

Fabio da Silva Miranda

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO DO ÍON CROCONATO COM
METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO**

Florianópolis – SC

2004



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO DO ÍON CROCONATO COM
METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO**

FABIO DA SILVA MIRANDA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

NORBERTO SANCHES GONÇALVES
ORIENTADOR

Florianópolis, 17 de Fevereiro de 2004.

FABIO DA SILVA MIRANDA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DO ÍON
CROCONATO COM METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO

Dissertação avaliada e aprovada pelo orientador e membros da banca, em sua forma final, como requerimento para obtenção do grau de **Mestre em química no Programa de Pós-Graduação em Química** na Universidade Federal de Santa Catarina.

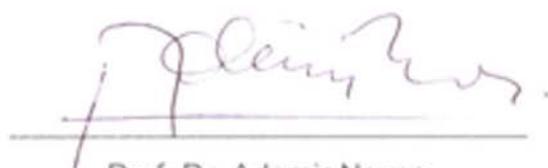
Florianópolis, 17 de Fevereiro de 2004.

BANCA EXAMINADORA

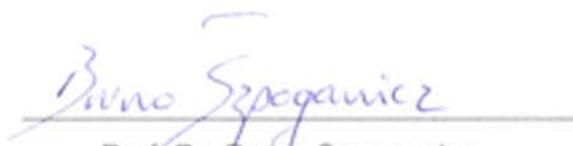


Prof. Dr. Norberto Sanches Gonçalves

Orientador



Prof. Dr. Ademir Neves



Prof. Dr. Bruno Szpoganicz



Prof. Dr. José Bertolino

*Na ciência cada acerto é uma alegria
Enquanto cada erro é uma descoberta
A descoberta do recomeço*

*À minha família
pelo grande incentivo e apoio
aos estudos*

AGRADECIMENTOS

À minha Família pelo grande apoio;

Ao Prof. Dr. e amigo Norberto Sanches Gonçalves pela orientação feita nos últimos anos;

Aos amigos feitos durante os anos de graduação e pós-graduação em química;

A todos os amigos formandos na turma de 2002/01;

Aos Amigos da Toca e do surf;

Ao Prof. Dr. Almir Spinelli e ao amigo Cristiano Giacomelli, do Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA) do Departamento de Química da UFSC, pelo uso do aparelho PG7-100 Radiometer Copenhager, bem como pelas discussões e apoio;

Ao Prof. Dr. César Zucco e ao amigo Prof. Dr. Adriano Martendal, pelo uso do espectrofotômetro de fluxo detido APPLIED PHOTOPHYSICS SX. 18 MV, bem como pelas discussões;

Ao Prof. Dr. Valderes Drago do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Física da UFSC, pelo uso do espectrômetro Mössbauer Wissel, bem como pelas valiosas discussões;

Ao Prof. Dr. Bruno Szpoganicz pela disposição do laboratório de Equilíbrio Químico e discussões sobre os sistemas estudados;

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular da Universidade de São Paulo, em especial ao Prof. Dr. Oswaldo Sala, por ter gentilmente franqueado o uso dos espectrômetros Jobin-Yvon U-1000 e Bomem DA3.16, bem como pelas valiosas discussões;

Ao Prof. Dr. Ademir Neves pelo uso do espectrofotômetro UV-Vis-NIR Perkin Elmer Lambda 19;

Ao Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, por ter gentilmente franqueado o uso do espectrômetro Bruker ESP 300E X-Band, e ao Doutorando Ademir dos Anjos pelos espectros, discussões e apoio;

Ao Prof. Dr. Hugo Gallardo e ao amigo Rodrigo Cristiano pelas discussões e tentativas de síntese orgânica de novos pseudoxocarbonos;

Ao LCCA-USP pelo uso do cluster Compaq e do Cray;
A MSc. Marly S. Soldi pelas análises termogravimétricas e discussões;
À biblioteca setorial do CFM, pelo seu valioso atendimento;
Aos funcionários Jadir e Gracie da Secretaria de Pós-Graduação em química,
pelo prestativo atendimento;
À Central de Análises do DQ-UFSC pelas análises realizadas;
À CAPES pela bolsa de mestrado;
À UFSC pela estrutura.

RESUMO

Os oxocarbonos já são conhecidos há mais de 175 anos, mas sua era moderna começou somente a partir da década de 60, quando suas estruturas foram reveladas. Atualmente existem trabalhos publicados envolvendo íons oxocarbônicos e seus derivados em praticamente todos os campos da química. As propostas de aplicações tecnológicas vêm aumentando anualmente. Como reflexo disto, podemos observar o grande número de patentes na área. Nós estamos interessados na química de coordenação do ânion croconato ($C_5O_5^{2-}$), o qual, por ser um pentágono regular exibe uma variedade de modos de coordenação. Realizamos uma análise em uma série polimérica na qual o ânion croconato aparece coordenado de forma quelada (posições 1 e 2) e monocomplexada (posição 4), com os metais da primeira série de transição. Objetivando encontrar relações entre estes compostos, realizamos um estudo usando diferentes técnicas: termogravimétricas, eletroquímicas, espectroscópicas, determinação de equilíbrios químicos em solução aquosa e difratometria de Raios-X. De modo geral estes compostos possuem os mesmos comportamentos, a principal diferença ocorre para os valores dos potenciais de oxidação, os seus deslocamentos parecem estar ligados aos valores das constantes de formação dos complexos. O estudo dos compostos de metais trivalentes, foi outro objetivo de nosso trabalho. Determinamos as constantes de formação, para as possíveis espécies que podem ser formadas em solução aquosa para o $Al(III)CR$, neste caso a grande surpresa foi a formação da espécie $AlCR(OH)_2^-$, sendo que não existe nenhuma publicação mostrando compostos de coordenação do ânion croconato envolvendo espécies hidroxô. O $Cr(III)CR$ mostra grande perturbação do anel crocônico, fato confirmado pelo aparecimento de modos inativos no espectro Raman. Como proposta estrutural para a fórmula $Cr_2CR_2(OH)_2 \cdot 9H_2O$, propomos um composto dinuclear com duas pontes croconato e duas hidroxô de estrutura $Cr_2CR_2(OH)_2$. Esta proposta é baseada em um difratograma de raios-X obtido, infelizmente, com baixa resolução, o que implicou na não publicação da estrutura até o momento. Um dos motivadores desta dissertação foi o $Fe(III)CR$, o qual permanecia sem esclarecimentos quanto à sua estrutura, desde sua síntese na década de 60. Os resultados de espectroscopia Mössbauer levaram a alguns questionamentos, quanto à estrutura molecular e eletrônica do

Fe(III)CR, os resultados mostram um deslocamento isomérico (δ) de $1,17 \text{ mm.s}^{-1}$, que é próprio de Fe(II) alto spin. Isso deixa claro que ocorreu redução do Fe(III) no momento após a complexação com o croconato, e provável formação de um complexo de Fe(II) com o ânion radical croconato ($\text{C}_5\text{O}_5^{\cdot-}$). Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica, não apresentaram o sinal característico de Fe(III), sendo observado um sinal de radical orgânico no sólido com $g = 2,08$; já os espectros obtidos em solução de acetonitrila à temperatura de 77 K mostraram um rápido desaparecimento do sinal do Fe(III) e o aparecimento do radical orgânico com $g = 2,06$. Os estudos de cinética rápida em solução aquosa, mostraram a formação do Fe(III)CR. Dependendo do pH podem ocorrer vários equilíbrios o que torna o tratamento matemático difícil. Determinamos as constantes cinéticas para a reação $\text{Fe(III)} + \text{HCR}^- \rightarrow \text{Fe(III)CR}^+$ como $k_1 = 115 \text{ s}^{-1}$; a formação da espécie Fe(III)CR é seguida pela sua decomposição com o passar de um dia. Outra evidência é o espectro eletrônico em estado sólido dos dois compostos, no qual as diferenças encontradas estão na região do ultravioleta, onde aparecem às bandas do ligante, observou-se o desaparecimento de uma banda em 230 nm e a perda de intensidade em outra banda localizada em 370 nm , comportamento semelhante ao encontrado na espectroeletrólise do croconato. Os cálculos de funcional densidade utilizando o método B3LYP com a base 3-21+G(d) para os átomos de H, C, O e o pseudopotencial LANL2DZ para o átomo de Fe, resultaram nos valores de $\Delta H^* = -176,53 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ e $\Delta G^* = -174,81 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, para o processo $\text{Fe(III)CR} \rightarrow \text{Fe(II)CR}$. Concordando portanto com todas as observações experimentais.

ABSTRACT

The oxocarbons are known more than 175 years, but their modern chemistry begun only from 60s years, when their properties were reveals. There are in literature publications about oxocarbons ions and derivatives in almost fields of chemistry. The possibilities of technological applications are constant reported. As the reflex we can see the large number of patents in this area. We are interested in coordination chemistry of croconate anion ($C_5O_5^{2-}$), that is a regulate pentagon and can promote different coordination modes. we carried out analysis on an inorganic polymeric series, where the croconate was coordinate both mono (position 4) and bidentate (positions 1 and 2) with the divalent metals from first row transition. Our objects were to find relationships between the compounds. These were studied by thermogravimetric analysis, electrochemistry, spectroscopic and potentiometric (Chemical equilibrium) techniques. In general they have the same behavior, the main difference occur with the values of oxidation potentials, the shift can be relation with metal complexes constants. The study the trivalent metals was other objective of our work. The ML constants were determined to the possible species of $Al(III)CR$, the surprise was found the specie $AlCR(OH)_2^-$. The $Cr(III)CR$ shows a large perturbation of crocônico rin, this fact is confirm by the arising of inative modes in Raman spectrum. We determined the sthechiometric as $Cr_2CR_2(OH)_2 \cdot 9H_2O$, based in this formula we propose the follow structure $Cr_2CR_2(OH)_2$ where the complex is a binuclear compound with two bridges OH and two CR. This structure is supported by a X-ray structure with low resolution, that imply in no publication of the paper. The most motivation comes from the $Fe(III)CR$. The results from Mössbauer spectroscopic shows a isomeric shift (δ) of $1.17 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, due to iron (II) high spin. This imply in reduction of started iron(III) after the complexation with croconate, it is probably the complex formation of Fe(II) with radical anion croconate. The Electron Paramagnetic Resonance, does not show the characteristic signal of iron(II), was observed the organic radical at $g = 2.08$. However the spectra at 77K in acetonitrile solutions showed the disappear of iron(III) signal and increase of the signal referent to radical anion at $g = 2.06$. The stopped flow studies, shows which the $M(III)L$ complex formation is pH dependent and mathematical treatment is hard with the increase of pH. We determined kinetic constant to $Fe(III) + HCR^- \rightarrow Fe(III)CR^+$ as k_1

= 115 s^{-1} ; and observed which this complex decompose during one day. Other evidence was the little differences in electronic spectra in solid state, where the bands in 230 nm and 370 nm, decrease, similar to the spectroelectrochemical behavior of croconate. By DFT calculations with the B3LYP method and the basis set 3-21+G(d) to H, C, O atoms and pseudopotential LANL2DZ to Fe, were calculated the follow values of $\Delta H^* = -176,53 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ and $\Delta G^* = -174,81 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, to the reaction $\text{Fe(III)CR} \rightarrow \text{Fe(II)CR}$. These values are in agreement with the experimental observations.

ÍNDICE GERAL

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
ABREVIATURAS DE TERMOS	xx
ABREVIATURAS DE LIGANTES	xxi
1 INTRODUÇÃO	23
1.1 <i>Histórico</i>	23
1.2 <i>Pseudoxocarbonos</i>	26
1.3 <i>Química de solução e eletroquímica do ânion croconato</i>	26
1.4 <i>Compostos de coordenação dos oxocarbonos</i>	28
1.4.1 O tamanho da mordida (<i>bite</i>) dos oxocarbonos no efeito quelante	28
1.4.2 Compostos de coordenação do ânion esquarato	29
1.4.3 Compostos de coordenação do ânion croconato.....	30
1.4.4 Compostos de coordenação de Pseudoxocarbonos	34
1.5 <i>Química supramolecular dos oxocarbonos</i>	37
1.6 <i>Alguns aspectos da química de materiais de compostos de coordenação</i>	41
1.6.1 Supercondutores	41
1.6.2 Óptica Não-linear (ONL)	42
1.7 <i>Química computacional</i>	43
1.7.1 Cálculos computacionais sobre oxocarbonos	43
1.7.2 Cálculos computacionais de compostos de coordenação	44
2 OBJETIVOS	49
3 PARTE EXPERIMENTAL	50
3.1 <i>Métodos</i>	50
3.1.1 Análise elementar (CHN)	50
3.1.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	50

3.1.3	Detalhes computacionais	50
3.1.4	Eletroquímica	50
3.1.5	Espectroscopia no infravermelho	51
3.1.6	Espectroscopia Mössbauer	51
3.1.7	Espectroscopia Raman.....	51
3.1.8	Espectroscopia Raman ressonante.....	52
3.1.9	Espectroscopia no UV-Visível	52
3.1.10	Medidas Cinéticas	52
3.1.11	Potenciometria	53
3.1.12	Ressonância paramagnética nuclear (EPR)	55
3.2	<i>Materiais</i>	55
3.3	<i>Sínteses</i>	55
3.3.1	Síntese do ligante.....	55
3.3.2	Síntese do Fe(II)CR.....	55
3.3.3	Tentativa de síntese do Fe(III)CR	56
3.3.4	Síntese do Cr(III)CR.....	57
3.3.5	Síntese do Mn(II)CR	57
3.3.6	Síntese do Co(II)CR	57
3.3.7	Síntese do Ni(II)CR.....	58
3.3.8	Síntese do Cu(II)CR	58
3.3.9	Síntese do Zn(II)CR	58
4	RESULTADOS	60
4.1	<i>Análise dos compostos [M(CR)] (onde M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II))</i> 60	
4.1.1	Análise termogravimétrica.	60
4.1.2	Eletroquímica	62
4.1.3	Equilíbrio Químico	74
4.1.4	Espectroscopia Vibracional	76
4.2	<i>Análise dos compostos de croconato com metais trivalentes</i>	83
4.2.1	Croconato de alumínio (III).....	83
4.2.2	Croconato de Cr(III)	84
4.2.3	Croconato de Ferro(III)	88

5	CONCLUSÕES.....	107
5.1	<i>Série M(II)CR.....</i>	<i>107</i>
5.2	<i>Al(III)CR.....</i>	<i>107</i>
5.3	<i>CR(III)CR.....</i>	<i>108</i>
5.4	<i>Fe(III)CR.....</i>	<i>108</i>
6	PESPECTIVAS.....	110
7	ANEXO I.....	111
8	Equilíbrio Químico.....	116
8.1	<i>Curvas de titulação.....</i>	<i>116</i>
8.2	<i>Diagramas de espécies.....</i>	<i>119</i>
9	ANEXO III.....	122
9.1	<i>Resultados cinéticos.....</i>	<i>122</i>
10	ANEXO III.....	129
10.1	<i>Fórmulas usadas para tratar os resultados teóricos.....</i>	<i>129</i>
11	REFERÊNCIAS.....	130

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros estruturais relativos ao esquema da Figura 6.	32
Tabela 2– Uma breve lista dos métodos para cálculo de estrutura eletrônica.	46
Tabela 3 – Compilação dos resultados da análise termogravimétrica.	62
Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica, em DMF.	73
Tabela 5 – Potenciais extraídos a partir dos voltamogramas de onda quadrada e comparados aos picos relacionados ao croconato.	74
Tabela 6 – Valores das constantes de formação.	75
Tabela 7 – Numeração, espécies de simetria, atividade, e descrição aproximada dos modos normais de vibração para o ânion croconato.	77
Tabela 8 – Valores das frequências encontradas nos espectros infravermelho.	79
Tabela 9 – Valores das frequências encontradas nos espectros Raman.	82
Tabela 10 – Correlação de resultados.	83
Tabela 11 – Valores das constantes encontradas.	83
Tabela 12 – Valores dos K_{obs} a diferentes concentrações, a temperatura de 25°C, medidos em comprimento de onda de 452nm, $\mu=0,1(KCl)$	92
Tabela 13 – Propriedades de ativação calculadas.	92
Tabela 14 – Compilação dos resultados de espectroscopia Mössbauer.	96
Tabela 15 – Resultados estruturais.	105
Tabela 16– Resultados termodinâmicos.	106
Tabela 17 – Pseudooxocarbonos da série C_3	111
Tabela 18– Pseudooxocarbonos da série C_4	112
Tabela 19 – Pseudooxocarbonos da série C_5	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Família oxocarbônica.	25
Figura 2. Comparação dos efeitos quelantes do oxalato, esquarato e croconato. ...	29
Figura 3. Modos de coordenação conhecidos para o ânion esquarato.	29
Figura 4. Modos de coordenação conhecidos para o ânion croconato.	30
Figura 5. Estrutura genérica do polímero de coordenação, onde $M=(Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+})$ [102].	31
Figura 6. Representação do polímero $M(II)CR$, onde ($M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II)$ e $Zn(II)$).	31
Figura 7. Complexo bisquelante com metais bivalentes da primeira série de transição ($M=(Ni(II)$ ou $Cu(II))$)[105]	32
Figura 8. Duas estruturas, de compostos do croconato com um ligante adicional. ...	33
Figura 9. Diferentes coordenações do 1,2-dtsq e 1,3-dtsq [136].	35
Figura 10. Exemplos de alguns compostos de coordenação de esquaratos substituídos. (I) $M= Cu(II)$ e $Ln = PPh_3, dien$ [137], (II) $M = Cu(II), Ln = tren$ [137], (III) $M= Ni(II), Cu(II), Pd(II), R=$ ciclohexano, [138], (IV) exemplo do impedimento causado pelo tamanho dos grupos substituintes, influenciando a monocoordenação, $M=Co(II)$ [139].	36
Figura 11. (I) $M=(Ni(II), Pd(II), Pt(II))$ [145], (II) 3,5-dcmcr $M=Cu(II)$ [146], (III) $M = (Cr(III), Fe(III), Co(II))$ [148, 149].	37
Figura 12. Alguns exemplos de ligações de hidrogênio utilizada como modelos (synthons) supramoleculares [150].	38
Figura 13. Alguns exemplos da disposição das ligações de hidrogênio formadas nesses arranjos supramoleculares [156, 157].	39
Figura 14. Diagrama de orbitais moleculares para um complexo octaédrico e as várias espécies de transições eletrônicas que podem ocorrer entre os orbitais.	47
Figura 15. Gráfico de Gran's para uma solução de $Fe(III)Cl_3.6H_2O$ 10^{-2} mol.L ⁻¹ e $\mu=0.1$ (KCl).	54
Figura 16. Esquema do balão utilizado para a síntese do croconato de ferro(II) em atmosfera inerte.	56
Figura 17. Unidade monomérica considerada.	60
Figura 18. Comparação das curvas de análise termogravimétrica.	61

Figura 19. Voltamogramas de onda quadrada e voltamograma cíclico do TBA ₂ CR em DMF-TBA ₂ PF ₆ (0,1 mol.L ⁻¹).....	63
Figura 20. MnCR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e freqüência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma ciclico a 100 mV.s ⁻¹ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico, [MnCR]=10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , DMF-0,1mol.L ⁻¹ TBA ₂ PF ₆	64
Figura 21. Fe(II)CR 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , em solução de (TBA) ₂ PF ₆ 0,1 mol.L ⁻¹ em DMF. (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e freqüência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma ciclico a 100 mV.s ⁻¹ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico. O voltamograma do Fe(II)CR será melhor apresentado na Figura seguinte por fazer parte de outro tema desta dissertação.....	65
Figura 22. Voltamograma cíclico do Fe(II)CR 5x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , DMF-TBAPF ₆ (0,1 mol.L ⁻¹), a diferentes velocidades de varredura.....	66
Figura 23. Voltamograma cíclico do Fe(II)CR 5x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , DMF-TBAPF ₆ , a diferentes faixas de potenciais.....	67
Figura 24. Voltamogramas medidos a 400 mV.s ⁻¹ enfatizando a formação do complexo Fe(II)CR com o deslocamento e diminuição do sinal do ânion croconato.....	68
Figura 25. CoCR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e freqüência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma ciclico a 100 mV.s ⁻¹ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico.....	69
Figura 26. NiCR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e freqüência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma ciclico a 100 mV.s ⁻¹ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico.....	70
Figura 27. CuCR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e freqüência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma ciclico a 100 mV.s ⁻¹ e (C) voltamograma de onda quadrada nas	

mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico.....	71
Figura 28. ZnCR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e frequência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma ciclico a 100 mV.s ⁻¹ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico.....	72
Figura 29. Diagrama de espécie para o Fe(II)CR (1:1) à 25°C e μ=0,1 (KCl).	75
Figura 30. Diagrama de espécie para o Fe(II)SQ (1:1) à 25°C e μ=0,1 (KCl).	76
Figura 31. Modos normais de vibração para o ânion croconato (os deslocamentos não estão escalonados) [85].	78
Figura 32. Espectros no infravermelho (Obs: O Li ₂ CR está em pastilha de TlBr). ...	78
Figura 33. Comparação dos espectros Raman.	81
Figura 34. Diagrama de espécies para o Al(III)CR.	84
Figura 35. (A) Espectros Raman e infravermelho sobrepostos; (B) Região de alta frequência.	85
Figura 36. Cr(III)CR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e frequência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma ciclico a 100 mV.s ⁻¹ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de A, partindo de potencial anódico para potencial catódico.....	87
Figura 37. Curva de TGA do Cr ₂ (C ₅ O ₅) ₂ (OH) ₂ .9(H ₂ O).	88
Figura 38. Cinética de formação do Fe(III)CR, [Fe(III)]=3x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , [CR ²⁻]=3x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ e [H ₃ O ⁺]=1x10 ⁻² mol.L ⁻¹ , μ=0,1(KCl), λ=452nm.	89
Figuras 39. Desaparecimento da espécie formada, [Fe ³⁺] = 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , [CR]=10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , [H ₃ O ⁺]=10 ⁻² mol.L ⁻¹ , μ = 0,1 KCl.	93
Figura 40. Voltamograma de onda quadrada do para o (A) L12CR, (B)Fe(III) e (C) Fe(III)CR após a reação,. com amplitude de 50 mV e frequência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, em solução aquosa, [Fe(III)]=[CR]=10 ⁻³ mol.L ⁻¹ e [H ₃ O ⁺]=10 ⁻² mol.L ⁻¹	94
Figura 41. Voltamogramas de onda quadrada comparando os sinais do Fe(III), CR e Fe(III)CR.	95
Figura 42. Comparação dos espectros Mössbauer.	96

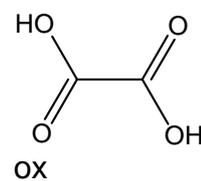
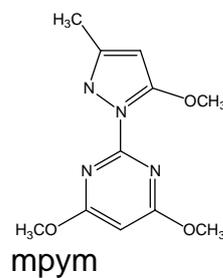
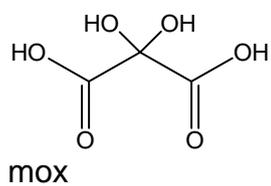
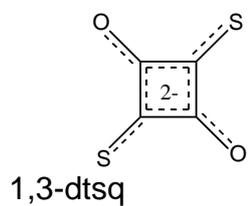
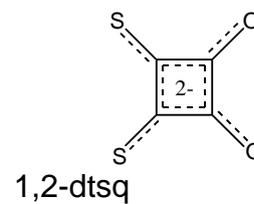
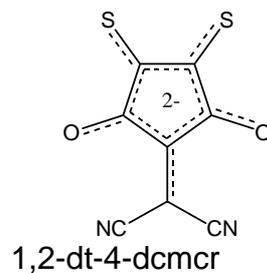
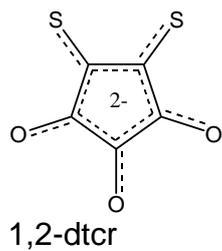
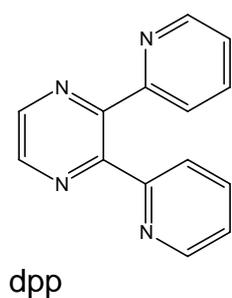
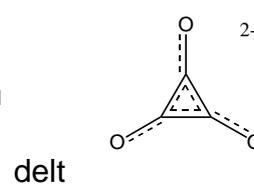
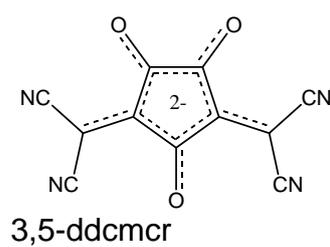
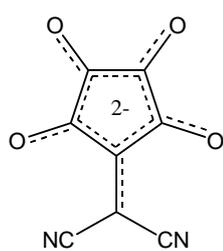
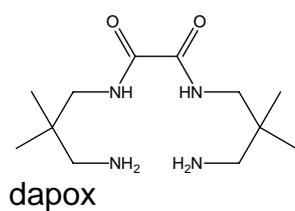
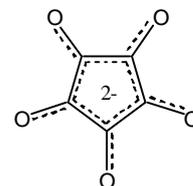
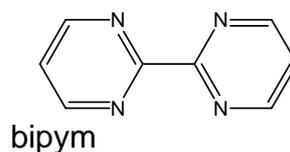
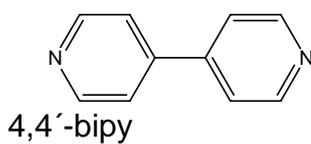
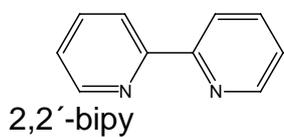
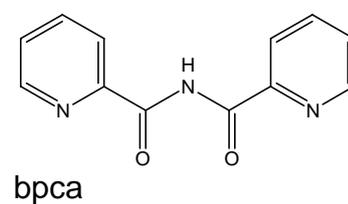
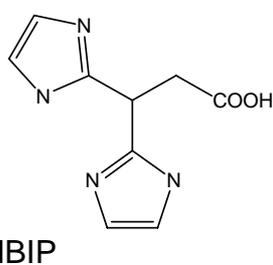
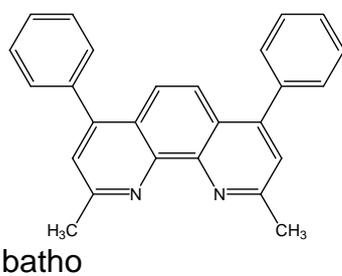
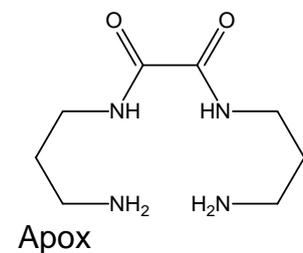
Figura 43. (A) espectro completo,(B) ampliação do sinal do radical.	97
Figura 44. Espectro do Fe(III)CR no estado sólido.....	98
Figura 45. Espectros UV-visível-NIR, dos complexos Fe(II)CR e Fe(III)CR em estado sólido. As amostras foram diluídas em MgO e compactadas na forma de pastilhas. A referência foi o próprio MgO.	99
Figura 46. Espectros Raman das espécies Fe(II)CR e Fe(III)CR.....	100
Figura 47. Espectros Raman do Fe(II)CR no estado sólido, com as radiações excitantes indicadas. Resolução espectral de 4 cm⁻¹. (*) Bandas do padrão KNO₃.	101
Figura 48. Espectros Raman do Fe(III)CR no estado sólido, com as radiações excitantes indicadas. Resolução espectral de 4 cm⁻¹. (*) Bandas do padrão KNO₃.	102
Figura 49. Perfis de excitação Raman com os modos vibracionais indicados do complexo Fe(II)CR no estado sólido, sobrepostos aos espectros de absorção.	103
Figura 50. Perfis de excitação Raman com os modos vibracionais indicados do Fe(III)CR no estado sólido, sobrepostos aos espectros de absorção.	103
Figura 51. Análise termogravimétrica comparando os produtos das reações Fe(II)CR e Fe(III)CR.	104
Figura 52. Representação da estrutura calculada.	105
Figura 53. Estrutura tridimensional com baixa resolução do Cr(III)CR.....	108
Figura 54. Representação dos derivados do ânion deltato.	111
Figura 55. Representação dos derivados do ânion esquarato.	111
Figura 56. Esquema de representação dos derivados do ânion croconato.....	115
Figura 57. Curvas de titulação para as espécies MCR na proporção de 0,05 mmol de ligante e metal, com $\mu=0,1$(KCl)(onde M=(Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II)).	116
Figura 58. Curvas de titulação para o Fe(II)CR na proporção de 0,1 mmol de metal, para diferentes proporções de ligante, com $\mu=0,1$(KCl).	117
Figura 59. Curvas de titulação para o Fe(III)CR na proporção de 0,1 mmol de metal, para diferentes proporções de ligante, com $\mu=0,1$(KCl).	117
Figura 60. Comparação das curvas de titulação para do Fe(III)CR, titulada em tempos diferentes, com $\mu=0,1$(KCl).	118

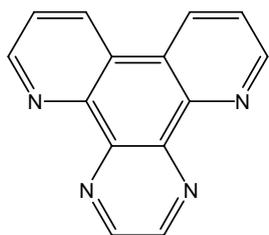
Figura 61. Curvas de titulação para o Al(III)CR na proporção de 0,05 mmol de ligante e metal, com $\mu=0,1$ (KCl)(.....	118
Figura 62. Diagrama de espécie para o Mn(II)CR.....	119
Figura 63. Diagrama de espécie para o Co(II)CR.....	119
Figura 64. Diagrama de espécie para o Ni(II)CR.....	120
Figura 65. Diagrama de espécie para o Cu(II)CR.....	120
Figura 66. Diagrama de espécie para o Zn(II)CR.....	121
Figura 67. Variação do Kobs em relação a concentração de Fe(III), em $\lambda= 452\text{nm}$, $[\text{CR}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu=0,1$ (KCl).....	122
Figura 68. Variação da concentração de croconato, em $\lambda= 452\text{nm}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu=0,1$ (KCl).....	123
Figura 69. Variação do proton, em $\lambda= 452\text{nm}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CR}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu=0,1$ (KCl).....	123
Figura 70. Variação da ordem inversa do $[\text{H}_3\text{O}^+]$	124
Figura 71. Gráfico utilizado para retirar a orde de reação, em relaçaõ ao Fe(III). ...	124
Figura 72. Gráfico utilizado para retirar a ordem de reação em relação ao CR.....	125
Figura 73. Gráfico utilizado para retirar a ordem de reação em relação ao proton. 125	
Figura 74. Propriedades de ativação ($\lambda= 452\text{nm}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CR}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu=0,1$ (KCl).	126
Figura 75. Propriedades de ativação ($\lambda= 452\text{nm}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CR}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu=0,1$ (KCl).	126
Figura 76. Cinética de decomposição da espécie transitória, monitoramento por UV-visível em $\lambda= 452\text{nm}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CR}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu=0,1$ (KCl).....	127
Figura 77. Desaparecimento da espécie formada através do monitoramento do potencial da solução, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CR}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu=0,1$ (KCl).....	128

ABREVIATURAS DE TERMOS

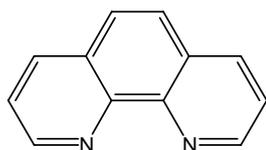
Assim. – assimétrico
ca. – cerca de...
CV - voltametria cíclica
D – coeficiente de difusão
EM – Espectroscopia Mössbauer
EPR – Ressonância paramagnética eletrônica
ER – espectroscopia Raman
Fig. – figura
IV – infravermelho
MR – microscópio Raman
ND – não determinado
NIR – infravermelho próximo
RD – refletância difusa
RR – Raman ressonante.
sim. – simétrico
SWV – voltametria de onda quadrada
Tab. – tabela
TBA - Tetrabutylamônio
Temp. – temperatura
TGA – análise termogravimétrica

ABREVIATURAS DE LIGANTES

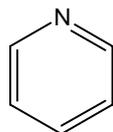




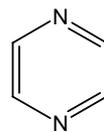
pap



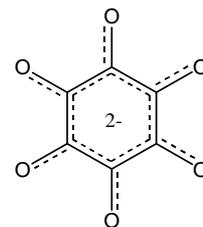
phen



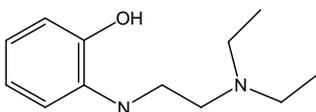
py



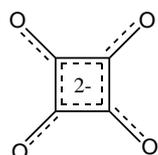
pz



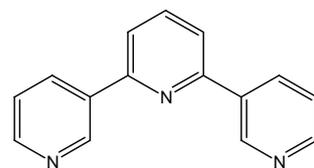
rod



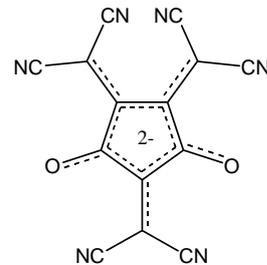
SalNEt₂



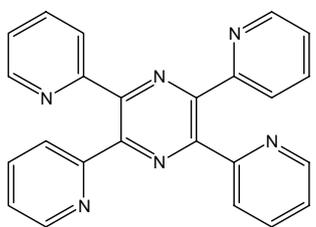
SQ



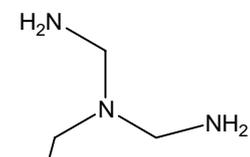
terpy



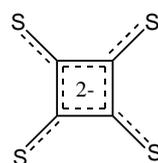
1,3,5-tdcmcr



TPPZ



Tren



ttsq

1 – INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

O estudo dos oxocarbonos começou há mais de 170 anos, envolvendo alguns grandes nomes da química do século XIX. Os pioneiros foram *Berzelius*, *Wöhler* e *Kindt*, que no ano de 1823, observaram a formação de um resíduo negro. Isto ocorreu quando estudavam a reação de carbono com hidróxido de potássio, na tentativa de produzir potássio metálico [1]. *Gmelin* continuou o estudo desta reação, isolando o croconato de potássio e o ácido crocônico em 1825 [2] (do grego “*krokos*” = amarelo, sendo esta a cor do ácido e dos sais de metais alcalinos terrosos deste íon). Esta data é significativa, pois no mesmo ano *Michael Faraday*, obteve o benzeno a partir do alcatrão da hulha; deste modo, o croconato divide a característica, de ser um dos primeiros compostos aromáticos descobertos, embora este fato, só fosse percebido muito posteriormente. Outro aspecto de destaque, é devido ao fato dos ácidos crocônico e rodizônico, serem ambos conhecidos, como produtos da oxidação microbológica do mioinositol, um composto que é comum em plantas [3-5]. Com isso, eles são as primeiras substâncias orgânicas, a serem sintetizadas pelo homem, precedendo em três anos, a síntese da uréia por *Wöhler*, tendo *Gmelin* usado substâncias inorgânicas, como materiais de partida, na síntese de um produto natural.

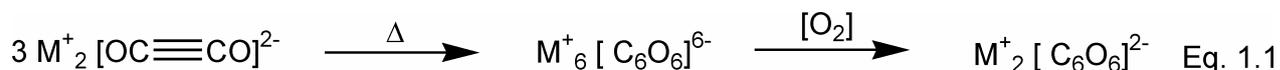
Em 1834, *Liebig* descobriu que um produto similar, aquele da reação de hidróxido de potássio com carbono, podia ser obtido da reação de potássio metálico com monóxido de carbono [6]. Alguns anos mais tarde, *Heller* isolou o ácido rodizônico (do grego “*rhodizen*” = vermelho-rosa) como produto desta reação, e deduziu, que o rodizonato era o precursor do íon croconato [7].

A natureza destas transformações, ficou clara, muito tempo depois, como resultado de estudos recentes. A baixa temperatura, metais alcalinos reagem com monóxido de carbono, para dar sais dialcalinos de dihidroxiacetileno $M^+_2 [OC\equiv CO]^{2-}$ [8-10]. Este ânion, pode ser considerado formalmente como um oxocarbono, representando o primeiro membro da série $C_nO_n^{2-}$. Contudo, o comprimento de ligação deste diânion, (1,20 Å para C—O), sugere que, há uma pequena carga deslocalizada fora do oxigênio.

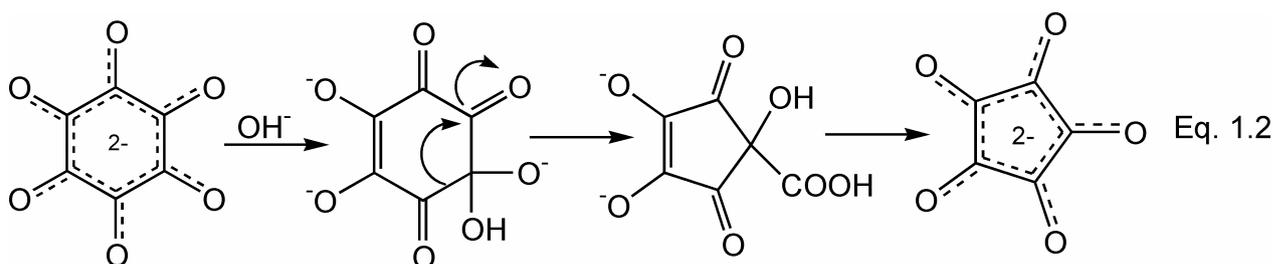
Sob aquecimento, o sal acetileno diolato ciclotrimeriza, formando o hexaânion do benzenohexol $C_6O_6^{6-}$. Este ânion, pode ser reflexo de uma espécie, onde os

1 – INTRODUÇÃO

oxocarbonos e as séries aromáticas convencionais se intersectam. O hexaânion é rapidamente oxidado a rodizonato, pelo oxigênio do ar (Eq. 1.1).



Contudo, na experiência de *Gmelin*, ele não isolou o rodizonato, mas sim o íon croconato (anel de cinco membros). Quando o ar ou oxigênio é borbulhado, através de uma solução alcalina de rodizonato, ocorre uma contração de anel (Eq. 1.2), que é um exemplo de um rearranjo α -oxo alcóxido.



Desde esta data, outros métodos de preparação, não foram tão otimizados quanto este.

Nos cento e vinte e cinco anos, seguintes à descoberta do ácido crocônico e rodizônico, estas substâncias foram investigadas esporadicamente. Mas a primeira sugestão, para a deslocalização cíclica nos oxocarbonos, foi feita somente em 1958 por *Yamada* [11, 12]. A era moderna, da química dos oxocarbonos, pode ser datada, pela famosa síntese acidental do ácido esquárico, por *Cohen*, um ano mais tarde [13].

O ácido esquárico, possuía valores de pK_a muito baixos (0,45 e 3,48), para ser um enol. *Cohen* interpretou, a alta força ácida, como evidência, que o diânion esquarato tinha um grande efeito de ressonância. A estrutura deslocalizada, proposta para o esquarato, sugeriu que o ânion esquarato era aromático.

Em 1963, *West* e colaboradores sugeriram, que os ânions esquarato, croconato e rodizonato constituíam uma família, de compostos com caráter aromático, cíclicos e planares, de fórmula geral $C_nO_n^{2-}$, nomeados a partir de então como oxocarbonos. Os oxocarbonos foram designados como: compostos em que todos os átomos de carbono, podem estar tanto ligados a carbonilas ou oxigênios enólicos (ou enolatos) [14], vide a Figura 1:

1 – INTRODUÇÃO

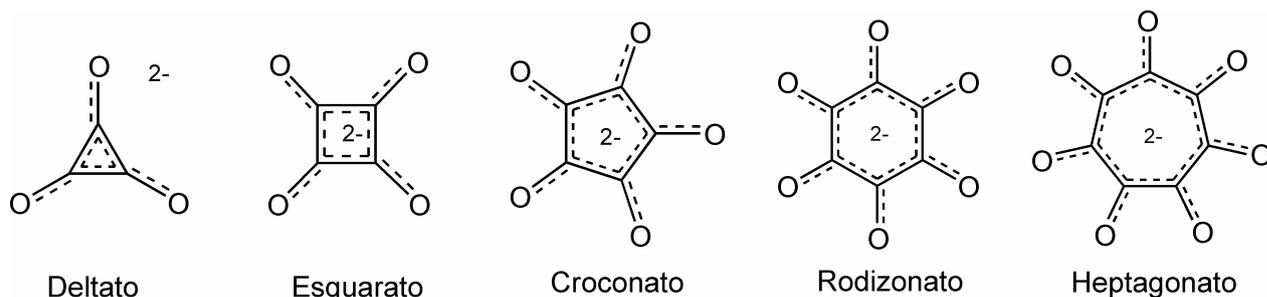


Figura 1. Família oxocarbônica.

Estudos posteriores de espectroscopia Raman e infravermelho [15], e estudos de cristalografia por raios-X [16, 17], confirmaram, que sais dos ânions esquarato e croconato, eram planares, simétricos (D_{4h} e D_{5h}), com ligações π sobre o plano do anel.

As possibilidades, de existência de numerosos membros da família oxocarbônica, foi sugerida em 1963 [14]. Das espécies então desconhecidas, o possível oxocarbono, $C_3O_3^{2-}$, era visto com bastante significância. Em vários laboratórios, houve a tentativa de obtenção sem sucesso até 1976. A primeira síntese realizada, utilizou outro oxocarbono como produto de partida, o esquarato [18]. A segunda síntese reportada para o ácido déltico, partiu do ditertbutoxiacetileno [19]. O ácido déltico e o íon deltato são compostos incolores, que se decompõem lentamente em água. A menor estabilidade em relação aos outros oxocarbônicos monocíclicos, já havia sido prevista, por uma análise teórica alguns anos antes [20].

Recentemente em 1997, foi postulada a existência, de mais um membro da família oxocarbônica, o heptagonato, que seria o oxocarbono com um anel de sete membros [21]. Esta nova espécie foi identificada, no estudo fotoquímico das reações redox do rodizonato e de sua forma reduzida tetrahidroxiparabenzoquinona (THQ). Neste trabalho, *Bettermann et al.*, reporta a existência do heptagonato, para o qual se obteve um tempo de meia vida de vinte minutos, e propõe um provável mecanismo para a sua formação.

Embora, a maioria dos íons oxocarbônicos seja conhecida há muito tempo, apenas nos últimos trinta e cinco anos, têm merecido, um estudo mais sistemático no tocante à sua síntese, estrutura molecular, eletrônica, espectroscopia vibracional e Raman ressonante, química de coordenação e química supramolecular, apesar de serem sistemas, que exibem apreciável caráter aromático e elevada simetria, tornando-os modelos interessantes para estudos teóricos.

1 – INTRODUÇÃO

Inúmeras revisões, foram publicadas ao longo destes anos [22-26], focando diferentes aspectos da química dos oxocarbonos. Atualmente, têm-se notado um forte interesse, na possibilidade de aplicações tecnológicas, que essa classe de compostos pode oferecer. Um reflexo disto, é o número de patentes depositados nos bancos de dados, e o enfoque das publicações nos últimos anos, que mostram essas tendências.

1.2 Pseudoxocarbonos

Um grande número de análogos de oxocarbonos substituídos, foram preparados nos últimos quarenta anos, onde um ou mais átomos de oxigênio, são trocados por outros grupos tais como S, Se, NR, C(CN)₂, aminofenóis e vários tipos de pirrois, através de reações de condensação (Ver anexo I). Estas espécies, são chamadas normalmente de Pseudoxocarbonos. Estes, são intensamente coloridos, e são usados, como fotorreceptores, em lasers registradores de materiais, e em outros componentes fotoativos [27, 28].

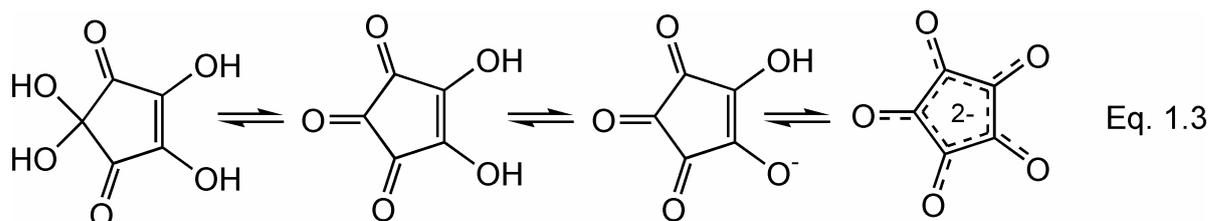
Um campo de pesquisa, que tem se destacado, com um grande número de publicações, são as chamadas esquaraínas e seus respectivos íons, devido, à sua capacidade de absorção de luz ($\epsilon \approx 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), e possibilidades de aplicações, em áreas como: eletrofotografia [29-31], conversão de energia solar [32-35], registradores ópticos [36, 37], optica não-linear [38-45], eletroluminescência [46], fotocondutores em dispositivos xerográficos [29]. Esquaraínas e pigmentos esquarânions, como são conhecidos (squarylium dyes), são produtos 1,3-dissubstituídos, obtidos a partir do ácido esquárico e dois equivalentes, de vários tipos de doadores carbo ou heterocíclicos, tais como azuleno, pirrois, ou bases heterocíclicas metilênicas em solventes azeotrópicos. As sínteses são simples, e foram várias vezes revisadas na literatura.

1.3 Química de solução e eletroquímica do ânion croconato

Uma propriedade característica dos ácidos oxocarbônicos, é a grande força ácida, como ácido de Brönsted.

O ácido crocônico, em condições extremamente ácidas, apresenta-se hidratado, esta espécie foi caracterizada por espectroscopia de RMN ¹³C [47], sendo os sinais 89,2 ppm (C(OH)₂), 151,6 ppm (COH) e 194,3 ppm (C=O).

1 – INTRODUÇÃO



As constantes de protonação são 0,8 e 2,24; o monoânion não é predominante entre todas as espécies protonadas.

Em solventes orgânicos, a eletroquímica do croconato é bem conhecida, tanto em solução aquosa quanto em meio orgânico, recentemente foi publicado um estudo por espectroeletroquímica em meio orgânico, do ânion croconato e dois derivados 3,5-ddcmcr e 1,2,4-tdcmcr [48].

Sobre condições não estacionárias em eletrodo de platina, o croconato mostra dois picos de oxidação, que são monoelétrônicos e reversíveis. O processo redox é expresso, por duas transferências de elétrons sucessivas, com baixa velocidade de transferência.



O ânion radical $\text{C}_5\text{O}_5^{\cdot-}$ é muito estável em meio não-aquoso (algumas horas), sendo mais estável em CH_3CN do que em DMF.

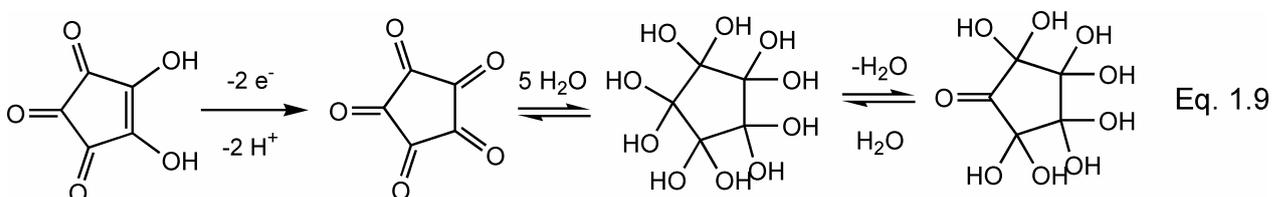
Um processo de redução também é observado, a reação é irreversível, e a corrente do pico é duas vezes a de oxidação. O processo de redução pode ser expresso como uma transferência bielettrônica:



Em análogos do croconato, como di e trissubstituído por dicianometileno. O processo é reversível e o pico de redução é da mesma ordem do pico de oxidação, o processo é monoelétrônico e resulta em um radical triânion:



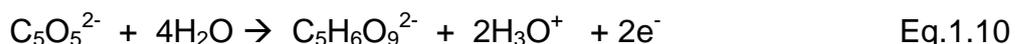
Em meio aquoso o processo de oxidação é bielettrônico (o radical é instável), resultando na formação da pentacetona cíclica que é facilmente hidratada (Eq. 1.9).



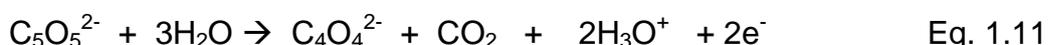
1 – INTRODUÇÃO

O espectro de RMN ^{13}C , obtido pela eletrólise em uma solução tampão em um sistema $\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, confirmou estas espécies. O espectro mostrou os seguintes sinais, para a forma hidratada: 94,8, 97,7, 98,7 ppm para o $(\text{CH}(\text{OH})_2)$ e 209,6 ppm para $(\text{C}=\text{O})$ [49].

Em $\text{pH}>12$, o potencial de oxidação diminui com o aumento do pH, o que significa que o H^+ está envolvido no processo de oxidação do croconato. Ele pode estar envolvido na formação do ânion leuconato, a partir da hidratação da pentacetona (Eq. 1.10).



Ou na formação do diânion esquarato, segundo *Zhao* e *Back* (Eq. 1.11) [50]:



A formação de ácido oxálico e mesooxálico, a partir da oxidação do croconato, são expressas pela seguinte reação:



A oxidação do croconato, em espécies radicalares pode ativar a degradação do mesmo, sendo o processo de oxidação dependente do pH [49].

1.4 Compostos de coordenação dos oxocarbonos

Os compostos de coordenação, formados entre íons de metais de transição e ânions oxocarbônicos, vêm sendo objetos de estudo de nosso grupo de pesquisa nos últimos quatro anos.

Classificamos os compostos de coordenação, envolvendo oxocarbonos e derivados, em três diferentes categorias:

- Somente o oxocarbono e o metal;
- Pseudoxocarbono e o metal;
- Oxocarbono ou pseudoxocarbono, um ligante extra e o metal.

1.4.1 O tamanho da mordida (*bite*) dos oxocarbonos no efeito quelante

Estudos da formação do complexo entre o croconato e o complexo pré-formado $[\text{CuL}]^{(2-1)+}$ ($\text{L} = \text{bipy}, \text{bpca}$)[51], em solução de dimetil sulfoxido, que foi também estendida ao esquarato e ao oxalato, identificou uma maior similaridade entre o croconato e o oxalato, do que entre os próprios membros da família oxocarbônica. Os complexos de esquarato são menos estáveis, e as constantes de formação deste, sugerem uma complexação monodentada, enquanto, que para o

1 – INTRODUÇÃO

croconato e oxalato, as constantes são maiores, indicando que podem ocorrer quebrações, concordando com os estudos de difração de raios-X. A Figura 2, mostra a restrição da mordida do esquarato, com ângulos de 135° entre as ligações C-C-O. O esquarato, possui um ângulo de mordida maior do que o croconato e o oxalato, que possuem ângulos de 126° e 120° respectivamente. Com esses ângulos de ligação, o esquarato, teria que formar ligações M-O maiores, para poder quelar, o que deixa as ligações instáveis, refletindo em complexos monocomplexados, com metais de raio pequeno.

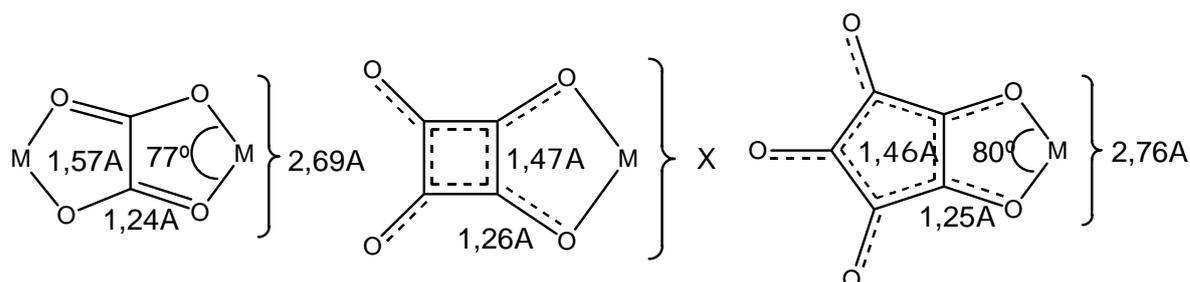


Figura 2. Comparação dos efeitos quelantes do oxalato, esquarato e croconato.

