os valores dos potenciais de pico e resposta voltamétrica dependem da natureza dos substituintes no fragmento de aldeído e na ponte diimina e que os números de oxidação obtidos para os diferentes polímeros são fracionários e

inferiores à unidade (0,18 - 0,47): ambos os resultados sugerem um processo de oxidação centrado no ligando.

Pela análise da resposta gravimétrica de filmes de poli[Pd(3-Mesalen)] em soluções de diferentes eletrólitos de suporte (TBAPF₆, TBAP, TBABF₄ e TEAP) verificou-se que o anião é a principal espécie responsável pela manutenção da eletroneutralidade do filme nos ciclos de oxidação/redução. Estes resultados foram corroborados pelo estudo da composição química dos filmes no estado oxidado e no estado reduzido.

Para filmes dos diferentes polímeros, tanto os resultados de XPS como os de XAS apontam para que o estado de oxidação do átomo de paládio, independentemente do grau de dopagem do filme, é igual ao encontrado para os complexos metálicos, ou seja +2. A vizinhança química do paládio, nomeadamente, o número de coordenação e os raios das esferas de coordenação mais próximas também não sofrem significativas alterações por polimerização dos complexos ou pela oxidação dos filmes resultantes. Os valores obtidos por EXAFS (no estado oxidado e no estado reduzido) são muito semelhantes aos obtidos por DFT para os respetivos complexos metálicos.

Por outro lado, a espectroscopia eletrónica sob controlo eletroquímico revelou que os polímeros apresentam um padrão de bandas eletrónicas consistentes com o modelo polarónico, à semelhança de polímeros condutores estritamente orgânicos, como por exemplo o polifenileno e a polianilina.

Em conjunto, os resultados apontam para um sistema eletroativo com uma elevada densidade eletrónica deslocalizada predominantemente pelo ligando, em que o metal desempenha um papel essencialmente estrutural, não constituindo um centro eletroativo.

9.2 Perspetivas de trabalho futuro

Em termos de trabalho futuro, existem diversos percursos de desenvolvimento que podem ser seguidos, não só com o objetivo de complementar o trabalho realizado como de explorar novas linhas de investigação:

(i) Investigação da relação entre a estabilidade eletroquímica dos polímeros poli[M(*salen*)] e a estrutura química do complexo precursor, nomeadamente, a natureza do centro metálico e a estrutura molecular do ligando.

(ii) Preparação e caraterização de compósitos com polímeros poli[M(*salen*)] e nanomateriais visando a obtenção de materiais com novas e aperfeiçoadas propriedades. Dos nanomateriais a usar podem citar-se os nanomateriais de carbono (nanotubos e grafeno) e semicondutores como dióxido de titânio e óxido de zinco.

(iii) Prosseguir com o estudo das propriedades eletrocrómicas dos poli[M(*salen*)] tendo como principal objetivo a sua aplicação em dispositivos eletrocrómicos.

Referências bibliográficas

Referências bibliográficas

1. T. Katsuki, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 437.
2. P.G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410.
3. N.S. Venkataramanan, G. Kuppuraj, S. Rajagopal, *Coordin. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1249.
4. C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, 106, p. 3987.
5. C.-M. Che, S.-C. Chan, H.F. Xiang, M.C.W. Chan, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2004**, 1484.
6. V. Lo, Y. Liu, M.-K. Wong, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1529.
7. T. Gao, P.-F. Yan, G.-M. Li, G.-F. Hou, J.-S. Gao, *Polyhedron.* **2007**, 26, p. 5382.
8. Y. Shimazaki, T. Yajima, F. Tani, S. Karasawa, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2559.
9. S. Routier, H. Vezin, E. Lamour, J.-L. Bernier, J.-P. Catteau, C. Bailly, *Nucleic Acids Res.* **1999**, 27, 21, 4160.
10. T.S. Lange, K.K. Kim, R.K. Singh, R.M. Strongin, C.K. McCourt, L. Brard, *PLoS ONE.* **2008**, 3, 5, e2303.
11. A. Hille, R. Gust, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **2009**, 342, 625.
12. S.-Y. Lee, A. Hille, I. Kitanovic, P. Jesse, G. Henze, S. Wölfl, R. Gust, A. Prokop, *Leukemia Res.* **2011**, 35, 387.
13. K.I. Ansari, J.D. Grant, S. Kasiri, G. Woldemariam, B. Shrestha, S.S. Mandal, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, 103, 818.
14. K.I. Ansari, S. Kasiri, J.D. Grant, S.S. Mandal, *Dalton Trans.* **2009**, 8525.
15. S.-Y. Lee, A. Hille, C. Frias, B. Kater, B. Bonitzki, S. Wölfl, H. Scheffler, A. Prokop, R. Gust, *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 6064.
16. I. Sheikshoaie, W.M.F. Fabian, *Dyes Pigments.* **2006**, 70, 91.
17. P. Lacroix, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 339.
18. S. Hayami, S. Miyazaki, J. Kawamata, K. Inoue, *Polyhedron.* **2009**, 28, 1722.
19. A. Pietrangelo, B.C. Sih, B.N. Boden, Z. Wang, Q. Li, K.C. Chou, M.J. MacLachlan, M. Wolf, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2280.
20. S. Di Bella, I. Fragalà, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 17.
21. F. Averseng, P.G. Lacroix, I. Malfant, F. Dahan, K. Nakatani, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1013.
22. J. Tedim, S. Patrício, R. Bessada, R. Morais, C. Sousa, M.B. Marques, C. Freire, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 17, 3425.