1.4.2 Compostos de coordenação do ânion esquarato

Dentre os oxocarbonos, o esquarato é o membro da família que apresenta o maior número de complexos publicados. Em 1963 *West et al.*, apresentou o primeiro trabalho sobre compostos de coordenação, formados entre os metais bivalentes da primeira série de transição e o esquarato [52]. No ano seguinte, *Macintyre* propôs uma transferência de carga no esquarato de potássio monohidratado [16].

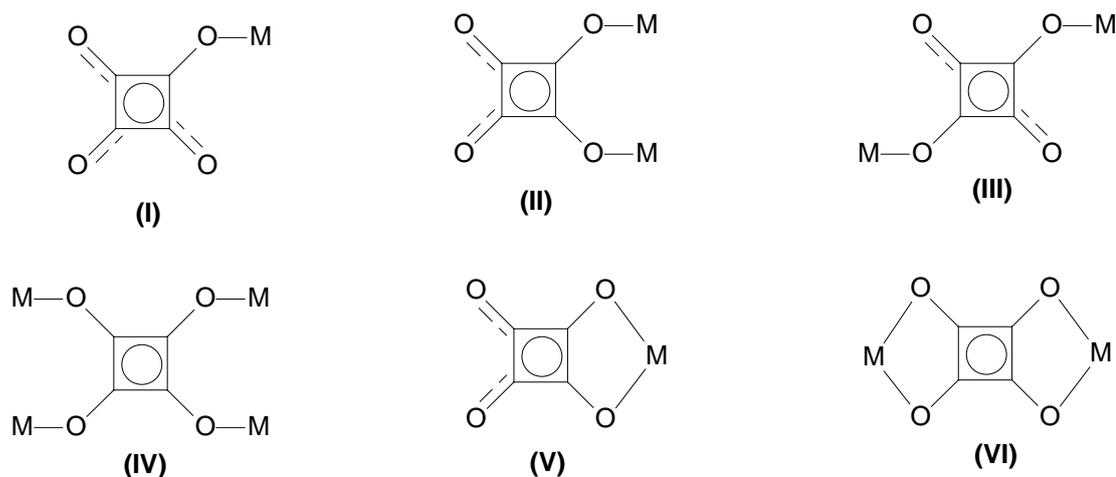


Figura 3. Modos de coordenação conhecidos para o ânion esquarato.

1 – INTRODUÇÃO

Tedesco apresentou o primeiro estudo de complexação em solução aquosa [53], e no final da década de setenta, vários artigos foram publicados, focando as propriedades magnéticas dos compostos envolvendo ferro [54-56]. Hoje o esquarato, tem compostos publicados com quase todos os metais da Tabela Periódica. Devido à sua grande simetria, o diânion esquarato é um ligante com grande potencial para formar pontes, do tipo μ -2 [57, 58] e μ 4 [59, 60] entre metais. As forças intermoleculares que atuam em tais complexos [57-63], através de ligações de hidrogênio, tem um importante papel, como no caso do ácido esquárico [13, 64-69]. Uma detalhada discussão sobre as relações estruturais, para vários complexos de esquarato, foi realizada por Lee *et al.* [63]. São conhecidos três tipos de complexos de esquarato com os metais da primeira série de transição:

- $M(C_4O_4)(H_2O)_4$ (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [57, 58], estes são complexos lineares do tipo III, e nesta série de metais eles são isoestruturais;
- $M(HC_4O_4)(H_2O)_4$ (M= Mn, Fe) [62, 63] ;
- $M(C_4O_4)(H_2O)_2$ (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [59, 60].

Recentemente outros tipos foram reportados com complexos $Co_3(\mu_2-OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_3$ [70] , $[V(OH)(C_4O_4)(H_2O)]_2$ [71], e $[V(OH)(C_4O_4)]_2 \cdot 4 H_2O$ [71]. Outros exemplos, das combinações entre o ânion esquarato e outros ligantes, na formação de compostos de coordenação podem ser encontrados nas referências [72-82].

1.4.3 Compostos de coordenação do ânion croconato

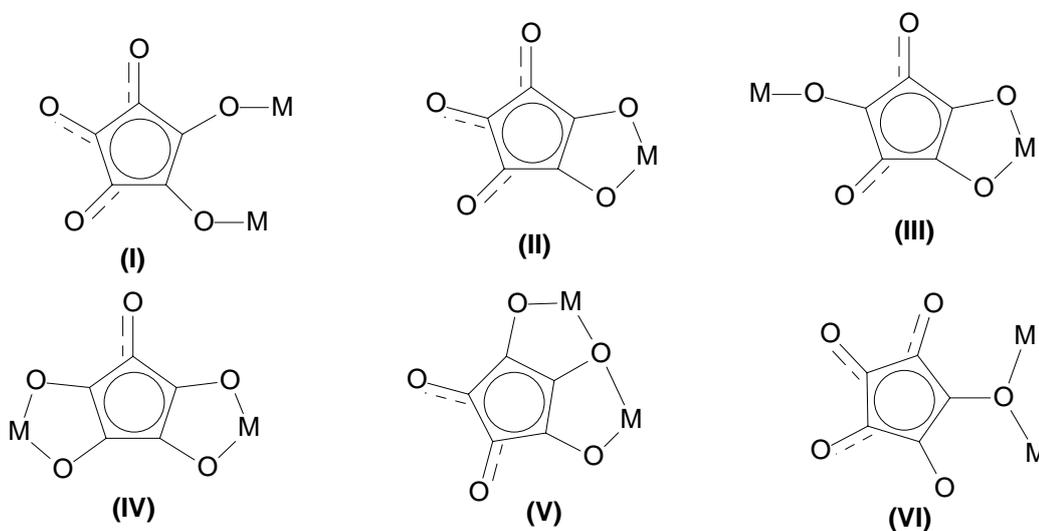


Figura 4. Modos de coordenação conhecidos para o ânion croconato.

1 – INTRODUÇÃO

O croconato por ser um pentágono regular é um ligante versátil, que pode formar compostos de coordenação de diferentes geometrias como é mostrado na Figura 4. Sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos, normalmente exibem as formas I, II e VI [83-87], já os compostos de metais de transição, apresentam praticamente todos os modos possíveis de coordenação [88-95], sendo o modo VI uma exceção, enquanto, que os lantanídeos e actinídeos, tem apresentado estruturas, onde o ânion aparece quelado pela forma II, IV ou V [96-99].

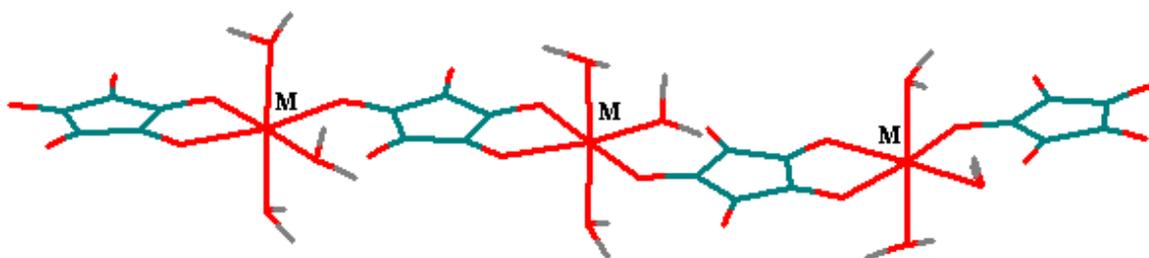


Figura 5. Estrutura genérica do polímero de coordenação, onde $M=(Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+})$ [102].

O croconato forma uma série homóloga, isoestrutural e polimérica, com os metais divalentes do primeiro período de transição. É isoestrutural, porém, não isomorfa [100, 101], onde o croconato, atua monodentado e bidentado, alternando o lado monodentado, que também realiza uma forte ligação de hidrogênio, com o H da água coordenada ao metal, que se encontra na posição equatorial.

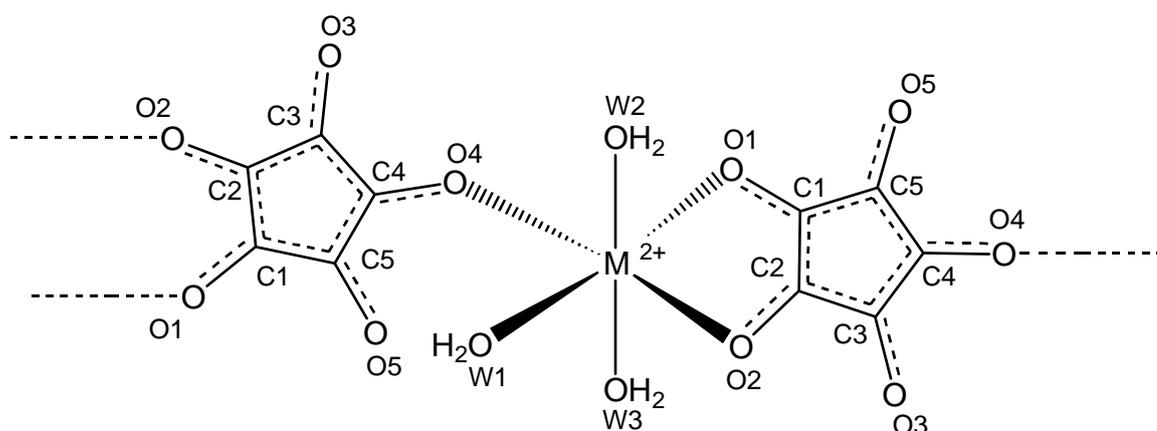


Figura 6. Representação do polímero $M(II)CR$, onde ($M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II)$ e $Zn(II)$).

A análise dos resultados cristalográficos da série (ver Figura 6 e Tabela 1), mostra uma variação de $0,066\text{\AA}$, para os comprimentos das ligações M-O, $0,018\text{\AA}$

1 – INTRODUÇÃO

para as ligações C-O, e um desvio menor em relação às ligações C-C em torno de 0,0126Å

Tabela 1 – Parâmetros estruturais relativos ao esquema da Figura 6.

	MnCR [101, 103]	FeCR [103]	CoCR [104]	CuCR [103]	ZnCR [100]
M-O1	2,199	2,134	2,103	1,978	2,116
M-O2	2,254	2,202	2,152	2,309	2,164
M-O4	2,172	2,127	2,103	2,334	2,103
M-O(W1)	2,115	2,055	2,025	1,957	2,027
M-O(W2)	2,191	2,137	2,111	2,011	2,122
M-O(W3)	2,228	2,166	2,082	2,037	2,164
C1-O1	1,259	1,258	1,256	1,276	1,254
C2-O2	1,222	1,249	1,259	1,244	1,247
C3-O3	1,180	1,236	1,237	1,249	1,186
C4-O4	1,269	1,247	1,248	1,24	1,274
C5-O5	1,222	1,238	1,256	1,243	1,217
C1-C2	1,442	1,441	1,437	1,446	1,415
C2-C3	1,482	1,465	1,453	1,457	1,48
C3-C4	1,472	1,463	1,457	1,459	1,484
C4-C5	1,473	1,479	1,481	1,491	1,501
C5-C1	1,445	1,454	1,466	1,432	1,475

Zubieta et al. isolaram o primeiro composto bisquelante do ânion croconato (ver Figura 7), com coordenação do tipo η^2 , tendo como centro coordenante o oxomolibdato (MoO_2) [95]. Recentemente *Wang* e colaboradores [105], isolaram dois compostos bisquelantes, a partir do produto de reação entre croconato e os metais Ni(II) e Cu(II), foram obtidos em menores rendimentos, comparado aos rendimentos da série polimérica.

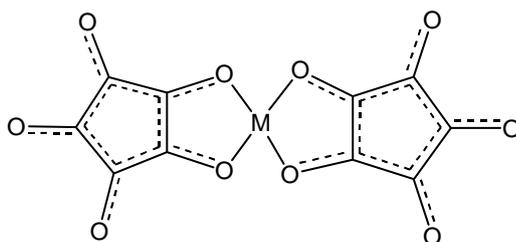


Figura 7. Complexo bisquelante com metais bivalentes da primeira série de transição ($M=(\text{Ni(II)}$ ou $\text{Cu(II)})$)[105].

1 – INTRODUÇÃO

Existe uma variedade de complexos do ânion croconato, envolvendo também outros ligantes, tais como 2,2'-bipiridina [88, 106], bipyrimidina [91], terpiridina [107], fenantrolina [107], com a finalidade de ativar os mais diferentes modos de coordenação (ver Figura 8).

Abaixo temos alguns destes arranjos:

[Cu(bipy)(CR)(H₂O)] [88, 106], [Cu(bipym)(CR)(H₂O)₂].H₂O [91],
[Cu₂(bipym)(CR)₂(H₂O)₂].4H₂O [91], [Cu₄(apox)₂(CR)₂].6H₂O [81],
[Cu₂(terpy)₂(H₂O)₂(CR)](NO₃)₂.H₂O [107], [Cu₃(phen)₅(CR)₂](CF₃SO₃)₂ [107],
[Cu₂(bpca)₂(CR)].3H₂O [108], Ni(OH₂)(CR)(C₃H₄N₂)₃.H₂O [93],
[Cu₂(dpp)(CR)₂(H₂O)₃].2H₂O [92], [Mn(4,4'-bipy)(H₂O)₄](CR)(H₂O)₂]ⁿ [109].

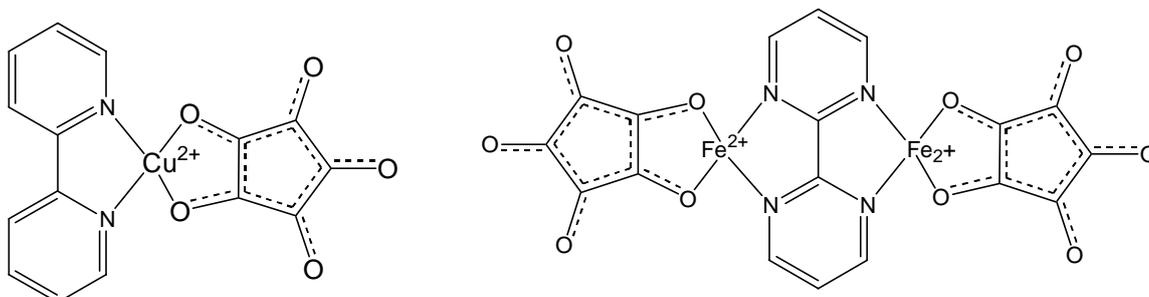
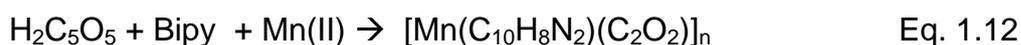


Figura 8. Duas estruturas, de compostos do croconato com um ligante adicional.

Já no caso de metais trivalentes e tetravalentes, seus compostos foram pouco explorados. West e colaboradores, apresentaram a síntese do croconato de Cr(III), Fe(III) e Al(III), sem terem conseguido nenhuma conclusão, a respeito das estruturas tridimensionais destes compostos.

Desde então, estes compostos permaneceram ignorados. Em nossos estudos anteriores, encontramos algumas dúvidas, na proposição da estrutura eletrônica do complexo de Ferro(III). A maior dificuldade, é saber o quanto a complexação afeta a estrutura do ligante croconato. Temos evidências que o croconato é oxidado, formando um complexo do ânion radical croconato (C₅O₅¹⁻) com o Ferro (II), proveniente da redução pelo croconato. São conhecidas em meio ácido, a fotooxidação do croconato por Mo(IV) e Mn(II) em presença de 2,2'-bipiridina, tendo como produtos os ácidos oxálico e mesooxálico (mox) [94].



1 – INTRODUÇÃO

A oxidação do ácido crocônico, a compostos policetônicos em meio ácido por Mo(VI), foi descrita por *Verchere e Fleury* [110-112]. Um complexo transiente 1:1 foi encontrado. O ácido oxálico e mesooxálico, foram identificados como produtos de oxidação.

Clusters de Mo(V) e oxalato foram obtidos a partir de polioxomolibdato (VI) e ácido rodizônico [113]. O mecanismo proposto para estas reações, sempre requer uma etapa com transferência de elétrons, o que implica na redução do metal.

Zhao e Back, estudaram as reações fotoquímicas dos ácidos crocônico e rodizônico [50, 114-116]. *Fabre* e colaboradores, estudaram a fotooxidação do ácido crocônico em ácido oxálico sem a presença de metais [49].

Drabent [117] e colaboradores, ao estudar as reações do íon rodizonato com os íons Fe(II) e Fe(III), observaram que os produtos de ambas reações eram os mesmos, com uma grande diferença nos rendimentos obtidos, a análise por EM, revelou que ambos compostos, possuíam o átomo de ferro com estado de oxidação 2 com spin alto. Eles concluíram que o Fe(III) oxidava o ânion rodizonato, o que explica terem encontrado o mesmo produto. Mesmo o Fe(II)rod é instável, em presença de luz ou ar, ele se decompõe. A estrutura proposta por estes é de um polímero de coordenação.

Jordan [118] estudou a reação de ácido esquárico ($H_2C_4O_4$) com Fe(III) em solução aquosa, mostrando haver oxidação do anel oxocarbônico pelo metal trivalente, ele também mostrou que a reação era inibida pela adição do íon Fe(II) a solução. No presente estudo, encontramos um resultado semelhante a esse, ao se estudar a formação do complexo de Fe(III) com croconato, com exceção de não haver inibição da reação com a adição do Fe(II).

1.4.4 Compostos de coordenação de Pseudoxocarbonos

Nos últimos anos, tem havido um grande interesse pelos compostos de coordenação destas espécies. Segue-se aqui uma pequena revisão sobre o assunto.

1.4.4.1 Derivados do ânion esquarato

Derivados de enxofre do esquarato, de fórmula geral $C_4O_4 \cdot xS_x^{2-}$ ($x = 1 - 4$) são muito interessantes, devido à possibilidade de coordenação quelante (tipo S,S' ou S,O) ou como agente bisquelante.

1 – INTRODUÇÃO

Vários artigos mostram rotas sintéticas, propriedades eletrônicas, e reatividade desta família de pseudocarbonos [24, 119-122]. Estes estudos, indicaram que esta não é uma tarefa fácil, devido às reações hidrolíticas e redox que podem ocorrer paralelamente.

A estrutura cristalina do sal de potássio do tetratioesquarato [123], mostra um esqueleto planar, como uma deslocalização eletrônica simétrica. As ordens das ligações C-C e C-S são 1,25 e 1,5 respectivamente. Pode complexar como bidentado [124] ou bisbidentado [125, 126].

Quando $x=2$, têm-se a possibilidade de haver formação de dois isômeros, o 1,2 e 1,3-ditioesquarato. Estudos de difração de raios-X do 1,2-dtsq, revelaram a preferência deste ligante, como ligante bidentado [122, 127-135], formando compostos de coordenação através dos átomos de enxofre adjacentes.

Esta situação contrasta com a do 1,3-dtsq (ver Figura 9), que pode atuar monodentado (ex: $[\text{Ni}(\text{tren})(1,3\text{-dtsq})(\text{H}_2\text{O})][\text{ClO}_4]_2$) e bis-bidentado através do par S,O [136] (ex: complexo dinuclear $[\text{Ni}(\text{tren})_2(1,3\text{-dtsq})][\text{ClO}_4]_2$, $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(1,2\text{-dtsq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(1,3\text{-dtsq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [136].

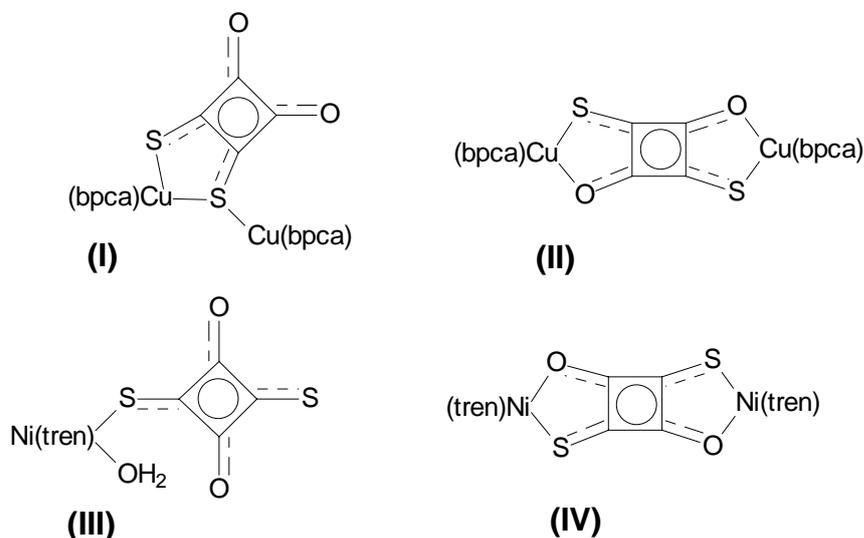


Figura 9. Diferentes coordenações do 1,2-dtsq e 1,3-dtsq [136].

1 – INTRODUÇÃO

Outra espécie interessante, é o esquarato substituído pelo grupo cianoamida (ver Figura 10). O interesse pela química de coordenação deste grupo funcional, começou quando *Hüning* mostrou que um sal de Cu(II) com o radical (N,N'-diciano-p-benzo-2,5-dimetilquinona diimina), aumentava a sua condutividade com o abaixamento da temperatura ($5 \times 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ a 3,5 K).

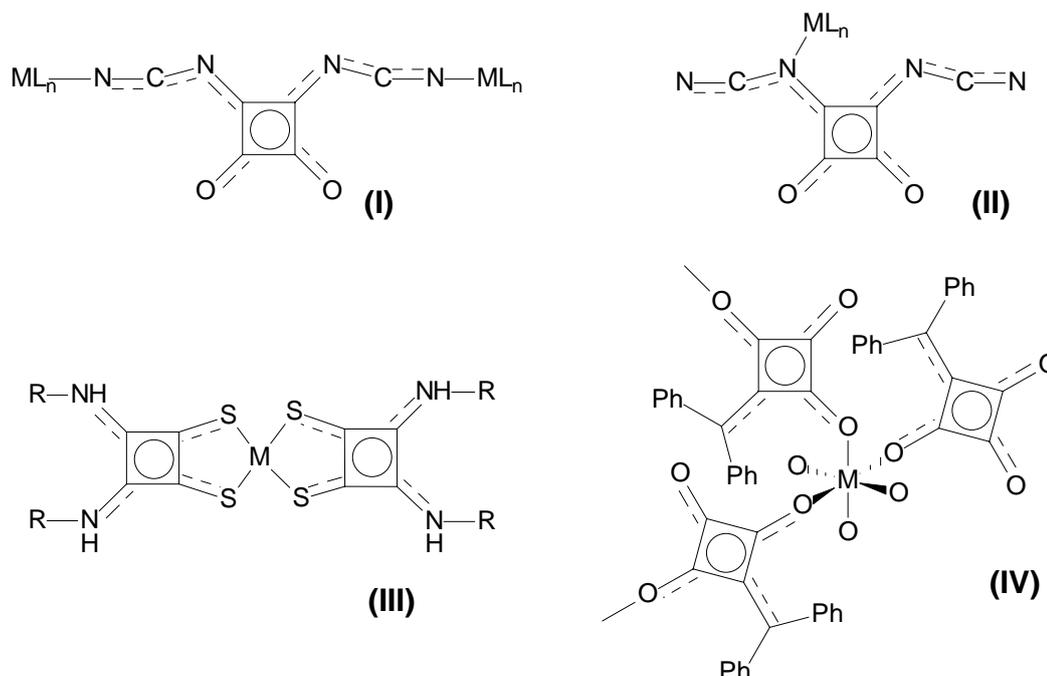


Figura 10. Exemplos de alguns compostos de coordenação de esquaratos substituídos. (I) $M = \text{Cu(II)}$ e $L_n = \text{PPh}_3$, dien [137], (II) $M = \text{Cu(II)}$, $L_n = \text{tren}$ [137], (III) $M = \text{Ni(II)}$, Cu(II) , Pd(II) , $R = \text{ciclohexano}$, [138], (IV) exemplo do impedimento causado pelo tamanho dos grupos substituintes, influenciando a monocoordenação, $M = \text{Co(II)}$ [139].

Fabre e colaboradores [137], tem explorado a possibilidade destes pseudooxocarbonos formarem cadeias poliméricas, transportadoras de elétrons, compostos que exibam troca magnética entre íons metálicos ou eletrocromismo.

1.4.4.2 Derivados do ânion croconato

Os complexos metálicos com o ligante quelante etileno-1,2-ditiolato, tem apresentado considerável interesse, devido à sua estrutura deslocalizada e variada química redox [140]. Complexos do bistioleno com metais do grupo do níquel, são aplicados como componentes de sais condutores, e sais magnéticos de transferência de carga (*conducting and magnetic charge-transfer salts*) [141-143], também são úteis como corantes para lasers no infravermelho [144] (*Q-switch dyes*).

1 – INTRODUÇÃO

Estudos sobre complexos de ditiocroconato e análogos [145], mostraram que estes podem promover uma forte interação intermolecular no estado sólido, originando sais com interessantes propriedades eletrônicas ou magnéticas. Absorvem em toda região do visível e infravermelho próximo, e são facilmente reduzidos eletroquimicamente.

Dentre os derivados com dicianometileno, o 3,5-ddcmcr é conhecido como croconato violeta, devido à sua forte cor violeta ($\epsilon \approx 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), é o membro dessa classe com maior número de compostos de coordenação reportados. Como exemplos complexos temos $\text{K}_2[\text{Co}(3,5\text{-ddcmcr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [104], $[\text{Cu}(3,5\text{-ddcmcr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ [146], $[\text{Cu}(3,5\text{-ddcmcr})_3]^{4-}(\text{NBu}_4^+)$ [146], $\text{K}_2[\text{Fe}(3,5\text{-ddcmcr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ [147], $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})(3,5\text{-ddcmcr})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [147] and $\{[\text{Fe}(3,5\text{-ddcmcr})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [147] (ver Figura 11).

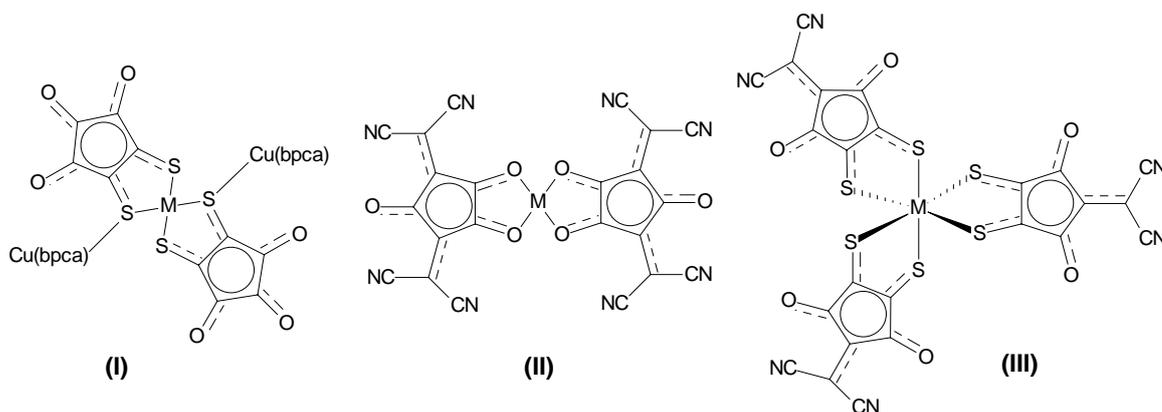


Figura 11. (I) $M=(\text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}, \text{Pt(II)})$ [145], (II) 3,5-dcmcr $M=\text{Cu(II)}$ [146], (III) $M = (\text{Cr(III)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(II)})$ [148, 149].

1.5 Química supramolecular dos oxocarbonos

O uso de construção de blocos moleculares, na preparação de materiais no estado sólido, recebeu um significativo esforço nos recentes anos. Há um considerável interesse nas propriedades químicas e físicas desses novos materiais.

Sistemas com estruturas supramoleculares, resultantes da utilização de coordenação, semi-coordenação, ligações de hidrogênio, interações $\pi-\pi$, e de efeitos de diferentes contra-íons nos processos de auto construção (*self-assembly*), são de grande interesse, na busca de materiais que podem ter potenciais aplicações tecnológicas. Por exemplo, fenômeno de inclusão, troca de hospedeiro, propriedades catalíticas e magnetismo molecular.

1 – INTRODUÇÃO

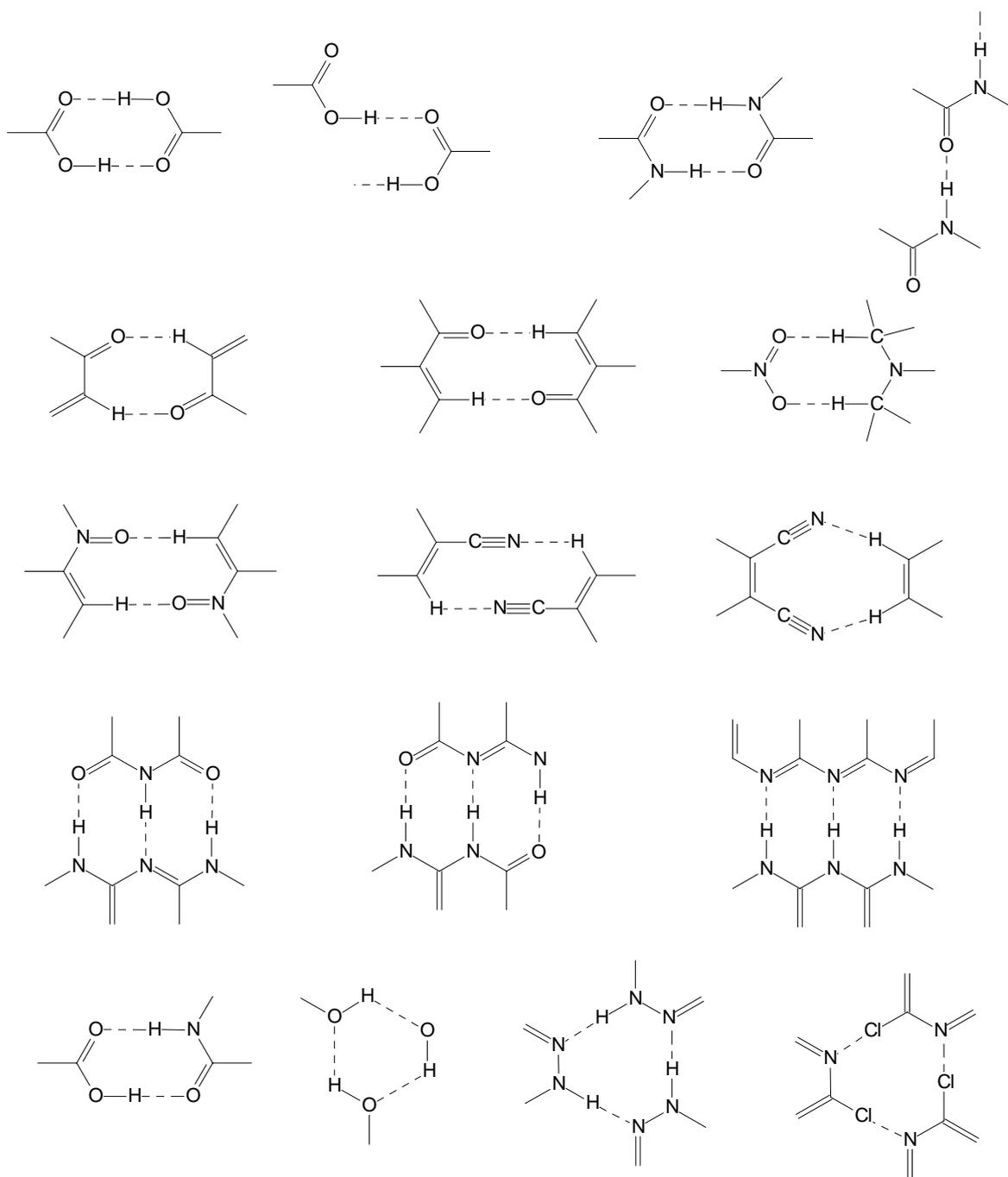


Figura 12. Alguns exemplos de ligações de hidrogênio utilizada como modelos (*synthons*) supramoleculares [150].

Atualmente, inúmeros trabalhos foram publicados, focando a formação de complexos de inclusão, através da associação de ânions oxocarbônicos com outras moléculas, tais como: tiouréia [151-153], uréia [151, 154] e derivados [155] e bicarbonato [154]. Esta associação, tem por finalidade formar unidades aniônicas, para hospedarem sais quaternários de amônio.

1 – INTRODUÇÃO

O esquarato, se mostrou um efetivo multifuncional receptor de ligações de hidrogênio, em um arranjo supramolecular [152, 154]. Lam e colaboradores, produziram compostos de inclusão com o rodizonato e o croconato, com a feniluréia, onde o rodizonato apresentou estabilização do seu equilíbrio tautomérico na forma D_{6h} [156]. Em um trabalho anterior, utilizando etiluréia, esta estabilização não havia ocorrido. Ocorreu um pequeno desvio da geometria idealizada D_{6h} para C_{2v} [157]. Isto abre caminho para estabilização molecular indefinida de outros sistemas semelhantes, tais como o alofanato e o dihidrogeno-borato, em um aprisionamento através de ligações de hidrogênio. Ele também percebeu que os ânions oxocarbônicos formam uma série isoestrutural, em que o caroço oxocarbônico permanece centrado, utilizando todas as suas carbonilas para realizar o maior número de ligações de hidrogênio. Abaixo estão listados alguns exemplos destes sistemas.

$[\text{Et}_4\text{N}^+]_2(\text{SQ}).2\text{Et}_4\text{N}^+.\text{HCO}_3^- .4(\text{NH}_2)_2\text{CO}.6\text{H}_2\text{O}$ [154], $[\text{Pr}^n_4\text{N}^+]_2(\text{SQ}).6(\text{NH}_2)_2\text{CO}.2\text{H}_2\text{O}$ [152], $[(\text{Et})_4\text{N}^+]_2(\text{SQ}).4(\text{NH}_2)_2\text{CS}.2\text{H}_2\text{O}$ [152], $[(\text{Et})_4\text{N}^+]_2(\text{SQ}).6(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ [152], $[(\text{Et})_4\text{N}^+]_2(\text{SQ}).2(\text{NH}_2)_2\text{CS}.2\text{H}_2\text{O}$ [152], $[\text{Bu}^n\text{N}^+]_2(\text{Rod}).4\text{PhNHCONH}_2$ [156], $[\text{Bu}^n\text{N}^+]_2(\text{CR}).4\text{PhNHCONH}_2$ [156], $[\text{Bu}^n\text{N}^+]_2(\text{Rod}).2m\text{-OHPHNHCONH}_2.2\text{H}_2\text{O}$ [157], $[\text{Bu}^n\text{N}^+]_2(\text{Rod}).2\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}_2.3\text{H}_2\text{O}$ [157].

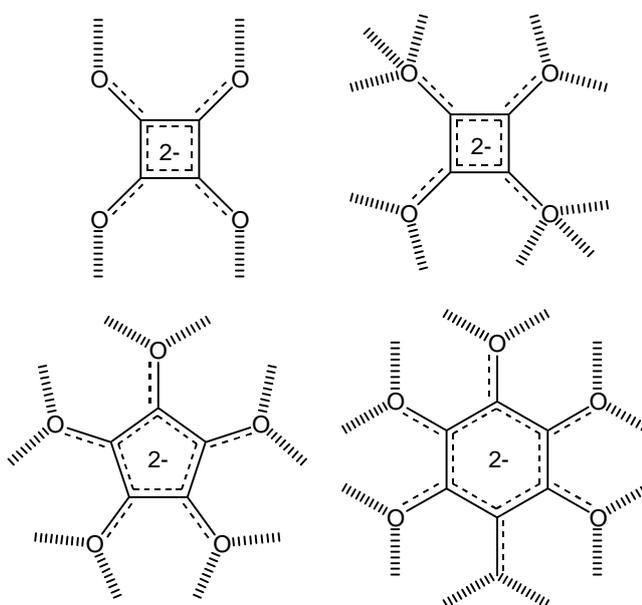


Figura 13. Alguns exemplos da disposição das ligações de hidrogênio formadas nesses arranjos supramoleculares [156, 157].

1 – INTRODUÇÃO

Um outro fato que tem motivado esse campo de pesquisa, é a síntese de materiais altamente ordenados, contendo centros metálicos paramagnéticos, para resultar em magnetos moleculares, ou seja, formar polímeros de coordenação com estruturas que possibilitem uma super troca de spins (*super-exchange*) entre metais vizinhos. O estudo da propagação das interações magnéticas por um sistema, com pontes ligando vários centros metálicos, tem como interesse, comparar com as transferências de elétrons no meio biológico e obter informações para projetar magnetos moleculares.

A topologia estrutural de polímeros de coordenação, pode ser projetada através da seleção de alguns parâmetros, tais como: preferência estereoeletrônica do íon metálico, disposição espacial dos grupos coordenantes do ligante, e da condição reacional para se obter a arquitetura desejada.

Os desafios na construção de sólidos tridimensionais (e de seus retículos) se resumem a:

- Controlar a orientação dos componentes moleculares no estado sólido (isto é difícil, devido ao grande número de orientações possíveis, que uma molécula pode realizar);
- Obter o produto final como um cristal (outra tarefa difícil).

No esforço de entender e desenvolver estratégias efetivas, para o controle estrutural no estado sólido, são usados critérios como: simetria e funcionalidade química, diretamente nas sínteses de microporos reticulados e canais tridimensionais.

Os compostos $[M(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (M= Rh, Ir) mostram características de semicondutores, como um possível resultado da conjugação intermolecular.

Moléculas flexíveis como di e poli-piridil, pirazinas, são extensivamente utilizadas na construção de blocos contendo metais de transição, com a finalidade de sintetizar estruturas supramoleculares, com poros de tamanho nanométrico, uma grande variedade de topologias já foram obtidas. Em vários casos, ocorre à interpenetração dos retículos, o que impede a formação de canais. Devido à simetria D_{2h} , o oxalato é empregado como ligante para preparação de cadeias polimetálicas ordenadas, que no contexto de estruturas eletrônicas de baixa densidade, e em sistemas magnéticos tem chamado a atenção [158]. Ligantes que são capazes de associar dois cátions diferentes, do bloco *d* e/ou do bloco *f*, em sistemas bidimensionais ordenados são de grande importância.

1 – INTRODUÇÃO

Bouayad e colaboradores, usaram os ligantes ditiooxalato ($S_2C_2O_2$)²⁻ e ditioesquarato ($S_2C_4O_4$)²⁻, para desenvolver sistemas envolvendo dois elementos do bloco *d* ou um elemento do bloco *d* e outro do bloco *f*, obtendo cadeias oligômeras e poliméricas [159].

Cadeias bidimensionais, foram obtidas usando um ligante extra tal como glicina, alanina, oxalato ou esquarato. Devido aos ligantes esquarato e ditioesquarato apresentarem morfologias planares e tetradentadas, estes são de interesse para a construção de compostos heterobimetálicos bidimensionais. O estudo sistemático de esquaratos com lantanídeos, especialmente aqueles preparados sobre condições hidrotérmicas, confirmaram a capacidade de estes ligantes formarem vários arranjos bidimensionais diferentes, incluindo quelagens e pontes. Outro interesse acerca do ácido esquárico, estar no fato deste apresentar um comportamento ferroelétrico molecular, e produzir ferromagnetismo em complexos heterobimetálicos. Alguns pares escolhidos foram: Cu(II)-Mn(II), Cu(II)-Gd(III), Cu(II)-La(III), Cu(II)-Y(III) e Cu(II)-Mn(II) (a escolha pelo cobre, se deu devido ao óxido deste ser usado em cerâmicas supercondutoras).

O interesse nas propriedades foto-físicas de complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos, desenvolvesse desde que foi proposto [160], que tais complexos poderiam atuar como conversores supramoleculares de luz (LCSD – *light conversion supramolecular device*).

Complexos de oxalato com metais mistos, são freqüentemente utilizados como material de partida, para a produção de cerâmicas supercondutoras, através da decomposição térmica dos mesmos.

1.6 Alguns aspectos da química de materiais de compostos de coordenação

1.6.1 Supercondutores

Um material é dito supercondutor quando apresentar resistividade zero, abaixo de uma temperatura crítica (T_c).

Somente poucos elementos ou algumas ligas metálicas apresentam estas propriedades. Tais como $[Y Ba_2 Cu_3 O_{6+x}]$ ($T_c > 77K$), $[Nb_3 Al_{0,8} Ge_{0,2}]$ ($T_c = 25,5K$) e $[Pb Mo_6 S_8]$ ($T_c = 15.2 K$). Somente a partir de 1980 foram obtidos os primeiros supercondutores moleculares. Estes são moléculas, onde há participação de mais

1 – INTRODUÇÃO

de um átomo de enxofre, na formação de anéis de cinco e seis membros, e também como grupos substituintes destes anéis, muito se tem investido, na pesquisa destes materiais com a perspectiva, de criar supercondutores moleculares.[161].

As pesquisas sobre química de coordenação nesta área, levam a centros metálicos complexados, com esta classe de moléculas orgânicas, tendo como metais preferenciais, àqueles que podem formar compostos de geometria quadrado-planar, como os metais que possuem a configuração eletrônica d^8 (Ni(II), Pd(II) e Pt(II)).

1.6.2 Óptica Não-linear (ONL)

1.6.2.1 Conceitos básicos sobre óptica não-linear

Quando a luz viaja através de um material, uma série de efeitos de ONL pode ocorrer. A passagem de luz por um material, causa mudanças nas propriedades do material, de modo que, se outro fóton incidir sobre o material, verá um material diferente. Ao incidir em um material qualquer, o campo elétrico da radiação interage com as cargas do material. A distribuição de densidade de carga é dependente do tempo no material, a resultante desta interação pode afetar a propagação de outra onda de luz, se, por exemplo, duas ou mais fontes são usadas. Estas interações podem causar mudanças significantes na frequência, fase, polarização, ou direção do feixe óptico original. A capacidade de manipulação da luz desta maneira tem muita importância tecnológica, em processamento de sinais ópticos, geração de lasers de frequência variável, filtros tuneláveis, e armazenamento de dados [161].

No controle da luz, a química de materiais pode projetar e sintetizar o melhor ambiente, para que a modulação ou combinação de fótons (mistura de ondas), possa acontecer, e que ambos, magnitude e tempo de resposta desse processo óptico, sejam controlados. Esta área de pesquisa está voltada, para efeitos de NLO de segunda e terceira ordem.

Existem algumas vantagens, em se empregar compostos de coordenação, para o desenvolvimento de materiais, que apresentem propriedades de óptica não-linear:

- Compostos de coordenação, podem possuir bandas de transferência de carga $M \rightarrow L$ ou $L \rightarrow M$ no UV-visível. Bandas de absorção estão associadas com grandes não-linearidades de 2ª ordem;

1 – INTRODUÇÃO

- A intensidade das bandas de absorção óptica estar relacionada com o momento de dipolo da transição. Grandes não-linearidades, são associadas a fortes transições permitidas;
- O centro metálico, pode ser um centro fortemente doador ou receptor, em comparação aos doadores e aceitadores convencionais, incorporados em moléculas orgânicas para ONL.

Materiais de segunda ordem requerem:

- Grandes mudanças no momento de dipolo com a excitação;
- Grandes momentos de dipolo de transição;
- Um pequeno *gap* entre o estado fundamental e o excitado.

1.6.2.2 Cristais Líquidos contendo metais

Os cristais líquidos estão agrupados dentro de duas classes, que dependem do método usado para destruir a ordem associada com o estado sólido.

Termotrópico, onde calor é aplicado e causa transições entre os vários estados, e liotrópicos, onde a ordem do estado sólido é alterada pela ação de um solvente.

Um material que exhibe propriedades de cristal líquido é chamado de mesógeno e exhibe mesomorfismo. A temperatura em que um material passa do estado sólido para uma mesofase é dita ponto de fusão, já a temperatura em que, a mesofase transforma-se em um fluido isotrópico é chamada de ponto limpo. Nesta temperatura o líquido escuro se transforma em um líquido claro.

Requerimentos para a molécula ser um mesógeno [161]:

- Molécula estruturalmente anisotrópica;
- Possuir um momento de dipolo permanente;
- Possuir uma alta anisotropia de polarizabilidade;

Centros metálicos com as configurações eletrônicas d^8 - d^{10} , são preferenciais para a construção de metalomesógenos, por possuírem tendência à geometria D_{4h} . Mesógenos contendo Fe(III) e VO(II) são excitantes promessas [161].

1.7 Química computacional

1.7.1 Cálculos computacionais sobre oxocarbonos

A primeira previsão teórica sobre oxocarbonos foi feita por *West* [14, 17], onde ele calculou os orbitais moleculares dos ânions oxocarbônicos. Desde então,

1 – INTRODUÇÃO

diversos trabalhos enfocando o assunto foram realizados, envolvendo mecânica molecular [162], simulação de Monte Carlo [163], cálculos semi-empíricos CNDO/2 [164], AM1 [165-167], PM3 [166, 168-170], *ab initio* [171-176], DFT [177-181], correlacionados [182], cálculos dos modos vibracionais [182-188], estrutura eletrônica [189], hiperpolarizabilidade [189-191], distribuição de cargas, nas ligações de hidrogênio no $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_2\text{SQ}$, utilizando o cálculo dos orbitais naturais das ligações [69], estados excitados [192-194], quantificação da aromaticidade dos oxocarbonos [195-198], RMN [179, 199-202], orbitais moleculares [203-206], propriedades ópticas [207-209], simulação em solução [210-212], compostos de coordenação dos oxocarbonos [213], como a caracterização das ligações nos compostos $\text{M(II)(C}_4\text{O}_4\text{)(H}_2\text{O)}_4$; (onde $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni, Zn}$) [214]

1.7.2 Cálculos computacionais de compostos de coordenação

O progresso no tratamento de sistemas contendo metais de transição, por química quântica, nos últimos anos tem acontecido rápido. Somente nos últimos sete anos, o tratamento de vários efeitos de correlação dinâmicos e não-dinâmicos, vistos como impossíveis até então, mesmo para pequenos sistemas envolvendo metais de transição, foram resolvidos. Hoje há numerosos estudos, usando métodos altamente acurados em modelos biomiméticos de metaloenzimas, contendo acima de 50 átomos e vários metais de transição.

O correto tratamento das correlações dinâmicas da camada $3d$, é de primordial importância para evitar grandes desvios do caminho correto [215].

Há duas grandes razões, para o surpreendente avanço no tratamento de complexos de metais de transição. A primeira, é que a teoria do Funcional Densidade (DFT) desenvolveu-se como uma ferramenta mais acurada do que os convencionais métodos *ab initio*. Em particular, a introdução de termos dependentes do gradiente de densidade, para descrever a mudança de interação, tem mostrado uma substancial melhoria na precisão dos cálculos [216, 217]. Esta melhora, junto com o avanço obtido, pela introdução de alguns parâmetros semi-empíricos e uma parte do trocador Hartree-Fock (*exchange*), tem resultado, em valores tão bons quanto aqueles obtidos pelos cálculos *ab initio* mais acurados, a um custo computacional mais baixo [218]. O segundo fator responsável, pelo recente crescimento desta área, é a grande experiência obtida, no grande número de modelos de complexos de metais de transição estudados, durante a última década.

1 – INTRODUÇÃO

Estes estudos têm proporcionado, grandes entendimentos, de como os ligantes afetam em detalhes, a reatividade química e também como eles podem ser modelados.

Outro fator responsável, pelo aumento de publicações de cálculos de metais de transição, foi o desenvolvimento de ECPs (Effective Core Potentials) incluindo correlações relativísticas. ECPs são um conjunto de funções potenciais (idealmente um conjunto muito pequeno), que substituem o potencial dos elétrons e orbitais internos do caroço metálico, assumindo que estes tenham um menor efeito sobre os fenômenos químicos [219].

Normalmente, o que se tem visto, são cálculos de correlação espectroscópica, empregando as técnicas de interação de configuração [220] (CI, CIS, CISD, CID), CASSCF (Complete active space multi-configuration SCF (MC-SCF)) que é uma combinação, de um SCF (self consistent field) com uma completa interação de configurações, envolvendo um subconjunto de orbitais, que são definidos no chamado espaço ativo (CAS), CASPT2 (um CASSCF baseado na teoria de perturbação de segunda ordem), DDCI2 (difference-dedicated configuration interaction). Todos estes métodos descritos, vêm sendo empregados nos cálculos de: espectro óptico, EPR, suscetibilidade magnética, constante de acoplamento, bem como o estudo de reatividade.

Vale lembrar que, quando a correlação de elétrons é dinâmica, ela ignora a correlação do movimento de um elétron em relação ao demais, como é o caso HF, onde um elétron vê a média da energia dos demais. E quando a correlação é não-dinâmica, diferentes determinantes (Eq. 1.13) tem influência similar, devido à próxima (ou exata) degenerescência nos orbitais de fronteira.

$$\Psi = c_0\Psi_{\text{HF}} + c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_n\Psi_n \quad \text{Eq. 1.13}$$

MCSCF é um cálculo CI incluindo todas as excitações para um conjunto restrito de orbitais e elétrons, em um cálculo SCF ou MP2, diminuindo drasticamente o tempo de cálculo.

1 – INTRODUÇÃO

Tabela 2– Uma breve lista dos métodos para cálculo de estrutura eletrônica.

Método	Descrição	Desempenho
HF ou SCF	Aproximação do orbital para uma configuração de 1 elétron	Modesto resultado para estruturas e freqüências, pobre para energias.
MP2	Aperfeiçoamento sobre o HF, utilizando a teoria da perturbação	Bons resultados para estruturas e freqüências, modesto para energias
CCSD(T)	Aperfeiçoamento sobre o HF, utilizando métodos de ordens grandes.	Excelentes estruturas, freqüências, e energias, sempre que uma configuração eletrônica simples, seja uma boa aproximação inicial
CASSCF	Aproximação de orbitais para uma mistura de várias configurações eletrônicas	Razoavelmente bons resultados para estruturas, freqüências e energias.
CASPT2	Aperfeiçoamento sobre o CASSCF utilizando teoria da perturbação.	Boas estruturas e freqüências, excelentes energias de excitação, e modestos resultados p/ energias de reação.
ACPF	Aperfeiçoamento sobre o CASSCF utilizando métodos de alta ordem	Excelentes estruturas, freqüências e energias, mas utilizável somente em pequenos sistemas.
DFT	Funcionais de densidade com correlação e trocadores parametrizados.	Boas estruturas e freqüências, mais variações de energia, significativamente dependente do funcional usado.

1.7.2.1 Quebra de simetria e cálculo do acoplamento spin-spin

A quebra de simetria, ou método da projeção de spin, como também é chamada, pode ser aplicada a sistemas com dois ou mais centros metálicos, que estejam interagindo seus spins fracamente [215, 221]. São necessários dois cálculos separados, um para o estado de alto spin (o real) e outro para a quebra de simetria,

1 – INTRODUÇÃO

ou seja, o estado de mais baixa multiplicidade possível. Desta maneira, é possível calcular o parâmetro J de Heisenberg, a partir da diferença de energia dos dois estados através da equação:

$$J = \frac{2(E_{SB} - E_{SA})}{S(S+1)} \quad \text{Eq. 1.14}$$

Onde: E_{SB} é a energia eletrônica do estado de baixo spin e E_{SA} é a energia do alto spin e S é o spin total para o estado de alto spin. Quando o parâmetro J é determinado, a energia entre todos os estados de spin possíveis, pode ser calculada utilizando-se a regra do intervalo de Landé (Eq. 1.15).

$$E(S_t) - E(S_t - 1) = JS_t \quad \text{Eq. 1.15}$$

Onde: S_t é o spin total, variando de $S_A + S_B$ a $|S_A - S_B|$ onde S_A e S_B são os spins de cada centro.