23. F. Averseng, C. Lepetit, P.G. Lacroix, J.P. Tuchagues, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2225.
24. J.T. Mitchell-Koch, A.S. Borovik, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3490.
25. T.P. Yoon, E.N. Jacobsen, *SCIENCE*. **2003**, 299, 1691.
26. W. Zhang, J.L. Loebach, S.R. Wilson, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801.
27. R. Irie, K. Nodak, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7345.
28. L. Canali, D.C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 85.
29. T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 189.
30. T. Katsuki, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 131.
31. E.N. Jacobsen, *Accounts Chem. Res.* **2000**, 33, 421.
32. A. Nakamura, A. Konishi, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3443.
33. V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, B. Bahramian, *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, 311, 43.
34. M. Bandini, P.G. Cozzi, P. Melchiorro, A. Umani-Ronchi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 84.
35. R.T. Ruck, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2882.
36. N. Anand, K.H.P. Reddy, V. Swapna, K.S.R. Rao, D.R. Burri, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2011**, 143, 132.
37. T. Miyazaki, T. Katsuki, *Synlett.* **2003**, 1046.
38. K. Srinivasan, P. Michaud, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2309.
39. W.-H. Leung, E.Y.Y. Chan, E.K.F. Chow, I.D. Williams, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1229.
40. A. Watanabe, T. Uchida, K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 4481.
41. F. Corazza, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1335.
42. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1974**, 15, 561.
43. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *J. Mol. Catal.* **1975-76**, 1, 121.
44. S. Ernst, E. Fuchs, X. Yang, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2000**, Vols. 35-36, 137.
45. S.R. Borhade, S.B. Waghmode, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3423.
46. E. Carter, I.A. Fallis, B.M. Kariuki, I.R. Morgan, D.M. Murphy, T. Tatchell, S.V. Doorslaer, E. Vinck, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7454.
47. J.K. Myers, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8959.
48. F. Rajabi, R. Luque, J.H. Clark, B. Karimi, D.J. Macquarrie, *Catal. Commun.* **2011**, 12, 510.
49. I. Kuźniarska-Biernacka, C. Pereira, A.P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *Appl. Clay Sci.* **2011**, 53, 195.
50. F. Maia, N. Mahata, B. Jarrais, A.R. Silva, M.F. Pereira, C. Freire, J.L. Figueiredo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 305, 135.

51. S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, M.S. Saeedi, *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, 381, 233.
52. S. Patricio, A.I. Cruz, K. Biernacki, J. Ventura, P. Eaton, A.L. Magalhães, C. Moura, A.R. Hillman, C. Freire, *Langmuir.* **2010**, 26, 10842.
53. C.S. Marvel, N. Tarköy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 6000.
54. X. Yao, H. Chen, W. Lu, G. Pan, X. Hu, Z. Zheng, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 10267.
55. Y. Song, X. Yao, H. Chen, G. Pan, X. Hu, Z. Zheng, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 1, 870.
56. S.-H. Cho, B. Ma, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, T.E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563.
57. F. Song, C. Wang, J. M. Falkowski, L. Ma, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15390.
58. A.C.W. Leung, M.J. MacLachlan, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2007**, 17, 1, 57.
59. F. Galbrecht, X.H. Yang, B.S. Nehls, D. Neher, T. Farrell, U. Scherf, *Chem. Commun.* **2005**, 2378.
60. M. Sukwattanasinitt, A. Nantalaksakul, A. Potisatityuenyong, T. Tuntulani, O. Chailapakul, N. Praphairakait, *Chem. Mater. Commun.* **2003**, 15, 4337.
61. M. Nielsen, A.H. Thomsen, T.R. Jensen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, K.V. Gothelf, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2, 342.
62. M. Kwon, G.-J. Kim, *Catal. Today.* **2003**, 87, 145.
63. H. Chen, R.D. Archer, *Macromolecules.* **1996**, 29, 1957.
64. J.A. Cronin, S.M. Palmer, R.D. Archer, *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, 251, 81.
65. H. Chen, J.A. Cronin, R.D. Archer, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2306.
66. C.P. Horwitz, R.W. Murray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 160, 389.
67. R.P. Kingsborough, T.M. Swager, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1100.
68. R.P. Kingsborough, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8825.
69. R.P. Kingsborough, T.M. Swager, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 872.
70. A. Voituriez, M. Mellah, E. Schulz, *Synth. Met.* **2006**, 156, 166.
71. J.L. Reddinger, J.R. Reynolds, *Macromolecules.* **1997**, 30, 673.
72. J.L. Reddinger, J.R. Reynolds, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3.
73. J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 447, 147.
74. K.A. Goldsby, J.K. Blaho, L.A. Hoferkamp, *Polyhedron.* **1989**, 8, 113.
75. K.A. Goldsby, *J. Coord. Chem.* **1988**, 19, 83.
76. L.A. Hoferkamp, K.A. Goldsby, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 348.
77. P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *New J. Chem.* **1991**, 15, 235.
78. P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *Synth. Met.* **1991**, 43, 3049.
79. P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *New J. Chem.* **1992**, 16, 697.
80. P. Audebert, P. Hapiot, P. Capdevielle, M. Maumy, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 338, 269.