1.7.2.2 Estados excitados e espectros eletrônicos

É importante falar um pouco dos estados excitados, pois complexos com estequiometria pequena e espectros característicos, são ótimos sistemas, para se testar algumas das configurações de interações disponíveis no momento, a um custo computacional razoável. Outro fator interessante, é comparação destes resultados teóricos com resultados experimentais, provenientes de espectroscopia Raman Ressonante. Na Figura 14 temos algumas definições sobre transições eletrônicas em complexos octaédricos [222].

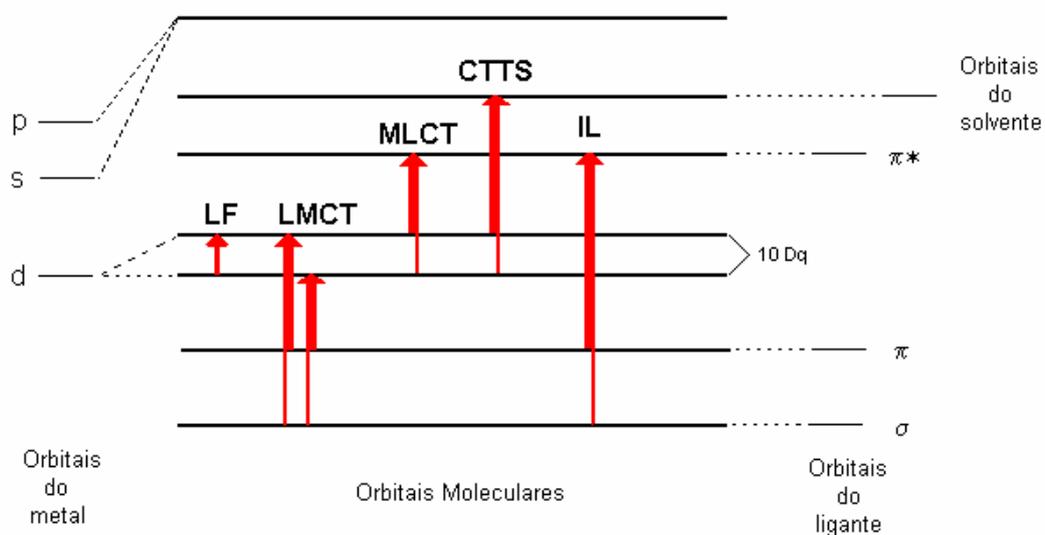


Figura 14. Diagrama de orbitais moleculares para um complexo octaédrico e as várias espécies de transições eletrônicas que podem ocorrer entre os orbitais.

1 – INTRODUÇÃO

Definição das transições eletrônicas conforme representado no diagrama da figura 14.

- Intraligante ou bandas internas do ligante (IL), são transições entre os níveis de energia do ligante, e são pouco afetadas pelo centro metálico.
- Campo ligante ou campo cristalino (LF ou transições $d-d$), são transições de baixa intensidade, aparecem freqüentemente na região do visível, ocorrem devido ao desdobramento dos orbitais d , devido ao campo gerado pelos ligantes coordenados.
- Bandas de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT), são transições em que a carga eletrônica é transferida do ligante em direção ao metal.
- Bandas de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), neste caso a carga eletrônica é transferida do metal para o ligante.
- Transições de transferência de carga para o solvente (CTTS), a carga movimenta-se em direção ao solvente. É caracterizada pela tendência de produzir separação das cargas, que pode resultar em reações redox.

A principal transição eletrônica dos ânions oxocarbonos apresenta origens similares, consistindo em cada caso de uma forte banda com um ombro de alta energia. Esta tem sido atribuída para a primeira transição $\pi \rightarrow \pi^*$ opticamente permitida. A origem do ombro é devida à distorção Jahn-Teller, no estado excitado, a qual surge porque o LUMO para os oxocarbonos é duplamente degenerado, o que implica num estado eletrônico também duplamente degenerado [14, 223]. Investigações das intensidades Raman para esquarato, croconato e rodizonato, confirmaram esta atribuição, e indicaram que a degenerescência, é devida ao acoplamento vibrônico com os modos degenerados Jahn-Teller ativos [224] (deformação do anel e estiramento CO).

2 – OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

- Caracterizar a estrutura eletrônica dos complexos Fe(III)CR e Fe(II)CR;
- Elucidar a reação do íon Fe(III) com o ânion croconato;
- Traçar um perfil de coordenação do ânion croconato frente a diferentes metais, e diferentes estados de oxidação;
- Verificar relações existentes na série polimérica dos metais do primeiro período de transição;
- Realizar uma revisão bibliográfica sobre a química de coordenação dos oxocarbonos e assuntos correlatos;

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Métodos

3.1.1 Análise elementar (CHN)

Realizada no aparelho Carlo Erba Instruments EA 1110 CHNS-0 da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

3.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no analisador termogravimétrico TG-50 Shimadzu, instalado no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química da UFSC. Foi usado N₂ como gás de arraste com fluxo de 50 mL.min⁻¹, e uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

3.1.3 Detalhes computacionais

Os cálculos usaram o método híbrido funcional densidade Hartree-Fock, mais conhecido como B3LYP, utilizando o conjunto de bases 3-21+G(d) para os átomos de H, C e O, e o pseudopotencial LANL2DZ para os átomos de Fe. Todos os cálculos foram feitos no programa Gaussian 98 no LCCA/USP.

Para o complexo de Fe(II), foi otimizada a forma quelada, com o mesmo arranjo espacial da estrutura cristalográfica, as geometrias foram otimizadas com multiplicidades de spin 1 e 5, a fim de comparações.

O Fe(III)CR foi calculado como espécie quelada, com multiplicidades de spin 2 e 6. As frequências vibracionais foram calculadas, a fim de se constatar a natureza dos pontos obtidos como mínimo global, bem como para o cálculo das propriedades termodinâmicas. Os modos vibracionais foram observados no programa HyperChem 4.5, as estruturas e superfícies de energia potencial nos programas GaussView 2.1 e CHEM3D 4.05 (Chemoffice).

3.1.4 Eletroquímica

3.1.4.1 Voltametria cíclica

O estudo eletroquímico em DMF, foi realizado empregando-se um potenciostato PGZ-100 Radiometer Copenhagem e uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, os quais consistiram em pseudo eletrodo de

3 – PARTE EXPERIMENTAL

referência Ag/AgCl, um eletrodo de trabalho de Pt (area = 0,314 cm²) e um contra eletrodo de grafite. O eletrólito suporte utilizado foi hexafluorofosfato de tetrabutílamônio 0,1 M. O eletrodo de Ag/AgCl foi padronizado com uma solução de ferroceno 10⁻³ mol.L⁻¹, em uma solução de hexafluorofosfato de tetrabutílamônio 0,1 mol.L⁻¹, sendo que todos os valores de potencial estão referenciados ao ENH ($E_{1/2}$ (ferroceno) = 0,400 V vs. NHE) [225].

O comportamento eletroquímico dos complexos em solução aquosa, foi estudado de maneira semelhante, porém com um eletrodo referência de Ag/AgCl e KCl 0,1 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte.

3.1.4.2 Voltametria de onda quadrada

Os voltamogramas de onda quadrada, foram registrados através de um potenciostato/galvanostato EG&G PAR M263A acoplado ao sistema descrito acima.

3.1.5 Espectroscopia no infravermelho

As amostras dos complexos obtidos tiveram seu espectro vibracional obtido na forma de discos de KBr. O instrumento utilizado foi um Shimadzu 8201A-FTIR, existente no laboratório de química inorgânica da graduação do Departamento de Química da UFSC. Para o infravermelho afastado os espectros foram obtidos em pastilha de polietileno. O instrumento utilizado foi o FT-IR Bomem DA3.16, instalado no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do IQ-USP.

3.1.6 Espectroscopia Mössbauer

Os dados foram coletados no espectrômetro Mössbauer Wissel na geometria de transmissão, modo de aceleração constante, usando uma fonte radioativa de ⁵⁷Co em ródio com 10 mCi (Ci = Curie) de atividade. A calibração foi feita usando o padrão nitro prussiato de sódio que forneceu larguras de linhas de 0,24 mm.s⁻¹, e os deslocamentos isoméricos são dados em relação ao ferro metálico. O aparelho usado encontra-se instalado no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Física da UFSC, sob supervisão do Prof. Valderes Drago.

3.1.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no Renishaw Raman Imaging System 3000, estando às amostras na forma de pós finamente divididos compactados sobre uma lâmina de vidro, com radiação de excitação de 632,8 nm (laser de He-Ne). Este

3 – PARTE EXPERIMENTAL

instrumento está instalado no LEM, IQ-USP. A resolução espectral empregada foi de 4 cm^{-1} .

3.1.8 Espectroscopia Raman ressonante

Os espectros Raman foram obtidos no Jobin-Yvon U-1000, estando as amostras na forma de pós finamente divididos misturadas com o padrão KNO_3 na proporção 1 amostra : 60 KNO_3 (em massa) e aplicadas em uma cela rotatória, sendo utilizadas as radiações de excitação de 457,9, 488,0 e 514,5 nm do laser de Ar^+ e 568,2 e 647,1 nm do laser de Kr^+ . Este instrumento está instalado no LEM, IQ-USP. A resolução espectral empregada foi de 4 cm^{-1} .

3.1.9 Espectroscopia no UV-Visível

3.1.9.1 Solução aquosa e DMF

Os espectros e o acompanhamento cinético foram medidos no aparelho Hitachi UV-3000 em cubeta de quartzo. A resolução espectral empregada foi de 1 nm.

3.1.9.2 Estado sólido (reflectância difusa)

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos no Perkin-Elmer Lambda 19, instalado no LABINC DQ/UFSC. As amostras foram diluídas em MgO , o qual também foi usado como padrão. Os espectros foram calculados como espectros de absorvância ($-\log I/I_0$), para possibilitar a comparação com espectros eletrônicos normais obtidos por transmissão.

3.1.10 Medidas Cinéticas

As cinéticas medidas por stopped-flow foram realizadas no espectrofotômetro de fluxo detido APPLIED PHOTOPHYSICS SX. 18MV.

As curvas de absorção vs. tempo são ajustadas para uma cinética padrão de primeira ordem, por uma equação exponencial de segunda ordem.

Para melhor detalhamento do processo cinético, foram medidas cinéticas nas proporções, 10:1; 15:1 e 20:1 de Fe(III):CR e CR:Fe(III) , a influência do pH foi estudada com a proporção 10:1 Fe(III):CR na faixa de $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 - 0,005\text{ mol.L}^{-1}$. Em ambos os casos utilizou-se força iônica 0,1 controlada com $\text{KCl } 0,1\text{ mol.L}^{-1}$.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

As cinéticas de decomposição foram monitoradas por espectroscopia UV-visível no aparelho Hitachi UV-3000 e potenciometria acompanhando a redução do íon Fe(III) realizada no aparelho EG&G PAR M263A. Observou-se a formação de bolhas na cubeta durante a realização do experimento, o que impediu o tratamento desta cinética pela formação de gás.

3.1.11 Potenciometria

3.1.11.1 Solução de Fe(III)

A solução de Fe(III) foi preparada pela dissolução de 2,705g (10mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 1L de água bidestilada para se obter uma concentração de $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 2mL de HCl concentrado foram adicionados para evitar hidrólise do metal. Esta foi padronizada conforme descrito na referência [226]. O excesso de ácido contido na solução foi determinado através do método de Gran's [227].

3.1.11.2 Solução de Al(III)

Foi preparada pela dissolução de 10mmol $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 1L de água bidestilada, com adição de 2mL de HCl concentrado para evitar hidrólise. Esta foi padronizada conforme descrito por Schwarzenbach [226]. O excesso de ácido foi determinado pelo método de Gran's [227].

3.1.11.3 Soluções de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II)

Foram preparadas pela dissolução dos seguintes sais $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na proporção de 5mmol para 500 mL, com o intuito de obter soluções com concentrações na ordem de $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. As padronizações foram feitas de acordo com a referência [226].

3.1.11.4 Procedimento das titulações

O caso dos complexos de Fe(II) e Fe(III) foi estudado mais profundamente, devido à tentativa de encontrar um equilíbrio químico para a reação do íon Fe(III) com CR. Amostras de 0,1 e 0,2 mmol de $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$ e 0,1 mmol de Fe^{3+} ou Fe^{2+} foram diluídas em uma cela fechada com água bidestilada em volume de 50mL e termostaticada a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. O equilíbrio foi acompanhado pelo eletrodo de trabalho (eletrodo de vidro) e como eletrodo de referência usou-se um eletrodo de calomelano saturado. Uma microbureta automática tipo pistão da marca SCHOTT

3 – PARTE EXPERIMENTAL

GËRATE foi usada para as adições da base KOH 0,1 mol.L⁻¹. Durante toda titulação passou-se Argônio previamente livre de CO₂ e O₂. Em todas as titulações a força iônica foi controlada em 0,1 com KCl.

As medidas potenciométricas foram feitas para as proporções de 1:1, 1:2 e 1:3 de H₂CR e Fe³⁺ como também para o sistema H₂CR e Fe²⁺; também foram feitas as proporções 1:1:1 e 1:1:2 de Fe²⁺, Fe³⁺ e H₂CR. As titulações envolvendo o Fe³⁺ na proporção 1:1 e 1:2 de Fe³⁺ e H₂CR, e 1:1:1 e 1:1:2 de Fe²⁺, Fe³⁺ e H₂CR, foram medidas também após 4hs depois da mistura dos reagentes. O Fe(II) foi titulado após 3hs de borbulhamento com Ar da solução contendo o H₂CR dissolvido, e o sal de Fe(II) sólido em uma barca de vidro boiando na superfície da solução, após o tempo de gaseificação, a solução foi fortemente agitada permitindo a barca virar e ocorrer a formação do complexo de Fe(II). As titulações do sistema Fe(II)SQ também foram realizadas na proporção 1:1 e nas mesmas condições que o Fe(II)CR, a fim de comparação com este sistema. As demais titulações foram feitas na quantidade de 0.05 mmol de ligante e metal nas proporções 1:1 e 1:2 de metal e ligante respectivamente.

A quantidade exata de HCl nas soluções de Fe(III) e Al(III) foram determinadas pelo método de Gran's[227] plotando $(V_0 + V_{\text{KOH}}) \times 10^{-\text{pH}}$ vs. V_{KOH} , onde V_0 é o volume da solução de M(III) e V_{KOH} é o volume de KOH padronizado. A intersecção com a abscissa é a medida direta do excesso de ácido presente.

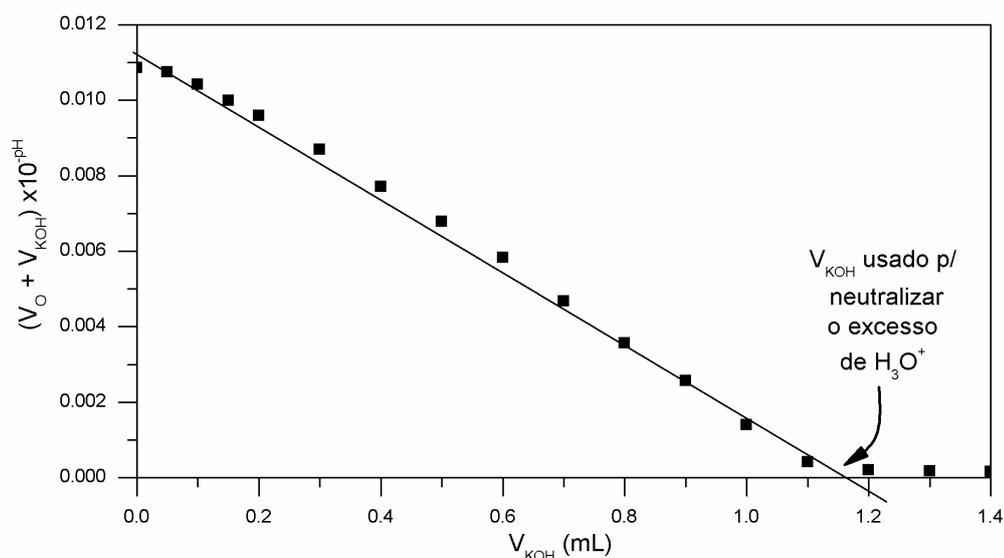


Figura 15. Gráfico de Gran's para uma solução de Fe(III)Cl₃.6H₂O 10⁻² mol.L⁻¹ e $\mu=0.1$ (KCl).

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1.11.5 Cálculo das constantes e distribuição de espécies.

As constantes de protonação e as constantes de complexação ou associação, foram calculadas com o programa BEST 7, que usa como dados de entrada (input) as curvas experimentais de titulação potenciométrica. Vale lembrar que o BEST 7 ajusta os valores das constantes, gerando uma curva teórica, sendo o erro da curva estimado no desvio da curva experimental. Então a confiabilidade dos resultados depende da qualidade dos experimentos, ou seja: padronização da base usada, calibração do medidor de pH, quantificação dos analitos (ligante, metal e ácido em excesso) e fluxo de gás.

A distribuição de espécies que é usada para construir os diagramas de espécies, é obtida no programa *species*.

3.1.12 Ressonância paramagnética nuclear (EPR)

Foram obtidos espectros dos sólidos resultantes das sínteses do Fe(II)CR e Fe(III)CR, bem como o espectro em soluções aquosa e de acetonitrila, onde foram misturadas quantidades equimolares das soluções de Fe(III) e CR. Todas as amostras tiveram seu espectro medido à temperatura ambiente e de 77K. Os dados foram coletados no espectrômetro Bruker ESP 300E X-Band, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, pelo Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich e o doutorando Ademir dos Anjos (DQ/UFSC).

3.2 Materiais

Todos os materiais usados no trabalho são de grau analítico.

3.3 Sínteses

3.3.1 Síntese do ligante

O ligante croconato foi preparado através da adaptação feita por Gonçalves [85], ao método descrito por Fatiadi e colaboradores [5], para a síntese do croconato de sódio, em uma adaptação para a síntese do croconato de lítio.

3.3.2 Síntese do Fe(II)CR

Os complexos de ferro (II) foram obtidos a partir dos sais de croconato de lítio ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e do sulfato de ferro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), conforme o

3 – PARTE EXPERIMENTAL

método descrito por West [102], com exceção de ter sido preparado em atmosfera inerte, com vidraria de Schlenk.

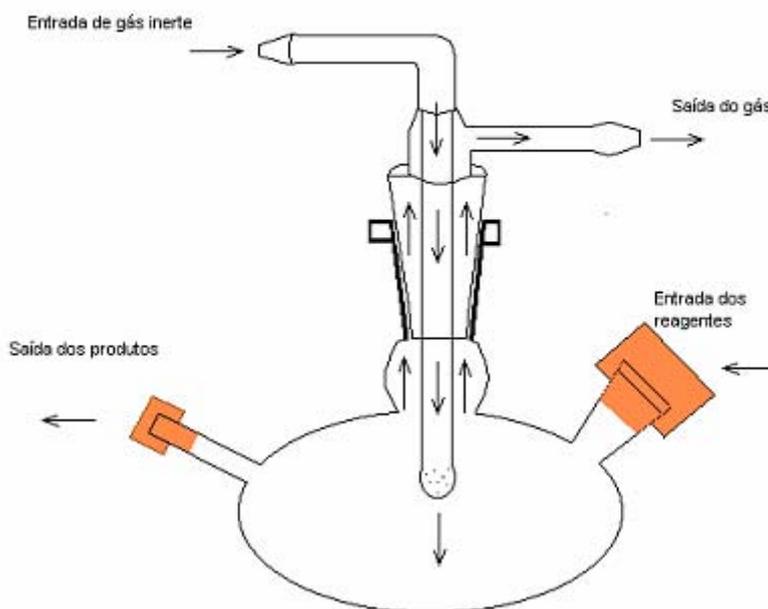


Figura 16. Esquema do balão utilizado para a síntese do croconato de ferro(II) em atmosfera inerte.

Prepara-se uma solução com 100 mg de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,05 mmol) dissolvidos em 5 mL de água, e outra solução com 292 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1,05 mmol) em 10 mL de água (esta tem que estar previamente livre de oxigênio). Mistura-se as duas soluções por transferência através de um tubo de polietileno atravessando o septo conectado ao balão, e deixa-se um fluxo baixo de nitrogênio borbulhando na mistura reacional durante 2-3 dias. Filtra-se os cristais de cor azul e lava-se com água gelada e etanol. O material é guardado na ausência de ar em dessecador sob CaCl_2 . Rendimento de 81,03%. Dissolve-se apenas em DMF. Análise elementar: encontrado 24,03%C, 2,43%H e calculado 23,76% e 2,39% respectivamente, fórmula mínima $\text{Fe}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3.3.3 Tentativa de síntese do Fe(III)CR

Os complexos de ferro (III) foram obtidos a partir dos sais de croconato de lítio ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e do $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em sínteses realizadas conforme descrito por West et al.[102] com exceção de ser sintetizado em atmosfera inerte da mesma

3 – PARTE EXPERIMENTAL

maneira que o Fe(II)CR. Prepara-se uma solução com 400 mg de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,105 mmol) dissolvidos em 15 mL de água, e outra solução com 1015 mg de $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2.111 mmol) dissolvidos em 20 ml de água, mistura-se as duas soluções, e deixa-se um fluxo baixo de nitrogênio borbulhando na mistura durante 2 a 3 dias. Filtra-se os cristais de cor azul e lava-se com água gelada e etanol, material guardado na ausência de ar. Rendimento de 23,81%. Dissolve-se apenas em DMF. Análise elementar: encontrado 23,90%C, 2,51%H e calculado 23,76% e 2,39% respectivamente, fórmula mínima $\text{Fe}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3.3.4 Síntese do Cr(III)CR

O complexo de cromo (III) foi obtido a partir dos sais de croconato de lítio ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e do ($\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em síntese realizada conforme descrito por West et al [102]. Prepara-se uma solução com 200 mg de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,05 mmol), dissolvidos em 50 mL de água, e outra solução com 223 mg de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,05 mmol), em 50 mL de água, mistura-se as duas soluções e deixa-se em repouso por 10 dias. Os cristais marrons foram filtrados em funil de vidro sinterizado, e lavados com água fria e etanol e guardados no dessecador sobre CaCl_2 . Rendimento de 80,51%. O produto é solúvel em DMF, acetonitrila, acetamida e metanol. Análise elementar: encontrado 19,89%C, 3,97%H e calculado 20,10% e 3,51% respectivamente, fórmula mínima $\text{Cr}_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. West et al. reportaram a fórmula mínima $[\text{Cr}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_4(\text{OH})_7] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Recristalização: Este precipitado foi recristalizado a quente, em metanol.

3.3.5 Síntese do Mn(II)CR

Foi preparado conforme descrito por West [102], utilizando 3,15 mmol de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 20 mL de água destilada e 3,15 mmol de $\text{Li}_2\text{CR} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 15 mL de água, obteve-se um sólido verde escuro que é solúvel em água, DMF e acetonitrila. Rendimento: 79,42%. A análise elementar não foi realizada devido ao aparelho não estar operante na Central de Análises. A fórmula mínima prevista foi $\text{Mn}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3.3.6 Síntese do Co(II)CR

Este complexo foi preparado de modo análogo ao anterior, com a exceção de ter sido preparado sem a presença de luz, para que não houvesse decomposição do

3 – PARTE EXPERIMENTAL

croconato formando oxalato [104]. 919 mg de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3,15 mmol) foram dissolvidos em 20 mL de água, em um erlenmeyer protegido da luz por um plástico preto e opaco, com a subsequente adição de 15 mL de uma solução contendo 600 mg de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3,15 mmol). Este meio reacional permaneceu em repouso por 4 dias e os cristais azuis formados foram filtrados em funil de vidro sinterizado, lavados com água fria e etanol e recristalizados em água quente, e guardados no dessecador. Este material é solúvel em DMF. Rendimento de 78,95%. A análise elementar não foi realizada devido ao aparelho não estar operante na Central de Análises. A fórmula mínima prevista foi $\text{Co}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

3.3.7 Síntese do Ni(II)CR

Foram misturados 20 mL de solução aquosa contendo 3 mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 15 mL de uma solução contendo 3 mmol de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30 minutos após a precipitação do material, ele foi recristalizado, e permaneceu em repouso por um mês. Os cristais verdes formados foram filtrados e guardados no dessecador, Rendimento de 80,40%. O produto é muito pouco solúvel em água, sendo mais solúvel em água quente, e dissolve-se com dificuldade em DMF. A análise elementar não foi realizada devido ao aparelho não estar operante na Central de Análises. A fórmula mínima prevista foi $\text{Ni}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

3.3.8 Síntese do Cu(II)CR

760 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,15 mmol) foram dissolvidos em 20 mL de água, com subsequente adição de 20 mL de uma solução contendo 200 mg de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3,15 mmol). A solução resultante foi deixada em repouso por 3 dias; formaram-se cristais marrons que foram filtrados em funil de vidro sinterizado, lavados com água fria e etanol e guardados no dessecador. Rendimento de 75,51%. Produto solúvel em DMF. A análise elementar não foi realizada devido ao aparelho não estar operante na Central de Análises. A fórmula mínima prevista foi $\text{Cu}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

3.3.9 Síntese do Zn(II)CR

Foram misturados 20 mL de solução aquosa contendo 3 mmol de $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com 15 mL de uma solução contendo 3 mmol de $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após 2 dias houve precipitação de cristais amarelo, que foram filtrados e guardados no

3 – PARTE EXPERIMENTAL

dessecador, Rendimento de 76,78%. O produto pouco solúvel em água, e é solúvel em DMF. A análise elementar não foi realizada devido ao aparelho não estar operante na Central de Análises. A fórmula mínima prevista foi $\text{Zn}(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

4 RESULTADOS

4.1 Análise dos compostos [M(CR)] (onde M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II))

4.1.1 Análise termogravimétrica.

Por se tratar de um polímero temos que definir quais são as unidades discretas da cadeia. A correta delimitação da estrutura facilita bastante a elucidação dos picos de decomposição.

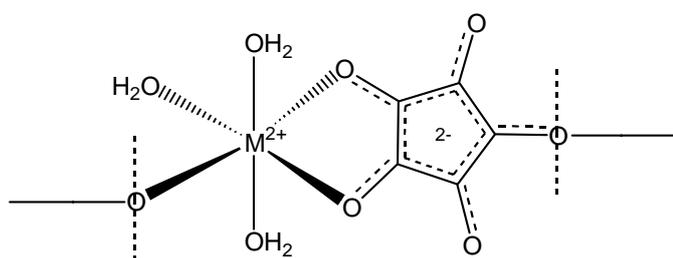


Figura 17. Unidade monomérica considerada.

A estequiometria considerada para estes compostos foi $(\text{H}_2\text{O})_3\text{M}(\text{C}_5\text{O}_4)$ (Fig. 20), pois neste caso temos dois átomos de oxigênio fazendo ligações com outros dois centros metálicos de mesma unidade monomérica, ou seja, matematicamente é como se os átomos de oxigênio da extremidade contribuíssem com metade de sua massa para o peso molecular total da unidade.

As curvas de TGA destes compostos são similares, com diferenças apenas na temperatura de decomposição. A primeira decomposição é atribuída à saída das águas de coordenação e varia na faixa de 160-280°C, o MnCR perde 2,93 mols de água em seu primeiro pico de decomposição à 205°C, no segundo pico temos a saída de 2 mols de CO em cerca de 417°C. Já o Fe(II)CR mostrou três picos no primeiro em 239°C, foram liberados 2,31 mols de H_2O , no segundo houve a saída de 1,68 mols de CO e em 551 °C foram liberados mais 1,60 mols de CO. O CoCR perde 3,12 mols de água em sua primeira decomposição a 253°C, 1,5 mols de CO em 408°C e mais 2,72 mols em 560°C. O NiCR apresentou a segunda maior temperatura para a saída das moléculas de água de coordenação, a análise diferencial da curva de TGA mostrou que estas ocorrem em etapas diferentes, metade é liberada em 262°C e a outra metade em 280°C, totalizando um total de 2,47 moles de água. Isto pode ser um indício da ocorrência de fortes ligação de

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

hidrogênio no sólido com uma ou mais moléculas de água, o que também explicaria a mais baixa solubilidade deste composto na série, o seu segundo pico é marcado pela saída praticamente de quase toda a molécula de croconato CO, com 4,55 moles de CO contabilizados a 451°C.

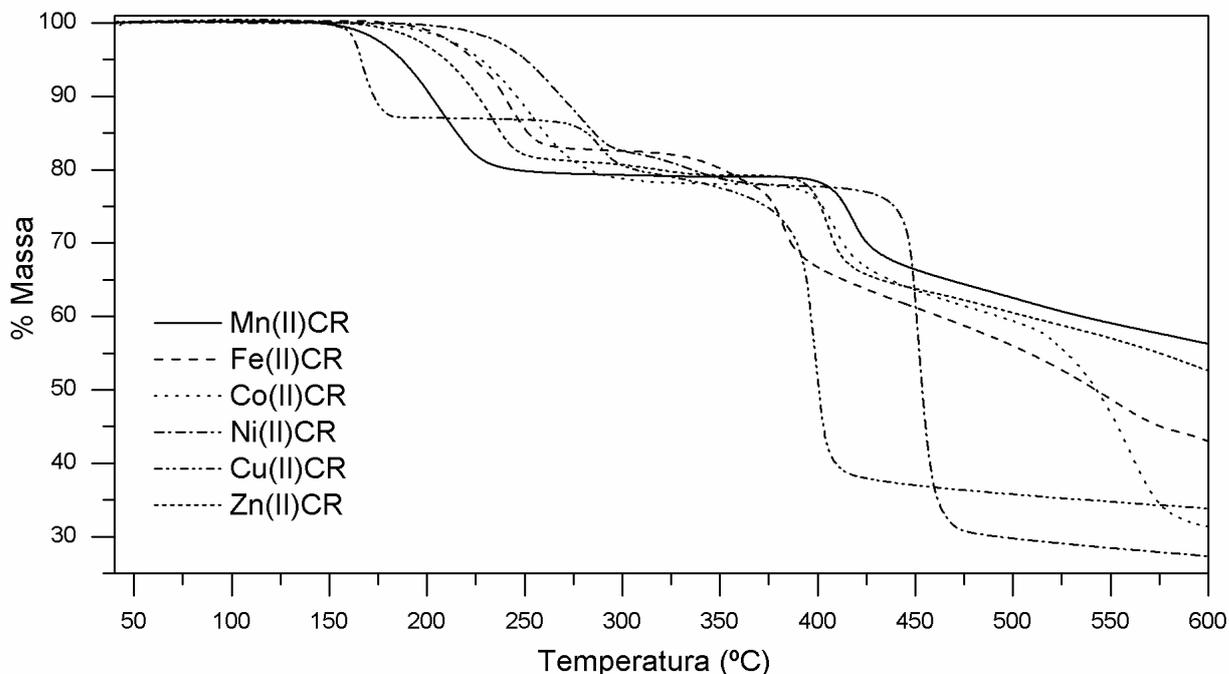


Figura 18. Comparação das curvas de análise termogravimétrica.

O CuCR é o composto que exhibe a temperatura de saída das águas mais baixa, e ao mesmo tempo a mais alta, em um primeiro pico em 166 °C observou-se a saída de 1,91 moles de água, a baixa temperatura está associado ao efeito Jahn-Teller, o que confere ligações M-OH₂ mais fracas nas posições axiais, no segundo pico em 288°C temos a saída de 1,3 moles, provavelmente da água coordenada na posição equatorial e que faz uma forte ligação de hidrogênio com o oxigênio do croconato que está próximo. O ZnCR liberou 2,76 moles de água em 234°C e 1,51 moles de CO em 404°C.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

Tabela 3 – Compilação dos resultados da análise termogravimétrica.

Composto	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Atribuição
Mn(II)CR	205,75	21,18	2,93 moles H ₂ O
	417,41	22,71	2 moles de CO
Fe(II)CR	239,74	17,79	2,31 moles H ₂ O
	382,44	20,14	1,68 moles CO
	551,45	19,23	1,60 moles CO
Co(II)CR	253,79	22,17	3,12 moles H ₂ O
	408,70	16,73	1,50 moles CO
	560,95	30,11	2,72 moles CO
Ni(II)CR	262-280	22,28	2,47 moles H ₂ O
	322,83	4,70	0,66 moles H ₂ O
	451,48	50,42	4,55 moles CO
Cu(II)CR	166,70	13,45	1,91 moles H ₂ O
	288,01	9,25	1,30 moles H ₂ O
	399,05	43,99	4,03 moles CO
Zn(II)CR	234,40	19,23	2,76 moles H ₂ O
	319,09	1,88	0,27 moles H ₂ O
	404,83	16,26	1,51 moles CO

4.1.2 Eletroquímica

A Figura 19 mostra os voltamogramas de onda quadrada e o voltamograma cíclico para o TBA₂CR (croconato de tetrabutilamônio). Como já comentado na seção 1.3, o croconato exibe dois processos redox reversíveis, os quais são representados pelos pares (I)/(IV) e (II)/(III) com $E_{1/2}^1 = 58\text{mV}$ e $E_{1/2}^2 = 400\text{mV}$ (Figura 19). Na presente revisão bibliográfica, não encontramos relatos sobre o uso da técnica de voltametria de onda quadrada no estudo destes processos. Na Figura 19, observa-se que, em DMF, o par redox formado pelos picos (I) e (IV) é reversível, enquanto que o par (II)/(III) não apresenta a mesma reversibilidade. Um comportamento semelhante foi reportado por Fabre [48], onde ele concluiu que a espécie neutra (originada após a segunda etapa de transferência de carga) é menos estável.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

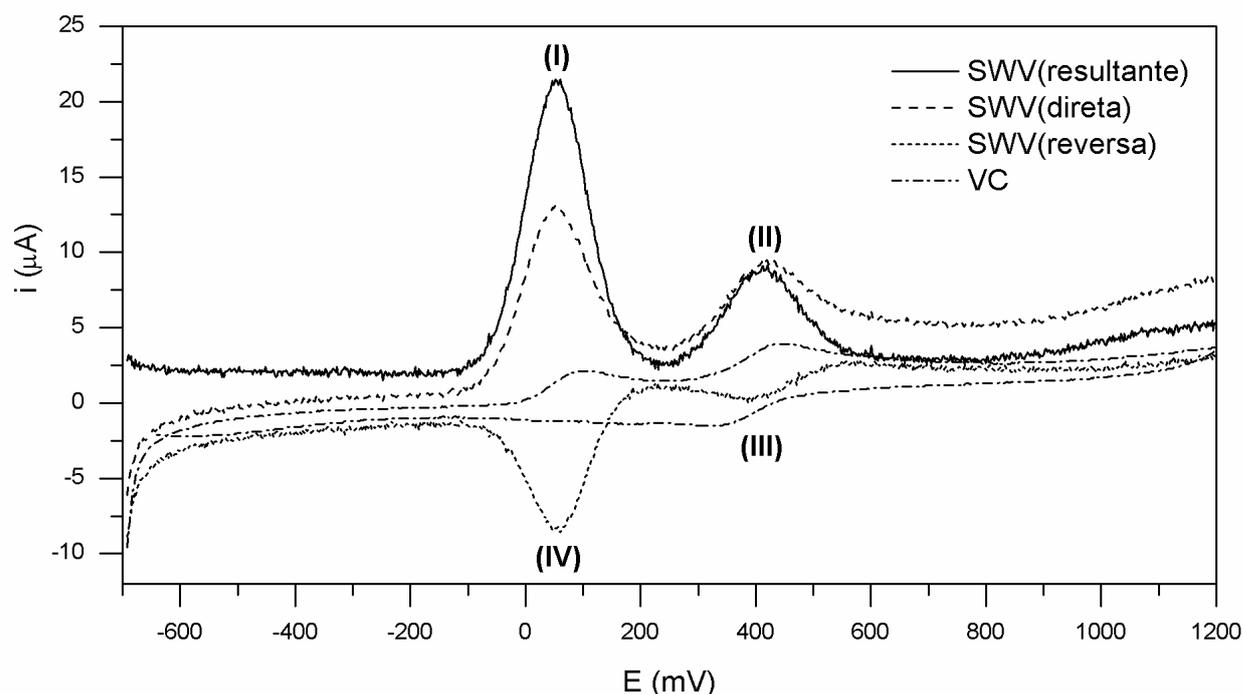


Figura 19. Voltamogramas de onda quadrada e voltamograma cíclico do TBA_2CR em $DMF-TBA_2PF_6$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

A complexação do ligante CR com os íons metálicos da primeira série de transição provoca mudanças significativas nas propriedades eletroquímicas do CR. Com exceção do $Fe(II)CR$, todos os complexos apresentam apenas um par conjugado envolvendo provavelmente a transferência de 2 elétrons. Com base no comportamento da variação da corrente de cada pico (i_p) em função da velocidade de varredura (v) (curvas i_p vs. $v^{1/2}$ e $\log i_p$ vs. $\log v$), as reações redox evidenciadas neste trabalho foram caracterizadas, em geral, como quase-reversíveis e controladas predominantemente por difusão.

Assumindo-se que os processos de oxidação-redução são reversíveis, o coeficiente de difusão de uma determinada espécie envolvida num processo redox pode ser calculado através da seguinte fórmula: $i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C$, onde: i_p = corrente de pico (A); n = número de elétrons envolvidos no processo, A = área do eletrodo (cm^2), D = coeficiente de difusão $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; v = velocidade de varredura ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) e C = concentração ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$). O coeficiente de difusão é obtido plotando i_p vs $v^{1/2}$. O coeficiente angular da reta é o termo $(2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C$. Neste trabalho, considerou-se a área do eletrodo indicada pelo fabricante, embora seja conveniente

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

determinar a área real do eletrodo através de um experimento semelhante com uma espécie eletro-ativa de coeficiente de difusão conhecido.

No caso das curvas $\log i_p$ vs. $\log v$, o coeficiente angular pode ser utilizado para verificar se as reações eletroquímicas são controladas por difusão, adsorção ou ambos. Coeficientes angulares próximos a 1 indicam processos controlados por adsorção, enquanto que 0,5 caracteriza difusão.

4.1.2.1 Eletroquímica do Mn(II)CR

No caso do Mn(II)CR constata-se apenas um pico de oxidação deslocado para potenciais mais positivos em relação ao croconato. Este processo consiste na transferência de dois elétrons e é controlado por difusão. O coeficiente de difusão medido é menor do que aquele encontrado para o sal $(TBA)_2CR$, ou seja a complexação também diminui a velocidade de difusão das espécies do croconato. Na Figura 20, o voltamograma cíclico exibe apenas um pico largo de redução $E_{p}^{IIA} = -282\text{mV}$, enquanto que o voltamograma de onda quadrada exibe os dois processos nítidos e centrados em 97 e 224 mV, estando deslocados respectivamente dos valores do croconato livre (Figura 19). Um deslocamento para o sentido positivo de 506 e 224 mV para os picos (I) e (II) é evidenciado em relação ao croconato livre.

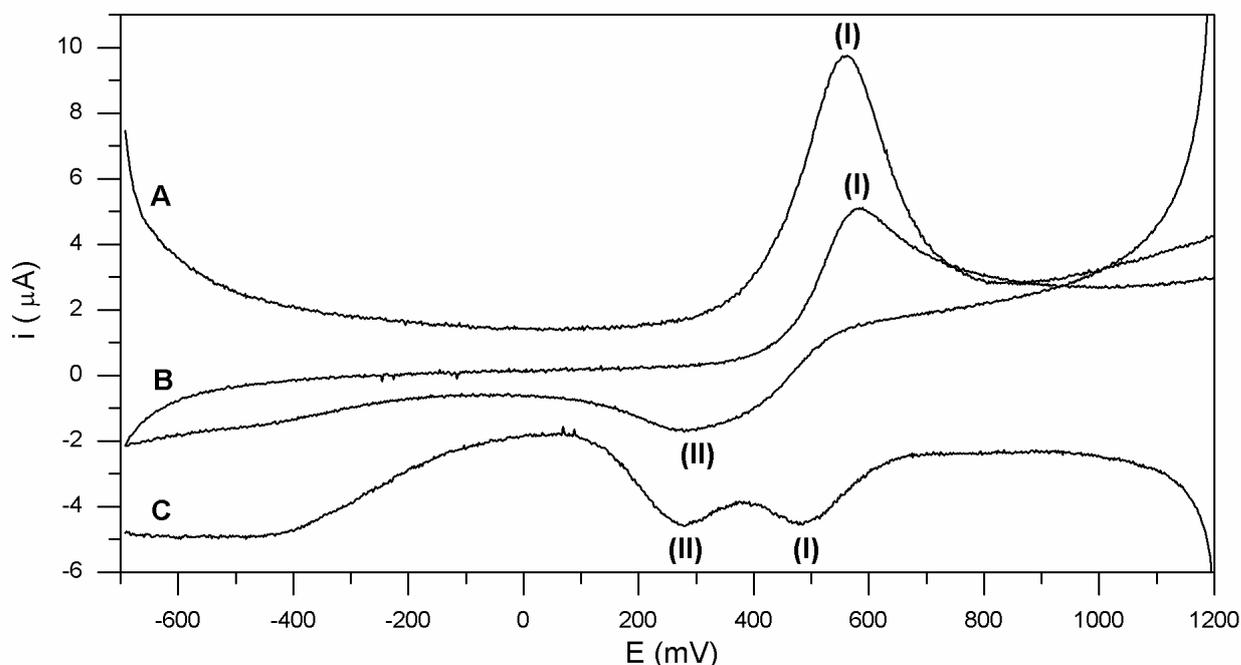


Figura 20. MnCR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e frequência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B)

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

voltamograma cíclico a 100 mV.s^{-1} e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico, $[\text{MnCR}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{DMF} - 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TBA}_2\text{PF}_6$.

4.1.2.2 Eletroquímica do Fe(II)CR

Dentre os membros desta série de compostos, o Fe(II)CR é o único que possui uma provável separação dos picos de oxidação do croconato. Acreditamos que cada pico está associado à transferência de apenas um elétron. A curva A da Figura 21 mostra o voltamograma de onda quadrada do FeCR. Os picos assinalados como (I), (II) e (III) são provenientes da oxidação de Fe(0) a Fe(II) [228], Fe(0) a Fe(III) [225, 228] e Fe(II) a Fe(III) [228] respectivamente. As reações de transferência de carga associadas ao croconato e situam-se em $E_p^{\text{IV}} = 757 \text{ mV}$ e $E_p^{\text{V}} = 1020 \text{ mV}$, deslocados cerca de 703 e 609 mV dos picos do croconato livre (Figura 19). Existe ainda a probabilidade do pico (V) resultar da transferência de dois elétrons, pois o valor do coeficiente de difusão calculado considerando-se apenas um elétron é elevado. O valor calculado para a transferência de dois elétrons, por sua vez, está coerente com os demais valores encontrados neste trabalho (Tabela 6).

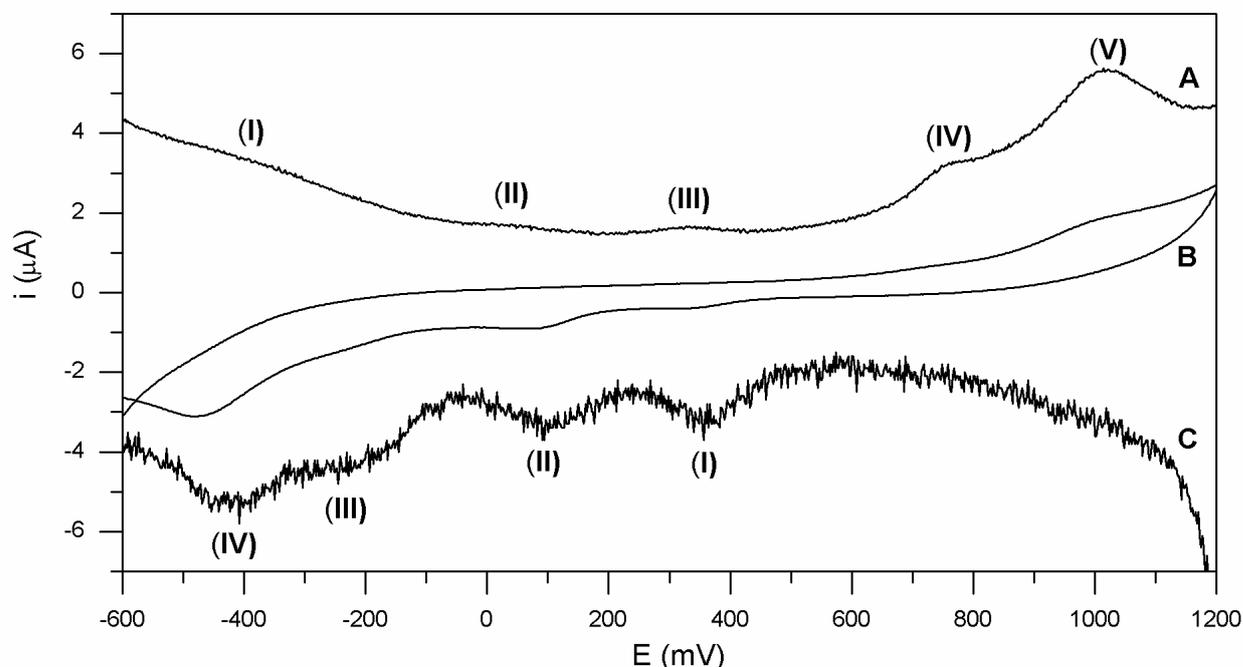


Figura 21. Fe(II)CR $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de $(\text{TBA})_2\text{PF}_6$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em DMF. (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e frequência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma cíclico a

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico. O voltamograma do Fe(II)CR será melhor apresentado na Figura seguinte por fazer parte de outro tema desta dissertação.

Observando os voltamogramas da Figura 22 nota-se que a corrente no pico (V) é consideravelmente superior às demais, um forte indício para uma transferência bieletrônica. O pico (IV) somente é observado para velocidades de varredura acima de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, e pode ser proveniente da formação do radical croconato complexado com Fe(II) .

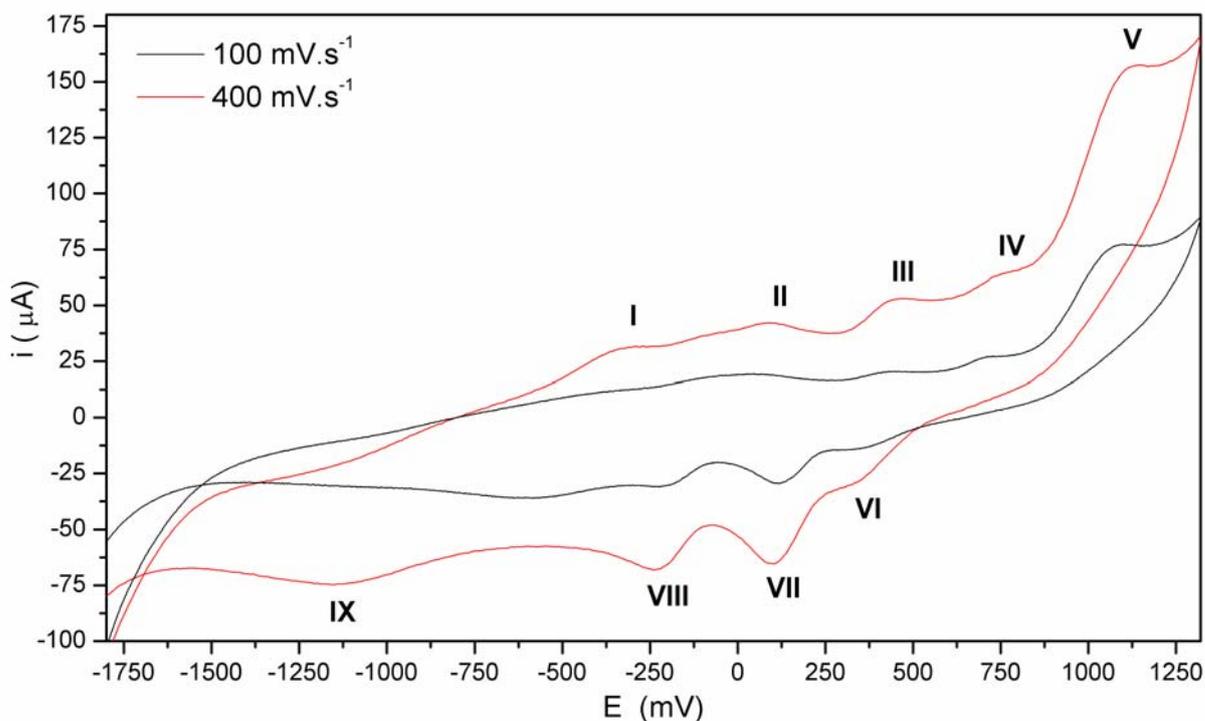


Figura 22. Voltamograma cíclico do $\text{Fe(II)CR } 5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, DMF-TBAPF_6 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), a diferentes velocidades de varredura.

Os voltamogramas da Figura 23 foram registrados com potenciais de inversão anódicos progressivamente mais positivos. A partir de tais voltamogramas, pode-se associar os picos (II)/(VII) ou (III)/(VII) ao par redox $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$. Os picos (IV)/(VI) referem-se ao ânion radical, e os picos (V)/(VI) à espécie neutra. O pico (IX) foi

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

atribuído à oxidação da água, visto que adição de algumas gotas de água à solução de DMF provocou alteração da respectiva corrente de pico.

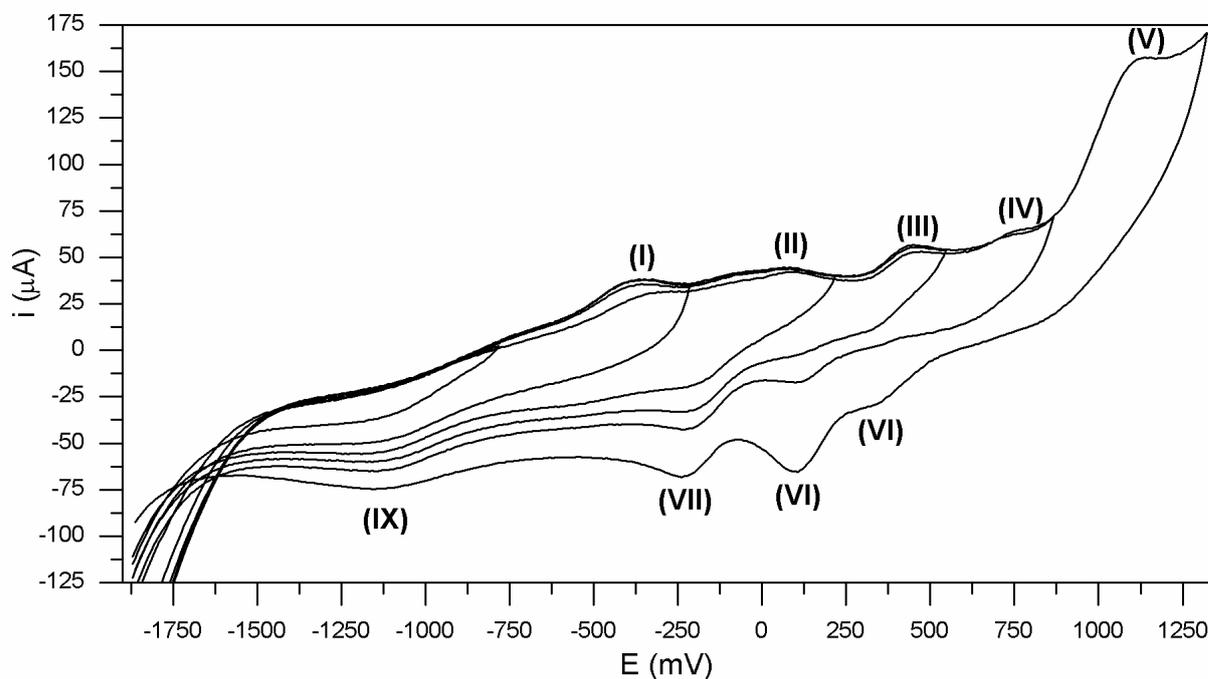


Figura 23. Voltamograma cíclico do $\text{Fe(II)CR } 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, DMF-TBAPF_6 , a diferentes faixas de potenciais.

A Figura 24 mostra o efeito pronunciado da complexação sobre os picos de oxidação do croconato. A principal observação é o deslocamento dos picos de oxidação para potenciais mais anódicos, porém com a mesma intensidade dos picos do croconato livre. Em adição, nota-se uma diminuição significativa da corrente associada aos picos de redução. Sugere-se que o processo de oxidação denotado por (V) seja referente a uma etapa de transferência de dois elétrons do croconato. O pico (IV) pode ser atribuído à oxidação do ânion radical naquele potencial.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

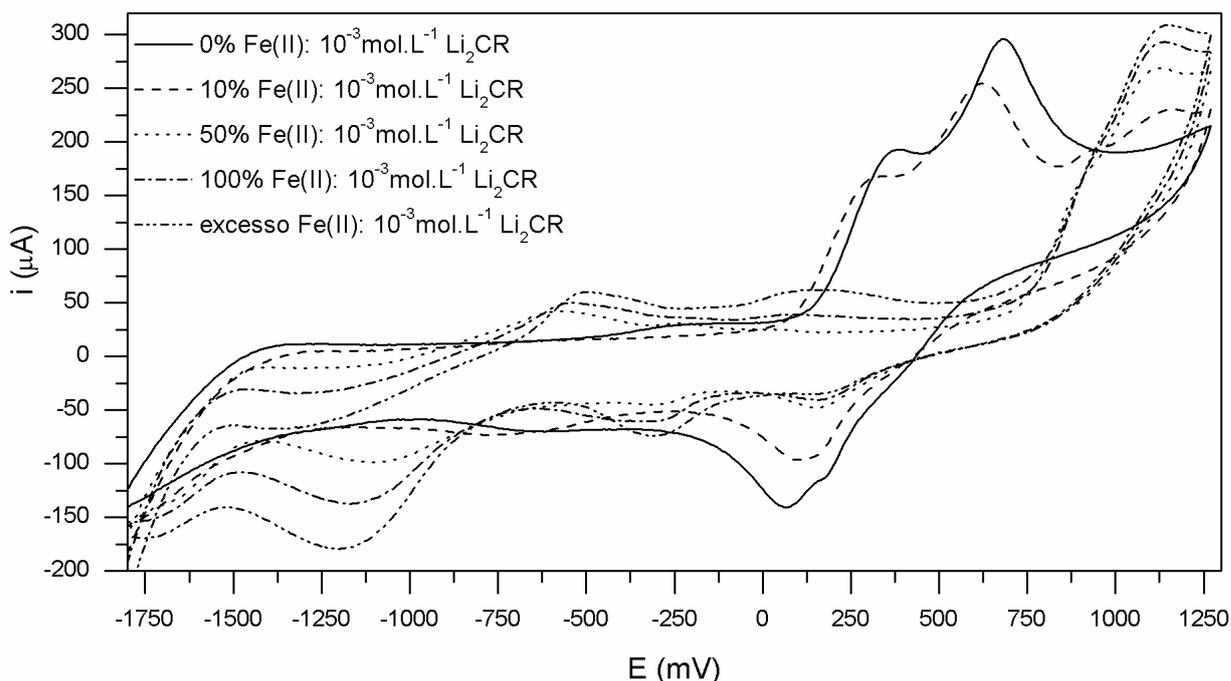


Figura 24. Voltamogramas medidos a 400 mV.s^{-1} enfatizando a formação do complexo Fe(II)CR com o deslocamento e diminuição do sinal do ânion croconato.

4.1.2.3 Eletroquímica do Co(II)CR

A curva A (Figura 25) mostra os picos de oxidação separados por 87mV, e afastados 501 e 271 mV dos picos de oxidação do croconato livre. Os processos podem ser expressos pelas seguintes equações:



Na curva B observa-se apenas um pico de oxidação que pode ser expresso pela transferência de 2 elétrons do Co(II)CR e também apenas um pico de redução, como já havia sido observado por Dumestre [104]. O processo pode ser considerado bieletrônico, sendo que os picos de oxidação e redução do croconato são deslocados para potenciais mais anódicos por consequência da complexação. Este processo de transferência de elétrons é controlado por difusão sendo o seu coeficiente de difusão o menor entre todos os calculados. Já o processo de redução é controlado por adsorção e pode ser considerado quasi-reversível.



O interessante na curva C é o pico (I) atribuído ao processo de redução de Co(III) para Co(II) .

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES



e os picos (II) e (III) na curva C, os quais são caracterizados pela redução do ligante em dois processos sucessivos de transferência de 1 elétron, deslocados de 71 e 241 mV para potenciais mais anódicos em relação ao CR.

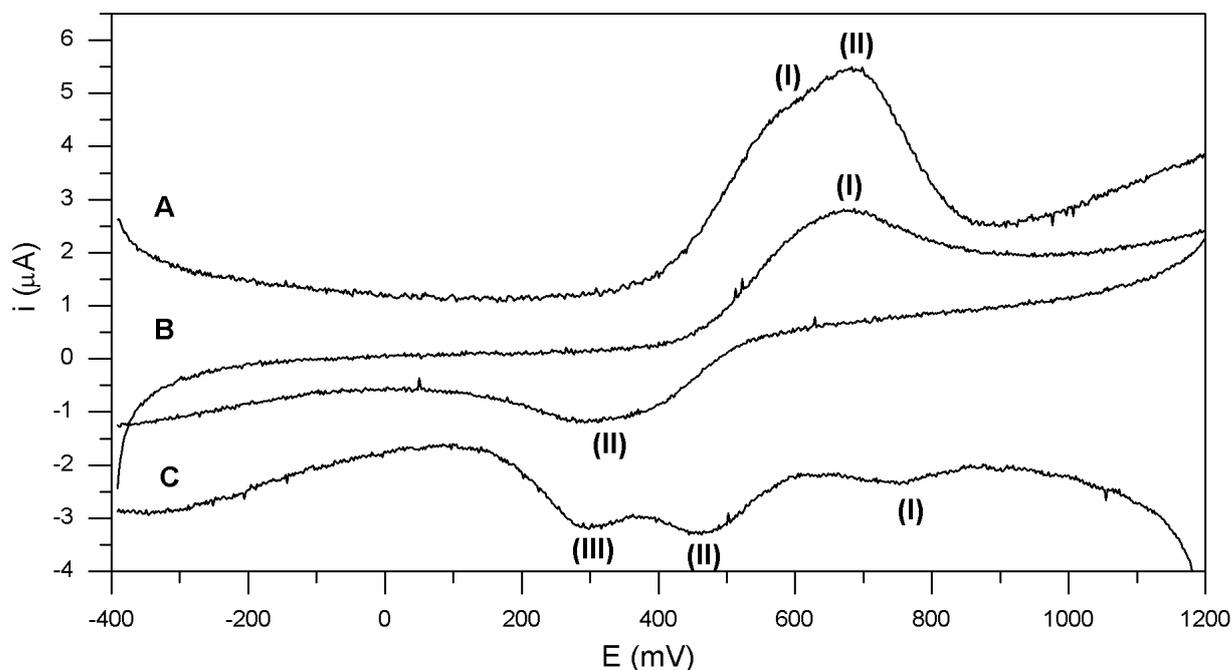


Figura 25. *CoCR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e frequência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma ciclico a 100 mV.s⁻¹ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico.*

4.1.2.4 Eletroquímica do Ni(II)CR

Nos voltamogramas referentes ao Ni(II)CR, observa-se apenas um processo de oxidação (I) envolvendo 2 elétrons. O sistema é irreversível, e as etapas de oxidação e redução são controladas por adsorção das espécies eletroativas. Dentre os membros da série estudada, este complexo possui o segundo maior deslocamento anódico em relação aos sinais do ânion croconato: 664 e 307 mV para os picos de oxidação e 71 e 402 mV para os picos de redução. O pico II nos voltamogramas B e C se refere à redução do Ni(II) a Ni metálico.

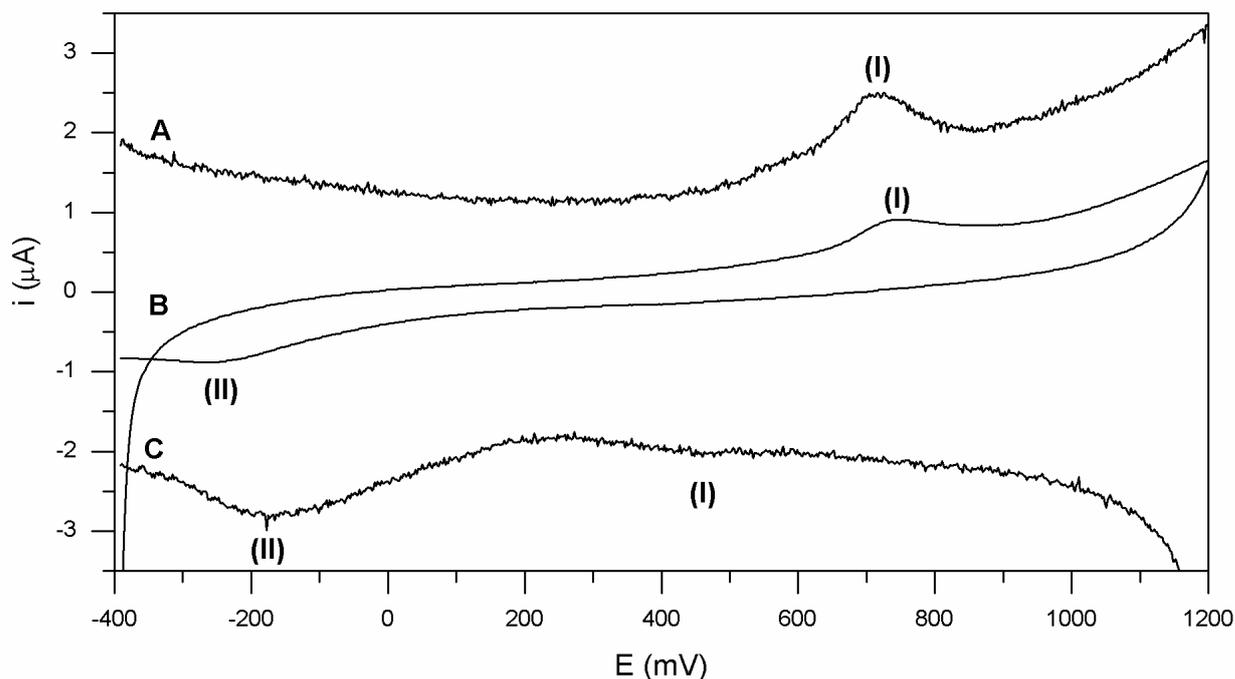


Figura 26. NiCR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e frequência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma cíclico a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico.

4.1.2.5 Eletroquímica do Cu(II)CR

O voltamograma de onda quadrada (curva A) do CuCR exibe apenas um pico de oxidação. Assim como observado para o MnCR e NiCR, este pico se encontra deslocado em relação ao croconato. O voltamograma cíclico representado pela curva B exibiu apenas um pico de oxidação e um de redução para os processos redox do croconato. O pico (III) em -85 mV pode ser atribuído à redução de Cu(II) a cobre metálico. O voltamograma de onda quadrada mostra os picos de redução deslocados 33 e 364 mV respectivamente.

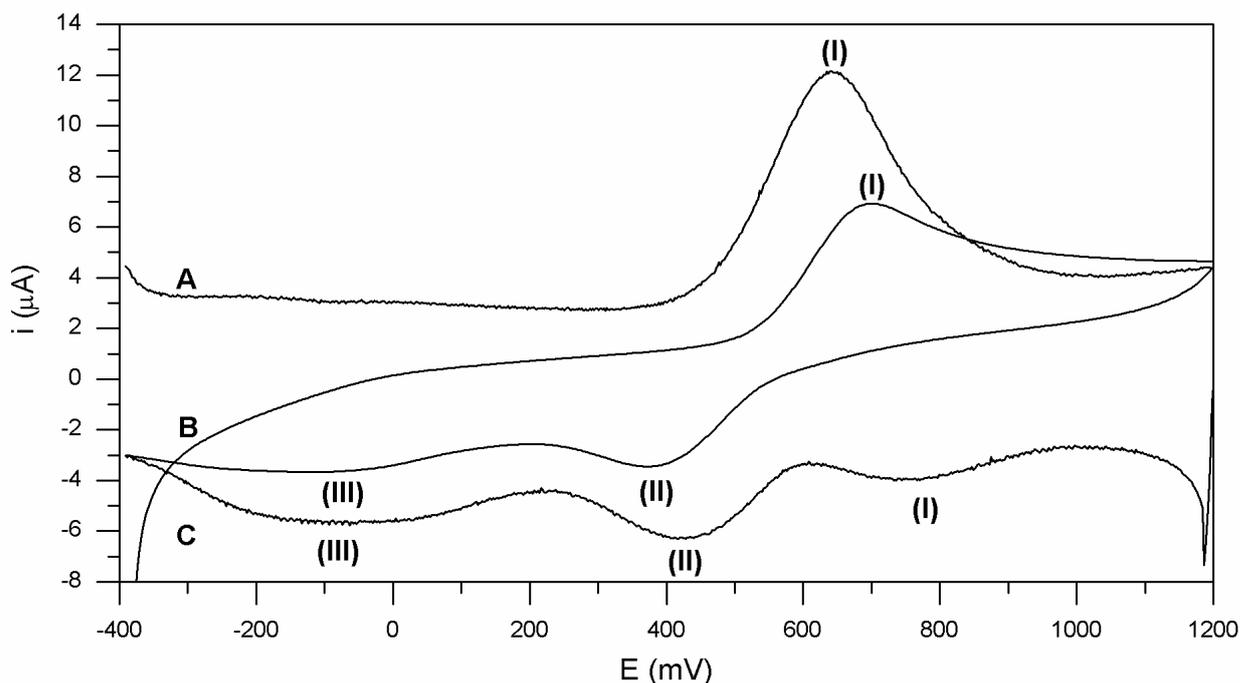


Figura 27. *CuCR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e frequência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma ciclico a 100 mV.s⁻¹ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico.*

4.1.2.6 Eletroquímica do Zn(II)CR

Os voltamogramas do ZnCR exibiram apenas os picos de oxidação e redução do croconato, sendo o Zn(II) inativo na faixa do experimento. O ZnCR apresentou um deslocamento de 506 e 149 mV para os picos de oxidação e 338 e 357 mV para os picos de redução do processo.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

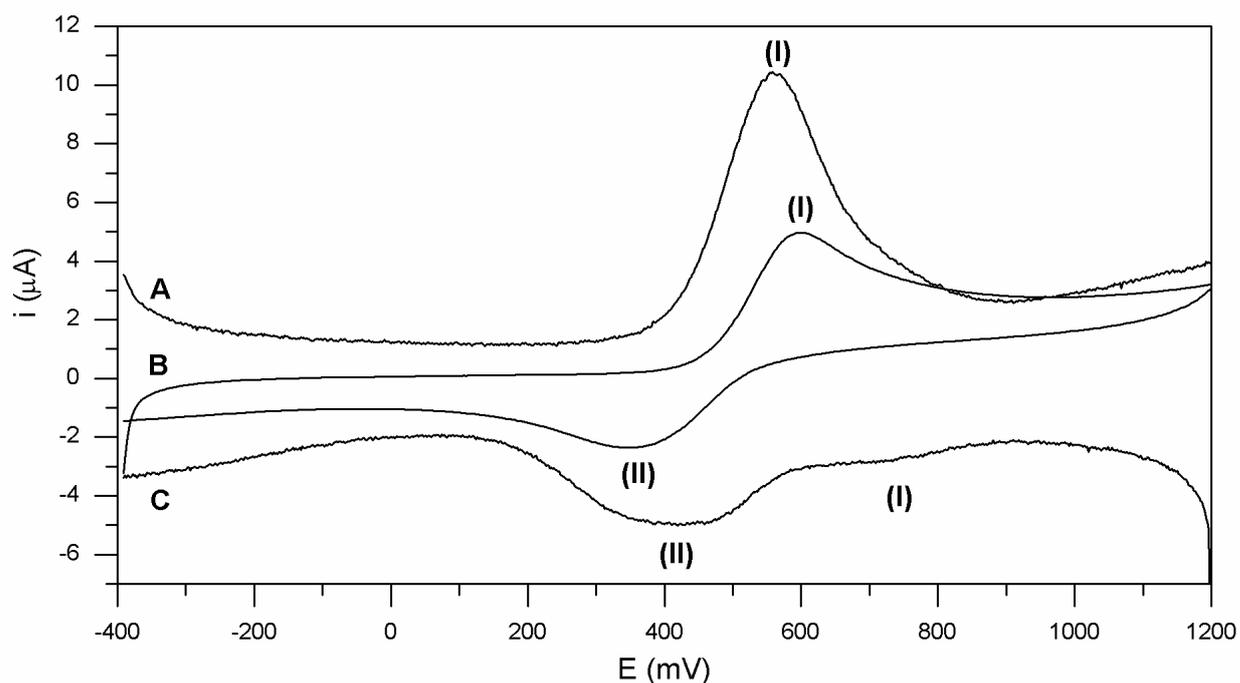


Figura 28. ZnCR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e frequência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma ciclico a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de (A), partindo de potencial anódico para potencial catódico.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica, em DMF.

composto	Pico	E(mV) ^a	A ^b	D (10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹)
TBA ₂ CR	I	53,04	0,34115	
	II	440	0,35758	
	III	389	0,48363	1,34 ^c
	IV	59,76	1,00695	
Mn(II)CR	I	583	0,38658	0,35
	II	282	0,81224	
Fe(II)CR	I	-310	0,5239	1,23
	II	100	0,4337	1,44
	III	521	0,45057	2,08
	IV	806	0,50194	4,84
	V	1184	0,49767	26,41 ^d
	VI	390	0,80576	-
	VII	194	0,81544	-
	VIII	-150	0,63702	5,37
	IX	-1060	0,49649	5,08
Co(II)CR	I	677	0,40267	0,08
	II	312	0,76403	-
Ni(II)CR	I	740	0,68368	-
	II	-253	1,03656	-
Cu(II)CR	I	698	0,48747	0,78
	II	383	0,80657	-
Zn(II)CR	I	598	0,40901	0,12
	II	351	0,93123	-

^avelocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹.

^bCoefficiente angular do plot log ip vs. log v. (A = 1 adsorção, A = 0,5 difusão).

^cValor reportado na literatua é 3,7[48].

^dValor calculado para transferência de um elétron, sendo que para transferência de dois elétrons o valor torna-se 2,2610⁻⁶cm².s⁻¹.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

Tabela 5 – Potenciais extraídos a partir dos voltamogramas de onda quadrada e comparados aos picos relacionados ao croconato.

Composto	pico (I)	pico (II)	pico (III)	pico (IV)
TBA ₂ CR	54	411	389	58
Mn(II)CR	560	--	486	282
Fe(II)CR	757	1020	369	95
Co(II)CR	595	682	460	299
Ni(II)CR	718	--	460	--
Cu(II)CR	644	--	422	--
Zn(II)CR	560	--	727	415

4.1.3 Equilíbrio Químico

Os compostos desta série apresentam praticamente o mesmo padrão, podemos observar isto nos diagramas de espécies destes compostos (Anexo I). A formação dos complexos começa em pH 2, e este existe por uma boa faixa de pH (pH = 2-8), não observamos a formação de espécies do tipo MCR(OH), MCR(OH)₂ e M₂CR₂(OH)₂ em nossos estudos. As curvas de titulação (anexo II) mostram apenas a neutralização do ácido presente, não se observando nenhum tamponamento. Acreditamos que isto se deve ao fato das constantes apesar de serem elevadas o bastante, para confirmarem o efeito quelante do ânion croconato frente ao esquarato, não são suficiente para manter o complexo MCR durante a faixa de pH em que ocorrem as hidrólises dos metais. Dependendo do valor do log K_{ML}, ocorre maior ou menor formação da espécie MCR (quanto mais alta a constante mais quantidade da espécie é formada).

Como já era esperado, encontramos constantes mais altas para os complexos do ânion croconato frente às reportadas para o aniôn esquarato com os mesmos metais (Tab. 8). Encontramos a seguinte ordem de valores para as constantes destes compostos Fe(II)CR > Cu(II)CR > Zn(II)CR > Ni(II)CR > Co(II)CR > Mn(II)CR. Já para o esquarato temos a seguinte ordem Cu(II)SQ > Fe(II)SQ > Co(II)SQ > Mn(II)SQ > Ni(II)SQ.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

Tabela 6 – Valores das constantes de formação.

composto	log K_{ML}	log K_{ML2}	log $K_{M(SQ)}$
Mn(II)CR	2,38	3,38	1,51 [53]
Fe(II)CR	3,96	4,66	1,89 ^a
Co(II)CR	2,60	2,99	1,62 [53]
Ni(II)CR	3,06	4,02	1,49 [53, 229]
Cu(II)CR	3,84	4,42	2,20 [53]
Zn(II)CR	3,12	3,59	^b

^aDeterminada experimentalmente neste trabalho, ^b não determinada.

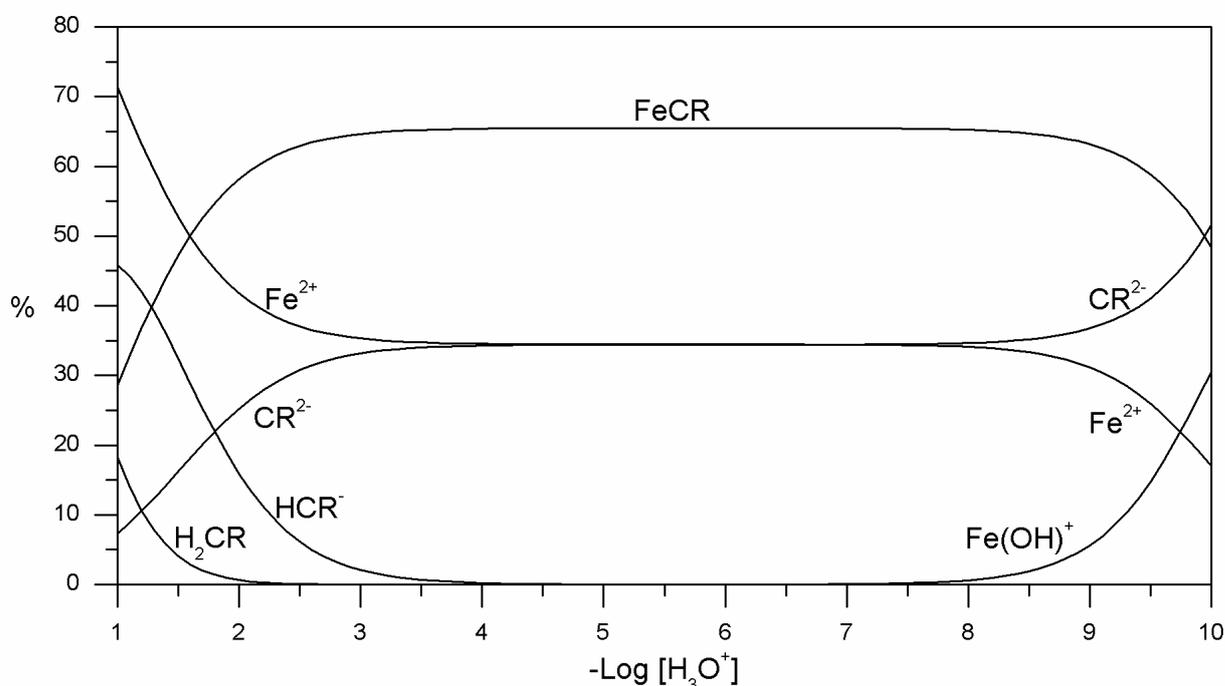


Figura 29. Diagrama de espécie para o Fe(II)CR (1:1) à 25°C e $\mu=0,1$ (KCl).

As Figuras 32 e 33 mostram os diagramas do Fe(II)CR e Fe(II)SQ respectivamente, neles observamos grandes diferenças, a formação do Fe(II)SQ é bastante pequena frente à quantidade de metal e ligante livres, mas significativa (toda espécie presente acima de 5% deve ser considerada importante). A característica mais marcante fica sendo a formação da espécie MSQ(OH)₂ que não ocorreu para nenhum dos complexos M(II)CR, isto deve-se em parte a uma maior concentração de carga nos oxigênios do ânion esquirato o que reflete em valores de pKa mais altos para o mesmo.

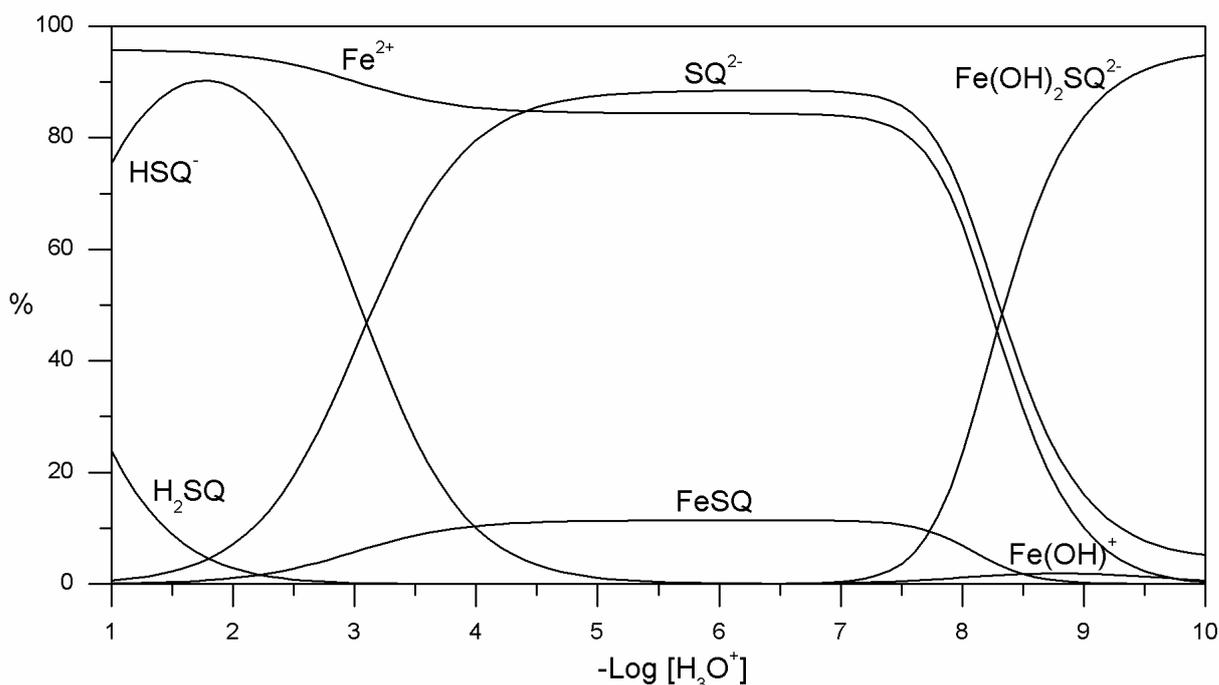


Figura 30. Diagrama de espécie para o Fe(II)SQ (1:1) à 25°C e $\mu=0,1$ (KCl).

4.1.4 Espectroscopia Vibracional

4.1.4.1 Modos vibracionais do ânion livre

O ânion croconato pode ser considerado um pentágono regular, pertencendo portanto ao grupo de ponto D_{5h} . Sua representação vibracional é dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1'(R,p) + A_2'(\text{in.}) + A_2''(IV) + 3E_1'(IV) + E_1''(R,dp) + 4E_2'(R,dp) + 2E_2''(\text{in.}) \quad \text{Eq. 4.5}$$

Isto nos dá, para o espectro do ânion livre, um total de sete bandas Raman, sendo duas polarizadas, e quatro bandas no infravermelho, sem coincidências, exceto acidentais.

A primeira atribuição vibracional do ânion croconato é aquela reportada por West e Ito [230]. O modo ν_1 envolve o estiramento simétrico (CO) e o modo ν_2 consiste no estiramento (CC) simétrico, também conhecido por respiração do anel. Os modos ν_3 e ν_4 consistem na deformação das carbonilas no plano e fora do plano. Os modos ν_5 , ν_6 e ν_7 consistem de deformações do anel com deformações angulares das carbonilas no plano. O modo ν_8 também envolve deformação das carbonilas fora do plano. Os modos ν_9 , ν_{10} , ν_{11} e ν_{12} consistem em estiramentos das ligações CO e CC, deformação angular das carbonilas no plano e deformações do

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

anel. Por último, v_{13} e v_{14} envolvem deformações das carbonilas fora do plano e movimentos torsionais do anel. Estas informações estão resumidas na tabela 9.

Tabela 7 – Numeração, espécies de simetria, atividade, e descrição aproximada dos modos normais de vibração para o ânion croconato.

Nº	Simetria	Atividade	Modo
v_1	a_1'	R(p)	estiramento CO simétrico
v_2	a_1'	R(P)	Respiração do anel
v_3	a_2'	Inativa	deformação de ângulo da CO no plano
v_4	a_2''	IV	deformação de ângulo da CO fora do plano
v_5	e_1'	IV	estiramento CO
v_6	e_1'	IV	estiramento CC
v_7	e_1'	IV	deformação de ângulo da CO no plano
v_8	e_1''	R(dp)	deformação do ângulo da CO fora do plano
v_9	e_2'	R(dp)	estiramento CO
v_{10}	e_2'	R(dp)	estiramento CC
v_{11}	e_2'	R(dp)	deformação do Anel
v_{12}	e_2'	R(dp)	deformação de ângulo da CO no plano
v_{13}	e_2''	Inativo	Torção do anel
v_{14}	e_2''	Inativo	deformação de ângulo da CO fora do plano

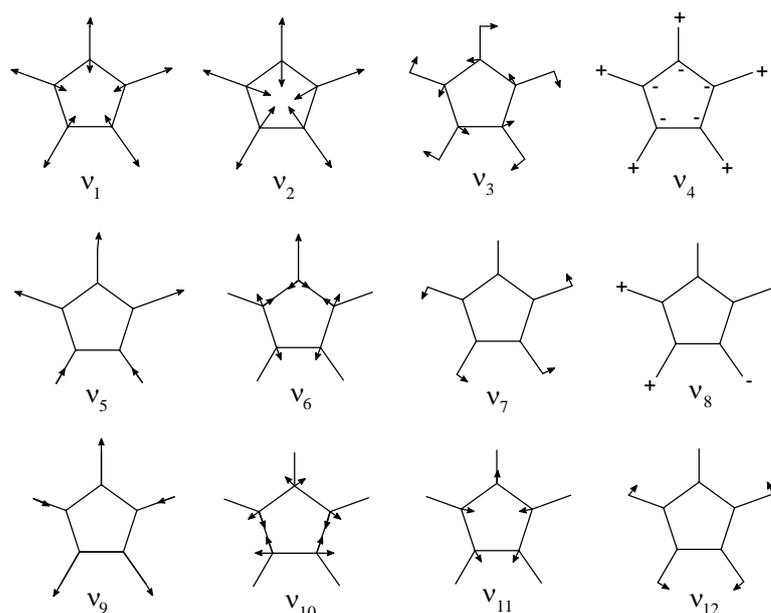


Figura 31. Modos normais de vibração para o ânion croconato (os deslocamentos não estão escalonados) [85].

4.1.4.2 Infravermelho

Os espectros vibracionais Raman e infravermelho podem ser utilizados para se detectar distorções estruturais em ligantes de simetria elevada, como no presente caso do ânion croconato.

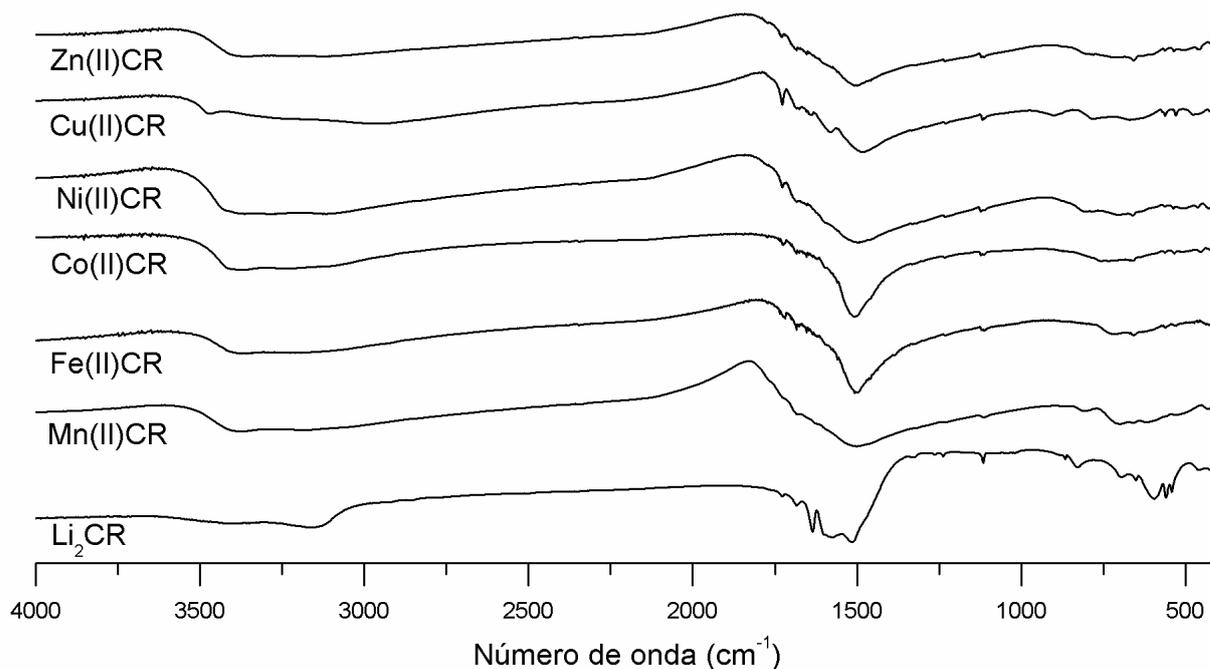


Figura 32. Espectros no infravermelho (Obs: O Li_2CR está em pastilha de TlBr).

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

De modo geral, os espectros no infravermelho dos compostos M(II)CR (Fig. 35), mostram algumas alterações com relação aos espectros do ânion croconato livre. Todos apresentaram a característica banda intensa em ca. 1500 cm^{-1} atribuída ao modo ν_5 . Entretanto, há que se notar as bandas larga em ca. 600 cm^{-1} , atribuída ao estiramento M-O assimétrico [231]. As bandas na região de $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, são relativas às águas de coordenação, e as fortes interações de hidrogênio no estado sólido.

Tabela 8 – Valores das frequências encontradas nos espectros infravermelho.

MnCR	FeCR	CoCR	NiCR	CuCR	ZnCR	Atribuição
405			408			$\nu(\text{M-O})$
429	420	420	428	419	420	$\nu(\text{M-O})$
		450	462	463	457	$\nu(\text{M-O})$
				475		$\nu(\text{M-O})$
		504	505		505	$\nu(\text{M-O})$
		511				$\nu(\text{M-O})$
526	532	533	526	528	535	ν_8
			536	540		ν_8
	559	562	561	561	561	ν_{11}
				568		ν_{11}
617		641	640		632	ν_2
657	656	659	660		656	ν_2
	670	669	667	668	668	$\text{R}'\text{H}_2\text{O}$
698			701		706	$\text{R}'\text{H}_2\text{O}$
		731				?
		758	777	775	779	ν_{13}
	778	781	786	781	787	ν_{13}
807			801		797	ν_{13}
864	874		878	898	874	ν_3
1113	1112	1113	1113	1110	1114	ν_6
	1120	1121	1124	1117	1122	ν_6
1228	1230	1232	1230	1228	1230	ν_{10}
		1296	1298	1289	1295	ν_{10}

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

1322	1328	1321	1322		1320	$v_8 + v_{13}$ OU $v_{11} + v_{13}$
		1331		1331	1331	$v_8 + v_{13}$ OU $v_{11} + v_{13}$
					1466	?
			1490			v_5
1500		1501	1498		1498	v_5
	1506	1506	1506	1481	1508	v_5
			1521			v_5
	1560		1560		1559	v_5
	1576		1576	1579	1576	$v_{12} + v_{10}$
	1594					v_9
1627	1636		1636	1639	1636	v_9
	1654	1654	1654	1654	1654	v_9
			1670	1675		$v_6 + v_{11}$
1680	1684	1683	1684	1684	1684	$v_6 + v_{11}$
			1718		1717	v_1
1722	1718	1724	1726	1726	1728	v_1
					1734	v_1
			1762			$v_2 + v_6$
	1772		1772			$v_2 + v_6$
			1780			$v_2 + v_6$
			1791			$v_2 + v_6$
			1824			?
			1830			?
	1870		1870			$v_5 + v_{12}$
	1890					$v_5 + v_{12}$
						$v_1 + v_4$ OU $v_7 + v_9$ OU v_3
	1968					+ v_6
	1992					idem
2341	2345		2344			$v_6 + v_{10}$
2370	2376					$v_6 + v_{10}$
				2964		?
		3126	3115		3117	v_{OH}
3184	3192				3198	v_{OH} sim.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

3248		3229	3288	3230		vOH assim.
3374	3371	3367	3360	3470	3355	vOH assim.
		3372				vOH assim.

4.1.4.3 Espectroscopia Raman

Oliveira [231] realizou um estudo Raman sobre os membros desta série com exceção do Ni(II)CR, onde ele fez uma breve atribuição dos modos. Realizamos a atribuição com base na mais recente atribuição para o croconato feita por Gonçalves [85]. No caso dos espectros Raman, chama a atenção a elevada intensidade do modo ν_1 (ca. 1730cm^{-1}) (Fig. 36) em relação às demais bandas, o que indica efetiva participação do grupo carbonila na coordenação com o centro metálico, lembrando o comportamento dos complexos Ti(IV)/croconato e Ti(IV)/esquarato [232]. Os estiramentos M-O estão na região de 200 a 500cm^{-1} , porém não são evidentes devido à baixa intensidade, comparado com os modos do croconato.

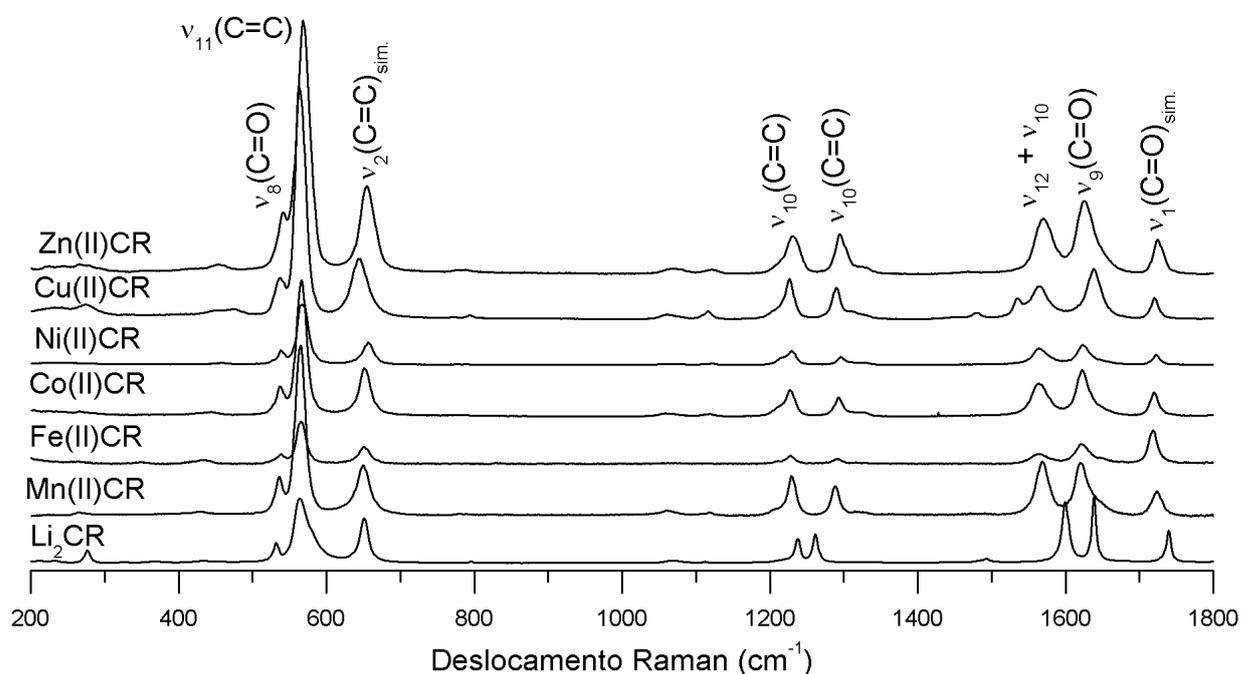


Figura 33. Comparação dos espectros Raman.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

Tabela 9 – Valores das frequências encontradas nos espectros Raman.

MnCR	FeCR	CoCR	NiCR	CuCR	ZnCR	Atribuição
223				234	224	$\nu(\text{M-O})$
					245	$\nu(\text{M-O})$
264	264			276	267	ν_4
	333					ν_{12}
	350				355	ν_{12}
427	434		458	451	451	?
				475		ν_8
536	539	537	539	537	541	ν_8
	565		566	562	568	ν_{11}
650	651	652	657	643	654	ν_2
				771		ν_{13}
				793		ν_{13}
1061	1064	1059	1061	1062	1069	$2\nu_8$
1119	1121	1120	1122	1117	1122	$2\nu_{11}$ ou ν_6
1208	1212		1220	1226		$\nu_{11} + \nu_2$
1230	1229	1227	1230		1230	ν_{10}
1288	1293	1293	1296	1289	1295	ν_{10}
		1322	1331		1325	$\nu_4 + \nu_6$
		1426		1454	1468	ν_5
				1480		ν_5
				1534		ν_5
1568	1563	1563	1564	1565	1570	$\nu_{12} + \nu_{10}$
1620	1621	1622	1623	1638	1625	ν_9
1723	1718	1720	1723	1720	1725	ν_1

4.1.4.4 Compilação de alguns resultados destes compostos

Analisando a Tabela 12 encontramos muitas similaridades desta família polimérica, observamos que valores mais altos para o log K, originaram maiores deslocamentos dos potenciais redox. Estamos tentando realizar uma análise multivariada destes dados, porém a falta de um software adequado impede que a

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

façamos no momento. Apenas fazendo regressões lineares simples não conseguiremos definir com certeza quais são as propriedades que contribuem com maiores pesos, em determinadas características.

Tabela 10 – Correlação de resultados.

MCR	K_{ML}	$\Delta E1$	$\Delta E2$	$\Delta E3$	$\Delta E4$	v1	v2	v5	TGA	M-O1	M-O2	M-O4
Mn(II)CR	2,38	506	149	97	224	1723	657	1500	205	2,199	2,254	2,172
Fe(II)CR	3,96	703	609	-20	37	1718	656	1506	239	2,134	2,202	2,127
Co(II)CR	2,60	541	271	71	241	1720	659	1506	253	2,103	2,152	2,103
Ni(II)CR	3,06	664	307	71	402	1723	660	1506	270			
Cu(II)CR	3,84	590	233	33	364	1720	668	1481	288	1,978	2,309	2,334
Zn(II)CR	3,12	506	149	338	357	1725	656	1508	234	2,116	2,164	2,103

4.2 Análise dos compostos de croconato com metais trivalentes.

Quando West [102] estudou os croconato de Al(III), Cr(III) e Fe(III), concluiu que as estruturas eram complexas, e que poderia haver a formação de espécies hidróxido na estrutura destes compostos. Com intuito de verificar a natureza destas ligações realizamos um estudo sobre estes três compostos, com um maior detalhamento do Fe(III)CR.

4.2.1 Croconato de alumínio (III)

Realizamos apenas o estudo de equilíbrio químico deste composto. Visando encontrar o pH ideal, para a síntese das possíveis espécies que podem ser formadas.

Tabela 11 – Valores das constantes encontradas.

	$\log K_{ML}$	$\log K_{MLOH}$	$\log K_{ML(OH)_2}$	$\log K_{M(SQ)}$
AlCR	7,64	-1,70	-1,62	2,83[53]

A primeira coisa interessante a se notar é a diferença nas grandezas das constantes de formação do Al(III)SQ⁺ e do Al(III)CR⁺, o que enfatiza a facilidade do croconato em formar quelatos com metais de raio iônico pequeno em relação ao esquarato.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

No diagrama de espécie do Al(III)CR^+ (Fig. 37) podemos observar a formação da espécie $\text{Al(OH)}_2\text{CR}$, concordando as observações de West [102], e também com a verificação de um tampão na curva de titulação (Ver Anexo II). Esta espécie é uma forte candidata, a produzir o primeiro composto do ânion croconato com pontes OH no estado sólido. Fato apenas anunciado no passado, pois até ao presente momento não existe registro de tais compostos de coordenação do íon croconato.

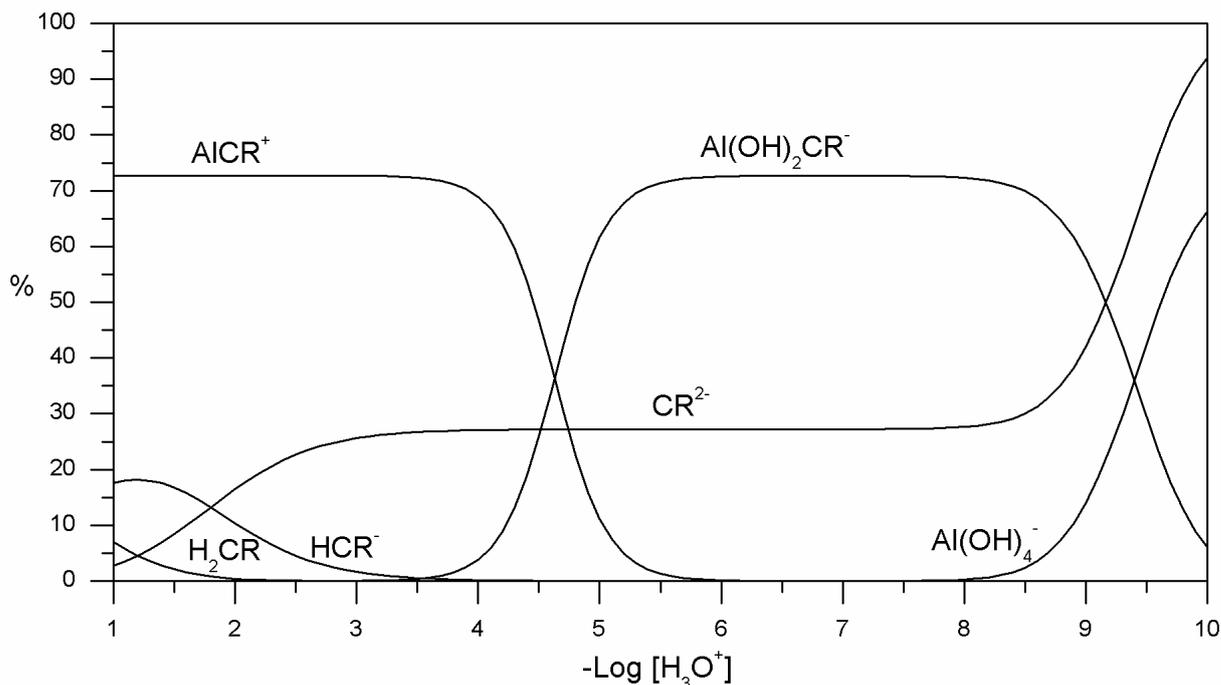


Figura 34. Diagrama de espécies para o Al(III)CR .

4.2.2 Croconato de Cr(III)

Dentre os compostos estudados, este é o mais solúvel nos mais variados solventes (DMF, CH_3CN , MeOH e água), o que favoreceu sua recristalização em MeOH. Os cristais foram obtidos após duas recristalizações sucessivas, sendo a última mantida em repouso na ausência de luz durante dois meses, para a boa formação dos cristais. A coleta dos dados cristalográficos será realizada assim que houver disponibilidade do aparelho.

4.2.2.1 Espectroscopia vibracional do Cr(III)CR

O espectro infravermelho do Cr(III)CR é significativamente distinto do espectro Raman do croconato de lítio dihidratado, no tocante às relações de

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

intensidade e formas de banda, o que indica que a interação entre o ligante e o metal é bastante forte no estado sólido.

O croconato de cromo (III) apresentou no espectro infravermelho (Figura 38) a banda intensa atribuída ao modo ν_5 em 1474 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{assim.}}$]. As bandas em 1610 e 1744 cm^{-1} , são de intensidade média e foram atribuídas ao modo ν_9 [$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{assim.}}$] e a uma combinação dos modos do anel ($\nu_2 + \nu_6$) (ou ao modo ν_1). Há que se notar a forte banda larga na região entre $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de moléculas de água de cristalização, e a provável formação de pontes $\mu\text{-OH}$ conforme mostra a fórmula mínima $[\text{Cr}_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{OH})_2 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})]$. Em 564 cm^{-1} aparece o modo ν_{11} , a banda em 670 cm^{-1} é atribuída ao modo ν_2 (respiração do anel) e caso a banda em ca. 446 cm^{-1} não seja de algum modo de baixa frequência do anel crocônico, esta poderia ser atribuída a algum modo de estiramento metal-oxigênio.

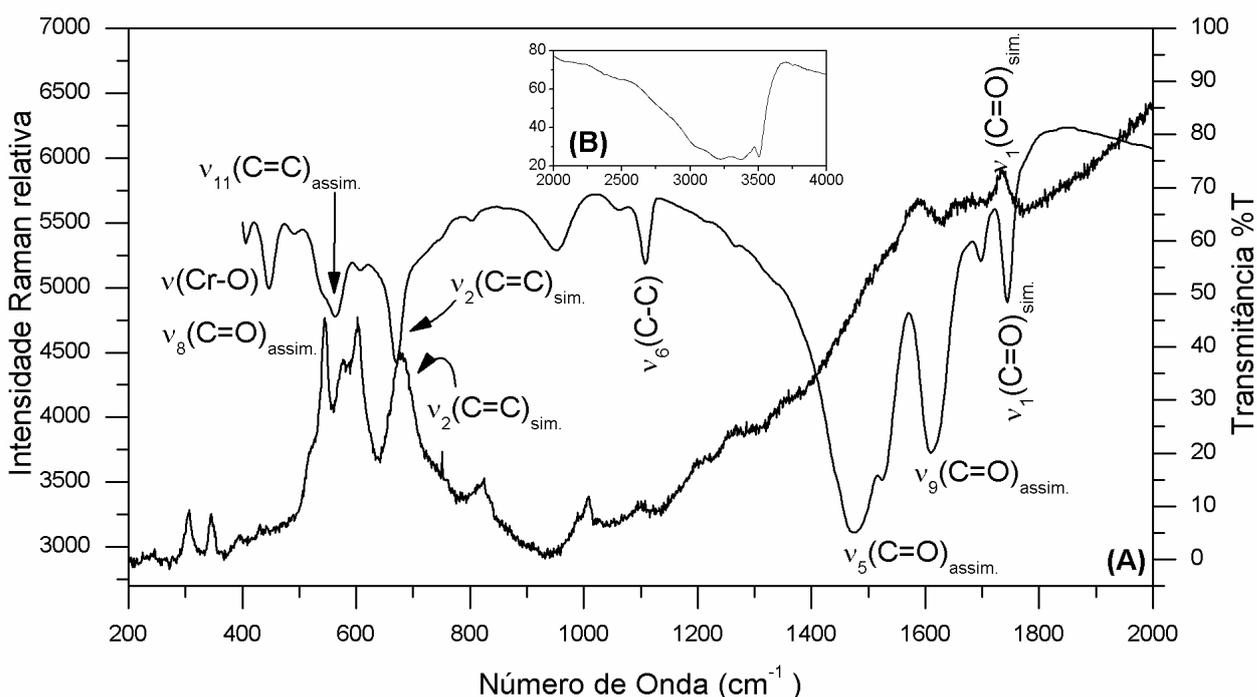


Figura 35. (A) Espectros Raman e infravermelho sobrepostos; (B) Região de alta frequência.