81. C.E. Dahm, D.G. Peters, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 3117.
82. E. Dahm, D.G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 406, 119.
83. C.E. Dahm, D.G. Peters, J.Simonet, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 410, 163.
84. M. Vilas-Boas, C. Freire, B. Castro, P.A. Christensen, A.R. Hillman, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4919.
85. M. Vilas-Boas, I.C. Santos, M.J. Henderson, C. Freire, A.R. Hillman, E. Vieil, *Langmuir*. **2003**, 19, 7460.
86. M. Vilas-Boas, M.J. Henderson, C. Freire, A.R. Hillman, E. Vieil, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1160.
87. M. Vilas-Boas, C. Freire, B. Castro, A.R. Hillman, *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102, 8533.
88. M. Martins, C. Freire, A.R. Hillman, *Chem. Commun.* **2003**, 434.
89. M. Martins, M. Vilas-Boas, B. de Castro, A.R. Hillman, C. Freire, *Electrochim. Acta.* **2005**, 51, 304.
90. J. Tedim, A. Carneiro, R. Bessada, S. Patricio, A.L. Magalhães, C. Freire, S.J. Gurman, A.R. Hillman, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 610, 46.
91. J. Tedim, R. Bessada, S. Patricio, A.L. Magalhães, C. Freire, S.J. Gurman, A.R. Hillman, *Langmuir*. **2008**, 24, 8998.
92. A.J. Heeger, *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 8475.
93. A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, 60, 781.
94. M. Vilas-Boas, C. Freire, B. Castro, P. Christensen, A.R. Hillman, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 139.
95. S.V. Vasil'eva, K.P. Balashev, A.M. Timonov, *Russ. J. Electrochem.* **2000**, 36, 75.
96. I.A. Chepurnaya, P.V. Gaman'kov, T.Y. Rodyagina, S.V. Vasil'eva, A.M. Timonov, *Russ. J. Electrochem.* **2003**, 39, 314.
97. A. Hamnett, J. Abel, J. Eameaim, P. Christensen, A. Timonov, S. Vasilyeva, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 5147.
98. I. Tchepournaya, S. Vasilieva, S. Logvinov, A. Timonov, R. Amadelli, D. Bartak. *Langmuir*. **2003**, 19, 9005.
99. P.-H. Aubert, P. Audebert, M. Roche, P. Capdevielle, M. Maumy, G. Ricart, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2223.
100. T. Okada, K. Katou, T. Hirose, M. Yuasa, I. Sekine, *Chem. Lett.* **1998**, 27, 841.
101. F. Miomandre, P. Audebert, M. Maumy, L. Uhl, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 516, 66.
102. G.A. Shagisultanova, L.P. Ardasheva, I.A. Orlova, *Russ. J. Appl. Chem.* **2003**, 76, 1631.
103. L. Mao, Y. Tian, G. Shi, H. Liu, L. Jin, K. Yamamoto, S. Tao, J. Jin, *Anal. Lett.* **1998**, 31, 1991.
104. L. Mao, K. Yamamoto, W. Zhou, L. Jin, *Electroanal.* **2000**, 12, 72.

105. A. Timonov, S. Logvinov, D. Pivunov, S. Vasiljeva, N. Shkolnik, S. Kogan, *Electrochemical capacitor and method of use*. US 7,292,431 B2 **2007**.
106. C. Pinheiro, A. Parola, F. Pina, J. Fonseca, C. Freire, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2008**, 92, 980.
107. A. Branco, C. Pinheiro, J. Fonseca, J. Tedim, A. Carneiro, A.J. Parola, C. Freire, F. Pina, *Electrochem. Solid St.* **2010**, 13, p. J114.
108. I. Levine, *Quantum Chemistry*. 5^a Ed. Prentice Hall, **2000**.
109. P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*. 3^a Ed. Oxford University Press, Oxford **1997**.
110. T. Veszprémi, M. Fehér, *Quantum Chemistry - Fundamentals to Applications*. KluwerAcademic/Plenum Publishing. New York **1999**.
111. C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10757.
112. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
113. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.
114. K.A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 124101.
115. J. Ochterski, *Vibrational Analysis*, Gaussian, Inc., **1999**.
116. J.P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A.* **2007**, 111, 11683.
117. D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Woodhead Publishing, **2001**.
118. A. Brett, C. Brett, *Electroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações*. Oxford University Press, Oxford **1996**.
119. R.M. Murray [ed.] R.M. Murray. *Molecular Design of Electrode Surfaces*. Wiley, New York **1992**.
120. G.Sauerbrey, *Zeitschrift Fur Physik.* **1959**, 155, 206.
121. S. Bruckenstein, A.R. Hillman [ed.] A.T. Hubbard. *Handbook of Surface Imaging and Visualization*. CRC Press, Boca Raton **1995**.
122. K. W. Kolasinski, *Surface Science - Foundations of Catalysis and Nanoscience*. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex **2002**.
123. A.I. Goldman, *X-Ray Techniques. Characterization of Materials*. Wiley, **2002**.
124. J. Baruchel, J.-L. Hodeau, M.S. Lehmann, J.-R. Regnard, C. Schlenker, *HERCULES, Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies*. Springer Verlag, Berlin **1993**.
125. H. D. Abruña, *X Rays as Probes of Electrochemical Interfaces. Modern Aspects of Electrochemistry*. Plenum Press, New York **1989**.
126. S.D. Dale, A. Glidle, A.R. Hillman, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 99.
127. C. Freire, B. Castro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 9, 1491.
128. R.H. Holm, G.W. Everett, A. Chackravorty, *Prog. Inorg. Chem.* **1966**, 7, 183.