No espectro Raman (Figura 38) a região de $1400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ está bastante afetada por fluorescência, mesmo assim podemos observar o modo ν_1 em 1736 cm^{-1} , em 577 cm^{-1} aparece o modo ν_{11} e em 680 cm^{-1} o modo ν_2 . Pode-se dizer que

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

o anel oxocarbônico está sendo bastante perturbado, experimentando um decréscimo de simetria efetiva de D_{5h} para C_{2v} . Este fato é evidenciado pelas intensidades dos modos do anel no espectro infravermelho e Raman, significativamente distintas das observadas para os sais de metais alcalinos do ânion croconato [233], e também pela presença de modos Raman ativos (ν_1 e ν_2) no espectro infravermelho. Apesar de a correta medida da intensidade do modo ν_1 (1736 cm^{-1}) estar sendo afetada pela fluorescência, sua intensidade acima da média sugere que a complexação ocorre pelas carbonilas.

4.2.2.2 Eletroquímica do Cr(III)CR

Os eletroquímica do Cr(III)CR apresentou o maior deslocamento anódico dos picos do croconato, e como os compostos bivalentes não exibiu a etapa do ânion-radical. Isto pode ser um forte indicio de que a constante de formação do complexo é alta, afetando drasticamente a estrutura do ligante a ponto de impedir a oxidação do mesmo. Sendo que as constantes de formação do radical complexo CrCR^{2+} e do complexo da espécie neutra CrCR^{3+} são menores, o efeito das mesmas é, refletido nos deslocamentos dos potenciais de pico. O voltamograma de onda quadrada (A) mostrou o pico (I) em 1053 mV referente a transferência de dois elétrons. O mesmo foi visualizado no voltamograma cíclico (B) em 1109 mV. Esta diferença de 50 mv é devido as características de aquisição de dados de ambas as técnicas. O processo é controlado por difusão (coeficiente angular do gráfico $\log i_{pa}$.vs. $\log \nu$ foi 0,41) com coeficiente de difusão foi $3,26 \times 10^{-6}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O pico B(II) ($E = 111\text{mV}$) foi atribuído à etapa de redução do ânion radical e o pico B(III) ($E = -255\text{mV}$) a redução de Cr(III) a Cr(II)[228]. O voltamograma C mostra a redução do croconato neutro (pico C(I)) em 1050 mV e confirma a redução do ânion radical em 275 mV (pico C(II)), e a redução do Cr(III) a Cr(II) (picoC(III)) em -160mV .

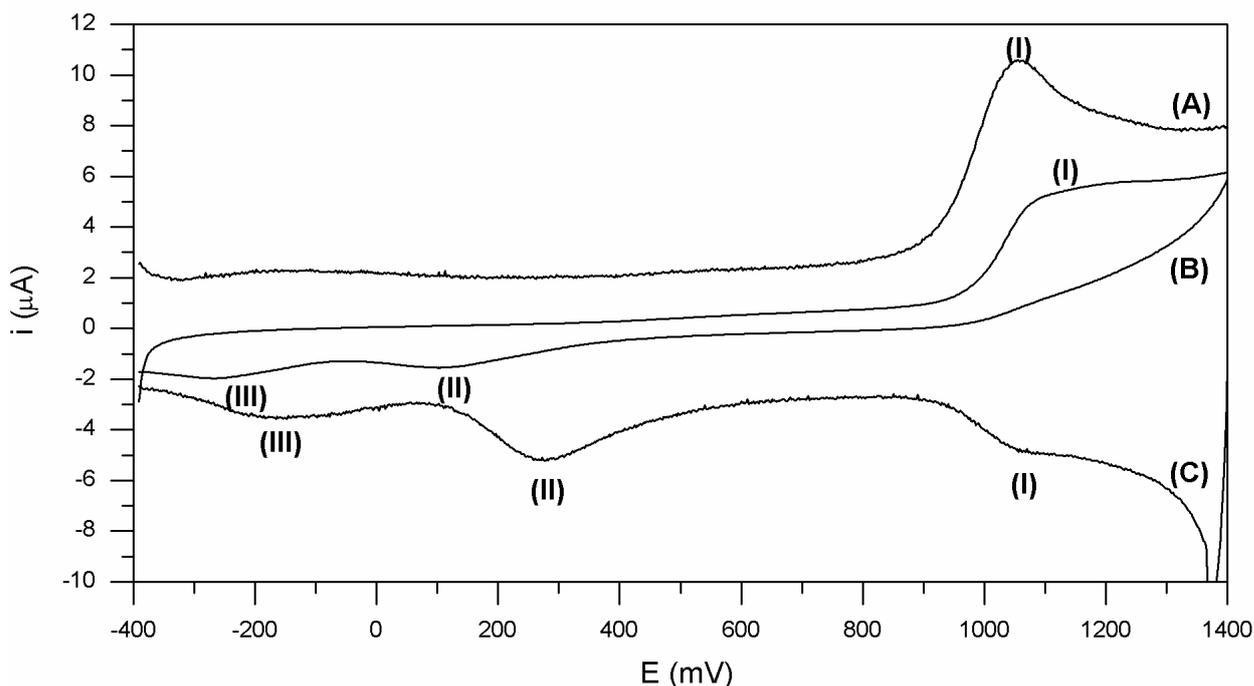


Figura 36. *Cr(III)CR (A) voltamograma de onda quadrada com amplitude de 50 mV e freqüência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, (B) voltamograma ciclico a 100 mV.s⁻¹ e (C) voltamograma de onda quadrada nas mesmas condições de A, partindo de potencial anódico para potencial catódico.*

4.2.2.3 Análise termogravimétrica do Cr(III)CR

Utilizamos a fórmula mínima $\text{Cr}_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{OH})_2 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ proveniente da análise elementar para realizar o tratamento da curva de TGA. Nesta curva, a primeira decomposição é proveniente da liberação da águas de hidratação, devido à sua saída a 126°C. Nesta etapa foram calculadas 7,02 moléculas de água e a decomposição seguinte contabilizou 2,041 moléculas de água de coordenação, e para o último pico temos duas possibilidades, pois este pico é equivalente à liberação de 6,69 moléculas de CO ou 6,29 átomos de carbono somando mais 4,12 moléculas de CO. Estas informações são bastantes valiosas para a construção dos modelos estruturais.

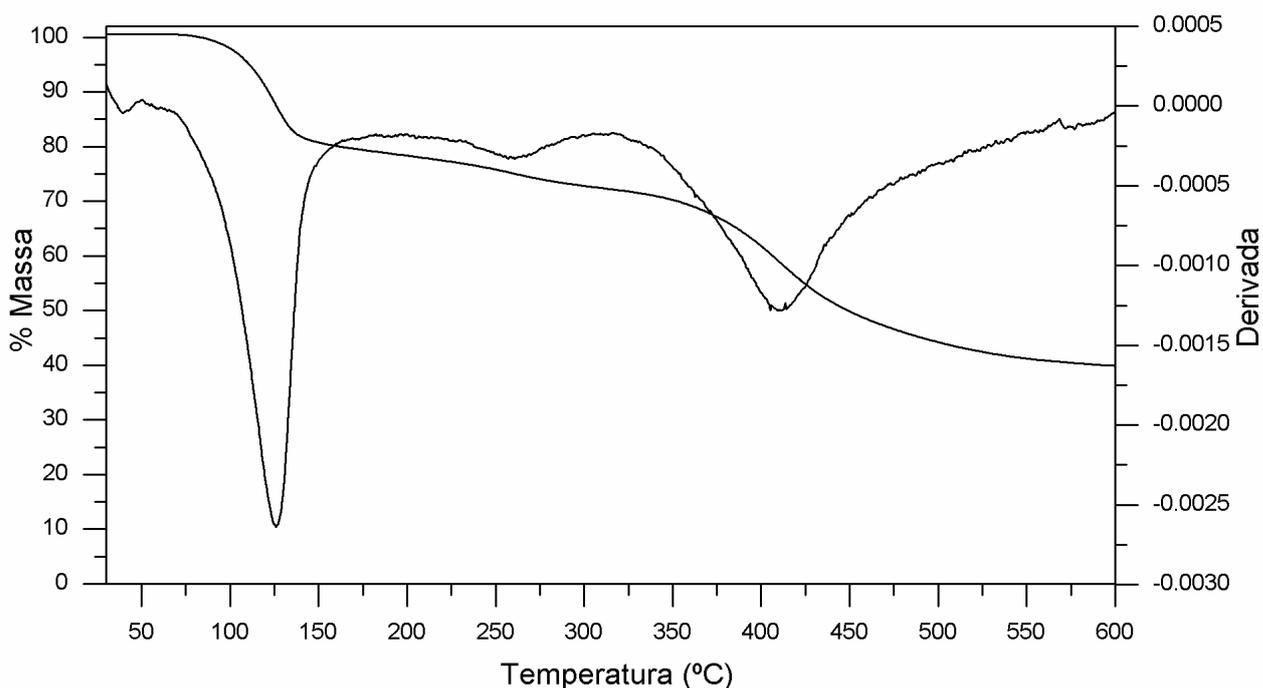


Figura 37. Curva de TGA do $\text{Cr}_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{OH})_2 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$.

4.2.3 Croconato de Ferro(III)

4.2.3.1 Análises em solução

4.2.3.1.1 Medidas cinéticas

A reação mostra uma absorção inicial completa em 100 ms ou menos. Este pico de absorção inicial é seguido por uma diminuição da intensidade com o passar de um dia inteiro em todos os comprimentos de onda. A primeira cinética está associada a formação de uma espécie violeta escuro que possui três máximos de absorção 452, 496 e 652nm. Outras reações do íon Fe(III) com esquarato [118], rodizonato [234], ácido ascórbico [235] e catecóis [235] tem mostrado também o aparecimento de uma espécie azul na região de 600 nm. Mas ao contrário de Jordan [118] que observou a formação de espécies diferentes na reação do Fe(III) com o ânion esquarato, representadas por dois máximos de absorção, para os quais foram encontrados parâmetros cinéticos diferentes, nossos estudos de medida cinética rápida, mostraram que os três picos de absorção possuem os mesmos valores cinéticos indicando a formação de apenas um produto na primeira etapa. Este nada mais é que o próprio Fe(III)CR formado em duas etapas. A primeira etapa da reação rápida é a substituição de um ligante aquo para formação do complexo

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

monocomplexado, sendo esta a etapa lenta e determinante da reação. A segunda etapa é marcada pela quelação e saída de mais um ligante aquo, etapa rápida.

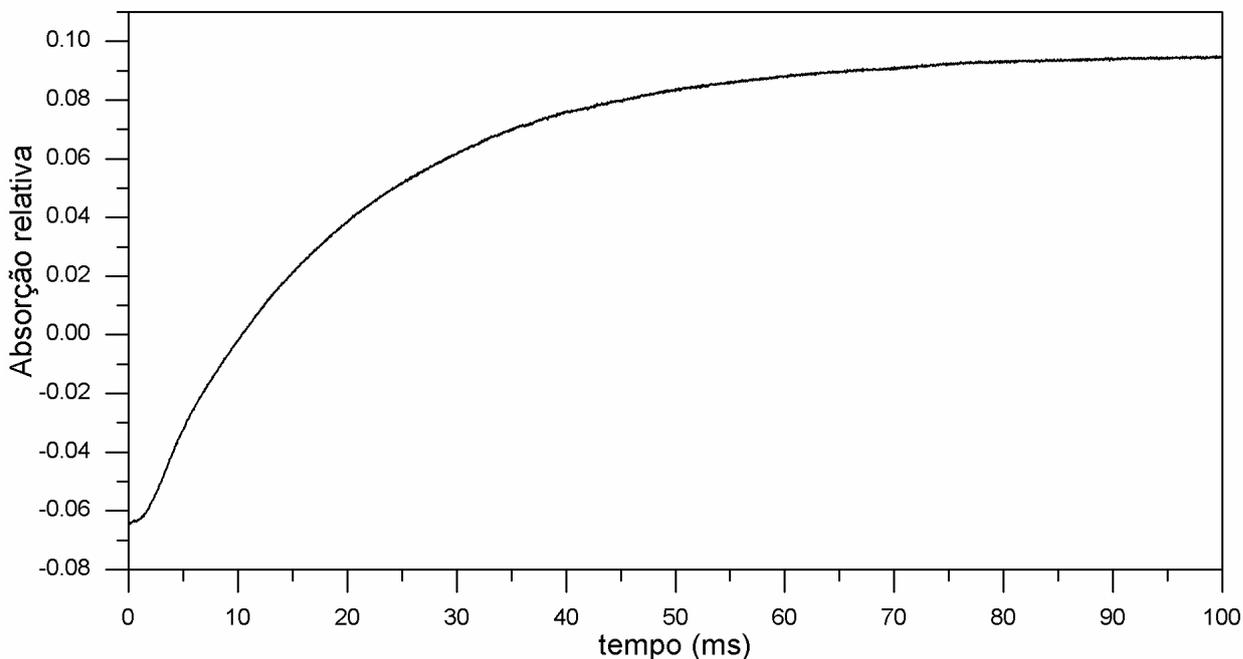


Figura 38. Cinética de formação do $Fe(III)CR$, $[Fe(III)]=3 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$, $[CR^{2-}]=3 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ e $[H_3O^+]=1 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$, $\mu=0,1(KCl)$, $\lambda=452nm$.

Observamos a formação de bolhas na cubeta, durante o monitoramento da segunda reação que se processa durante todo um dia, este fato pode estar associado a formação de CO_2 a partir da decomposição do croconato para a redução do $Fe(III)$ à $Fe(II)$. A troca de ligantes aquo do íon $Fe(III)$ e de outros metais trivalentes, como $Cr(III)$, $Rh(III)$, $Al(III)$ e $Ga(III)$, procedem via $M(H_2O)_6^{3+}$ ou $M(H_2O)_5OH^{2+}$, ambas com um termo característico $[H_3O^+]^{-1}$ na equação de velocidade (Eq. 4.6)[236].

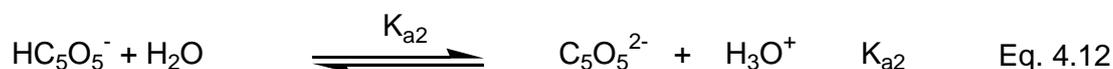
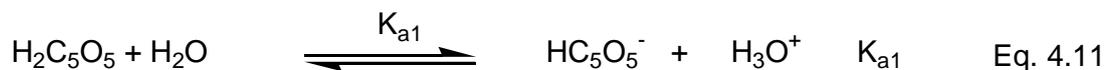
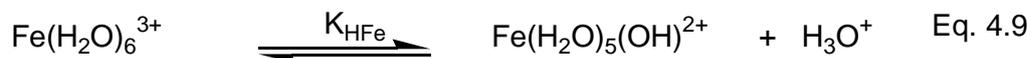
$$K_{troca} = k_{-1} + k_1[H_3O^+]^{-1} \quad \text{Eq. 4.6}$$

Onde k_{-1} é a constante cinética de retorno, e k_1 a constante de formação. Se o $M(H_2O)_5OH^{2+}$ estiver presente este leva vantagens sobre $M(H_2O)_6^{3+}$. As reações envolvendo a espécie $M(H_2O)_6^{3+}$ acontecem via um mecanismo associativo (A) ou intertroca associativa (I_a), enquanto que as reações do $M(H_2O)_5OH^{2+}$ ocorrem via um mecanismo dissociativo. A espécie hidroxio sofre um forte efeito de labilização, de

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

um ligante aquo na posição trans provavelmente, tendo incremento de velocidade na ordem de 10^2 - 10^3 em relação ao íon hexaaquo, sendo uma espécie bastante importante a ser considerada no equilíbrio.

Em nosso caso consideramos os seguintes equilíbrios:



A equação 4.10 mostra a etapa de quelação que provavelmente acontece, e considerada por nós como a etapa rápida, a partir dos produtos formados nas reações 4.7, 4.8 e 4.10. Jordam [118] encontrou um sistema de equações semelhantes ao nosso, e deduziu a equação 4.13 onde ele engloba todos os equilíbrios cinéticos mostrados acima, com exceção da etapa de quelação.

$$k_{\text{obs}} = (k_3 K_{\text{HFe}} + k_2 k_{\text{a2}}) \left\{ \left(\frac{[\text{Fe}]_{\text{T}}}{K_{\text{HFe}} + [\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \times \left(\frac{K_{\text{a1}} [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{\text{a1}} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{\text{a1}} K_{\text{a2}}} \right) + \frac{1}{K_1} \right\} \quad \text{Eq. 4.13}$$

Através de um sistema de equações lineares, determinamos os valores de k_1 , k_2 e k_3 , com base nos k_{obs} em diferentes concentrações de H_3O^+ . Encontramos um valor para $k_1 = 115\text{s}^{-1}$, e para o termo $(k_3 K_{\text{HFe}} + k_2 K_{\text{a2}}) = 548\text{s}^{-1}$. Estes valores são seis vezes maiores do que os valores encontrados para o esquarato. Este pode ser resultado do menor valor de pKa no croconato, estando este dissociado em pH mais baixo, sendo que a velocidade de reação aumenta conforme o ânion está mais dissociado.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

Uma reação é considerada completa quando mais de 95% dos reagentes estiverem consumidos. Reações reversíveis são reduzidas a pseudo primeira ordem colocando um dos reagentes em excesso. Em uma reação hipotética $A + B \rightarrow C$, colocando-se $[B]$ em excesso a equação de velocidade da reação torna-se:

$$v = k[A] = (k_1[B] + k_{-1})[A] \quad \text{Eq. 4.14}$$

as constantes k_1 e k_{-1} são obtidas plotando k_{obs} vs. $[B]$. Nem sempre é fácil obter um valor preciso de k_{-1} em tal gráfico. Entretanto a combinação de k_1 com $(K = k_1/k_{-1})$ através de medidas espectrais dá bons resultados. Na faixa de $0,15 - 1 \text{ mol.L}^{-1}$, o gráfico mostra uma independência entre k_1 e k_{-1} . Na Tabela 15 listamos os valores k_1 e k_{-1} , obtidos por regressão linear dos gráficos k_{obs} vs. $[x]$, sendo o coeficiente angular a constante k_1 e o coeficiente linear a constante k_{-1} , e $[x]$ representa a concentração da espécie variada.

Graficando o $\log k_{\text{obs}}$ vs. $\log[B]$ pode-se retirar a ordem da reação como coeficiente angular e o mesmo pode ser feito para os demais reagentes. Obtemos uma ordem 1 em relação ao croconato, uma ordem $\frac{1}{2}$ em relação ao ferro, e uma ordem aproximadamente -1 em relação ao próton (ver Anexo II, para visualizar estes gráficos).

Uma ordem fracional pode surgir em uma reação, na qual a expressão para a velocidade possui múltiplos termos (não contendo ordens fracionais), e foi examinada somente sobre uma pequena faixa de concentrações. A origem do problema pode ser facilmente detectada, desde que a lei de velocidade esteja completamente resolvida. O equilíbrio monômero/polímero pode ser um motivo genuíno para ocorrência de ordens fracionais [236], fato bastante provável em nosso caso devido a molécula possuir vários sítios de coordenação.

A determinação do k_{obs} a diferentes valores de pH pode freqüentemente indicar o efeito do $[H_3O^+]$ do meio no mecanismo da reação, dando a extensão do envolvimento do H_3O^+ ou OH^- .

A concentração do próton deve estar em excesso em relação aos outros reagentes, ou a concentração hidrogeniônica pode ser mantida por um tampão. Em ambos os casos o pH não deve variar durante a reação.

A dependência negativa do $[H_3O^+]$ em relação ao k_{obs} acontece quando existe um próton participando da etapa de pré-equilíbrio, portanto a etapa determinante da reação envolve a desprotonação de uma ou mais espécies [236]. Isto ocorre freqüentemente quando um dos reagentes é ácido.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

Tabela 12 – Valores dos k_{obs} a diferentes concentrações, a temperatura de 25°C, medidos em comprimento de onda de 452nm, $\mu=0,1(KCl)$.

[CR ²⁻]	[Fe ³⁺]	[H ₃ O ⁺]	k_{obs} 452nm	k_{obs} 496nm	k_{obs} 652nm	k_1	k_{-1}
$1,5 \times 10^{-3}$	10^{-4}	0,01	61,25	61,91	61,84	$3,98 \times 10^4$	0,545
$2,3 \times 10^{-3}$	10^{-4}	0,01	88,12	89,35	90,51	$3,98 \times 10^4$	0,545
3×10^{-3}	10^{-4}	0,01	120,16	124,43	123,2	$3,98 \times 10^4$	0,545
10^{-4}	$1,5 \times 10^{-3}$	0,01	52,89	52,86	52,68	16×10^3	29,318
10^{-4}	$2,3 \times 10^{-3}$	0,01	68,45	66,09	63,83	16×10^3	29,318
10^{-4}	3×10^{-3}	0,01	77,54	75,74	75,91	16×10^3	29,318
$1,5 \times 10^{-3}$	10^{-4}	0,00634	81,57	80,03	79,92	54,88	-59,53
$1,5 \times 10^{-3}$	10^{-4}	0,01047	53,65	53,41	53,18	54,88	-59,53
$1,5 \times 10^{-3}$	10^{-4}	0,0166	37,34	36,93	36,15	54,88	-59,53
$1,5 \times 10^{-3}$	10^{-4}	0,03428	20,22	19,85	19,39	54,88	-59,53
$1,5 \times 10^{-3}$	10^{-4}	0,05998	14,45	14,46	13,96	54,88	-59,53

Os parâmetros de ativação foram calculados graficando o $\ln k_{obs}$ vs. $1/T$ (onde o coeficiente angular é $-E_a/RT$ e o coeficiente linear é $\ln A$) e $\ln k_{obs}/T$ vs. $1/T$ (sendo o coeficiente angular $-\Delta H^\ddagger/R$ e o coeficiente linear igual $23,8 + \Delta S^\ddagger/R$) sendo a temperatura em graus Kelvin. O tratamento matemático destas propriedades encontra-se no anexo II. A Tabela 15 lista os parâmetros calculados.

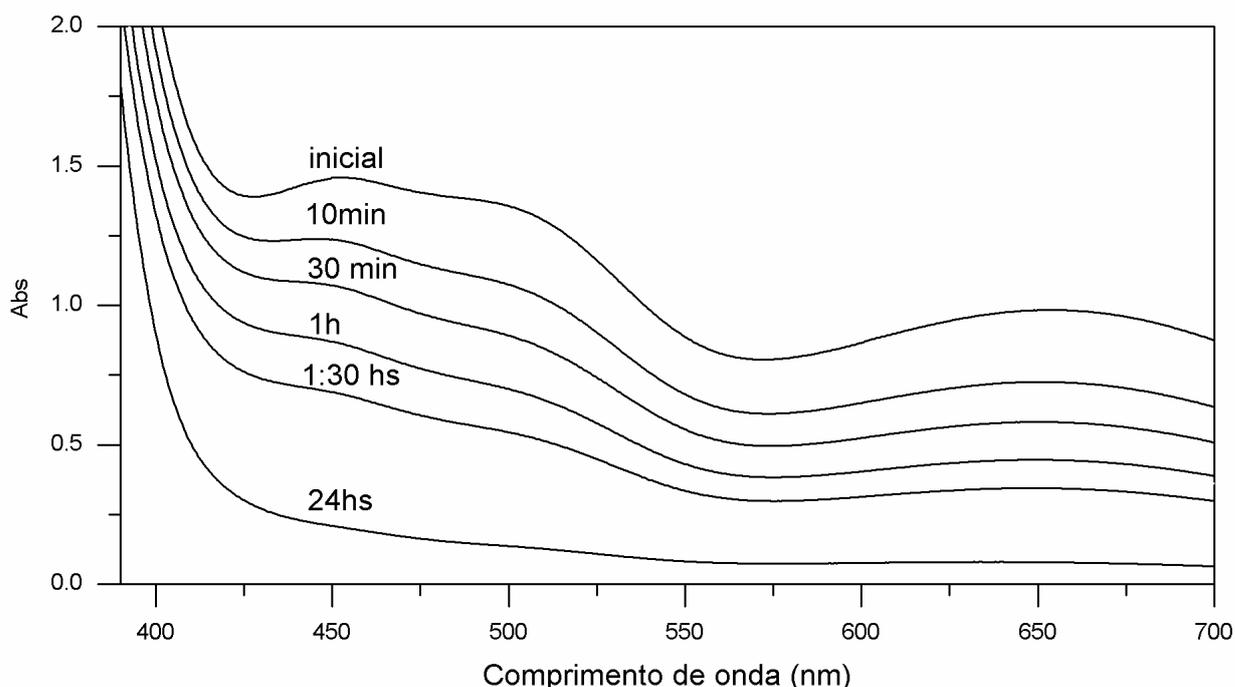
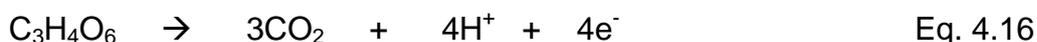
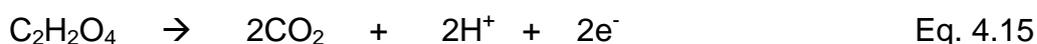
Os resultados mostraram uma alta barreira de ativação para a formação do complexo, 82,7 Kcal.mol⁻¹.

Tabela 13 – Propriedades de ativação calculadas.

Propriedade	Valor
E_a	82,7 Kcal.mol ⁻¹
ΔH^\ddagger	80,2 Kcal.mol ⁻¹
ΔG^\ddagger	63,4 Kcal.mol ⁻¹
ΔS^\ddagger	56,70 cal.mol.K ⁻¹
A	$1,59 \times 10^{16}$
k	51,03 s ⁻¹

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

A cinética de decomposição da espécie formada, foi acompanhada ao longo de um dia (Fig. 42), onde se observa o desaparecimento da cor escura e formação do Fe(II)CR. Não foi possível realizar um tratamento matemático desta reação devido a liberação de gás, que em nossa opinião é oriunda da decomposição do croconato formando $\text{CO}_{2(g)}$. Fato que pode ser sustentado pelas equações 1.11, 1.12 e abaixo pelas equações 4.15 e 4.16 que expressam a decomposição dos produtos da equação 1.12 [49]. No Anexo II se encontra o acompanhamento cinético desta reação por potenciometria e espectroscopia UV-visível.



Figuras 39. Desaparecimento da espécie formada, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CR}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ KCl}$.

4.2.3.1.2 Eletroquímica

A eletroquímica do ânion croconato em solução aquosa é marcada apenas por um processo de oxidação bieletrônica como já falamos anteriormente. Em solução aquosa estudamos a reação do Fe(III) com CR *in situ* já que a precipitação é lenta. A Figura 42 mostra uma comparação dos voltamograma de onda quadrada (Já

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

que esta técnica mostrou-se bastante eficiente no decorrer dos nossos estudos). A observação mais marcante deste sistema é que o voltamograma da reação apresenta os picos do Fe(III) e do CR separados e praticamente nas mesmas condições, não ocorrendo um pico de oxidação para o complexo formado. O pico do Fe(III) $E_p^{II} = 492\text{m}$, passou para 464 mV , uma diferença de 28mV , e o pico do croconato $E_p^I = 673\text{mV}$ permaneceu no mesmo potencial. Outro fato notório é a diminuição bem visível da intensidade dos picos na Figura 44.

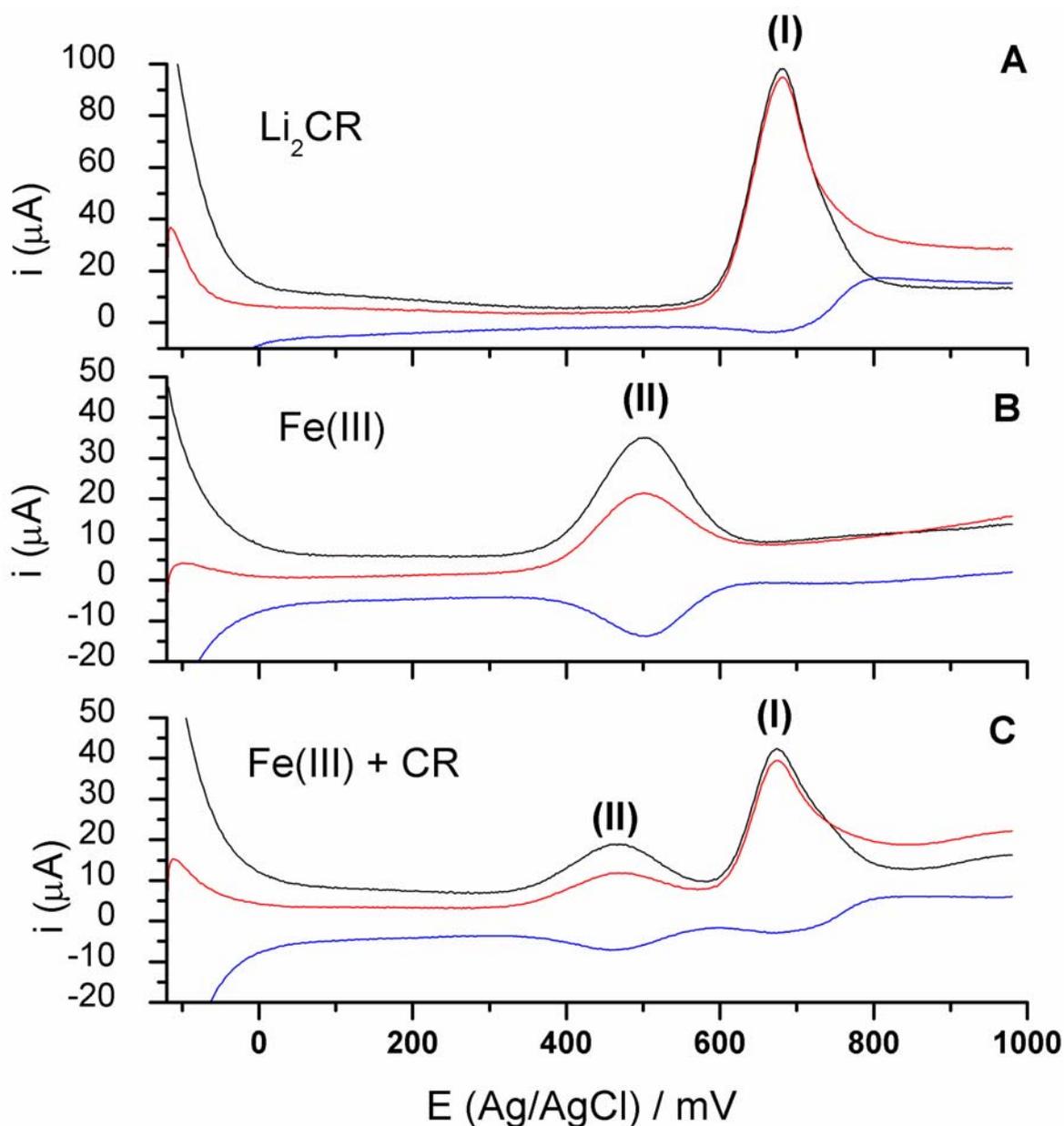


Figura 40. Voltamograma de onda quadrada do para o (A) L12CR, (B) Fe(III) e (C) Fe(III)CR após a reação, com amplitude de 50 mV e frequência de 100 Hz partindo de potencial catódico para potencial anódico, em solução aquosa, $[\text{Fe(III)}]=[\text{CR}]=10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

A eletroquímica em DMF não foi satisfatória, encontramos os mesmos sinais observados no caso do Fe(II)CR.

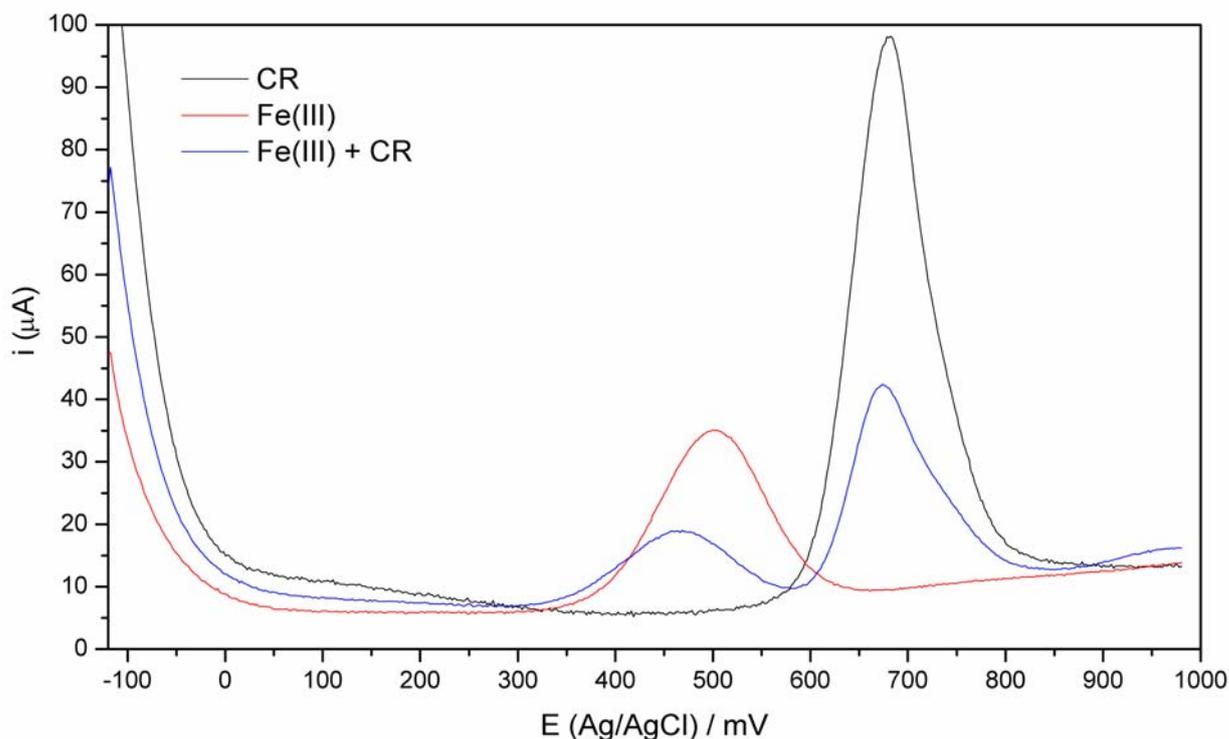


Figura 41. Voltamogramas de onda quadrada comparando os sinais do Fe(III), CR e Fe(III)CR.

4.2.3.2 Análise dos produtos em estado sólido.

4.2.3.2.1 Espectros Mössbauer.

A espectroscopia Mössbauer é uma excelente técnica para investigar os estados de oxidação e de spin de complexos de ferro. Ambos complexos exibem um dubleto com $\delta = 1,17 \text{ mm.s}^{-1}$ e $\Delta E_Q = 1,08 \text{ mm.s}^{-1}$ (Fig. 45) que está dentro da faixa de complexos de Fe(II) alto spin ($\delta = 0,75$ a $1,50 \text{ mm.s}^{-1}$) [237]. Esperava-se um espectro com δ com valor entre $0,25$ a $0,60 \text{ mm.s}^{-1}$ (no caso do composto de Fe(III)). A largura de linha ($WID = 0,25$ e $0,26 \text{ mm.s}^{-1}$) é muito próxima do padrão nitro prussiato de sódio que forneceu larguras de linhas de $0,24 \text{ mm.s}^{-1}$, o que indica a boa cristalinidade da rede. Isto expressa a coerência na repetição da célula unitária, ou seja, ângulos e comprimentos de ligações aparecem com variação mínima dos respectivos valores nas várias células unitárias existentes no sólido. A largura das linhas W21 e área das linhas D21 do desdobramento quadrupolar mostram valores

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

próximos a 1, o que reflete estruturas bem simétricas em ambos os casos, e com ligações pouco tensionadas.

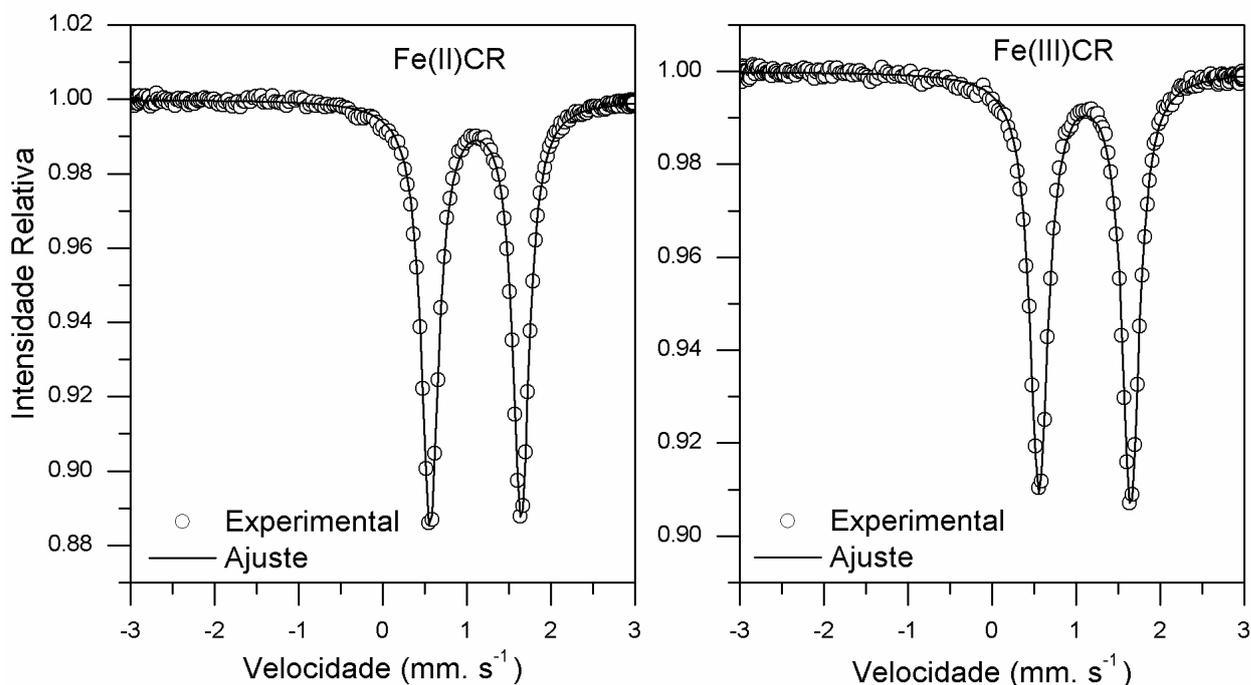


Figura 42. Comparação dos espectros Mössbauer.

Tabela 14 – Compilação dos resultados de espectroscopia Mössbauer.

Composto	WID	W21	D21	δ (mm.s ⁻¹) ^a deslocamento isomérico)	ΔE_Q (mm.s ⁻¹) deslocamento quadrupolar
Fe(II)	0,25	0,95	0,92	1,17	1,08
Fe(III)	0,26	0,95	0,98	1,17	1,09

4.2.3.2.2 Ressonância paramagnética eletrônica

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica foi usada com o intuito de observar os sinais do Fe(III) e possivelmente do ânion radical.

Em acetonitrila a 77K o espectro mostrou um sinal de Fe(III) em sítio rômico, com $g=9$ e $4,3$, este sinal foi diminuindo sua intensidade com o tempo, conforme o Fe(III) foi sendo reduzido. Foi observado um sinal referente ao radical orgânico com $g = 2,065$ que está totalmente de acordo com o valor da literatura $2,062$ [238].

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

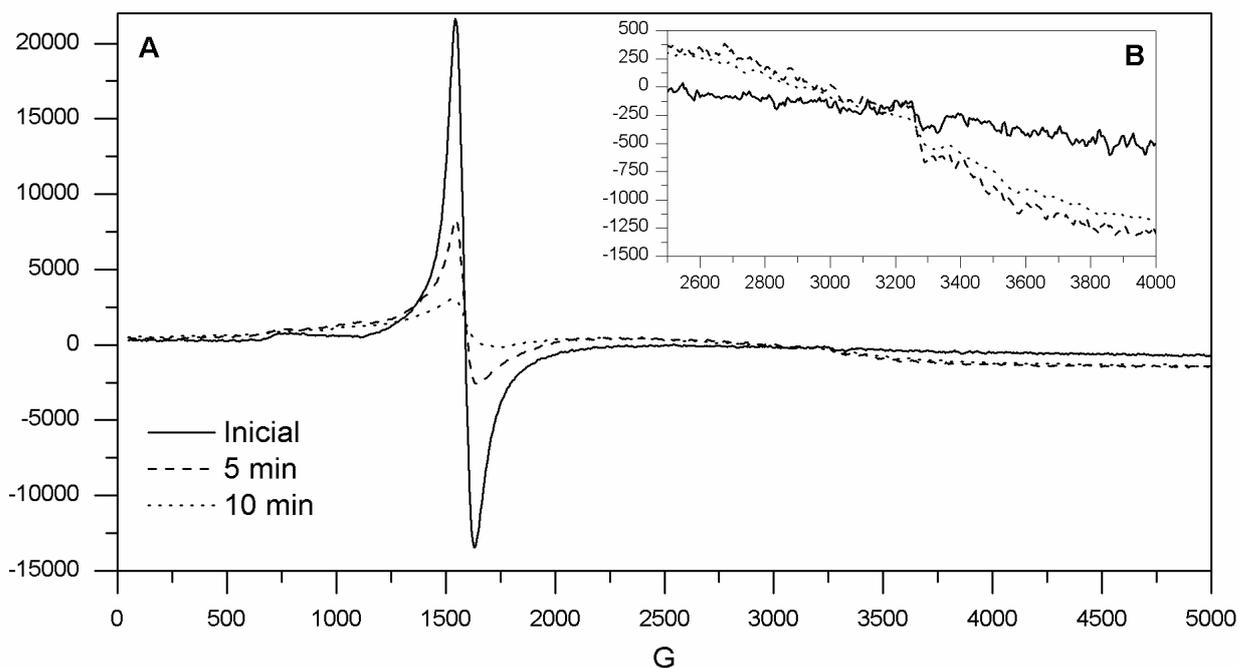


Figura 43. (A) espectro completo, (B) ampliação do sinal do radical.

O sólido resultante da reação de Fe(III) com croconato, mostrou-se silencioso para o Fe(III), indicando a presença apenas de Fe(II), e mostrou também a presença do sinal de radical com $g=2,08$ (Fig. 47), alimentado a idéia de formação e estabilização de um complexo de Fe(II) com ânion radical croconato ($CR^{\cdot-}$), fato este inédito na química dos oxocarbonos. Os espectros do Fe(II)CR mostraram-se totalmente silenciosos.

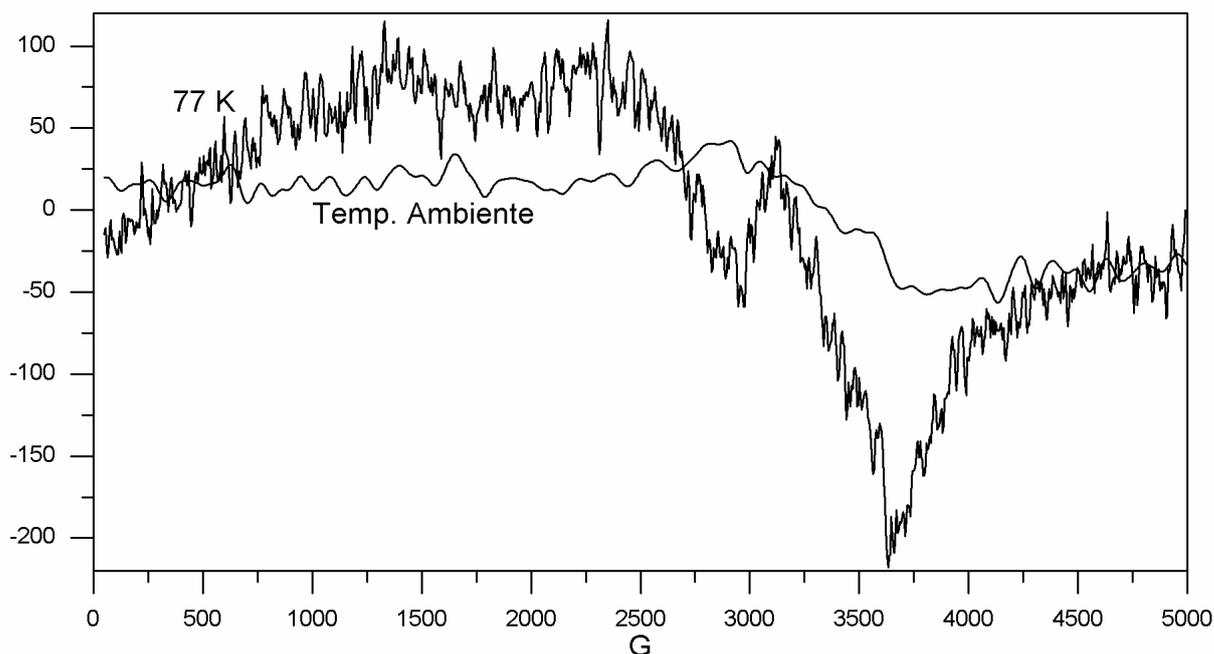


Figura 44. Espectro do $Fe(III)CR$ no estado sólido.

4.2.3.2.3 Espectroscopia eletrônica

O espectro da Figura 48 mostra os espectros do $Fe(II)CR$ e do produto $Fe(III)CR$. Procurando encontrar sutis diferenças nos espectros, na tentativa de caracterizar a espécie $Fe(II)CR$ radicalar, o espectro abrangeu toda a região do UV-visível-IV próximo, fornecendo uma larga faixa espectral para ser comparada. O $Fe(II)CR$ exibiu duas bandas em 230 e 370nm, atribuídas às transições eletrônicas do ligante croconato, no complexo $Fe(III)CR$ a transição em 370 nm diminuiu de intensidade e a banda em 230 nm praticamente desapareceu. Isto indica a provável formação de um complexo com o ânion radical croconato com o $Fe(II)$ no estado sólido.

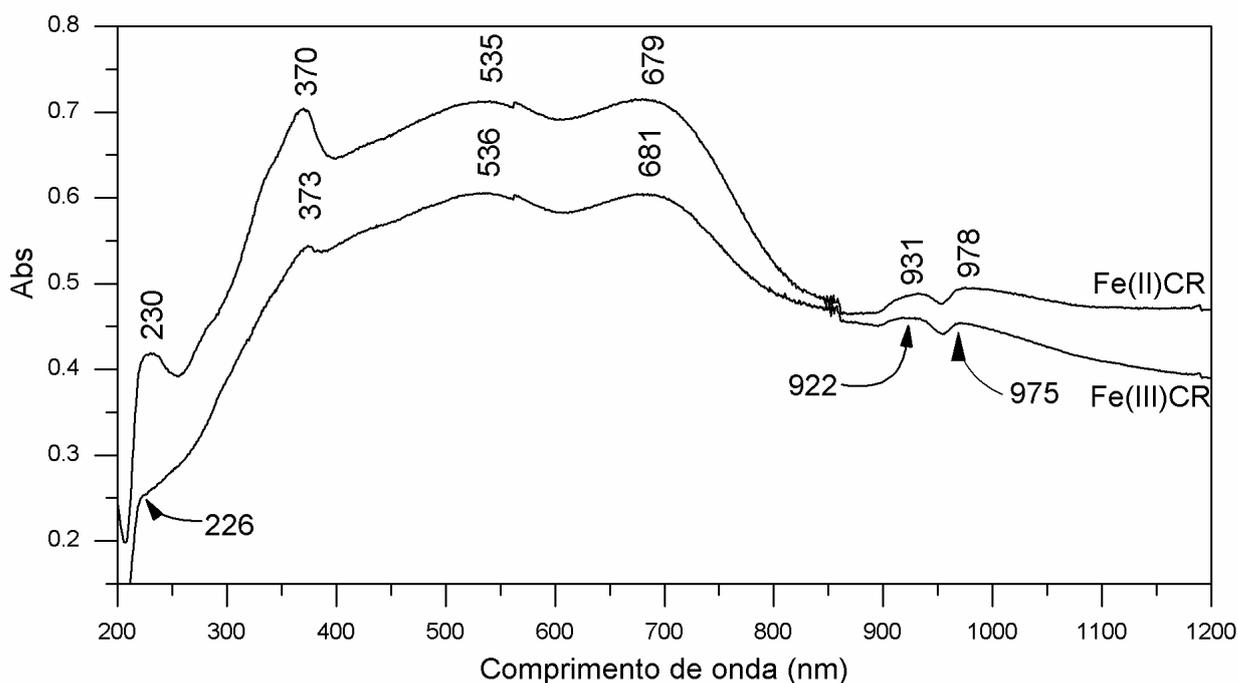


Figura 45. Espectros UV-visível-NIR, dos complexos Fe(II)CR e Fe(III)CR em estado sólido. As amostras foram diluídas em MgO e compactadas na forma de pastilhas. A referência foi o próprio MgO.

4.2.3.2.4 Espectroscopia Raman

Entre os espectros Raman dos dois compostos (Fig. 49), podemos notar as seguintes diferenças: algumas bandas (ν_1 em ca. 1730 e ν_2 em ca. 640 cm^{-1}) encontram-se deslocadas para números de onda menores no sal de Fe(II), o qual também apresenta bandas menos alargadas. Isto pode ser o resultado da menor carga iônica, a qual exerceria uma perturbação menor no anel oxocarbônico, no caso o sal de Fe(II). O que também se observa, é que mesmo uma pequena quantidade do ânion radical, provoca o aparecimento de modos ativos no infravermelho como é o caso do modo ν_5 em ca. 1476 cm^{-1} , indicando uma grande perturbação na simetria do anel. No infravermelho não observamos grandes mudanças nos espectros por isso não apresentamos os dados.

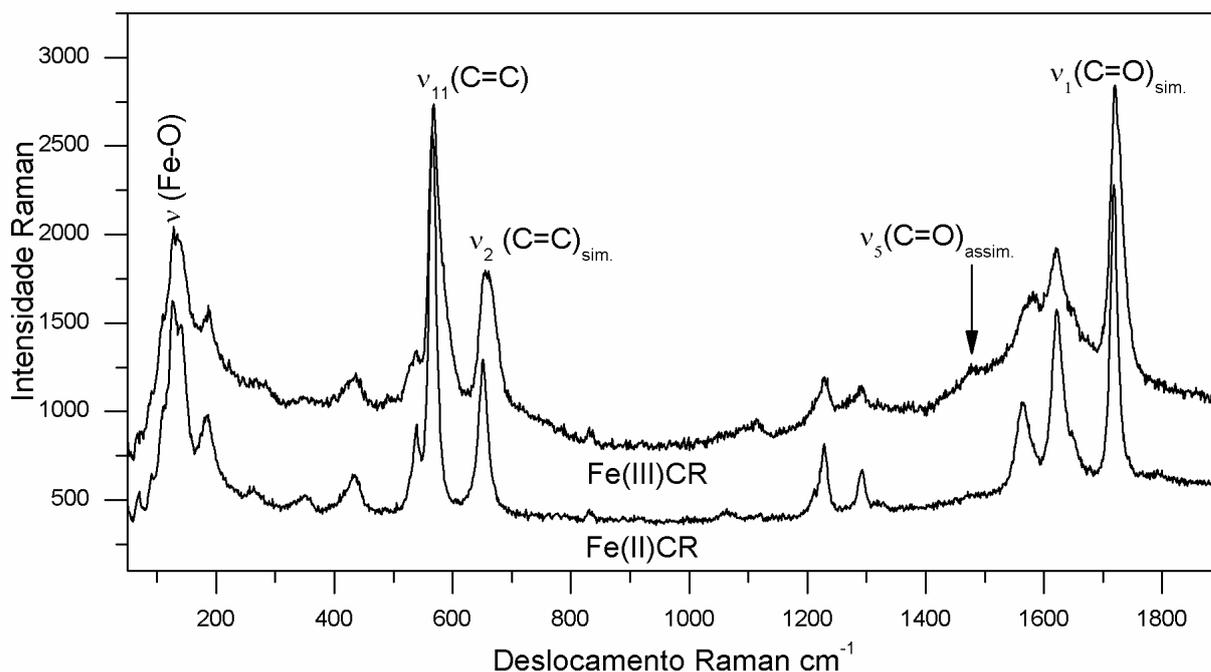


Figura 46. Espectros Raman das espécies Fe(II)CR e Fe(III)CR.

4.2.3.2.5 Raman Ressonante

Com o progresso da espectroscopia Raman ressonante, as espécies oxocarbônicas ganharam destaque por serem exemplos notáveis do efeito Jahn-Teller nos espectros Raman, onde se verifica a significativa intensificação dos modos não totalmente simétricos (normalmente os modos totalmente simétricos é que são intensificados).

Os espectros Raman ressonante (figuras 47 e 48) dos complexos de Fe(II) e do sólido da reação com Fe(III), permitiram a construção dos perfis de excitação Raman (figuras 49 e 50). Para o Fe(II)CR, os modos que mais intensificaram foram os modos do anel ν₁₁ em ca. 566 cm⁻¹ (deformação do anel assim.) e o modo ν₂ em ca. 633 cm⁻¹ (respiração do anel sim.), o que indica que a transição eletrônica neste composto envolve orbitais moleculares deslocalizados pelo anel.

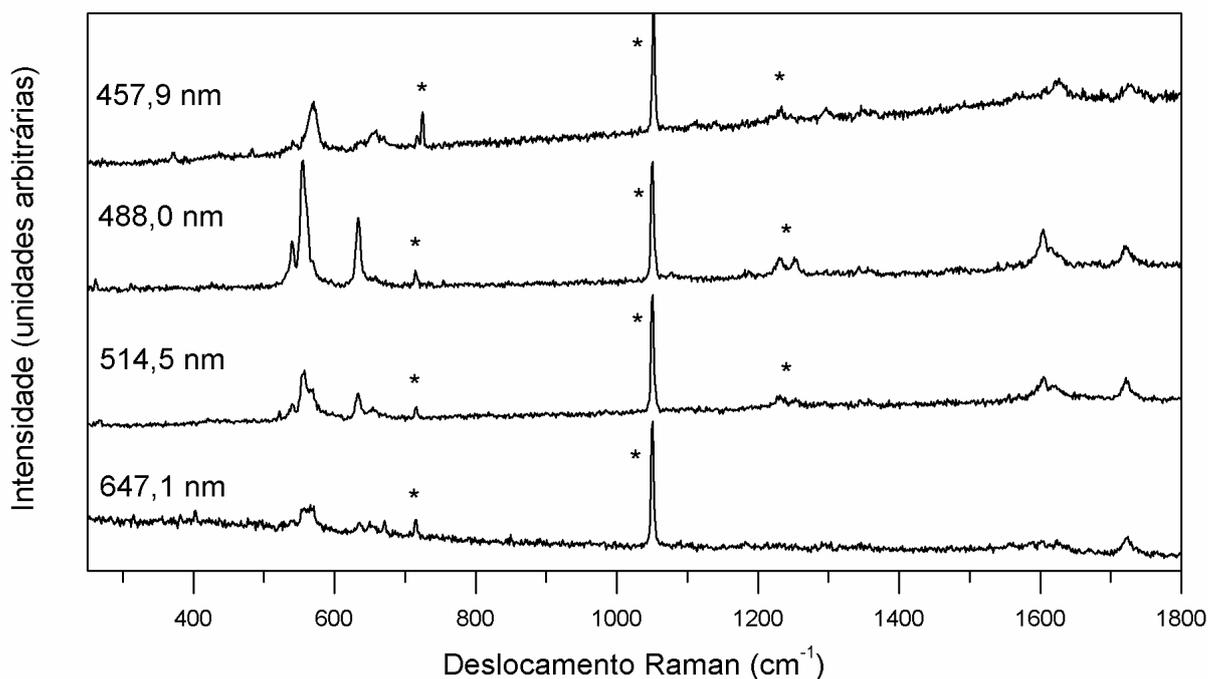


Figura 47. Espectros Raman do Fe(II)CR no estado sólido, com as radiações excitantes indicadas. Resolução espectral de 4 cm^{-1} . (*) Bandas do padrão KNO_3 .

No caso do croconato de Ferro (III), um modo particularmente bastante intensificado no espectro excitado em 514,5 nm (Figura 53) foi o modo ν_1 em ca. 1721 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$ sim.), sugerindo a presença de uma transição eletrônica onde o cromóforo envolve os grupos carbonílicos, semelhante ao caso do complexo Ti(IV)/croconato [232].

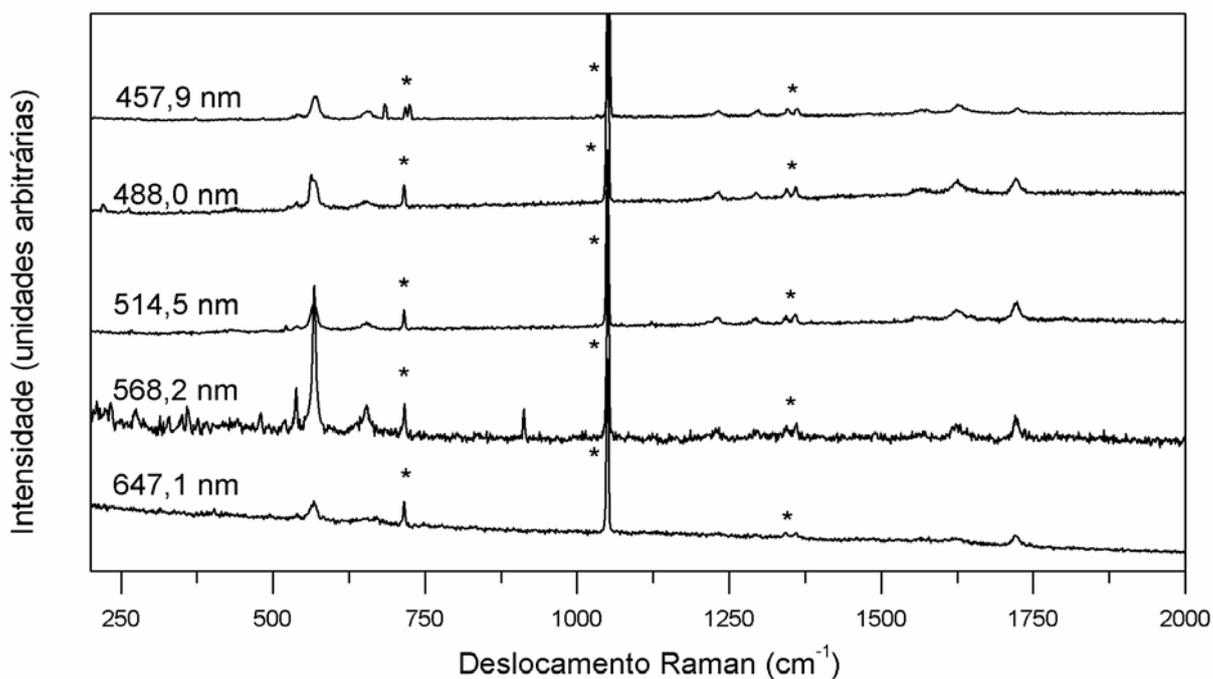


Figura 48. Espectros Raman do Fe(III)CR no estado sólido, com as radiações excitantes indicadas. Resolução espectral de 4 cm^{-1} . (*) Bandas do padrão KNO_3 .

Porém, na medida em que a radiação excitante vai para o azul, o modo ν_1 experimenta desintensificação, ao passo que os outros modos são ligeiramente intensificados, sugerindo a pré-ressonância com outra transição eletrônica no UV próximo, a qual será oportunamente investigada por excitação com linhas do laser no ultravioleta (406,7 e 413,1 nm, Kr^+). Estes experimentos serão repetidos com uma concentração do complexo maior, para que as bandas do padrão não fiquem muito desproporcionais em relação às dos complexos, o que permitirá obter dados mais confiáveis.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

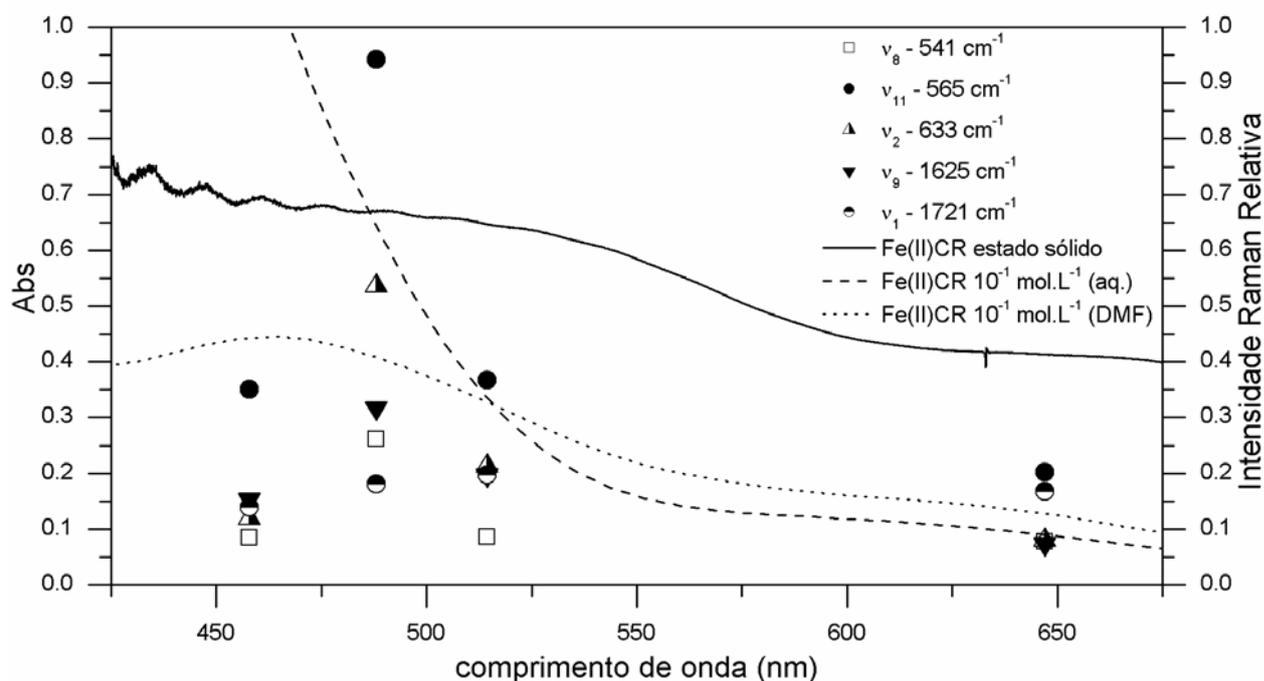


Figura 49. Perfis de excitação Raman com os modos vibracionais indicados do complexo Fe(II)CR no estado sólido, sobrepostos aos espectros de absorção.

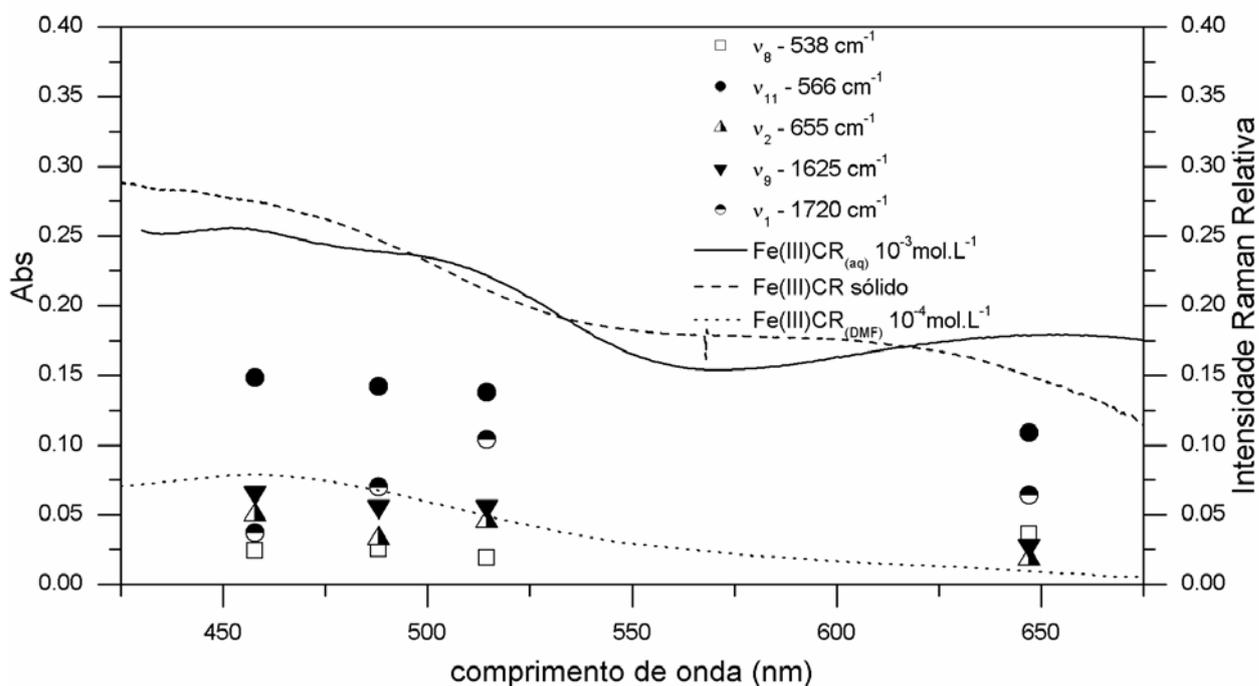


Figura 50. Perfis de excitação Raman com os modos vibracionais indicados do Fe(III)CR no estado sólido, sobrepostos aos espectros de absorção.

4.2.3.2.6 Análise termogravimétrica

Os termogramas exibem as mesmas características do Fe(II)CR, por isso não realizamos a descrição novamente do processo de decomposição, apenas expressamos o resultado graficamente, para a comparação na Figura 51.

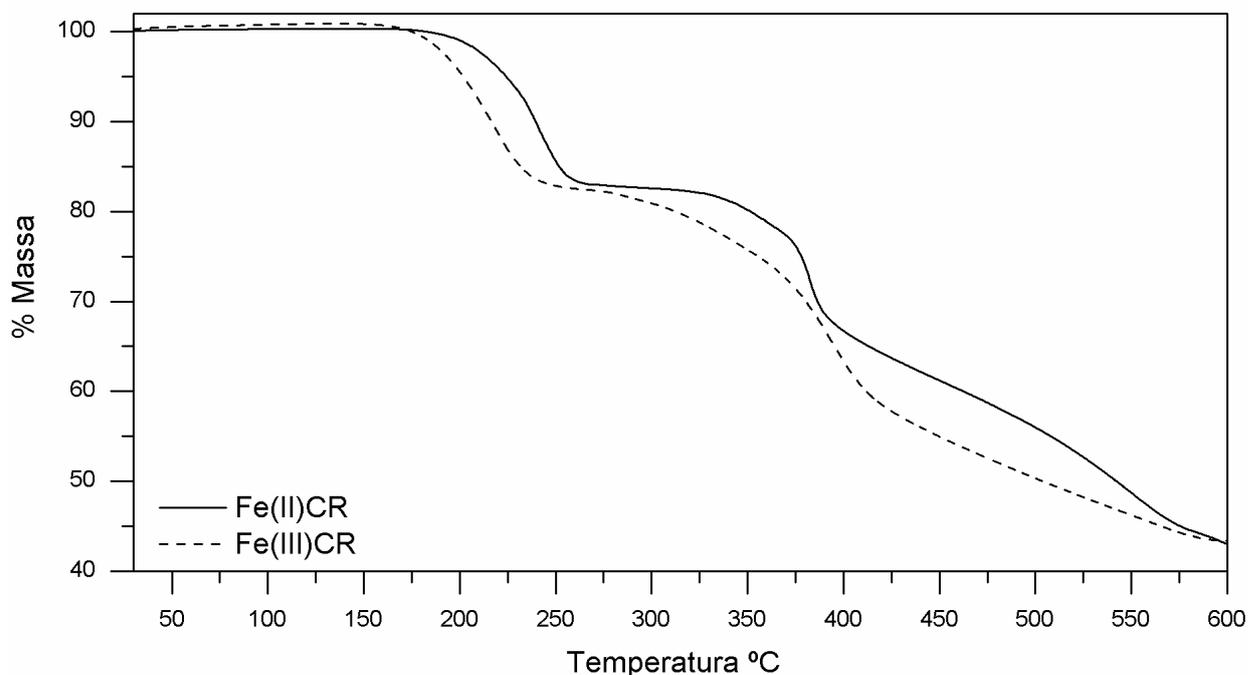


Figura 51. Análise termogravimétrica comparando os produtos das reações Fe(II)CR e Fe(III)CR.

4.2.3.2.7 Resultados computacionais

Calculamos apenas a espécie monomérica, expressa na Figura 55. Os cálculos do Fe(III)CR alto spin e do Fe(II)CR baixo spin, resultaram em estruturas relativamente simétricas, já o Fe(II)CR alto spin mostrou uma das águas afastada por cerca de 3Å, o que leva a crer que temos que construir um modelo mais realístico para o mesmo, ou seja, montar uma estrutura com pelo menos duas moléculas de croconato, cálculo que está em fase final de convergência. As ligações estão mais ou menos dentro da faixa destes compostos, mas não houve uma boa aproximação, o que exige um refinamento maior, como o aumento da base, utilizando 6-31+G(d,p) para os átomos não metálicos, e manter o pseudo-potencial LANL2DZ para os átomos metálicos.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

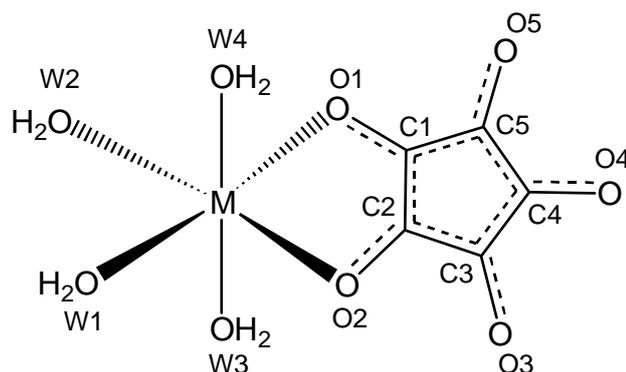


Figura 52. Representação da estrutura calculada.

Tabela 15 – Resultados estruturais.

Ligação	Fe(II)CR _{BS}	Fe(II)CR _{AS}	Fe(III)CR _{AS}	Exp.(Fe(II)CR)
M-O1	1,961	2,211	2,142	2,202
M-O2	1,961	2,021	2,101	2,134
M-O(W1)	2,032	3,365	2,116	2,115
M-O(W2)	2,032	2,135	2,075	2,115
M-O(W3)	2,009	2,005	2,154	2,191
M-O(W4)	2,009	2,084	2,154	2,228
C1-O1	1,345	1,353	1,297	1,258
C2-O2	1,345	1,330	1,301	1,249
C3-O3	1,246	1,242	1,234	1,236
C4-O4	1,234	1,232	1,225	1,247
C5-O5	1,246	1,247	1,235	1,238
C1-C2	1,405	1,395	1,433	1,441
C2-C3	1,459	1,468	1,482	1,465
C3-C4	1,534	1,538	1,544	1,463
C4-C5	1,534	1,533	1,543	1,479
C5-C1	1,459	1,454	1,482	1,454

Com os resultados expressos na Tabela 18 calculamos alguns parâmetros termodinâmicos (ver as fórmulas usadas em anexo III). Calculamos a diferença de energia entre o Fe(III)CR e o Fe(II)CR, $\Delta H^* = -176,53 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ e um de $\Delta G^* = -$

4 – RESULTADOS e DISCUSSÕES

174,81 Kcal.mol⁻¹, sendo consistente com todas as nossas observações experimentais, sobre a instabilidade do Fe(III)CR.

Tabela 16– Resultados termodinâmicos.

	Fe(III)(H ₂ O) ₆ (AS)	Fe(II)CR _{BS}	Fe(II)CR _{AS}	Fe(III)CR _{AS}
E _{el.}	-580,952128	-991,2658245	-991,3216761	-991,0420478
ZPE	0,152051	0,145721	0,142289	0,142674
E _n	0,167173	0,164128	0,160957	0,162641
H _n	0,168117	0,165072	0,161901	0,163585
G _n	0,111925	0,100764	0,094212	0,093164

Valores de energia em HF (1HF = 627,5095Kcal.mol⁻¹ = 27,2116 eV).

5 CONCLUSÕES

5.1 Série M(II)CR

Os resultados da análise termogravimétrica e de espectroscopia vibracional, nos oferecem subsídios para que a estrutura do Ni(II)CR seja igual a dos demais membros da série, podendo haver ligações de hidrogênio mais fortes no sólido.

A eletroquímica da série M(II)CR é marcada por uma forte dificuldade do ânion croconato em realizar a etapa de formação do ânion radical, esta dificuldade é causada pelo fato do croconato estar complexado até o momento da primeira oxidação, ocorrendo uma desaceleração da saída do elétron, fato confirmado por valores mais baixos do coeficiente de difusão destes complexos, nos casos em que o processo é controlado por difusão. Após ocorrer o primeiro processo ocorre também a descomplexação devido a um enfraquecimento das ligações, e também a menores constantes de formação para os complexos do ânion radical e do croconato neutro. O segundo processo ocorre imediatamente após a descomplexação, pois isto só observamos um pico nestes casos. Quando olhamos para os voltamogramas de onda quadrada, conseguimos visualizar os processos redox do ânion croconato, dando um indício que a complexação só acontece após a etapa de redução do ânion radical para o diânion. Somente o Ni(II)CR não apresentou os dois picos de redução do croconato, podendo ser um reflexo de sua baixa solubilidade, ou devido a não descomplexação neste caso. Outro fator importante a se notar é a existência de uma ordem de correlação proporcional entre as constantes de formação encontradas e os valores dos deslocamentos dos picos de oxidação, dando subsídio para que o maior deslocamento seja reflexo de uma constante de formação maior também, o que causaria um impedimento para a saída do elétron.

5.2 Al(III)CR

A possibilidade de formação de um sólido com pontes hidroxô entre os átomos de Al(III) complexado ao ânion croconato, é bastante plausível, visto que o diagrama de espécie gerado nos oferece suporte, e os valores das constantes são compatíveis para estas espécies $\log K_{Al(III)CR} = 7,64$ $\log K_{Al(III)CR} = -1,62$. Estes dados oferecem oportunidade de comparar ambas espécies com ou sem pontes hidroxô,

5 – CONCLUSÕES

verificar o grau de perturbação causado na estrutura eletrônica do ligante complexado.

5.3 Cr(III)CR

Após a defesa da tese foi obtido por difração de raios-X a estrutura do composto (Figura 53), mas infelizmente sua resolução é baixa o que impede sua publicação. Este tipo de estrutura onde o croconato faz ponte entre dois centros metálicos que já estão ligados, é consistente com o fato de o esquarato apresentar o mesmo arranjo nos complexos $\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [82] e $\text{Sn}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{MeOH})_2(\text{Cl})_4$ [239].

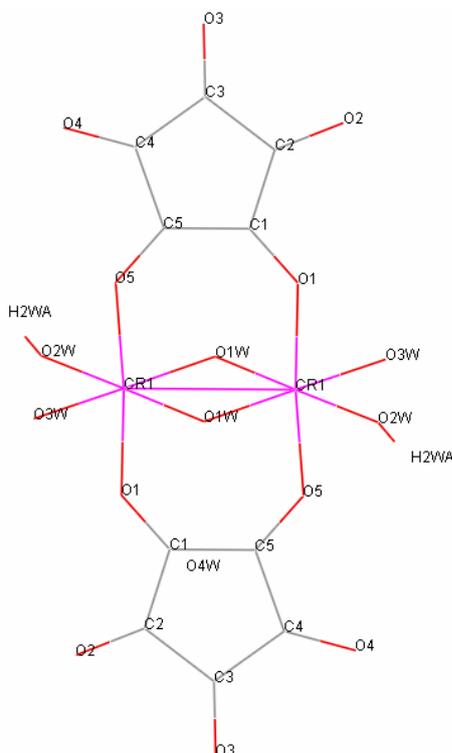


Figura 53. Estrutura tridimensional com baixa resolução do Cr(III)CR .

5.4 Fe(III)CR

A obscuridade na estrutura deste complexo motivou em grande parte este trabalho de mestrado, com base em todas as observações experimentais e cálculos computacionais, acreditamos que o Fe(III)CR é formado em uma primeira etapa de complexação como observado através das medidas de cinética rápida. Este primeiro produto se decompõe espontaneamente, como mostram os valores termodinâmicos

5 – CONCLUSÕES

calculados. O produto de decomposição precipita como uma mistura de Fe(II)CR e Fe(II) complexado com o ânion radical em pequena quantidade. Os espectros Mössbauer confirmaram a redução do Fe(III), e os espectros de ressonância paramagnética eletrônica confirmaram a existência do complexo de Fe(II) com o ânion radical croconato. Esta redução do Fe(III) se dá pela decomposição de algumas moléculas de croconato. Sendo este refletido no baixo rendimento da sua síntese. Calculamos que aproximadamente $\frac{1}{4}$ do croconato foi consumido para realizar a redução do Fe(III). Ao observar os espectros Raman vemos que os modos de vibração do anel se encontram deslocados e mais largos, como também o aparecimento de modos inativos, sugerindo que houve uma perturbação do anel, dando mais subsídio para o complexo Fe(III)CR⁺.

6 PESPERSPECTIVAS

- Uma boa perspectiva seria obter um difratograma de nêutrons, e assim verificar a distribuição de cargas nestes polímeros de coordenação;
- Obter o difratograma de Raios-X para os compostos Ni(II)CR;
- Cristalizar as possíveis espécies do Al(III)CR;
- Aumentar o nível de cálculo, como também aprimorar os modelos, uma alternativa seria testar o CASSCF utilizando uma configuração envolvendo todos os elétrons orbitais de valência do croconato e do Fe(III), para encontrar os estados excitados, e realizar a atribuição do espectro eletrônico. Este cálculo pode proceder com a estrutura já otimizada para o Fe(III)CR. Ainda a nível de cálculo outro fato seria calcular o parâmetro J de Heisenberg para um possível polímero do ânion radical.
- Efetuar uma análise multivariada com as propriedades medidas nestes experimentos;
- Com base no levantamento bibliográfico e na experiência adquirida sobre este tema, sintetizar novos pseudooxocarbonos, novos compostos de coordenação, de oxocarbonos, pseudooxocarbonos e destes com ligantes mistos e possivelmente formação de arranjos supramoleculares;
- Verificar possíveis aplicações tecnológicas.
- Utilizar este estudo como auxílio para o desenvolvimento de uma química supramolecular para o ligante croconato e seus derivados.

7 ANEXO I

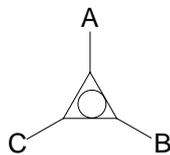


Figura 54. Representação dos derivados do ânion deltato.

Tabela 17 – Pseudooxocarbonos da série C_3 .

A	B	C	Ref.
$C(CN)_2$	$C(CN)_2$	$C(CN)_2$	[240]
NCN	NCN	NCN	[241]
S	S	S	[242]
NCN	NCN	NEt ₃	[243]
NCN	NCN	O	[243]
NCN	NCN	S	[243]
NCN	NCN	Se	[243]
$C(CN)_2$	$C(CN)_2$	NEt ₃	[244]
$C(CN)_2$	$C(CN)_2$	O	[244]
$C(CN)_2$	$C(CN)_2$	S	[244]
$C(CN)_2$	$C(CN)_2$	NCN	[244]
H	O	O	[245, 246]
H	S	S	[246]

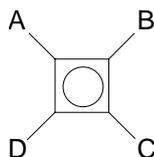
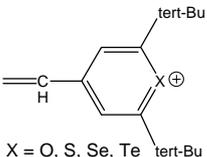
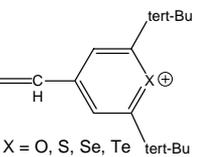
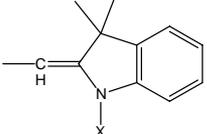
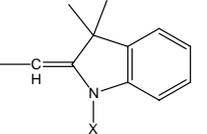
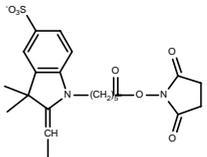
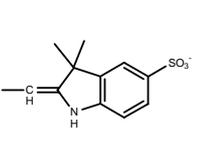
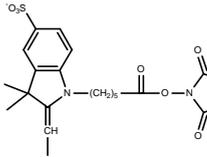
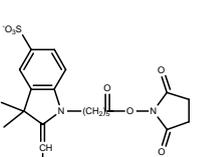
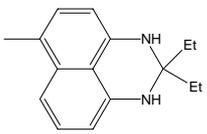
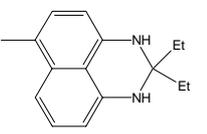
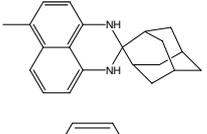
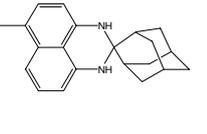
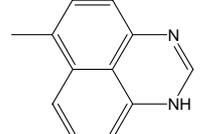
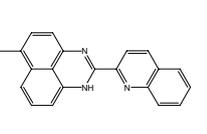
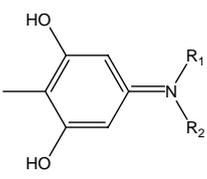
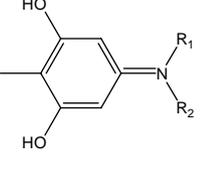
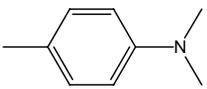
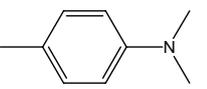
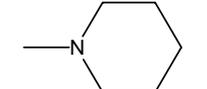
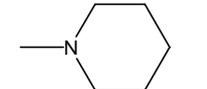
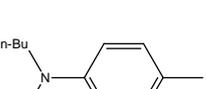
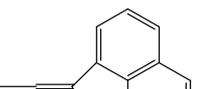
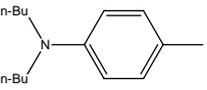
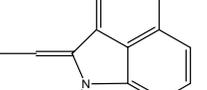
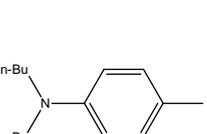
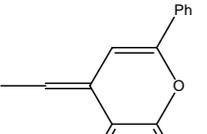


Figura 55. Representação dos derivados do ânion esquarato.

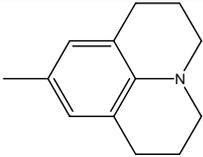
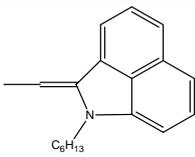
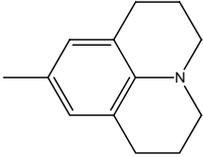
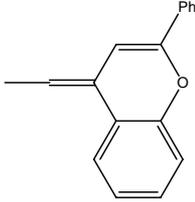
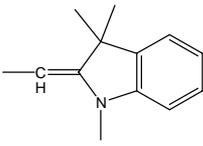
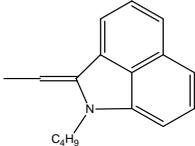
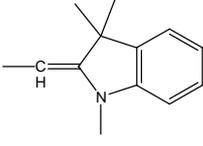
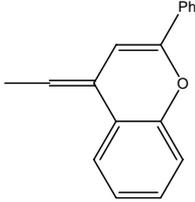
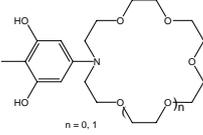
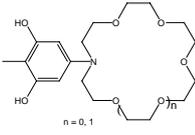
Tabela 18– Pseudooxocarbonos da série C₄.

A	B	C	D	Ref.
C(CN) ₂	N(CH ₃) ₂	S	S	[247]
C(CN) ₂	S	S	S	[247]
NCN	N(CH ₃) ₂	S	S	[248]
NCN	S	S	S	[248]
C(CN) ₂	O	O	O	[249]
C(CN) ₂	C(CN) ₂	O	O	[249]
C(CN) ₂	O	O	O	[249]
C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂	O	[249]
C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂	[249, 250]
C(CN) ₂	NR ₂	C(CN) ₂	O	[249]
NCN	O	O	O	[251]
NCN	O	NCN	O	[251]
NCN	NCN	NCN	O	[251]
NCN	NCN	NCN	NCN	[251]
NCN	N(CH ₃) ₂	NCN	O	[251]
C(CN) ₂	S	C(CN) ₂	O	[251]
C(CN) ₂	Se	C(CN) ₂	O	[251]
C(CN) ₂	NCN	C(CN) ₂	O	[251]
NCN	S	NCN	O	[251]
NCN	Se	NCN	O	[251]
NR ₂	Se	O	O	[252]
C[PO(OEt) ₂] ₂ C	O	C[PO(OEt) ₂] ₂	O	[253]
N		CN		
CHNO ₂	CHNO ₂	O	O	[253]
CHNO ₂		O	O	[253]
	O		O	[254]

7 – ANEXO I

	O		O	[255]
X = H, CH ₃ , C ₂ H ₅		X = H, CH ₃ , C ₂ H ₅		
	O		O	[256]
	O		O	[256]
	O		O	[257]
	O		O	[257]
	O		O	[257]
	O		O	[258]
	O		O	[258]
	O		O	[259]
	O		O	[259]
	O		O	[260]
	O		O	[260]

7 – ANEXO I

	O		O	[260]
	O		O	[260]
	O		O	[260]
	O		O	[260]
	O		O	[261]

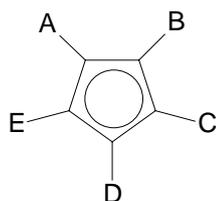


Figura 56. Esquema de representação dos derivados do ânion croconato.

Tabela 19 – Pseudooxocarbonos da série C_5 .

A	B	C	D	E	Ref.
S	S	O	O	O	[262, 263]
S	S	O	$C(CN)_2$	O	[247]
Cl	Cl	O	$C(CN)_2$	O	[264]
NCN	NCN	O	O	O	[265]
O	O	$C(CN)_2$	O	$C(CN)_2$	[266]
O	O	NCN	O	NCN	[265]
O	O	NCN	O	$(H_3C)_2N$	[265]
O	O	NCN	O	O	[265]
$C(CN)_2$	$C(CN)_2$	O	$C(CN)_2$	O	[266, 267]
 $X = O, S, Se, Te$	O	 $X = O, S, Se, Te$	O	O	[254]
	O		O	O	[268]

8 Equilíbrio Químico

8.1 Curvas de titulação

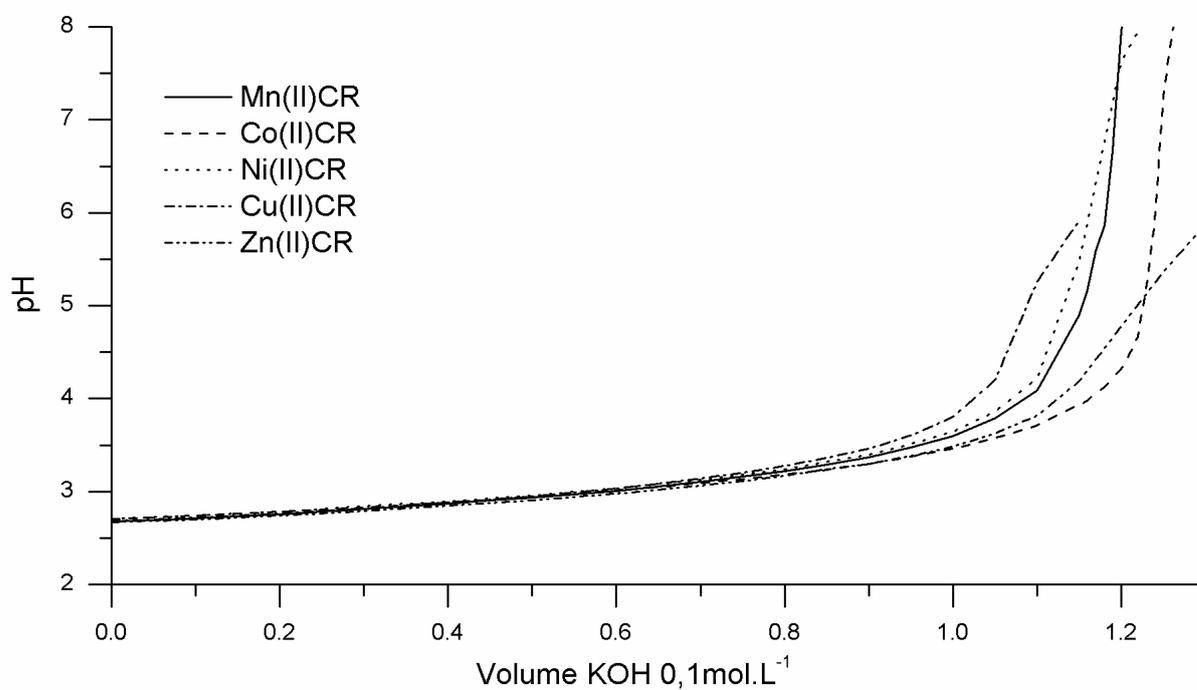


Figura 57. Curvas de titulação para as espécies MCR na proporção de 0,05 mmol de ligante e metal, com $\mu=0,1$ (KCl) (onde $M=(Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ e $Zn(II))$).

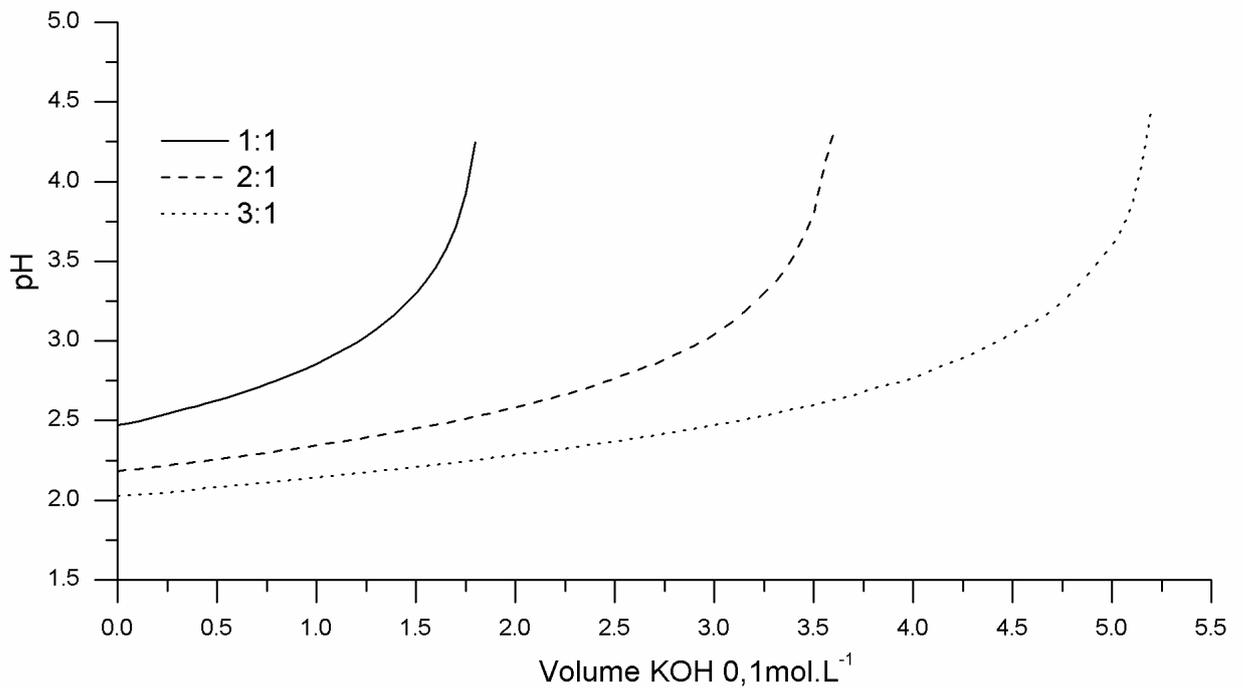


Figura 58. Curvas de titulação para o Fe(II)CR na proporção de 0,1 mmol de metal, para diferentes proporções de ligante, com $\mu=0,1$ (KCl).

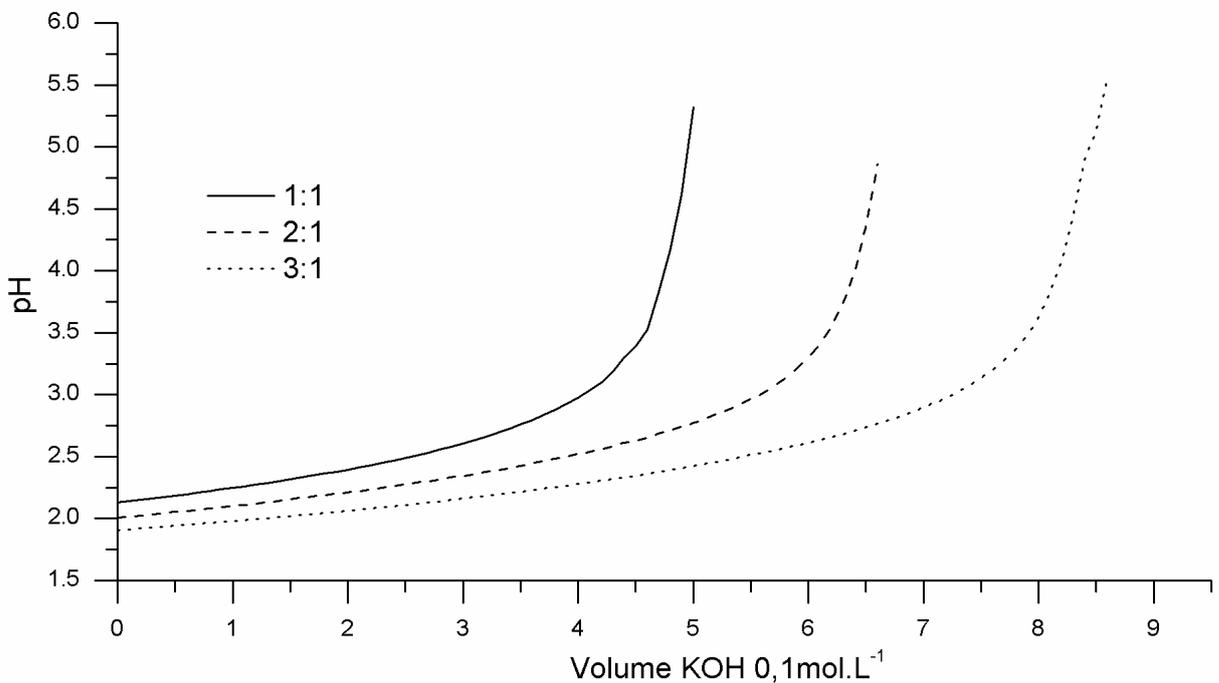


Figura 59. Curvas de titulação para o Fe(III)CR na proporção de 0,1 mmol de metal, para diferentes proporções de ligante, com $\mu=0,1$ (KCl).

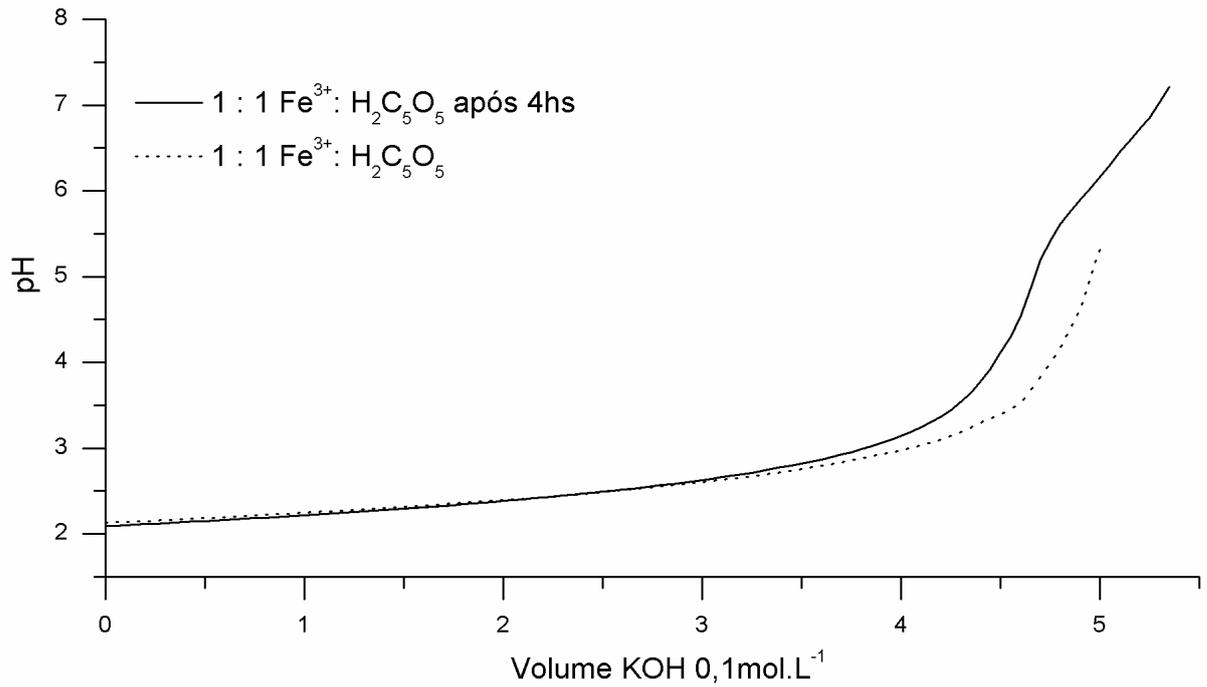


Figura 60. Comparação das curvas de titulação para do Fe(III)CR, titulada em tempos diferentes, com $\mu=0,1$ (KCl).

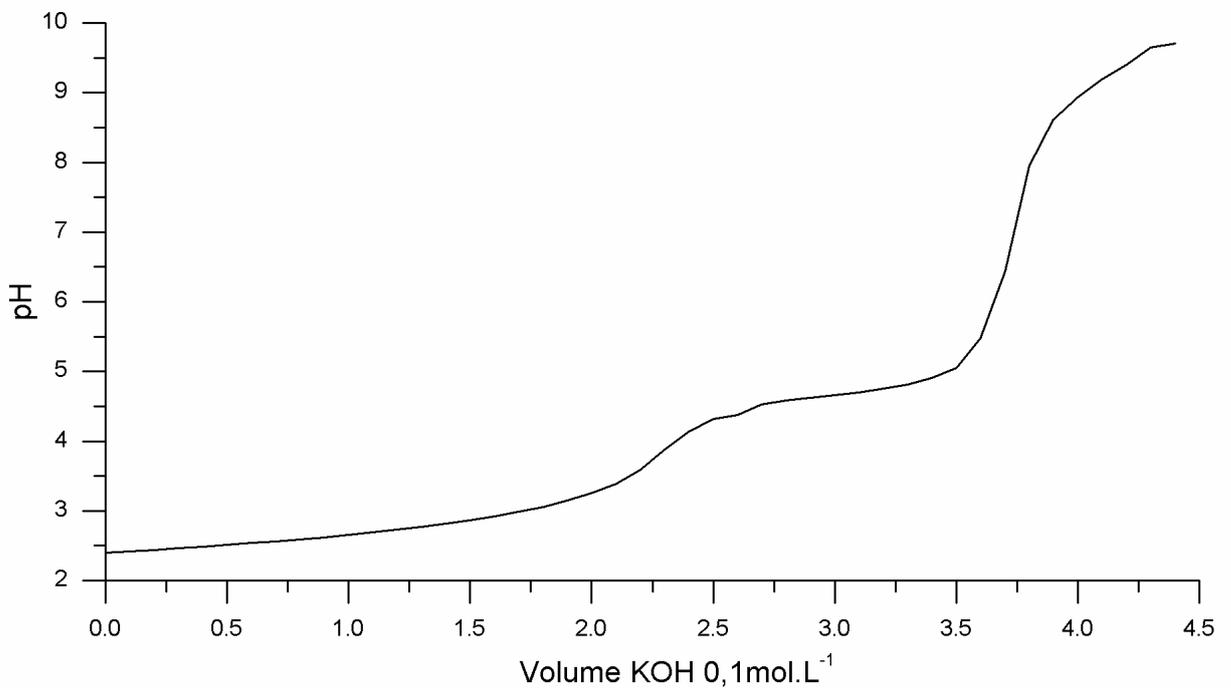


Figura 61. Curvas de titulação para o Al(III)CR na proporção de 0,05 mmol de ligante e metal, com $\mu=0,1$ (KCl)

8.2 Diagramas de espécies

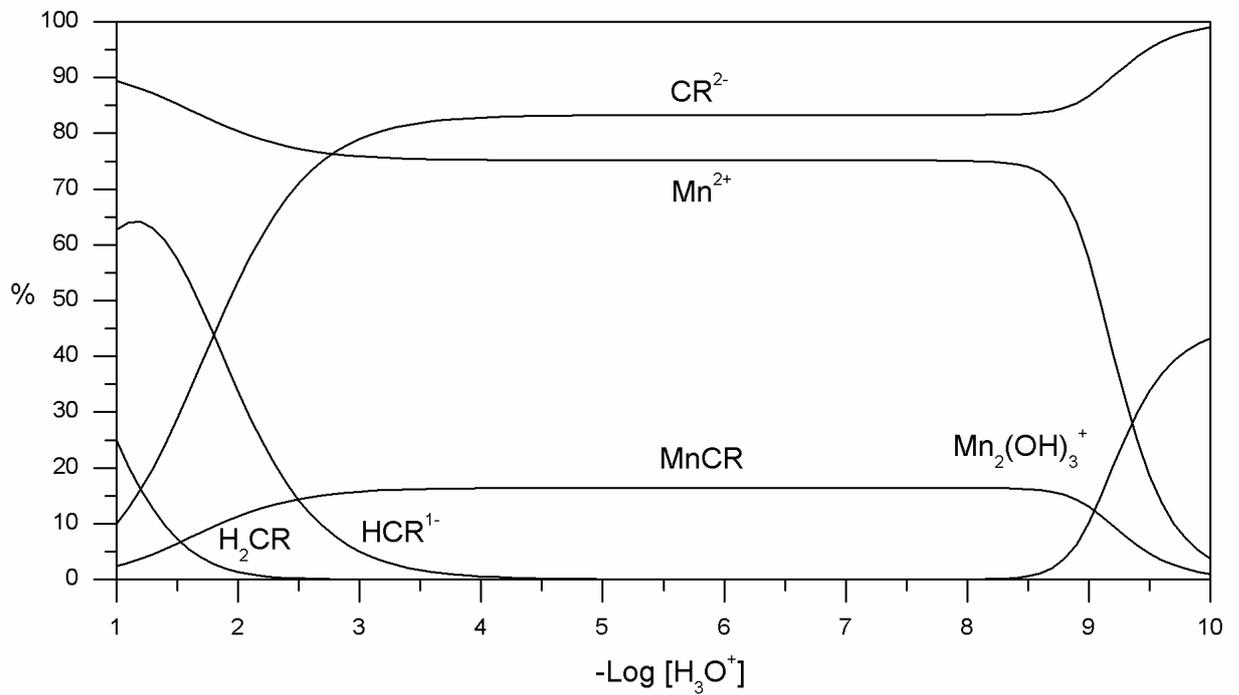


Figura 62. Diagrama de espécies para o Mn(II)CR.