129. T. Kottke, D. Stalke, *J. App. Cryst.* 1993, 26, 615.
130. APEX2, *Data Collection Software Version 2.1-RC13*. Bruker AXS, Delft **2006**.
131. SMART, *Bruker Molecular Analysis Research Tool v 5.054*©. Bruker AXS, Madison, Wisconsin **1997-98**.
132. F. H. Allen, *Acta Cryst. B.* **2002**, 380.
133. F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Cryst. B.* **2002**, 58, 407.
134. SAINT+, *Data Integration Engine v. 7.23a* ©. Madison, Bruker AXS, Wisconsin **1997-2005**.
135. G.M. Sheldrick, SADABS v.2.01, *Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program*. Bruker AXS, Madison, Wisconsin **1998**.
136. G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Crystal Structure Solution*. University of Göttingen, **1997**.
137. M.J. Frisch, G.W.T., H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, *Revision C.02.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT. **2004**.
138. P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL 4.3: *Molecular Visualization Software*. Swiss Center for Scientific Computing, Manno **2000**.
139. T. Dziembowska, K. Ambroziak, I. Majerz, *J. Mol. Struct.* **2005**, 738, 15.
140. M. Caligaris, L. Randaccio [ed.] R.D. Gillard, J.A. McCleverty G. Wilkinson. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. II, 2^a ed. Pergamon, New York **1987**.
141. B. Figgis [ed.] R.D. Gillard, J.A. McCleverty G. Wilkinson. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. II, 2^a ed. Pergamon, New York **1987**.
142. E. Kwiatkowski, M. Kwiatkowski, *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, 42, 197.
143. D. Shriver, P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, **1999**.
144. N. Kumari, R. Prajapati, L. Mishra, *Polyhedron.* **2008**, 27, 241.
145. A.G. Manfredotti, C. Guastini, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1983**, 39, 863.

-
146. W. Sawodny, U. Thewalt, E. Potthoff, R. Ohl, *Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1999**, 55, 2060.
147. R.C. Weast [ed.] *Handbook of Chemistry and Physics*. 70^a ed. CRC press, Florida **1990**.
148. C.A. Hunter, K.R. Lawson, J. Perkins, C.J. Urch, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans.* **2001**, 5, 651.
149. C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 112, 5525.
150. J.K. Klosterman, Y. Yamauchi, M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1714.
151. G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 565.
152. T. Steiner, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2002**, 41, 48.
153. R.G. P. Pearson, *Natl. Acad. Sci. USA.* **1986**, 83, 8440.
154. M. Hasik, A. Bernasik, A. Drelinkiewicz, K. Kowalski, E. Wenda, J. Camra, *Surf. Sci.* **2002**, 507-510, 916.
155. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben [ed.] R.C. King J. Chastain. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie, Minnesota. Physical Electronics, Inc, **1995**.
156. A.R. Silva, C. Freire, B. de Castro, M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, 46, 211.
157. A.R. Silva, M.M.A. Freitas, C. Freire, B. de Castro, J.L. Figueiredo, *Langmuir.* **2002**, 18, 8017.
158. J. Weber, H. Huber, H.P. Weber, *Chimia.* **1993**, 47, 57.
159. P. Geerlings, F.D. Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793.
160. M.E.G. Lyons, *Electroactive Polymer Electrochemistry Part 1: Fundamentals*. Plenum, New York **1994**.
161. J. Bredas, [ed.] T.A. Skotheim. *Handbook of Conducting Polymers*. Vol. 2, 1^a Ed. Marcel Dekker, New York **1986**, 25.
162. J.L. Bredas, J.C. Scott, K. Yakushi, G.B. Street, *Phys. Rev. B.* **1984**, 30, 1023.
163. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2^a Ed. Elsevier. New York **1986**.

Anexo

Anexo

Tabela S1 - As principais frequências de modos normais de vibração (cm^{-1}) para os complexos sintetizados exceto [Pd(3-Mesalen)].

[Pd(3-Mesalpd)]					
Bandas ^{a)}	Bandas experimentais (ν_{exp})	Bandas teóricas (ν_{teo}) ^{b)}	Erro relativo/% ^{c)}	Modos mais intensos ^{d)}	
				Frequência	Modo de vibração
(i)	1613	1606	0,5	1612	106
				1603	105
(ii)	1552	1533	1,3	1533	102
				1532	101
(iii)	1458	1444	1,0	1446	96
(iv)	1333	1328	0,3	1328	79
(v)	1229	1220	0,7	1220	74
(vi)	1116	1105	0,9	1103	69
(vii)	1086	1067	1,7	1069	66
				1066	65
(viii)	869	843	2,9	846	48
(ix)	738	728	1,2	731	44
(x)	645	628	2,6	630	40
(xi)	620	605	2,4	606	37

[Pd(3-MesaldMe)]					
Bandas ^{a)}	Bandas experimentais (ν_{exp})	Bandas teóricas (ν_{teo}) ^{b)}	Erro relativo (%) ^{c)}	Modos mais intensos ^{d)}	
				Frequência	Modo de vibração
(i)	1615	1618	0,3	1619	113
(ii)	1601	1604	0,2	1605	112
				1601	110
(iii)	1543	1530	0,8	1528	109
				1527	108
(iv)	1451	1442	0,6	1444	101
(v)	1421	1408	0,9	1410	96
				1408	95
(vi)	1312	1314	0,1	1318	85
(vii)	1220	1213	0,6	1211	79
(viii)	1190	1166	2,1	1166	77
(ix)	1095	1079	1,5	1079	72
(x)	1066	1057	0,9	1055	71
(xi)	862	842	2,3	841	52
				731	48
(xii)	747	731	2,2	731	47

[Pd(3-MeOsalen)]					
Bandas ^{a)}	Bandas experimentais (ν_{exp})	Bandas teóricas (ν_{teo}) ^{b)}	Erro relativo (%) ^{c)}	Modos mais intensos ^{d)}	
				Frequência	Modo de vibração
(i)	1628	1613	-0,9	1613	104
(ii)	1602	1598	-0,2	1598	102
(iii)	1542	1531	-0,7	1533	100
(iv)	1469	1454	-1,0	1453	96
(v)	1442	1439	-0,2	1440	92
(vi)	1402	1415	0,9	1416	89
				1416	88
(vii)	1310	1324	1,1	1324	82
				1324	81
(viii)	1246	1247	0,1	1246	79
(ix)	1219	1208	-0,9	1207	76
(x)	1107	1107	0,0	1107	66
(xi)	1079	1073	-0,6	1073	64
(xii)	858	842	-1,9	842	50
				835	49
(xiii)	734	712	-3,0	713	44

[Pd(3-MeOsaldpd)]					
Bandas ^{a)}	Bandas experimentais (ν_{exp})	Bandas teóricas (ν_{teo}) ^{b)}	Erro relativo (%) ^{c)}	Modos mais intensos ^{d)}	
				Frequência	Modo de vibração
(i)	1612	1603	-0,6	1601	111
(ii)	1549	1536	-0,8	1536	107
(iii)	1472	1458	-1,0	1456	103
(iv)	1364	1367	0,2	1367	90
(v)	1326	1333	0,5	1336	87
(vi)	1247	1247	0,0	1247	82
(vii)	1226	1218	-0,7	1219	80
(viii)	1102	1093	-0,8	1092	69
(ix)	1076	1064	-1,1	1066	66
(x)	860	842	-2,1	844	52
(xi)	734	712	-3,0	713	46
(xii)	623	611	-1,9	609	42
(xiii)	575	558	-3,0	555	37
(xiv)	445	433	-2,7	431	30

[Pd(3-MeOsaldMe)]					
Bandas ^{a)}	Bandas experimentais (ν_{exp})	Bandas teóricas (ν_{teo}) ^{b)}	Erro relativo (%) ^{c)}	Modos mais intensos ^{d)}	
				Frequência	Modo de vibração
(i)	1618	1617	-0,1	1618	119
(ii)	1602	1598	-0,2	1598	116
(iii)	1542	1536	-0,4	1533	114
(iv)	1468	1454	-1,0	1452	108
(v)	1442	1434	-0,6	1435	103
(vi)	1312	1324	0,9	1325	91
(vii)	1246	1247	0,1	1249	89
				1244	88
(viii)	1218	1213	-0,4	1211	85
(ix)	1108	1107	-0,1	1108	74
(x)	1082	1073	-0,8	1076	73
				1073	72
(xi)	1064	1054	-0,9	1053	71
(xii)	856	842	-1,6	839	56

[Pd(3-MeOsaltMe)]					
Bandas ^{a)}	Bandas experimentais (ν_{exp})	Bandas teóricas (ν_{teo}) ^{b)}	Erro relativo (%) ^{c)}	Modos mais intensos ^{d)}	
				Frequência	Modo de vibração
(i)	1604	1598	-0,4	1595	130
(ii)	1541	1531	-0,6	1533	128
(iii)	1488	1454	-2,3	1451	119
(iv)	1462	1430	-2,2	1432	113
				1432	112
(v)	1438	1420	-1,3	1421	111
				1419	110
(vi)	1388	1381	-0,5	1382	108
(vii)	1365	1362	-0,2	1361	105
(viii)	1327	1328	0,1	1331	101
				1327	100
(ix)	1245	1247	0,2	1245	99
(x)	982	982	0,0	982	77
				977	76
(xi)	879	871	-0,9	873	67
(xii)	854	847	-0,8	848	66
				846	64
				843	63
(xiii)	727	712	-2,1	712	56

[Pd(3-MeOsalphén)]					
Bandas ^{a)}	Bandas experimentais (ν_{exp})	Bandas teóricas (ν_{teo}) ^{b)}	Erro relativo (%) ^{c)}	Modos mais intensos ^{d)}	
				Frequência	Modo de vibração
(i)	1604	1598	-0,4	1595	115
(ii)	1580	1569	-0,7	1570	113
(iii)	1541	1531	-0,6	1533	111
(iv)	1438	1415	-1,6	1418	99
(v)	1245	1251	0,5	1247	89
(vi)	1196	1184	-1,0	1181	85
(vii)	1109	1107	-0,2	1110	75
(viii)	982	982	0,0	978	70
				978	69
(ix)	879	866	-1,5	865	61
(x)	853	837	-1,9	838	58
				837	57
(xi)	727	712	-2,1	714	49
(xii)	532	520	-2,3	520	35

[Pd(3-<i>t</i>Busalen)]					
Bandas ^{a)}	Bandas experimentais (ν_{exp})	Bandas teóricas (ν_{teo}) ^{b)}	Erro relativo (%) ^{c)}	Modos mais intensos ^{d)}	
				Frequência	Modo de vibração
(i)	1630	1618	-0,7	1617	140
(ii)	1594	1594	0,0	1593	138
(iii)	1538	1522	-1,0	1521	137
				1521	136
(iv)	1416	1401	-1,1	1401	118
(v)	1388	1372	-1,2	1374	114
(vi)	1314	1315	0,1	1315	105
(vii)	1202	1189	-1,1	1189	97
(viii)	1186	1175	-0,9	1173	93
(ix)	1146	1137	-0,8	1136	91
(x)	744	732	-1,6	734	58