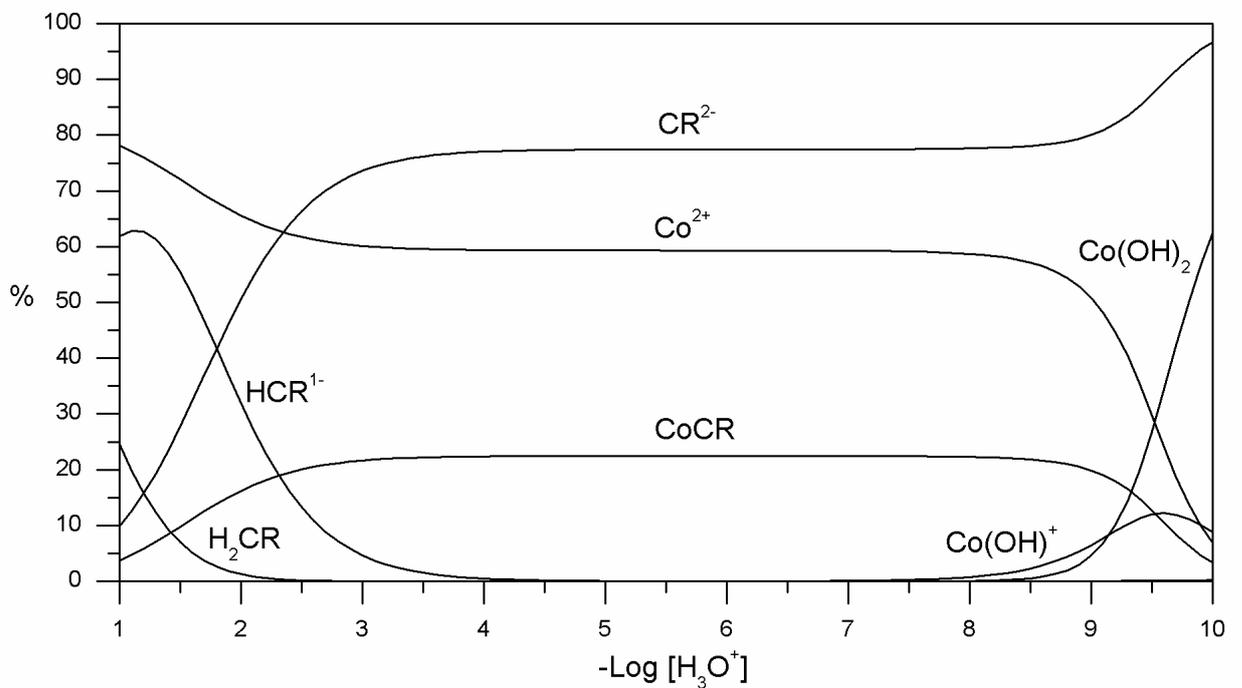


Figura 63. Diagrama de espécies para o Co(II)CR.

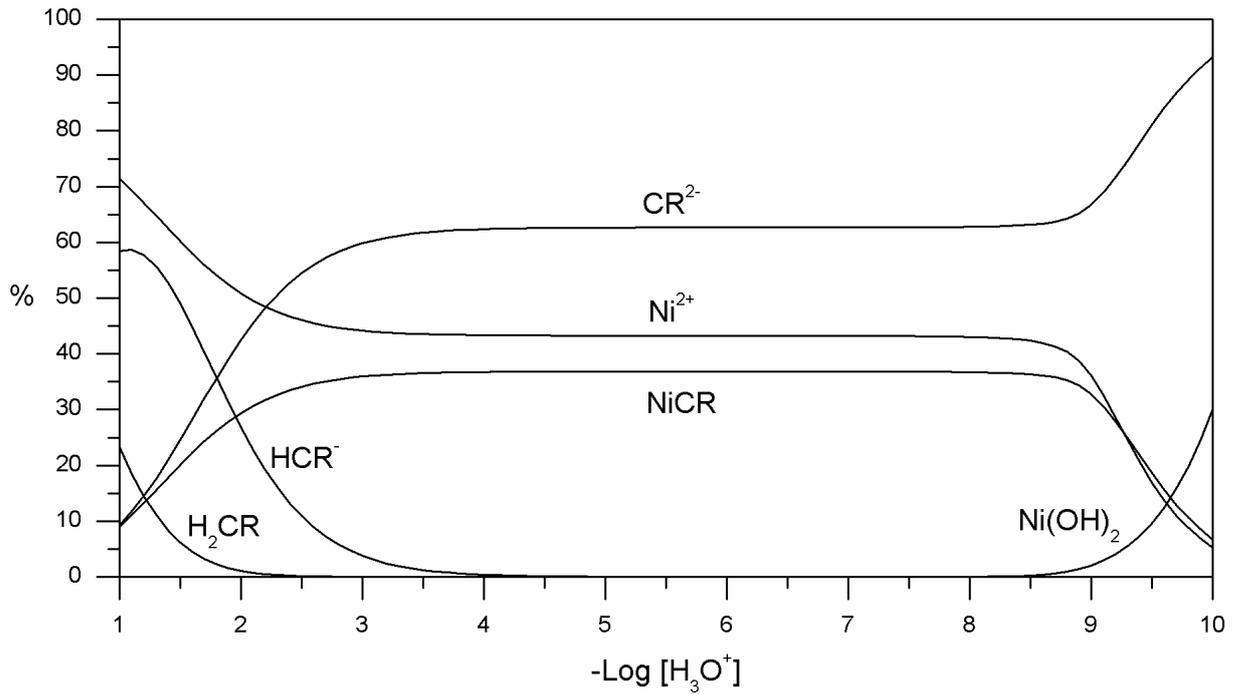


Figura 64. Diagrama de espécies para o Ni(II)CR.

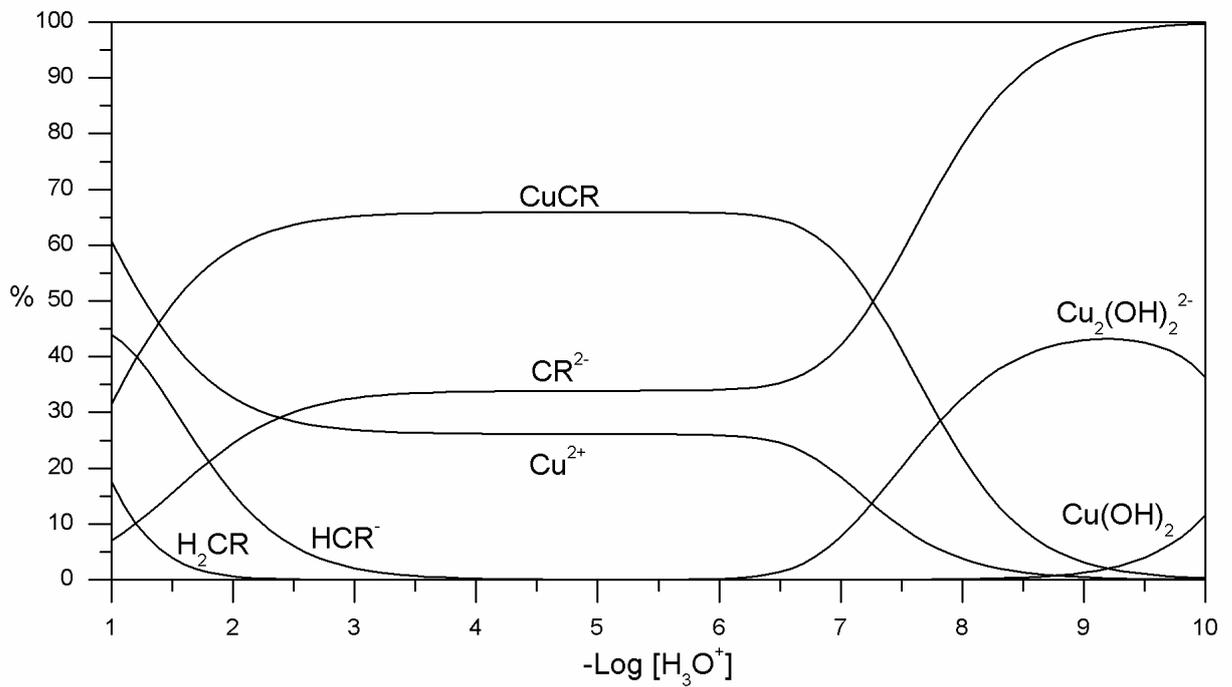


Figura 65. Diagrama de espécies para o Cu(II)CR

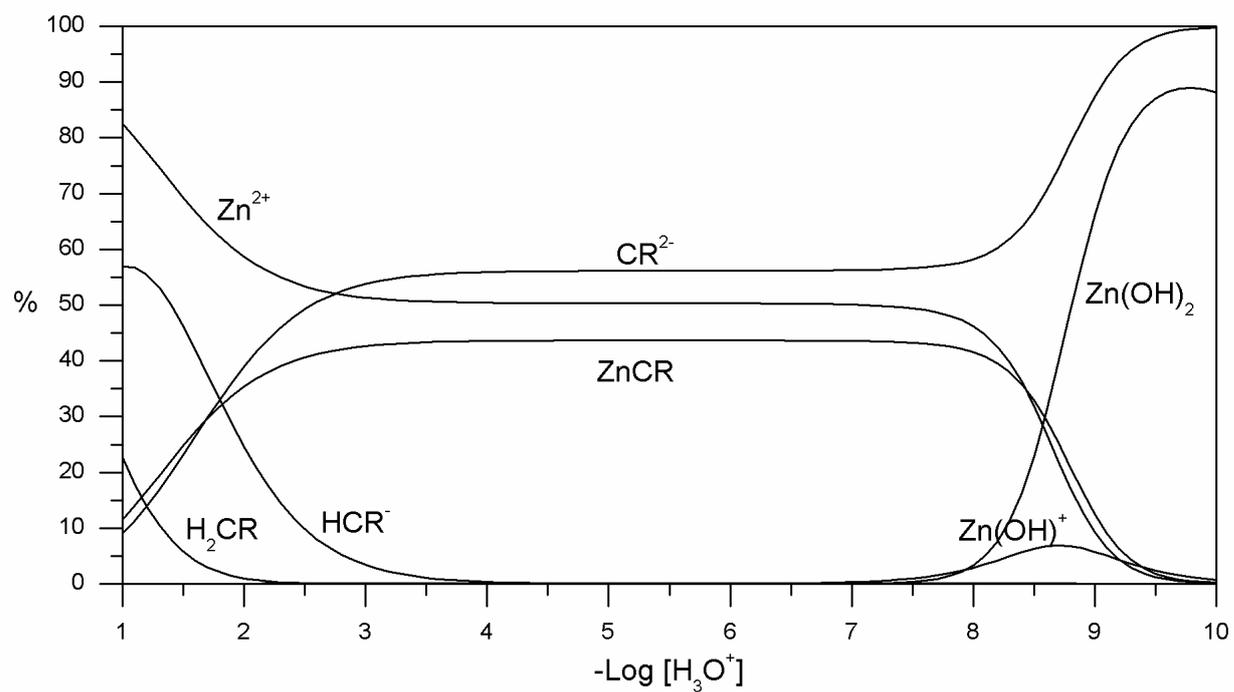


Figura 66. Diagrama de espécies para o Zn(II)CR.

9 ANEXO III

9.1 Resultados cinéticos

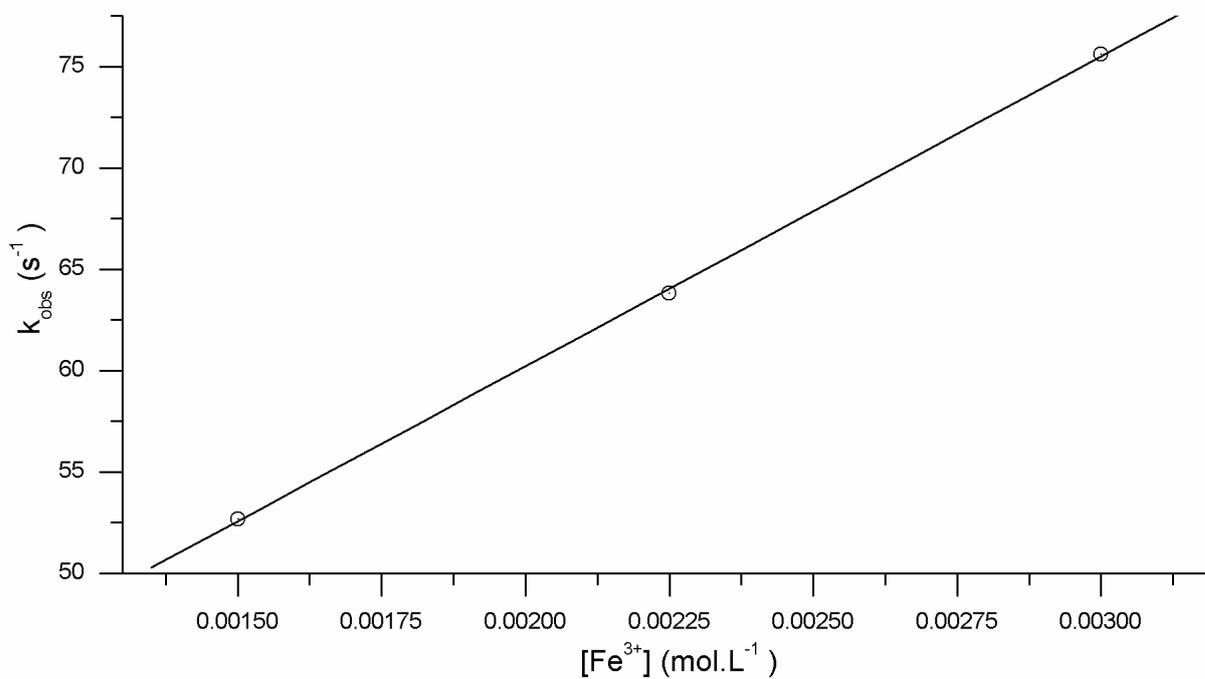


Figura 67. Variação do k_{obs} em relação a concentração de $Fe(III)$, em $\lambda = 452nm$, $[CR] = 10^{-4} mol.L^{-1}$, $[H_3O^+] = 10^{-2} mol.L^{-1}$, $\mu = 0,1(KCl)$.

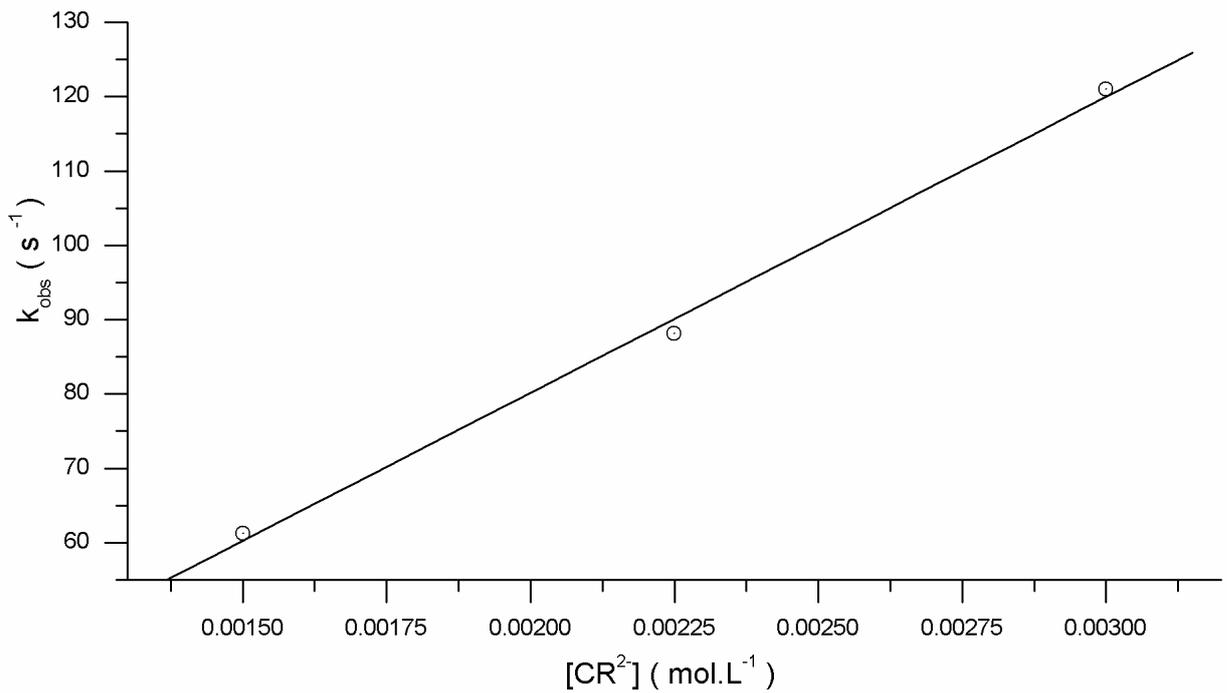


Figura 68. Variação da concentração de croconato, em $\lambda = 452\text{nm}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu = 0,1$ (KCl).

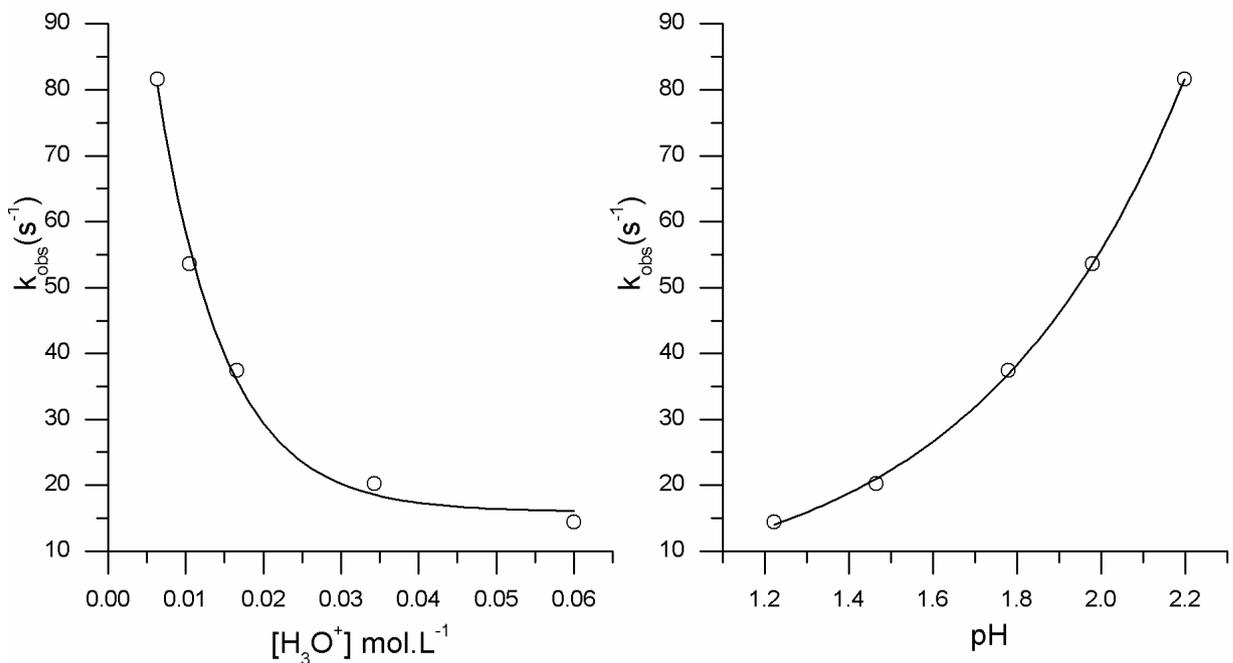


Figura 69. Variação do próton, em $\lambda = 452\text{nm}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CR}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu = 0,1$ (KCl).

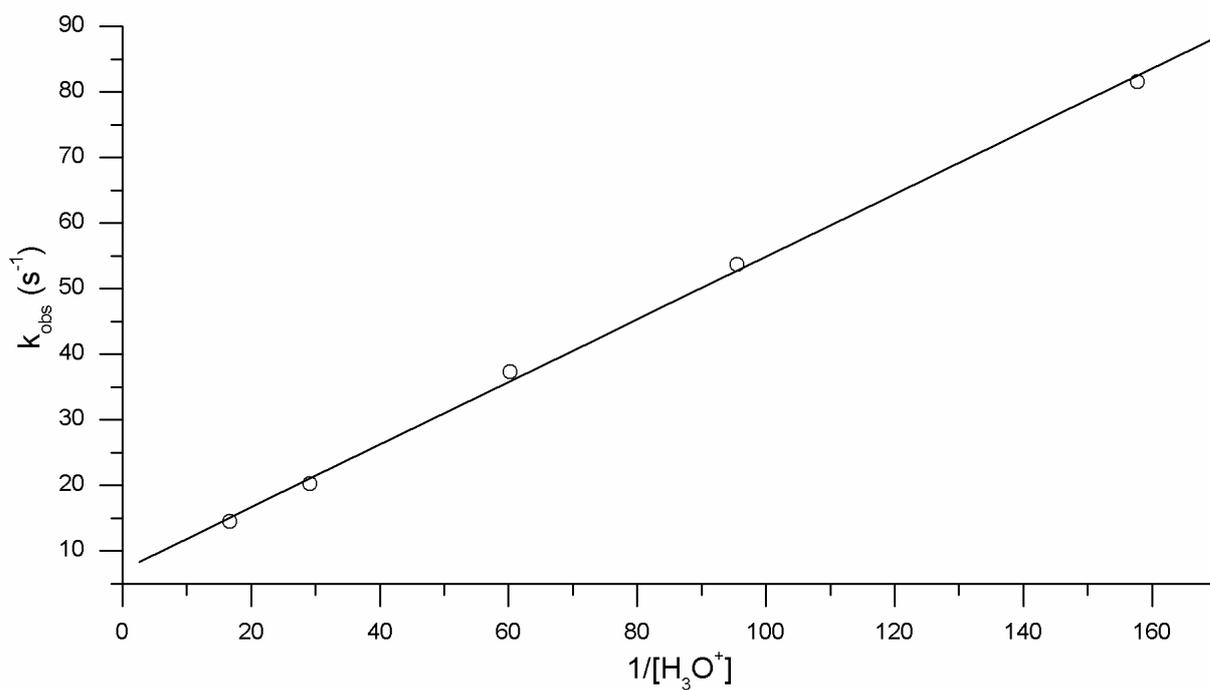


Figura 70. Variação da ordem inversa do $[\text{H}_3\text{O}^+]$

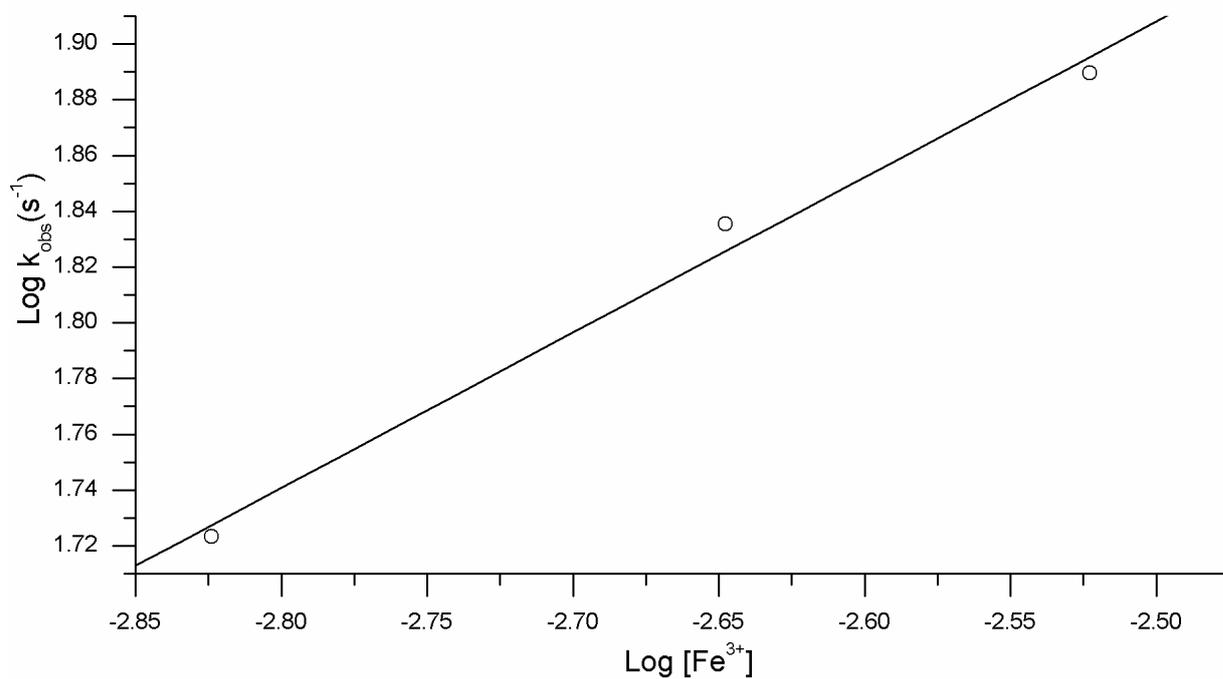


Figura 71. Gráfico utilizado para retirar a ordem de reação, em relação ao Fe(III).

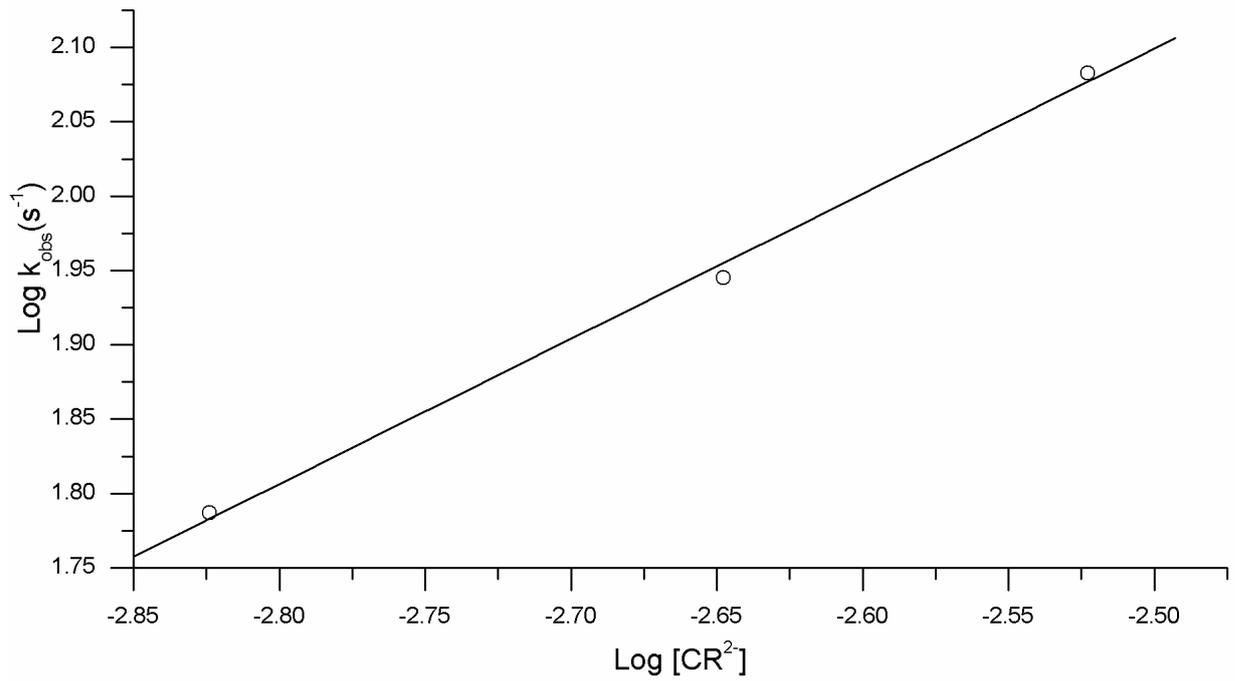


Figura 72. Gráfico utilizado para retirar a ordem de reação em relação ao CR.

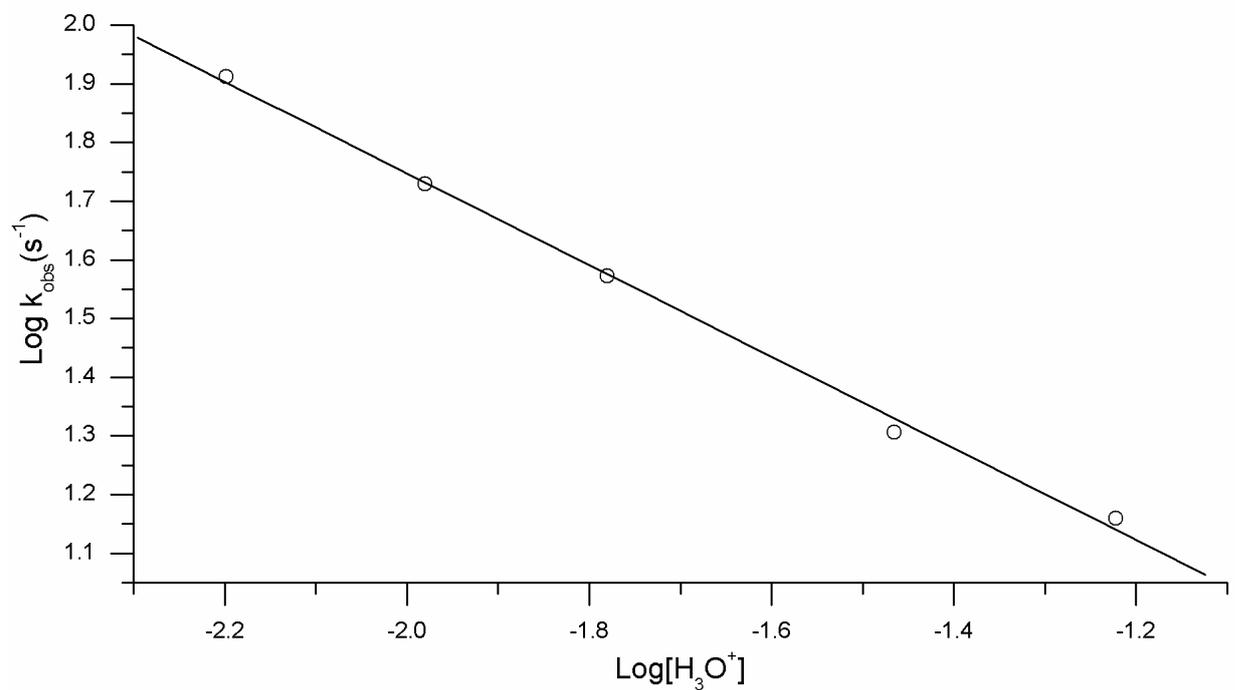


Figura 73. Gráfico utilizado para retirar a ordem de reação em relação ao próton.

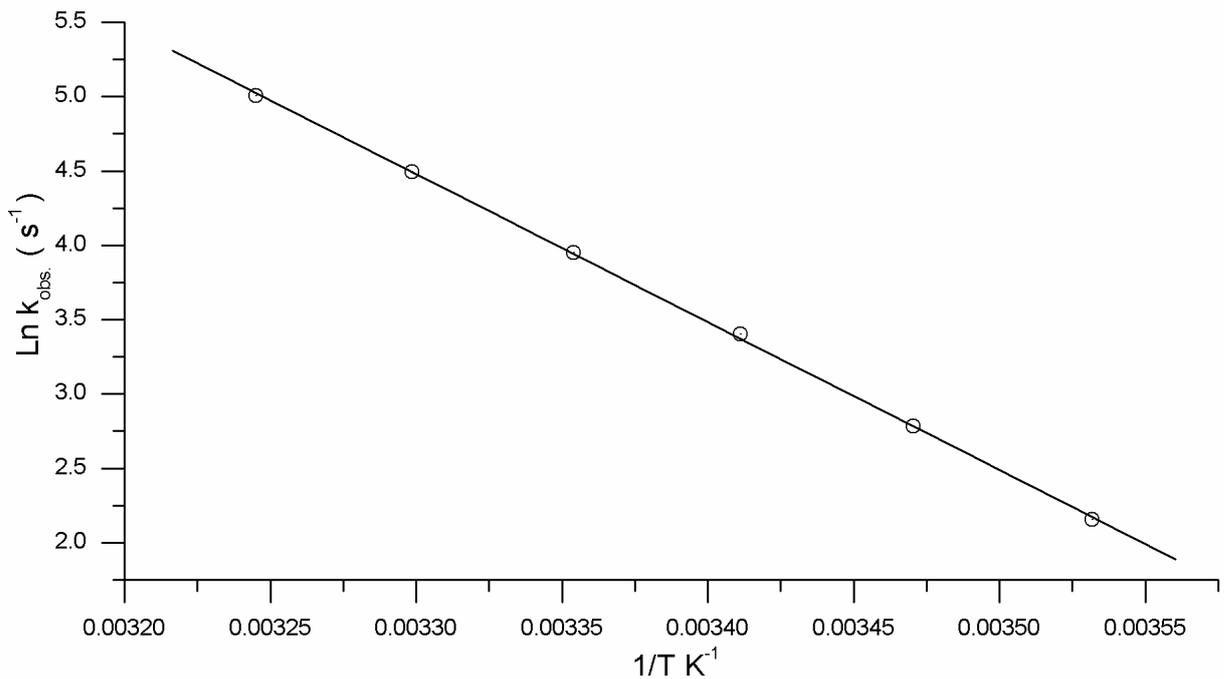


Figura 74. Propriedades de ativação ($\lambda = 452\text{nm}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CR}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu = 0,1$ (KCl)).

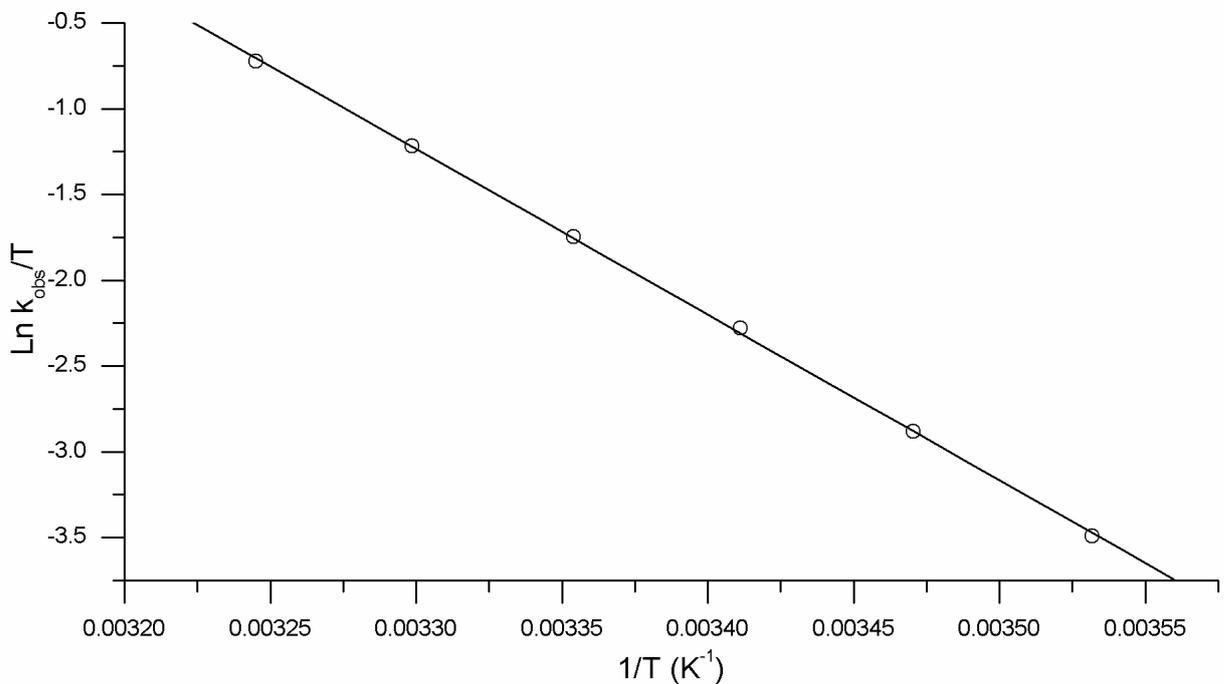


Figura 75. Propriedades de ativação ($\lambda = 452\text{nm}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CR}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu = 0,1$ (KCl)).

9 – ANEXO III

Fórmulas usadas para calcular os parâmetros de ativação.

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT$$

$$A = (e^{kt} / h) \exp(\Delta S^\ddagger / R)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$-\Delta H^\ddagger / R = \ln k / h + \Delta S^\ddagger / R = 23,8 + \Delta S^\ddagger / R$$

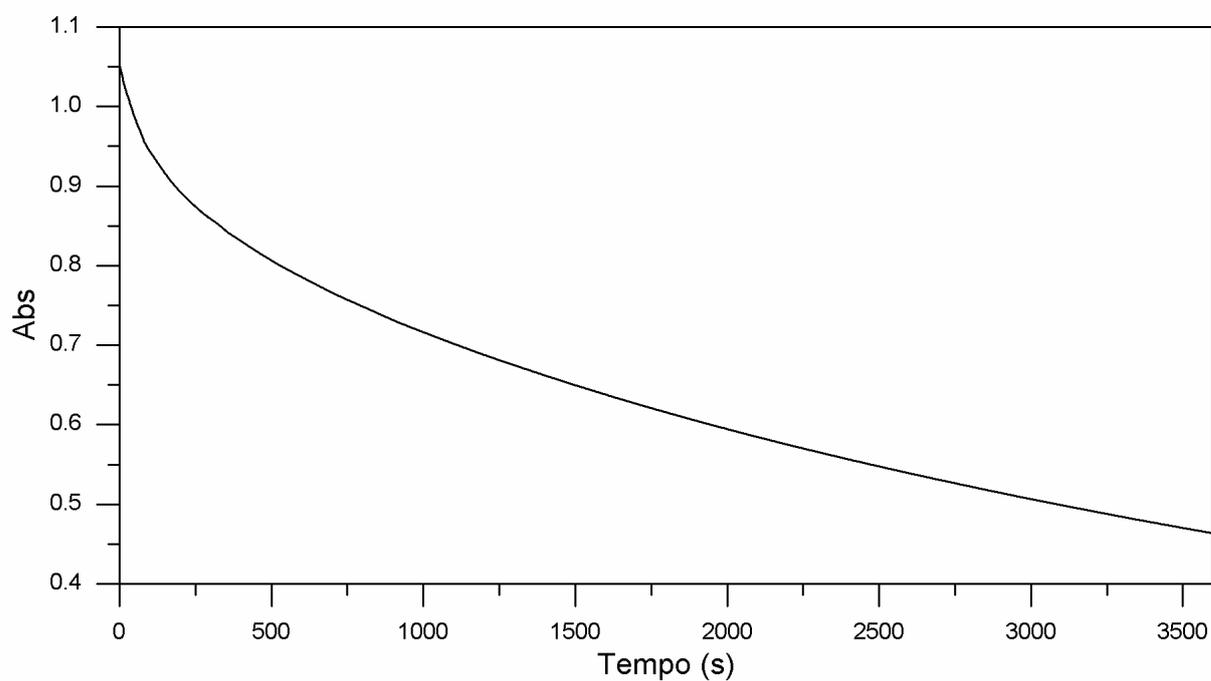


Figura 76. Cinética de decomposição da espécie transitória, monitoramento por UV-visível em $\lambda = 452\text{nm}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CR}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu = 0,1$ (KCl).

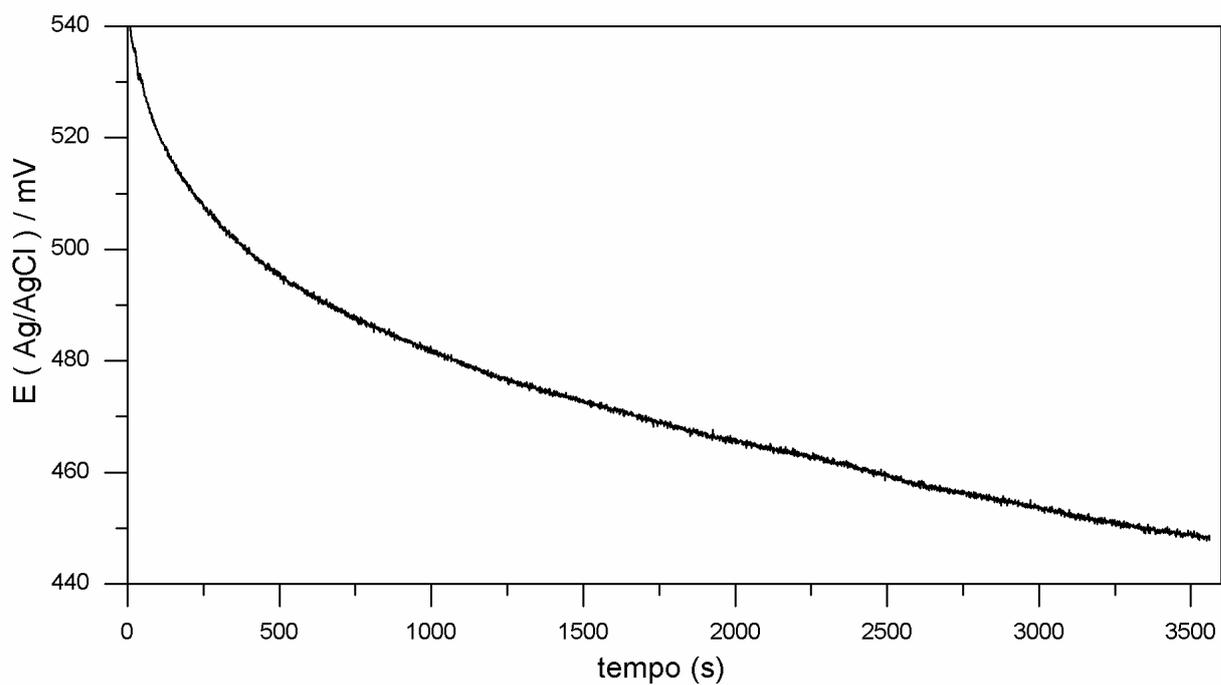


Figura 77. Desaparecimento da espécie formada através do monitoramento do potencial da solução, $[Fe^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[CR] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu = 0,1$ (KCl).

10 ANEXO III

10.1 Fórmulas usadas para tratar os resultados teóricos

⁰ referenciado ao estado padrão de 1 atm.

* referenciado ao estado padrão de 1 mol.L⁻¹.

$$E = E_{el} + ZPE$$

$$H^0 = E_{el} + H_n$$

$$G^0 = E_{el} + G_n$$

$$\Delta H^* = \Delta H^0 + RT$$

$$\Delta G^* = \Delta G^0 + RT \ln(\tilde{R}T)$$

$$S^* = (H^* - G^*)/T$$

Valores das constantes usadas

$$K_B = 3.30 \cdot 10^{-27} \text{ kcal.K}^{-1}$$

$$h = 1.58 \cdot 10^{-37} \text{ Kcal.s}^{-1}$$

$$R = 0.082 \text{ atm.L.K}^{-1} = 0.00192 \text{ Kcal.K}^{-1}$$

$$\tilde{R} := R c^* / p_0 = 0.0821 \text{ l.K}^{-1}$$

$$p_0 = 1,013 \text{ bar}$$

11 REFERÊNCIAS

- (1) BRUNNER, C. **Schweigger's J.**, v.38, p.517. 1823.
- (2) GMELIN, L. **Ann. Phys. (Leipzig) [2]**, v.4, p.1. 1825.
- (3) BOEZAART, A. G. J.; KLUYER, A. J.; HOF, T. **enzymologia**, v.7, p.257. 1939.
- (4) BOEZAART, A. G. J.; KLUYER, A. J.; HOF, T. **Chem. Abstr.**, v.34, p.6322. 1940.
- (5) FATIADI, A. J.; ISBELL, H. S.; SAGER, W. F. Cyclic Polyhydroxy Ketones .1. Oxidation Products of Hexahydroxybenzene (Benzenehexol). **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry**, v.A 67, p.153-158. 1963.
- (6) LIEBIG, J. **Ann. Chem.**, v.11, p.182. 1834.
- (7) HELLER, J. F. **Justus Liebig's Ann. Chem.**, v.24, p.1. 1837.
- (8) WEISS, E.; BUCHNER, W. Zur Kenntnis Der Sogenannten Alkalicarbonyle I - Die Kristallstruktur Des Kalium-Acetylendiolats, Kocbondcok. **Helvetica Chimica Acta**, v.46, p.1121-1130. 1963.
- (9) WEISS, E.; BUCHNER, W. Zur Kenntnis Der Sogenannten Alkalicarbonyle .2. Die Kristallstrukturen Des Rubidium-Acetylendiolats Und Caesium-Acetylendiolats, Rboc=Corb Und Csoc=Cocs. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**, v.330, p.251-258. 1964.
- (10) WEISS, E.; BUCHNER, W. Zur Kenntnis Der Sogenannten Alkalicarbonyle .V. Die Kristallstruktur Des Natriumacetylendiolats Naoc=Cona. **Chemische Berichte-Recueil**, v.98, p.126-129. 1965.

11 – Referências Bibliográficas

(11) YAMADA, K.; MIZUNO, N.; HIRATA, Y. Structure of Croconic Acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.31, p.543-549. 1958.

(12) YAMADA, K.; HIRATA, Y. Ring Enlargement of Croconic Acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.31, p.550-551. 1958.

(13) COHEN, S.; LACHER, J. R.; PARK, J. D. Diketocyclobutenediol. **Journal of the American Chemical Society**, v.81, p.3480-3480. 1959.

(14) WEST, R.; POWELL, D. New Aromatic Anions -3 Molecular Orbital Calculations on Oxygenated Anions. **Journal of the American Chemical Society**, v.85, p.2577-2580. 1963.

(15) ITO, M.; WEST, R. New Aromatic Anions .4. Vibrational Spectra and Force Constants for C404-2 and C505-2. **Journal of the American Chemical Society**, v.85, p.2580-2583. 1963.

(16) MACINTYRE, W. M.; WERKEMA, M. S. Charge-Transfer Self-Complex Formed in Potassium Squarate Monohydrate. **Journal of Chemical Physics**, v.40, p.3563-3566. 1964.

(17) BAENZIGER, N. C.; HEGENBARTH, J. J. Crystal Structure of Diammonium Croconate + Molecular Orbital Calculations on Croconate Ion. **Journal of the American Chemical Society**, v.86, p.3250-3254. 1964.

(18) EGGERDING, D.; WEST, R. Synthesis and Properties of Deltic Acid (Dihydroxycyclopropenone) and Deltate Ion. **Journal of the American Chemical Society**, v.98, p.3641-3644. 1976.

(19) PERICAS, M. A.; SERRATOSA, F. Synthetic Applications of Di-Tert-Butoxyethyne - Synthesis of Deltic and Squaric Acid. **Tetrahedron Letters**, p.4437-4438. 1977.

11 – Referências Bibliográficas

(20) LEIBOVIC, C. Theoretical Analysis of Structure of Monocyclic Oxocarbon Dianions C_{n-2}^{2-} ($n = 3, 4, 5, 6$). **Journal of Molecular Structure**, v.13, p.185-189. 1972.

(21) BETTERMANN, H.; DASTING, I.; WOLFF, U. Kinetic investigations of the laser-induced photolysis of sodium rhodizonate in aqueous solutions. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.53, p.233-245. 1997.

(22) WEST, R.; NIU, J. **Non-Bezenoid aromatics**. New York: Academic Press, v.1. 1969

(23) WEST, R.; NIU, J. **The chemistry of the carbonyl group**. New York, v.2. 1970. 241 p.

(24) SEITZ, G.; IMMING, P. Oxocarbons and Pseudooxocarbons. **Chemical Reviews**, v.92, p.1227-1260. 1992.

(25) WEST, R. **Chemistry of the oxocarbons**. New York: Academic Press. 1980

(26) SCHMIDT, A. H.; RIED, W. Preparative Chemistry of Cyclobutenedione .3. Synthesis of Quadratic Acid, Benzocyclobutenedione and Derivatives. **Synthesis-Stuttgart**, p.869-880. 1978.

(27) LAW, K. Y.; BAILEY, F. C. Squaraine Chemistry - Synthesis of Bis(4-Dimethylaminophenyl)Squaraine from Dialkyl Squarates - Mechanism and Scope of the Synthesis. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v.64, p.2267-2273. 1986.

(28) LAW, K. Y. Effects of Fabrication and Aging on the Xerographic Properties of Squaraine Photoreceptor Devices. **Journal of Imaging Science**, v.31, p.83-93. 1987.

11 – Referências Bibliográficas

(29) LAW, K. Y. Organic Photoconductive Materials - Recent Trends and Developments. **Chemical Reviews**, v.93, p.449-486. 1993.

(30) MELZ, P. J.; CHAMP, R. B.; CHANG, L. S.; CHIOU, C.; KELLER, G. S.; LICLICAN, L. C.; NEIMAN, R. R.; SHATTUCK, M. D.; WEICHE, W. J. Use of Pyrazoline-Based Carrier Transport Layers in Layered Photoconductor Systems for Electrophotography. **Photographic Science and Engineering**, v.21, p.73-78. 1977.

(31) TAM, A. C. Optoacoustic Determination of Photocarrier Generation Efficiencies of Dye Films. **Applied Physics Letters**, v.37, p.978-981. 1980.

(32) MERRITT, V. Y.; HOVEL, H. J. Organic Solar-Cells of Hydroxy Squarylium. **Applied Physics Letters**, v.29, p.414-415. 1976.

(33) MERRITT, V. Y. Organic Photo-Voltaic Materials - Squarylium and Cyanine-Tcnq Dyes. **Ibm Journal of Research and Development**, v.22, p.353-371. 1978.

(34) MUSSER, M. E.; DAHLBERG, S. C. The Surface Photo-Voltage of Squarylium Dye Films. **Applied Surface Science**, v.5, p.28-36. 1980.

(35) YAMIN, P.; PIECHOWSKI, A. P.; BIRD, G. R.; MOREL, D. Comparison of the Action of Some Merocyanine Dyes as Solar Photo-Voltaic Elements and as Photographic Sensitizers. **Journal of Physical Chemistry**, v.86, p.3796-3802. 1982.

(36) GRAVESTIJN, D. J.; STEENBERGEN, C.; VANDERVEEN, J. Single Wavelength Optical-Recording in Pure, Solvent Coated Infrared Dye Layers. **Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers**, v.420, p.327-331. 1983.

(37) SPORER, A. H. Laser Marking Process in an Oriented Dye Film. **Applied Optics**, v.23, p.2738-2743. 1984.

11 – Referências Bibliográficas

(38) ANDREWS, J. H.; KHAYDAROV, J. D. V.; SINGER, K. D. Contribution of the 2(1)Ag State to the 3rd-Order Optical Nonlinearity in a Squaraine Dye. **Optics Letters**, v.19, p.984-986. 1994.

(39) ASHWELL, G. J.; JEFFERIES, G.; HAMILTON, D. G.; LYNCH, D. E.; ROBERTS, M. P. S.; BAHRA, G. S.; BROWN, C. R. Strong 2nd-Harmonic Generation from Centrosymmetric Dyes. **Nature**, v.375, p.385-388. 1995.

(40) ASHWELL, G. J. Centrosymmetric molecules for second harmonic generation. **Advanced Materials**, v.8, p.248-256. 1996.