a) Bandas vibracionais assinaladas na Figura S1

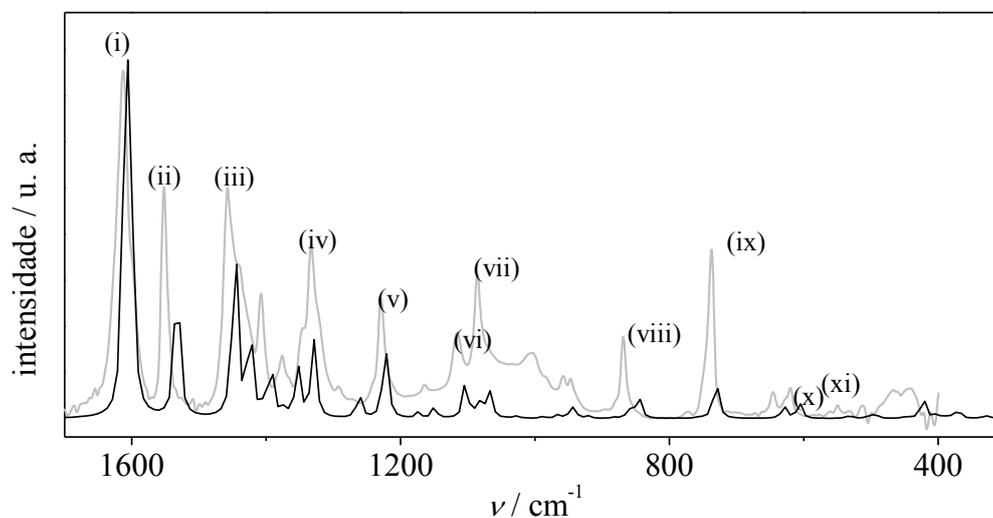
b) Bandas obtidas por simulação considerando a largura dos picos a meia altura de 4 cm^{-1} .

c) Erro relativo = $\frac{|\nu_{teo} - \nu_{exp}|}{\nu_{exp}} \times 100$.

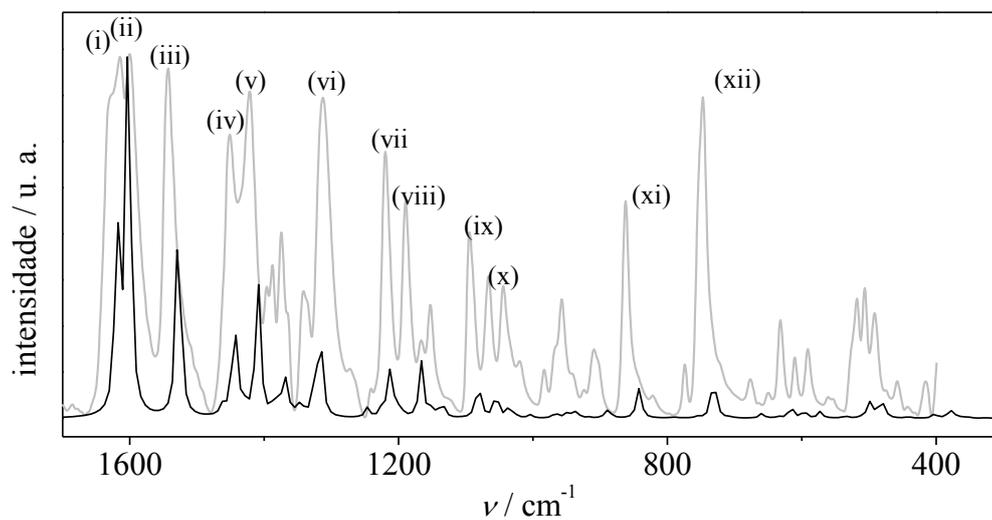
d) Os modos de maior intensidade associados a cada banda.

Tabela S2 – Frequências das principais bandas de vibração dos ligandos *salen* sintetizados.

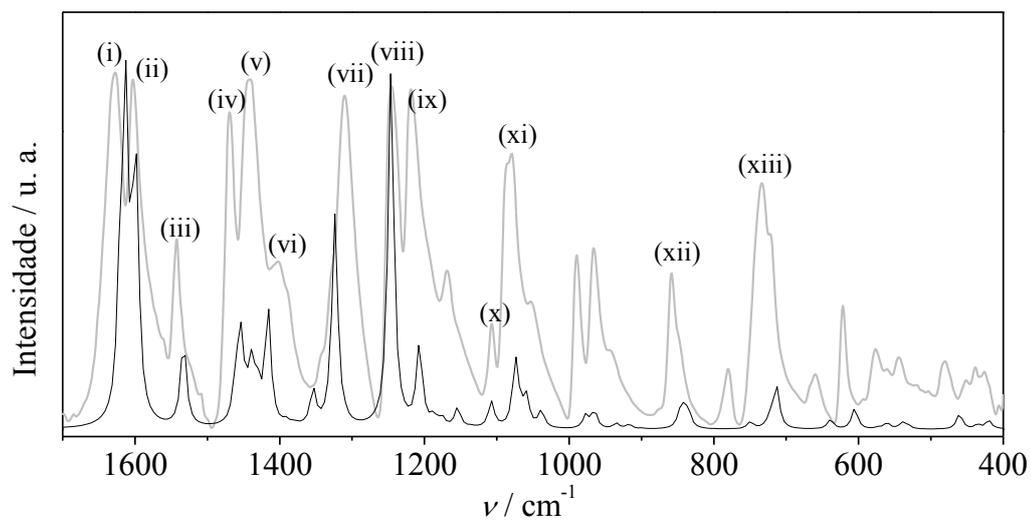
Ligando <i>salen</i>	Frequência de vibração/cm ⁻¹
H ₂ (3-Mesalen)	2852, 1631, 1489, 1459, 1437, 1382, 1270, 1250, 1087, 1036, 846, 786, 770, 719.
H ₂ (3-Mesalpd)	2932, 2851, 1630, 1494, 1461, 1438, 1379, 1269, 1251, 1130, 1087, 1027, 869, 846, 782, 775, 748.
H ₂ (3-MesaldMe)	2972, 2916, 1629, 1381, 1459, 1440, 1173, 1272, 1250, 1173, 1087, 1060, 847.
H ₂ (3-MeOsalen)	2932, 2847, 2834, 1633, 1471, 1411, 1251, 1170, 1082, 1055, 963, 837, 792, 741, 731.
H ₂ (3-MeOsalpd)	3483, 2987, 2935, 2832, 1629, 1468, 1440, 1252, 1090, 1079, 974, 965, 785, 744, 730.
H ₂ (3-MeOsaldMe)	2966, 1628, 1464, 1434, 1368, 1272, 1254, 1174, 1082, 1062, 974, 894, 788, 780, 748, 740.
H ₂ (3-MeOsaltMe)	2993, 2930, 1627, 1461, 1416, 1384, 1249, 1175, 1135, 1076, 971, 847, 740.
H ₂ (3-MeOsalphen)	2953, 2924, 2828, 1613, 1586, 1568, 1469, 1399, 1381, 1248, 1205, 1077, 972, 845, 780, 757, 736, 713.
H ₂ (3- <i>t</i> Busalen)	2962, 2860, 1632, 1606, 1498, 1460, 1440, 1390, 1372, 1358, 1308, 1290, 1272, 1206, 1144, 1088, 1038, 280, 846, 792, 748, 686.

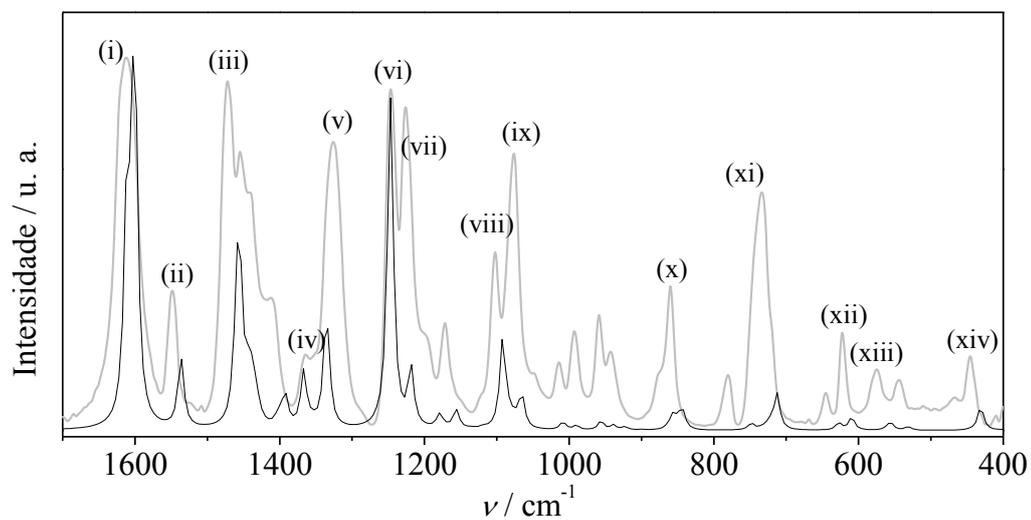
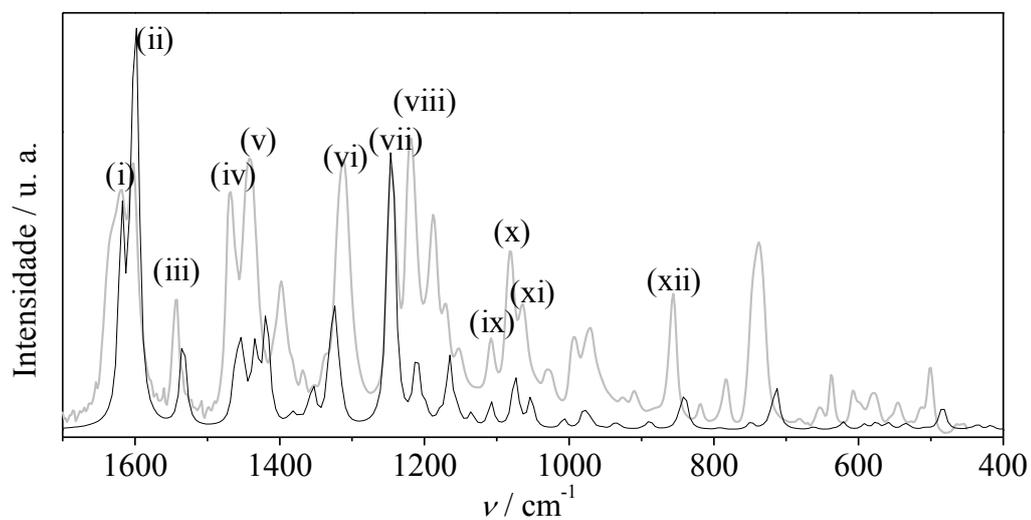
[Pd(3-Mesalpd)]

[Pd(3-MesaldMe)]

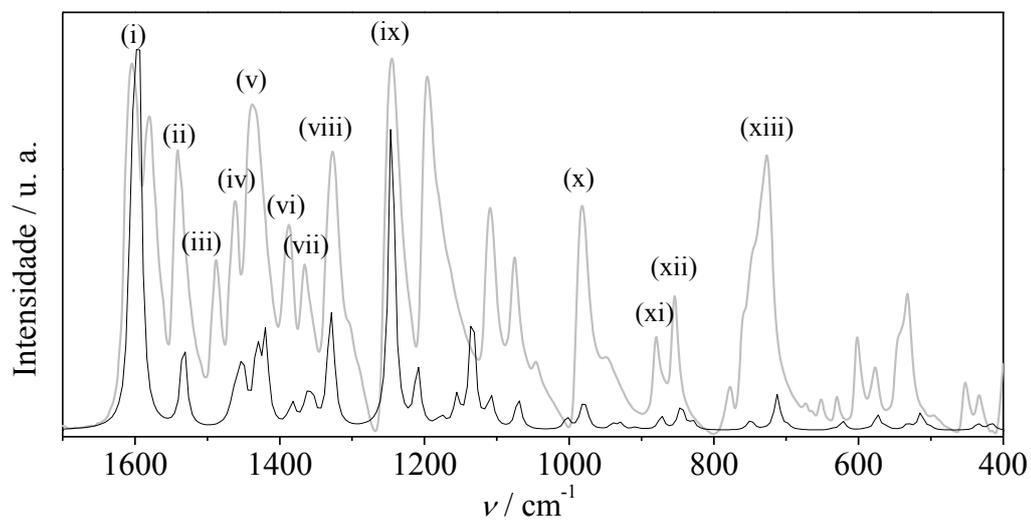


[Pd(3-MeOsalen)]

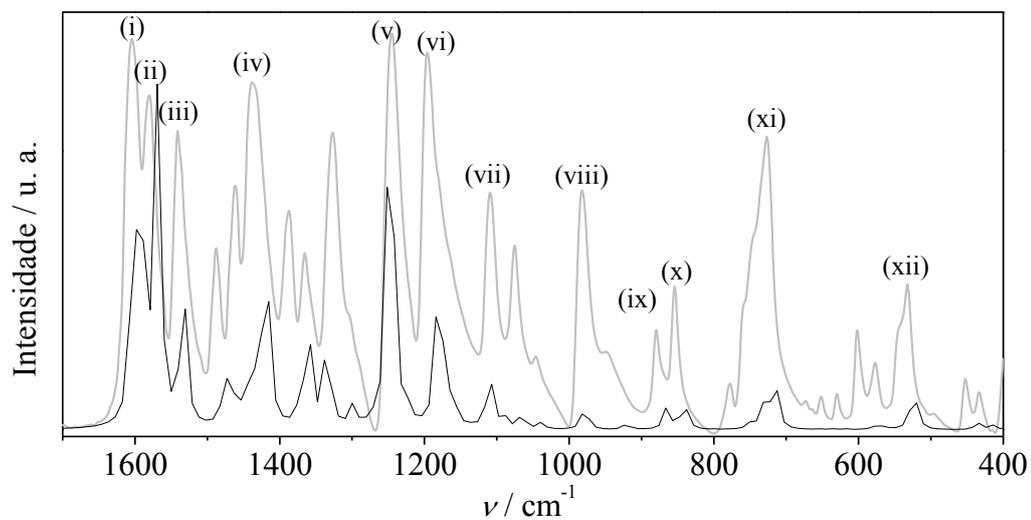


[Pd(3-MeOsald)]**[Pd(3-MeOsaldMe)]**

[Pd(3-MeOsaltMe)]



[Pd(3-MeOsalophen)]



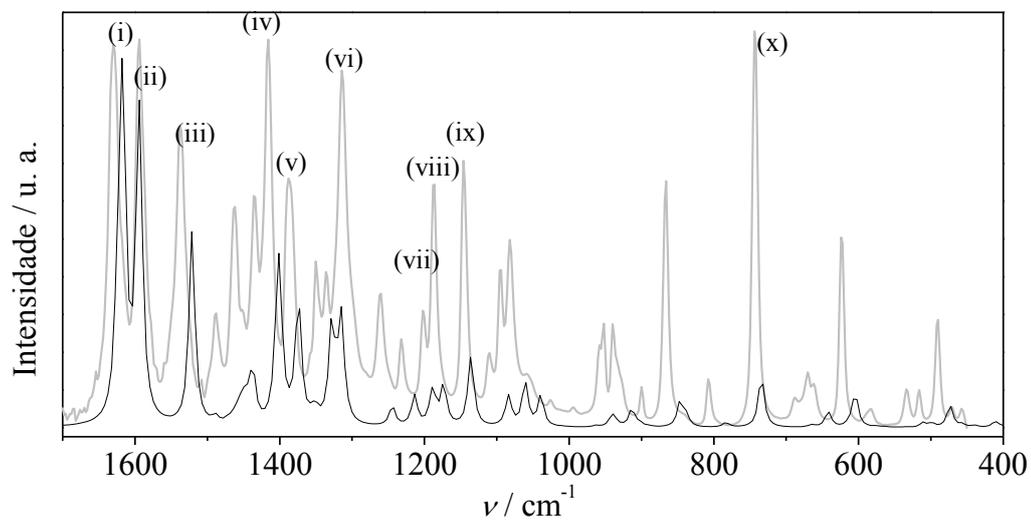
[Pd(3-*t*-Busalen)]

Figura S1 - Espectros de infravermelho dos complexos salen sintetizados à exceção do [Pd(3-Mesalen)]. Espectro simulado, linha cinzenta, espectro experimental, linha preta.