(41) DIRK, C. W.; KUZYK, M. G. Squarylium Dye-Doped Polymer Systems as Quadratic Electrooptic Materials. **Chemistry of Materials**, v.2, p.4-6. 1990.

(42) DIRK, C. W. Correction. **Chemistry of Materials**, v.3, p.207-207. 1991.

(43) DIRK, C. W.; HERNDON, W. C.; CERVANTESLEE, F.; SELNAU, H.; MARTINEZ, S.; KALAMEGHAM, P.; TAN, A.; CAMPOS, G.; VELEZ, M.; ZYSS, J.; LEDOUX, I.; CHENG, L. T. Squarylium Dyes - Structural Factors Pertaining to the Negative 3rd-Order Nonlinear-Optical Response. **Journal of the American Chemical Society**, v.117, p.2214-2225. 1995.

(44) GARITO, A. F. New High-Performance Electrooptic Polymers. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v.207, p.146-IEC. 1994.

(45) MORI, T.; MIYACHI, K.; KICHIMI, T.; MIZUTANI, T. Electrical and Luminescent Properties of Color-Changeable Organic Electroluminescent Diode Using Squarylium Dyes. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v.33, p.6594-6598. 1994.

(46) FURUKI, M.; PU, L. S.; SASAKI, F.; KOBAYASHI, S.; TANI, T. Monomolecular layer of squarylium dye J aggregates exhibiting a femtosecond optical response of delocalized excitons. **Applied Physics Letters**, v.72, p.2648-2650. 1998.

11 – Referências Bibliográficas

(47) STADELI, W.; HOLLENSTEIN, R.; PHILIPSBORN, W. V. C-13-Nmr Spectra, Structure and Reactivity of Cyclic Oxocarbons. **Helvetica Chimica Acta**, v.60, p.948-958. 1977.

(48) FABRE, P. L.; DUMESTRE, F.; SOULA, B.; GALIBERT, A. M. Spectroelectrochemical behaviour in dimethylformamide of pseudo-oxocarbons dianions derived from the croconate dianion. **Electrochimica Acta**, v.45, p.2697-2705. 2000.

(49) FABRE, P. L.; CASTAN, P.; DEGUENON, D.; PAILLOUS, N. A Photooxidation of Croconic Acid into Oxalic-Acid. **Canadian Journal of Chemistry- Revue Canadienne De Chimie**, v.73, p.1298-1304. 1995.

(50) ZHAO, B.; BACK, M. H. Kinetics of the Photochemical-Reactions of the Croconate Dianion in Aqueous-Solution. **Canadian Journal of Chemistry- Revue Canadienne De Chimie**, v.70, p.135-143. 1992.

(51) CASTRO, I.; FAUS, J.; JULVE, M.; JOURNAUX, Y.; SLETTEN, J. Complex-Formation between Squarate ($C_4O_4^{2-}$) and Cu(II) L = 2,2'-Bipyridyl, 2,2'-6',2'-Terpyridyl or Bis(2-Pyridyl-Carbonyl)Amide Anion (Bpca) in Dimethyl-Sulfoxide Solution - Crystal-Structure of $Cu_2(Bpca)_2(H_2O)_2(C_4O_4)$. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.2533-2538. 1991.

(52) WEST, R.; NIU, H. Y. New Aromatic Anions .7. Complexes of Squarate Ion with Some Divalent and Trivalent Metals. **Journal of the American Chemical Society**, v.85, p.2589-2592. 1963.

(53) TEDESCO, P. H.; WALTON, H. F. Metal Complexes of Squaric Acid (Diketocyclobutenediol) in Aqueous Solution. **Inorganic Chemistry**, v.8, p.932-935. 1969.

(54) WROBLESKI, J. T.; BROWN, D. B. Physical and Chemical Properties of Squarate Complexes .1. Spectral, Magnetic, and Thermal-Behavior of Dimeric Iron(III) Squarate. **Inorganic Chemistry**, v.17, p.2959-2961. 1978.

11 – Referências Bibliográficas

(55) WROBLESKI, J. T.; BROWN, D. B. Synthesis, Magnetic-Susceptibility, and Spectroscopic Properties of Single-Valence and Mixed-Valence Iron Oxalate, Squarate, and Dihydroxybenzoquinone Coordination Polymers. **Inorganic Chemistry**, v.18, p.2738-2749. 1979.

(56) WROBLESKI, J. T.; BROWN, D. B. Physical and Chemical Properties of Squarate Complexes .2. Mossbauer-Spectroscopy and Magnetic-Susceptibility Studies of Several Dimeric and Trimeric Iron(III) Complexes Containing the Squarate Dianion. **Inorganica Chimica Acta**, v.35, p.109-118. 1979.

(57) FRANKENBACH, G. M.; BENO, M. A.; KINI, A. M.; WILLIAMS, J. M.; WELP, U.; THOMPSON, J. E.; WHANGBO, M. H. Structural, Electronic and Magnetic-Properties of the Metal Squarate Tetrahydrate Polymers $\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Inorganica Chimica Acta**, v.192, p.195-200. 1992.

(58) WEISS, A.; RIEGLER, E.; ALT, I.; BOHME, H.; ROBL, C. Transition-Metal Squarates .1. Chain Structures $\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences**, v.41, p.18-24. 1986.

(59) WEISS, A.; RIEGLER, E.; ROBL, C. Transition-Metal Squarates .3. On the Triclinic Cage Structure of $(\text{Zn}_2+\text{C}_4\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})_3\cdot \text{CH}_3\text{COOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{Mn}_2+\text{C}_4\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})_3\cdot \text{CH}_3\text{COOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$. **Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences**, v.41, p.1333-1336. 1986.

(60) GERSTEIN, B. C.; HABENSCH.M. Magnetic Transitions in Insulator Nickel Squarate Dihydrate, $\text{NiC}_4\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Applied Physics**, v.43, p.5155-5161. 1972.

(61) ROBL, C.; WEISS, A. Synthesis and Crystal-Structure of $\text{CuC}_4\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences**, v.41, p.1341-1345. 1986.

(62) YAGHI, O. M.; LI, G. M.; GROU, T. L. Conversion of Hydrogen-Bonded Manganese(II) and Zinc(II) Squarate ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$) Molecules, Chains and Sheets to

3-Dimensional Cage Networks. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.727-732. 1995.

(63) LEE, C. R.; WANG, C. C.; WANG, Y. Structural relationship of various squarates. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v.52, p.966-975. 1996.

(64) WANG, Y.; STUCKY, G. D. Is Squaric Acid Square - Combined X-Ray and Neutron-Diffraction Study of 3,4-Dihydroxycyclobut-3-Ene-1,2-Dione. **Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2**, p.35-42. 1974.

(65) SEMMINGSEN, D.; HOLLANDER, F. J.; KOETZLE, T. F. Neutron-Diffraction Study of Squaric Acid (3,4-Dihydroxy-3-Cyclobutene-1,2-Dione). **Journal of Chemical Physics**, v.66, p.4405-4412. 1977.

(66) SEMMINGSEN, D. Structure of Squaric Acid (3,4-Dihydroxy-3-Cyclobutene-1,2-Dione). **Tetrahedron Letters**, p.807-808. 1973.

(67) SEMMINGSEN, D. Crystal-Structure of Squaric Acid. **Acta Chemica Scandinavica**, v.27, p.3961-3972. 1973.

(68) WANG, Y.; STUCKY, G. D. Squaric Acid Molecule - Hydrogen-Bond Study of Dimethylammonium Hydrobis (Hydrogen Squarate) $(\text{H}_2\text{NME}_2)^+ \text{H}_3(\text{C}_4\text{O}_4)^{2-}$. **Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2**, p.925-928. 1974.

(69) LIN, K. J.; CHENG, M. C.; WANG, Y. Charge-Density Distributions, Interaction Energies, and Electrostatic Potentials of Hydrogen-Bonds. **Journal of Physical Chemistry**, v.98, p.11685-11693. 1994.

(70) GUTSCHKE, S. O. H.; MOLINIER, M.; POWELL, A. K.; WOOD, P. T. Hydrothermal synthesis of microporous transition metal squarates: Preparation and structure of $\text{Co-3}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v.36, p.991-992. 1997.

(71) LIN, T.; PENG, B. X. Synthesis and spectral characteristics of some highly soluble squarylium cyanine dyes. **Dyes and Pigments**, v.35, p.331-338. 1997.

(72) GROVE, H.; SLETTEN, J.; JULVE, M.; LLORET, F.; CANO, J. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of one- and two-dimensional pap-containing copper(II) complexes (pap = pyrazino 2,3-f 4,7 phenanthroline). **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.259-265. 2001.

(73) AKHRIF, Y.; SERVER-CARRIO, J.; SANCHO, A.; GARCIA-LOZANO, J.; ESCRIVA, E.; SOTO, L. Two polymeric compounds built from mononuclear and tetrameric squarate-copper(II) complexes by deprotonation of 3,3-bis(2-imidazolyl) propionic acid (HBIP). Synthesis, crystal structure, and magnetic characterization of $\text{Cu}(\text{HBIP})(\text{BIP}) (\text{C}_4\text{O}_4)(1/2).2\text{H}_2\text{O}$ and $\{\text{Cu}(\text{BIP})(\text{OH}_2)\}_4(\mu\text{-C}_4\text{O}_4)(\text{ClO}_4)_2.4\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, v.40, p.6832-6840. 2001.

(74) NATHER, C.; JESS, I. Poly copper(II)- μ -pyrazine- $\mu(3)$ -squarato. **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, v.57, p.260-261. 2001.

(75) CASTRO, I.; CALATAYUD, M. L.; SLETTEN, J.; LLORET, F.; JULVE, M. Crystal structures and magnetic properties of the squarate-O-1,O-n-bridged dinuclear copper(II) complexes $\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2.3\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$) and $\text{Cu}_2(\text{bipy})_4(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3$). **Inorganica Chimica Acta**, v.287, p.173-180. 1999.

(76) GRAF, M.; STOECKLIEVANS, H.; ESCUER, A.; VICENTE, R. Significant antiferromagnetic exchange in copper(II) and nickel(II) dinuclear complexes of the substituted pyrazine ligand 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine (TPPZ): Magnetic properties, synthesis and crystal structure. **Inorganica Chimica Acta**, v.257, p.89-97. 1997.

(77) CASTRO, I.; SLETTEN, J.; GLAERUM, L. K.; CANO, J.; LLORET, F.; FAUS, J.; JULVE, M. Syntheses, Crystal-Structures and Electronic-Properties of $\text{Cu}(\text{Bipym})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3.2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_2(\text{Bipym})(\text{C}_4\text{O}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ (Bipym=2,2'-

Bipyrimidine). **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.3207-3213. 1995.

(78) XANTHOPOULOS, C. E.; SIGALAS, M. P.; KATSOULOS, G. A.; TSIPIIS, C. A.; HADJIKOSTAS, C. C.; TERZIS, A.; MENTZAFOS, M. Synthesis and Magnetic-Properties of a Binuclear Copper(Ii) Complex with a μ -1,2-Squarato Coordination Mode - Crystal-Structure of (μ -1,2-Squarato)Bis (N-(2-(Diethylamino)Ethyl)Salicylideneaminato)Aquacopper(II) Hydrate. **Inorganic Chemistry**, v.32, p.3743-3747. 1993.

(79) BENETO, M.; SOTO, L.; GARCIALOZANO, J.; ESCRIVA, E.; LEGROS, J. P.; DAHAN, F. Crystal and Molecular-Structure and Properties of the 1st Characterized Copper(Ii) One-Dimensional Polymer Containing Mepirizole 4-Methoxy-2-(5-Methoxy-3-Methyl-1h-Pyrazol-1-Yl)-6-Methylpyrimidine. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.1057-1061. 1991.

(80) CASTRO, I.; FAUS, J.; JULVE, M.; VERDAGUER, M.; MONGE, A.; GUTIERREZPUEBLA, E. Synthesis and Magnetic-Properties of Bis(μ -Hydroxo)Bis (2,2'-Bipyridyl)Copper(II) Squarate - Crystal-Structure of Bis(μ -Hydroxo)Bis (2,2'-Bipyridyl)Copper(II) Squarate Tetrahydrate. **Inorganica Chimica Acta**, v.170, p.251-257. 1990.

(81) CASTRO, I.; CALATAYUD, M. L.; SLETTEN, J.; JULVE, M.; LLORET, F. Squarate and croconate in designing one-and two-dimensional oxamidato-bridged copper(II) complexes: synthesis, crystal structures and magnetic properties of $\text{Cu}_2(\text{apox})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_4(\text{apox})_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie**, v.4, p.235-243. 2001.

(82) SHI, J. M.; XU, J. Q.; YANG, G. Y.; WANG, T. G.; HUANG, Q. J.; CHENG, P.; LIAO, D. Z.; LIU, Y. J. Hydrothermal synthesis and magnetism of a chromium(III) squarate complex. **Transition Metal Chemistry**, v.22, p.418-419. 1997.

11 – Referências Bibliográficas

(83) BRAGA, D.; MAINI, L.; GREPIONI, F. Croconic acid and alkali metal croconate salts: Some new insights into an old story. **Chemistry-a European Journal**, v.8, p.1804-1812. 2002.

(84) BAENZIGER, N.C.; WILLIAMS, D. G. Crystal Structures of Rubidium Hydrogen Croconate and Ammonium Hydrogen Croconate. **Journal of the American Chemical Society**, v.88, p.689-692. 1966.

(85) GONÇALVES, N. S. Espectroscopia Vibracional do Ânion Croconato. **IQ-USP**, p.230. 1998.

(86) DUNITZ, J. D.; SEILER, P.; CZECHTIZKY, W. Crystal structure of potassium croconate dihydrate, after 175 years. **Angewandte Chemie-International Edition**, v.40, p.1779-1780. 2001.

(87) GONCALVES, N. S.; SANTOS, P. S.; VENCATO, I. Lithium croconate dihydrate. **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, v.52, p.622-624. 1996.

(88) CASTRO, I.; SLETTEN, J.; FAUS, J.; JULVE, M. Complex-Formation between Croconate (C₅O₅(²⁻)) and Cu(II) L = 2,2'-Bipyridine(Bipy), 2,2'/6',2'-Terpyridine or Bis(2-Pyridylcarbonyl)Amide Anion in Dimethyl-Sulfoxide Solution - Crystal-Structure of Cu(Bipy) (C₅O₅) (H₂O). **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.2271-2275. 1992.

(89) AGUILO, M.; SOLANS, X.; CASTRO, I.; FAUS, J.; JULVE, M. 2 Different (Croconato)(2,2'/6',2''-Terpyridyl)Copper(II) Complexes in One Single-Crystal - Structure of Cu(C₁₅H₁₁N₃)(H₂O)(C₅O₅) Cu(C₁₅H₁₁N₃)(C₅O₅) .4H₂O. **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, v.48, p.802-806. 1992.

(90) CASTAN, P.; DEGUENON, D.; DAHAN, F. Structure Determination of a Copper-Histamine Croconate Complex Cu(C₅O₅)(C₅H₉N₃)(OH₂) .H₂O. **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, v.47, p.2656-2658. 1991.

11 – Referências Bibliográficas

(91) CASTRO, I.; SLETTEN, J.; GLAERUM, L. K.; LLORET, F.; FAUS, J.; JULVE, M. Syntheses, Crystal-Structures and Electronic-Properties of $\text{Cu}(\text{Bipym})(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_2(\text{Bipym})(\text{C}_5\text{O}_5)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Bipym = 2,2'-Bipyrimidine). **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.2777-2782. 1994.

(92) SLETTEN, J.; BJORSVIK, O. Synthesis and crystal structures of two dinuclear copper(II) complexes with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine as bridging ligand. **Acta Chemica Scandinavica**, v.52, p.770-777. 1998.

(93) DEGUENON, D.; CASTAN, P.; DAHAN, F. Structure Determination of a Nickel Croconate Complex - $\text{Ni}(\text{OH}_2)(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, v.47, p.433-435. 1991.

(94) DEGUENON, D.; BERNARDINELLI, G.; TUCHAGUES, J. P.; CASTAN, P. Molecular-Crystal Structure and Magnetic-Properties of (Croconato)Manganese(II) and (Oxalato)Manganese(II) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v.29, p.3031-3037. 1990.

(95) CHEN, Q.; LIU, S. C.; ZUBIETA, J. Synthesis and Crystal and Molecular-Structure of $(\text{N-C}_4\text{H}_9)_4 \text{ n } 2 \text{ MoO}_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2$ - Confirmation of Exclusively Eta-2-Coordination by a Croconate Ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v.175, p.241-245. 1990.

(96) TROMBE, J. C.; PETIT, J. F.; GLEIZES, A. Lanthanide(III) Squarates. 2. High Diversity of Rare Coordination Modes of the Squarate Anion in a Series of Weakly Hydrated Cerium(III) Squarates Prepared by Pseudo-Hydrothermal Methods. **Inorganica Chimica Acta**, v.167, p.69-81. 1990.

(97) BROUCACABARRECQ, C.; TROMBE, J. C. Crystal and Molecular Study of Some F-Element Croconates - a New Feature, the Bis-Chelation of This Ligand. **Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II**, v.311, p.1179-1184. 1990.

11 – Referências Bibliográficas

(98) BROUCACABARRECQ, C.; TROMBE, J. C. F-Element Croconates .1. Lanthanide Croconates - Synthesis, Crystal-Structure and Thermal-Behavior. **Inorganica Chimica Acta**, v.191, p.227-240. 1992.

(99) BROUCACABARRECQ, C.; TROMBE, J. C. F-Element Croconates .2. Thorium(IV) and Dioxo-Uranium(VI) Croconates - Synthesis, Crystal-Structure and Thermal-Behavior. **Inorganica Chimica Acta**, v.191, p.241-248. 1992.

(100) GLICK, M. D.; DAHL, L. F.; DOWNS, G. L. Structure of + Bonding in Copper Croconate + Zinc Croconate $C_5O_5Cu(H_2O)_3 + C_5O_5Zn(H_2O)_3$. **Inorganic Chemistry**, v.3, p.1712-1715. 1964.

(101) GLICK, M. D.; DAHL, L. F. Structure of Manganese(II) Croconate $C_5O_5Mn(H_2O)_3$ a 1-Dimensional Coordination Polymer. **Inorganic Chemistry**, v.5, p.289-293. 1966.

(102) WEST, R.; NIU, H. Y. New Aromatic Anions .6. Complexes of Croconate Ion with Some Divalent and Trivalent Metals. **Journal of the American Chemical Society**, v.85, p.2586-2589. 1963.

(103) CORNIA, A.; FABRETTI, A. C.; GIUSTI, A.; FERRARO, F.; GATTESCHI, D. Molecular-Structure and Magnetic-Properties of Copper(II), Manganese(II) and Iron(II) Croconate Tri-Hydrate. **Inorganica Chimica Acta**, v.212, p.87-94. 1993.

(104) DUMESTRE, F.; SOULA, B.; GALIBERT, A. M.; FABRE, P. L.; BERNARDINELLI, G.; DONNADIEU, B.; CASTAN, P. Synthesis and characterization of cobalt(II) complexes of croconate and dicyanomethylene-substituted derivatives. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.4131-4137. 1998.

(105) WANG, C. C.; YANG, C. H.; LEE, G. H. Synthesis and structural characterization of $Na_2M(C_5O_5)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ (M = Ni-II, Cu-II). **Inorganic Chemistry**, v.41, p.1015-1019. 2002.

11 – Referências Bibliográficas

(106) DEOLIVEIRA, L. F. C.; SANTOS, P. S. Chromophore-Selective Resonance Raman Spectra of Copper(II) Croconate and Rhodizonate Complexes with Nitrogenous Counterligands. **Journal of Molecular Structure**, v.263, p.59-67. 1991.

(107) CASTRO, I.; CALATAYUD, M. L.; LLORET, F.; SLETTEN, J.; JULVE, M. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of di- and trinuclear croconato-bridged copper(II) complexes. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.2397-2403. 2002.

(108) CASTRO, I.; SLETTEN, J.; FAUS, J.; JULVE, M.; JOURNAUX, Y.; LLORET, F.; ALVAREZ, S. Exchange Interaction through a Croconato Bridge - Synthesis, Crystal-Structure, and Magnetic-Properties of (Mu-Croconato)Bis (Bis(2-Pyridylcarbonyl)Amido)Copper(II) Trihydrate. **Inorganic Chemistry**, v.31, p.1889-1894. 1992.

(109) SAIN, S.; MAJI, T. K.; CHAUDHURI, N. R.; ZANGRANDO, E. Construction of a three-dimensional supramolecular network of manganese(II) with an encapsulated croconate dianion. **Transition Metal Chemistry**, v.27, p.716-719. 2002.

(110) VERCHERE, J. F.; FLEURY, M. B. Mechanism of Oxidation of Polyketo Compounds by Molybdenum(VI) in Acid-Media - Kinetic Study of Influence of Complex-Formation. **Journal of the Less-Common Metals**, v.54, p.135-148. 1977.

(111) VERCHERE, J. F.; FLEURY, M. B. Careful Oxidation of Polyketones by Use of Molybdenum-VI in Acid-Media. **Bulletin De La Societe Chimique De France**, p.2611-2614. 1972.

(112) VERCHERE, J. F.; FLEURY, M. B. Mechanism and Kinetics of Oxidation of Diketosuccinic Acid by Molybdenum(VI) in Perchloric-Acid. **Journal of the Less-Common Metals**, v.36, p.133-138. 1974.

(113) CHEN, Q.; LIU, S. C.; ZUBIETA, J. Formation of an Oxalate-Filled Cavity in a Reduced Cyclic Octanuclear Polyoxomolybdate (N-C₄H₉)_{4n} 2

11 – Referências Bibliográficas

Mo₈O₁₆(OCH₃)₈(C₂O₄) Formed from Alpha-(N-C₄H₉)₄n 4 Mo₈O₂₆ and Rhodizonic Acid. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v.27, p.1724-1725. 1988.

(114) IRACI, G.; BACK, M. H. The Photochemistry of the Rhodizonate Dianion in Aqueous-Solution. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v.66, p.1293-1294. 1988.

(115) ZHAO, B.; BACK, M. H. The Photochemistry of the Rhodizonate Dianion in Aqueous-Solution. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v.69, p.528-532. 1991.

(116) ZHAO, B.; BACK, M. H. The Flash-Photolysis of Aqueous-Solutions of Rhodizonic and Croconic Acids. **International Journal of Chemical Kinetics**, v.26, p.25-36. 1994.

(117) DRABENT, K.; SZYSZUK, H.; KOZLOWSKI, H.; JARUGABARANOWSKA, M.; OREMEK, G. Iron Complexes with Rhodizonic Acid. **Inorganica Chimica Acta-Articles**, v.73, p.169-171. 1983.

(118) SISLEY, M. J.; JORDAN, R. B. Kinetic and Equilibrium Studies of Complexes of Aqueous Iron(III) and Squaric Acid. **Inorganic Chemistry**, v.30, p.2190-2195. 1991.

(119) SEITZ, G. Thioxocarbon Dianions C_nSn₂⁻ and Other Sulfur-Containing Derivatives of Deltic and Squaric Acid. **Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements**, v.43, p.311-347. 1989.

(120) CARRE, B.; PARIS, J.; FABRE, P. L.; JOURDANNAUD, S.; CASTAN, P.; DEGUENON, D.; WIMMER, S. Electrochemistry of Squarate and Thiosquarate Dianions. **Bulletin De La Societe Chimique De France**, p.367-374. 1990.

(121) EGGERDING, D.; WEST, R. Synthesis of Mono-Thiosquarate and 1,2-Dithiosquarate Ions and Their Derivatives. **Journal of Organic Chemistry**, v.41, p.3904-3909. 1976.

11 – Referências Bibliográficas

(122) COUCOUVA.D; HOLLANDE.FJ; WEST, R.; EGGERDIN.D. Synthesis of 1,2-Dithiosquarate Salts and X-Ray Crystal-Structure of Potassium Bis(Dithiosquarato)Nickelate(II). **Journal of the American Chemical Society**, v.96, p.3006-3008. 1974.

(123) ALLMANN, R.; DEBAERDEMAEKER, T.; MANN, K.; MATUSCH, R.; SCHMIEDEL, R.; SEITZ, G. Polycarbonyls .16. Synthesis and Structure of Sulfur Analog of Squaric Acid Dianion $K_2 C_4S_4$ -H₂O. **Chemische Berichte-Recueil**, v.109, p.2208-2215. 1976.

(124) GRENZ, R.; GOTZFRIED, F.; NAGEL, U.; BECK, W. Tetrathiosquarate, $C_4S_4^{2-}$, a Versatile Ligand in Metal-Complexes .2. **Chemische Berichte-Recueil**, v.119, p.1217-1231. 1986.

(125) VOGT, T.; FAULMANN, C.; SOULES, R.; LECANTE, P.; MOSSET, A.; CASTAN, P.; CASSOUX, P.; GALY, J. A Laxs (Large-Angle X-Ray-Scattering) and Exafs (Extended X-Ray Absorption Fine-Structure) Investigation of Conductive Amorphous Nickel Tetrathiolato Polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v.110, p.1833-1840. 1988.

(126) JONES, P. G.; SHELDRIK, G. M.; FUGNER, A.; GOTZFRIED, F.; BECK, W. Properties and Structure of μ -Tetrathiosquarato-Bis (Methyldiphenylphosphane)Gold(I). **Chemische Berichte-Recueil**, v.114, p.1413-1417. 1981.

(127) COUCOUVANIS, D.; SWENSON, D.; BAENZIGER, N. C.; MURPHY, C.; HOLAH, D. G.; SFARNAS, N.; SIMOPOULOS, A.; KOSTIKAS, A. Tetrahedral Complexes Containing the Fe_4 Core - the Syntheses, Ground-State Electronic-Structures, and Crystal and Molecular-Structures of the $P(C_6H_5)_4 2Fe(SC_6H_5)_4$ and $P(C_6H_5)_4 2Fe(S_2C_4O_2)_2$ Complexes - an Analog for the Active-Site in Reduced Rubredoxins (Rdred)Ur. **Journal of the American Chemical Society**, v.103, p.3350-3362. 1981.

11 – Referências Bibliográficas

(128) COUCOUVANIS, D.; SWENSON, D.; BAENZIGER, N. C.; HOLAH, D. G.; KOSTIKAS, A.; SIMOPOULOS, A.; PETROULEAS, V. Crystal and Molecular-Structures of $(C_6H_5)_4P_4 2Fe(S_2C_4O_2)_2$ and $(C_6H_5)_4P_4 2Fe(SC_6H_5)_4$, a Structural Analog of Reduced Rubredoxin. **Journal of the American Chemical Society**, v.98, p.5721-5723. 1976.

(129) COUCOUVANIS, D.; HOLAH, D. G.; HOLLANDER, F. J. Metal Dithiosquarates .2. Synthesis and Characterization of Bis(Dithiosquarato) Tetrahedral and Planar Complexes - Crystal and Molecular-Structure of Potassium Bis(Dithiosquarato)Nickelate(II) Dihydrate. **Inorganic Chemistry**, v.14, p.2657-2665. 1975.

(130) KRAUSE, R.; MATTES, R. Dithiosquarate Complexes of Copper(II) and Copper(I) - Synthesis and Crystal-Structures of $Cu-II(En)_2 CuI(C_4O_2S_2)_2$ and $Cu-II(En)_2(H_2O)_2 Cu-4-I(C_4O_2S_2)_4 \cdot 2H_2O$. **Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences**, v.45, p.490-496. 1990.

(131) ENGEL, G.; MATTERN, G. Dimethyltin Dithiosquarate - the Crystal-Structure of the Benzene Solvate and of the Dimethylsulfoxide Adduct. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**, v.620, p.723-729. 1994.

(132) ARRIZABALAGA, P.; BERNARDINELLI, G.; GEOFFROY, M.; CASTAN, P. The Dithiosquarato Cuprate and the Dithiosquarato Palladate Ions - Single-Crystal Electron-Spin-Resonance Study and Crystallographic Investigations. **Inorganica Chimica Acta**, v.154, p.35-39. 1988.

(133) BONNET, J. J.; CASSOUX, P.; CASTAN, P.; LAURENT, J. P.; SOULES, R. Interstack Interactions in Potassium Bis(1,2-Cyclobutenedione 3,4-Dithiolato) Palladate - Crystal-Structure. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.142, p.113-125. 1987.

(134) ARRIZABALAGA, P.; BERNARDINELLI, G.; CASTAN, P.; GEOFFROY, M.; SOULES, R. Crystal-Structure and Electron-Spin-Resonance Study of

11 – Referências Bibliográficas

Tetraphenylphosphonium Bis (Dithiosquarato) Copper (II). **Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II**, v.304, p.559-562. 1987.

(135) ALTMEPPEN, D.; MATTES, R. Structure of Tetrabutylammonium Mu-Oxo-Mu-Sulfido-Bis (1,2-Dithiosquarato-S,S')Oxomolybdate(V). **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v.36, p.1942-1944. 1980.

(136) CASTRO, I.; CALATAYUD, M. L.; SLETTEN, J.; LLORET, F.; CANO, J.; JULVE, M.; SEITZ, G.; MANN, K. Ferro- and antiferromagnetic coupling through 1,n-dithiosquarate bridges (n=2, 3) in copper(II) dimers. Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of Cu-2(bpca)(2)(1,2-dtsq)(H₂O).2H₂O and Cu-2(bpca)(2)(1,3-dtsq).2H₂O. **Inorganic Chemistry**, v.38, p.4680-4687. 1999.

(137) FABRE, P. L.; GALIBERT, A. M.; SOULA, B.; DAHAN, F.; CASTAN, P. Complexation of 3,4-bis(cyanamido)cyclobutane-1,2-dione dianion with copper. Crystal structures and spectroscopic data of copper-(I) and -(II) complexes. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.1529-1536. 2001.

(138) FRAUENHOFF, G. R.; TAKUSAGAWA, F.; BUSCH, D. H. Transition-Metal Complexes of the Cis-Dithiosquaramide Ligand Family. **Inorganic Chemistry**, v.31, p.4002-4007. 1992.

(139) IWUOHA, E. I.; WILLIAMS-DOTTIN, A. R.; HALL, L. A. Electrochemical behaviour of polymeric complexes of monosubstituted squarate ligands. 1. Cyclic and square wave voltammetry of methylsquarate and diphenylaminosquarate complexes of cobalt and nickel. **Electrochimica Acta**, v.46, p.3509-3516. 2001.

(140) MCCLEVERTY, J. A. **Prog. Inorg. Chem**, v.10, p.49. 1968.

(141) CASSOUX, P. Correction. **Coordination Chemistry Reviews**, v.110, p.289-289. 1991.

(142) CASSOUX, P.; VALADE, L.; KOBAYASHI, H.; KOBAYASHI, A.; CLARK, R. A.; UNDERHILL, A. E. Molecular-Metals and Superconductors Derived

from Metal-Complexes of 1,3-Dithiol-2-Thione-4,5-Dithiolate (Dmit). **Coordination Chemistry Reviews**, v.110, p.115-160. 1991.

(143) MILLER, J. S.; EPSTEIN, A. J. Organic and Organometallic Molecular Magnetic-Materials - Designer Magnets. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v.33, p.385-415. 1994.

(144) MUELLERWESTERHOFF, U. T.; VANCE, B.; YOON, D. I. The Synthesis of Dithiolene Dyes with Strong near-IR Absorption. **Tetrahedron**, v.47, p.909-932. 1991.

(145) HEUER, W. B.; PEARSON, W. H. Synthesis and characterization of nickel-group bis(dithiocroconate) complexes and dicyanomethylene-substituted analogues. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.3507-3513. 1996.

(146) SOULA, B.; GALIBERT, A. M.; DONNADIEU, B.; FABRE, P. L. Complexation of croconate violet with copper(II). Crystal structures, spectroscopic characterizations and redox studies. **Inorganica Chimica Acta**, v.324, p.90-98. 2001.

(147) SOULA, B.; GALIBERT, A. M.; DONNADIEU, B.; FABRE, P. L. Diversity of the coordination modes of Croconate Violet. Crystal structures, spectroscopic characterization and redox studies of mono-, di- and poly-nuclear iron(II) complexes. **Dalton Transactions**, p.2449-2456. 2003.

(148) SLETTEN, J.; MIGUEL, J.; LLORET, F.; CASTRO, I.; SEITZ, G.; MANN, K. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the first structurally characterized 1,2-dithiocroconato-containing Cu(II) complex, $\{Cu(bpca)(H_2O) (2) Cu(1,2-dtcr)(2)\} \cdot 2H_2O$. **Inorganica Chimica Acta**, v.250, p.219-225. 1996.

(149) HEUER, W. B.; PEARSON, W. H. Synthesis and characterization of metal tris-dithiocroconate complexes and dicyanomethylene-substituted analogues. Crystal and molecular structure of $Ph(4)P (3) Co(dtroc)(3) \cdot 0.6acetone$. **Polyhedron**, v.15, p.2199-2210. 1996.

11 – Referências Bibliográficas

(150) MEIER, H.; PETERMANN, R.; DULLWEBER, U. Extended conjugation in stilbenylsquaraines. **Journal Fur Praktische Chemie-Chemiker-Zeitung**, v.340, p.744-754. 1998.

(151) LAM, C. K.; WANG, Q. G.; MAK, T. C. W. New host lattices containing oxocarbon anions, urea/thiourea and water molecules. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v.215, p.U801-U802. 1998.

(152) LAM, C. K.; MAK, T. C. W. Novel anionic host lattices built of squarate and thiourea molecules. **Tetrahedron**, v.56, p.6657-6665. 2000.

(153) LI, Q.; MAK, T. C. W. Unsymmetrical quaternary ammonium cations $R_3R'N^+$ as guest templates for the generation of novel host lattices constructed from thiourea and oxocarbon anions. **Supramolecular Chemistry**, v.10, p.49-61. 1998.

(154) LAM, C. K.; MAK, T. C. A new layer type anionic host lattice constructed from urea, squarate, bicarbonate, and water molecules. **Journal of Structural Chemistry**, v.40, p.714-720. 1999.

(155) QI, L.; MEI, S.; MAK, T. C. W. Novel inclusion compounds with urea/thiourea/selenourea-anion host lattices. **Chinese Science Bulletin**, v.46, p.1761-1763. 2001.

(156) LAM, C. K.; MAK, T. C. W. Rhodizonate and croconate dianions as divergent hydrogen-bond acceptors in the self-assembly of supramolecular structures. **Chemical Communications**, p.1568-1569. 2001.

(157) LAM, C. K.; MAK, T. C. W. Generation and stabilization of D-6h and C-2v valence tautomeric structures of the rhodizonate dianion in hydrogen-bonded host lattices. **Angewandte Chemie-International Edition**, v.40, p.3453-3454. 2001.

(158) BOUAYAD, A.; BROUCACABARRECQ, C.; TROMBE, J. C.; GLEIZES, A. Lanthanide(III) Copper(II) Squarates - Synthesis, Crystal-Structure, Magnetism and Thermal-Behavior of $La_2Cu(C_4O_4)_4(H_2O)_{16} \cdot 2H_2O$ and $Gd_2Cu(C_4O_4)_4(H_2O)_{12} \cdot 2H_2O$. **Inorganica Chimica Acta**, v.195, p.193-201. 1992.

11 – Referências Bibliográficas

(159) PETIT, J. F.; TROMBE, J. C.; GLEIZES, A.; GALY, J. Evidence and Structural Study of a Heterotetranuclear Entity in the System Cis-Dithiosquarate, Squarate, Cerium(III), Nickel(II) in Aqueous-Medium. **Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II**, v.304, p.1117-1120. 1987.

(160) LEHN, J. M. perspectives in supramolecular chemistry- From molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. **Angewandte Chemie-International Edition**, v.29, p.1304. 1990.

(161) BRUCE, D. W. H., D.O.; **Inorganic materials**. New York: John Wiley & Sons. 1992

(162) QUINONERO, D.; TOMAS, S.; FRONTERA, A.; GARAU, C.; BALLESTER, P.; COSTA, A.; DEYA, P. M. OPLS all-atom force field for squaramides and squaric acid. **Chemical Physics Letters**, v.350, p.331-338. 2001.

(163) MUSER, H. E. Monte-Carlo Calculations for the Ising-Model of Squaric Acid. **Ferroelectrics**, v.55, p.943-946. 1984.

(164) STEIN, C. A.; LEWIS, N. A.; SEITZ, G.; BAKER, A. D. Photoelectron-Spectra of Dithiaspirocyclobutane Molecules - Electronic-Spectra of Their Ruthenium Complexes and Evidence from Cnd0/2 Calculations for a Hyperconjugating Electron-Transfer Mechanism. **Inorganic Chemistry**, v.22, p.1124-1128. 1983.

(165) LIN, T.; PENG, B. X.; ZHONG, H. P.; GEISE, H. J. AM1-MO study on the structure and electron properties of squaraine dyes. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v.14, p.493-500. 1998.

(166) DE OLIVEIRA, L. F. C.; LOPES, J. G. D.; BARONE, P.; RIBEIRO, M. C. C.; SANTOS, P. S. Resonance Raman investigation and semiempirical calculations of the bis(dicyanomethylene)croconate ion. **Journal of Molecular Structure**, v.510, p.97-105. 1999.

11 – Referências Bibliográficas

(167) ZORA, M.; OZKAN, K. Substituent effects on the transannular ring closure of 2,4-cyclooctadienones to 5,5-fused ring systems: an AM1 study. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v.583, p.233-239. 2002.

(168) OLIVA, M.; DOMINGO, L. R.; SAFONT, V. S.; ANDRES, J.; CASTILLO, R.; MOLINER, V. Theoretical study of the molecular mechanism of the domino pathways for squarate ester sequential reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v.12, p.61-68. 1999.

(169) LI, L. C.; REN, Y.; XIE, M. G.; LIU, Y. M.; TIAN, A. M. A theoretical study on the reaction mechanism of a squarylium derivative. **Acta Chimica Sinica**, v.57, p.117-120. 1999.

(170) QUINONERO, D.; FRONTERA, A.; TOMAS, S.; SUNER, G. A.; MOREY, J.; COSTA, A.; BALLESTER, P.; DEYA, P. M. Squaramido-based receptors: applicability of molecular interaction potential to molecular recognition of polyalkylammonium compounds. **Theoretical Chemistry Accounts**, v.104, p.50-66. 2000.

(171) DE MIRANDA, S. G.; VAZQUEZ, P. A. M. The Raman spectrum of the squarate (C₄O₄-2) anion: An ab initio basis set dependence study. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.13, p.324-331. 2002.

(172) DEYA, P. M.; FRONTERA, A.; SUNER, G. A.; QUINONERO, D.; GARAU, C.; COSTA, A.; BALLESTER, P. Internal rotation in squaramide and related compounds. A theoretical ab initio study. **Theoretical Chemistry Accounts**, v.108, p.157-167. 2002.

(173) ZHOU, L. X. Theoretical predictions of the structure, gas-phase acidity and aromaticity of 1,2-diselena-3,4-dithiosquaric acid. **Theoretical Chemistry Accounts**, v.105, p.86-92. 2000.

(174) LUNELLI, B.; ROVERSI, P.; ORTOLEVA, E.; DESTRO, R. Geometry and molecular parameters of 3,4-bis(dimethylamino)-3-cyclobutene-1,2 and its isomer bis(dimethylamino)squaraine - Combined study by IR spectroscopy, XRD and

ab initio MO calculations (vol 92, pg 3611, 1996). **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v.93, p.513-513. 1997.

(175) BROCKS, G.; TOL, A. A theoretical study of polysquaraines. **Synthetic Metals**, v.76, n.1-3, p.213-216. 1996.

(176) ROSTKOWSKA, H.; NOWAK, M. J.; LAPINSKI, L.; SMITH, D.; ADAMOWICZ, L. Molecular structure and infrared spectra of 3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione; Experimental matrix isolation and theoretical Hartree-Fock and post Hartree-Fock study. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.53, p.959-968. 1997.

(177) PALOMAR, J.; DALAL, N. S. A density functional study of the complex nature of the hydrogen-bond network and mechanism of the antiferroelectric transition in squaric acid. **Ferroelectrics**, v.272, p.2165-2171. 2002.

(178) PALOMAR, J.; DALAL, N. S. Quantum theoretical evidence for two distinct hydrogen-bonding networks and for an Ising chain model of the antiferroelectric transition in squaric acid. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, p.4799-4805. 2002.

(179) PALOMAR, J.; KLYMACHYOV, A. N.; PANIZIAN, D.; DALAL, N. S. Bisquaric acid: Unusual solid state NMR, electronic structure, and a predicted order-disorder transition. **Journal of Physical Chemistry A**, v.105, p.8926-8930. 2001.

(180) ROVIRA, C.; NOVOA, J. J. A density functional study of crystalline acetic acid and its proton transfer polymorphic forms. **Journal of Chemical Physics**, v.113, p.9208-9216. 2000.

(181) ZHOU, L. X.; MANG, C. Y.; ZHANG, Y. F.; XIANG, S. C.; HUANG, Z. X. Theoretical predictions of the structure, gas-phase acidity, and aromaticity of tetrathiosquaric acid. **International Journal of Quantum Chemistry**, v.78, p.443-449. 2000.

11 – Referências Bibliográficas

(182) TORII, H.; TASUMI, M. Vibrational Analysis of the Squarate Ion Based on Ab-Initio Molecular-Orbital Calculations - a Practical Method to Calculate Vibrational Force-Fields of Non-Bond-Alternating Conjugated Molecules. **Theochem-Journal of Molecular Structure**, v.334, p.15-27. 1995.

(183) GONCALVES, N. S.; NODA, L. K.; NETO, A. M. P.; SANTOS, P. S.; MUTARELLI, S. R.; SALA, B. Vibrational and resonance Raman study of dithiosquarate. **Journal of Molecular Structure**, v.645, p.185-191. 2003.

(184) LAUTIE, A.; LAUTIE, M. F.; NOVAK, A. Vibrational-Spectra and Valence Force-Field Calculation of Deltic Acid. **Journal of Molecular Structure**, v.142, p.29-32. 1986.

(185) LUNELLI, B.; GIORGINI, M. G.; NEGRI, F.; ORLANDI, G. Vibrational Analysis of 1,2-Dihydroxycyclobuten-3,4-Dione (Squaric Acid) as a Nearly-Free Molecule. **Journal of Molecular Structure**, v.268, p.23-39. 1992.

(186) TORII, H.; TASUMI, M.; BELL, I. M.; CLARK, R. J. H. Vibrational analyses of the tetrathiosquarate ion based on ab initio molecular orbital and density functional calculations: Effect of the Jahn-Teller distortion in the excited electronic state on Raman intensities. **Chemical Physics**, v.216, p.67-79. 1997.

(187) PERPETE, E. A.; QUINET, O.; CHAMPAGNE, B. Vibrational second hyperpolarizability of symmetrically substituted 'quadrupolar' pi-conjugated systems. **Journal of Optics a-Pure and Applied Optics**, v.2, p.247-254. 2000.

(188) LUNELLI, B.; MONARI, M.; BOTTONI, A. Geometry, energy, and vibrational frequencies of the bis(dicyanomethylene)squarilium dianion. **Journal of Physical Chemistry A**, v.105, p.2257-2265. 2001.

(189) DORY, M.; ANDRE, J. M.; DELHALLE, J.; MORLEY, J. O. Theoretical-Studies of the Electronic-Structure, Conformations, Spectra and Hyperpolarizabilities of Squarates and Related Molecules. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v.90, p.2319-2324. 1994.

11 – Referências Bibliográficas

(190) YANG, M. L.; JIANG, Y. S. Structure-property correlation in static electronic second-order hyperpolarizabilities of centrosymmetric squaraines. **Chemical Physics**, v.274, p.121-130. 2001.

(191) YANG, M. L.; JIANG, Y. S. Molecular design for squaraines with large positive or negative third-order optical nonlinearity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.3, p.4213-4217. 2001.

(192) YU, Y. Z.; SHI, R. F.; GARITO, A. F.; GROSSMAN, C. H. Origin of Negative $\chi^{(3)}$ in Squaraines - Experimental-Observation of 2-Photon States. **Optics Letters**, v.19, p.786-788. 1994.

(193) MISIOLEK, A. W.; JACKSON, J. E. Building blocks for molecule-based magnets: A theoretical study of triplet-singlet gaps in the dianion of rhodizonic acid 1,4-dimethide and its derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v.123, p.4774-4780. 2001.

(194) NEGRES, R. A.; PRZHONSKA, O. V.; HAGAN, D. J.; VAN STRYLAND, E. W.; BONDAR, M. V.; SLOMINSKY, Y. L.; KACHKOVSKI, A. D. The nature of excited-state absorption in polymethine and squarylium molecules. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v.7, p.849-863. 2001.

(195) QUINONERO, D.; GARAU, C.; FRONTERA, A.; BALLESTER, P.; COSTA, A.; DEYA, P. M. Quantification of aromaticity in oxocarbons: The problem of the fictitious "nonaromatic" reference system. **Chemistry-a European Journal**, v.8, p.433-438. 2002.

(196) MORAO, I.; VINCENT, M. A.; HILLIER, I. H. Do nitrogen-containing oxocarbons exist? Predictions of their stability and aromaticity. **Journal of Physical Chemistry A**, v.105, p.10689-10693. 2001.

(197) QUINONERO, D.; FRONTERA, A.; BALLESTER, P.; DEYA, P. M. A theoretical study of aromaticity in squaramide and oxocarbons. **Tetrahedron Letters**, v.41, p.2001-2005. 2000.

11 – Referências Bibliográficas

(198) SCHLEYER, P. V.; NAJAFIAN, K.; KIRAN, B.; JIAO, H. J. Are oxocarbon dianions aromatic? **Journal of Organic Chemistry**, v.65, p.426-431. 2000.

(199) LIN, T.; PENG, B. X.; BAI, F. L. The structure and C-13-NMR of an indolenium squaraine dye. **Dyes and Pigments**, v.43, p.67-71. 1999.

(200) CERIONI, G.; JANOSCHEK, R.; RAPPOPORT, Z.; TIDWELL, T. T. Cyclobutene-1,2-diones. A theoretical and spectroscopic study. **Journal of Organic Chemistry**, v.61, p.6212-6217. 1996.

(201) PRAKASH, G. K. S.; RASUL, G.; OLAH, G. A.; LIU, R. H.; TIDWELL, T. T. Preparation, H-1 and C-13 NMR, and ab initio/IGLO study of mono-O-protonated deltic acid and theoretical investigation of di-, tri-, and tetra-O-protonated deltic acids. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v.77, p.525-529. 1999.

(202) OLAH, G. A.; BAUSCH, J.; RASUL, G.; GEORGE, H.; PRAKASH, G. K. S. Stable Carbocations .287. C-13 Nmr and Ab-Initio Iglo Study of Protonated Oxocarbons - Poly-O-Protonated Squaric, Croconic, and Rhodizonic Acids and Their Aromatic Nature - Preparation and Study of Tetrahydroxy-Ethene and Diaminodihydroxyethene Dications. **Journal of the American Chemical Society**, v.115, p.8060-8065. 1993.

(203) BELLO, K. A.; AJAYI, J. O. Near-infrared absorbing squarylium dyes. **Dyes and Pigments**, v.31, p.79-87. 1996.

(204) LEVIN, A. A.; DOLIN, S. P. Molecular models and calculations in microscopic theory of order-disorder structural phase transitions: Application to KH₂PO₄ and related compounds. **Journal of Physical Chemistry**, v.100, p.6258-6261. 1996.

(205) YEATES, A. T.; DUDIS, D. S. Band gap calculations on low band gap squaric acid derived. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v.211, p.222-PHYS. 1996.

(206) BROCKS, G.; TOL, A. Small band gap semiconducting polymers made from dye molecules: Polysquaraines. **Journal of Physical Chemistry**, v.100, p.1838-1846. 1996.

(207) ZHANG, M.; SU, Z. M.; QIU, Y. Q.; PAN, X. M.; ZHAO, L.; LIAO, Y.; QIN, C. S. Calculated UV-Visible spectra and third-order nonlinear optical properties of heteroaromatic derivatives of stilbene inserted with 1,3-squaraine. **Synthetic Metals**, v.137, p.1525-1526. 2003.

(208) SPASSOVA, M.; KOLEV, T.; KANEV, I.; JACQUEMIN, D.; CHAMPAGNE, B. Structure and nonlinear electrical properties of squaric acid derivatives: a theoretical study of the conformation and deprotonation effects. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v.528, p.151-159. 2000.

(209) MEYERS, F.; CHEN, C. T.; MARDER, S. R.; BREDAS, J. L. Electronic structure and linear and nonlinear optical properties of symmetrical and unsymmetrical squaraine dyes. **Chemistry-a European Journal**, v.3, p.530-537. 1997.

(210) JUNQUEIRA, G. M. A.; ROCHA, W. R.; DE ALMEIDA, W. B.; DOS SANTOS, H. F. Theoretical analysis of the oxocarbons: The role played by the solvent and counter-ions in the electronic spectrum of the deltate ion. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.4, p.2517-2523. 2002.

(211) MARTINS, L. R.; VAZQUEZ, P. A. M.; SKAF, M. S. Hydration structures of the squarate dianion C₄O₄²⁻. A combined molecular dynamics simulation and quantum ab initio study. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v.580, p.137-145. 2002.

(212) JUNQUEIRA, G. M. A.; ROCHA, W. R.; DE ALMEIDA, W. B.; DOS SANTOS, H. F. Theoretical analysis of the oxocarbons: The solvent and counter-ion effects on the structure and spectroscopic properties of the squarate ion. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.5, p.437-445. 2003.

(213) ZHANG, L.; CHEN, Z. D. Magnetic exchange interaction in the mu-hydroxo bridged vanadium(IV) dimers: a density functional theory combined with broken-symmetry approach. **Chemical Physics Letters**, v.345, p.353-360. 2001.

(214) LEE, C. R.; WANG, C. C.; CHEN, K. C.; LEE, G. H.; WANG, Y. Bond characterization of metal squarate complexes $M-II(C_4O_4)(H_2O)_4$; $M = Fe, Co, Ni, Zn$. **Journal of Physical Chemistry A**, v.103, p.156-165. 1999.

(215) SIEGBAHN, P. E. M.; BLOMBERG, M. R. A. Transition-metal systems in biochemistry studied by high-accuracy quantum chemical methods. **Chemical Reviews**, v.100, p.421-437. 2000.

(216) BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry .1. The Effect of the Exchange-Only Gradient Correction. **Journal of Chemical Physics**, v.96, p.2155-2160. 1992.

(217) BECKE, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior. **Physical Review A**, v.38, p.3098-3100. 1988.

(218) BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange. **Journal of Chemical Physics**, v.98, p.5648-5652. 1993.

(219) GORDON, M. S.; CUNDARI, T. R. Effective core potentials studies of transition metal bonding, structure and reactivity. **Coordination Chemistry Reviews**, v.147, p.87-115. 1996.

(220) ANDERSON, P. W. New approach to the theory of superexchange interactions. **Physical Review**, v.115, p.2-13. 1959.

(221) GHOSH, A.; TAYLOR, P. R. High-level ab initio calculations on the energetics of low-lying spin states of biologically relevant transition metal complexes: first progress report. **Current Opinion in Chemical Biology**, v.7, p.113-124. 2003.

(222) HORVATH, O.; STEVENSON, K. L. **Charge Transfer photochemistry of coordination compounds**. New York: VCH. 1993

11 – Referências Bibliográficas

(223) WEST, R.; NIU, H. Y.; POWELL, D. L.; EVANS, M. V. Symmetrical Resonance Stabilized Anions, Cnon(-2). **Journal of the American Chemical Society**, v.82, p.6204-6205. 1960.

(224) GONÇALVES, N. S. **Espectroscopia Raman ressonante de íons oxocarbônicos no estado sólido**. IQ-USP, São Paulo, 1991.

(225) **Handbook of chemistry and physics**: CRC press. 1983-1984

(226) SCHWARZENBACH, G.; FLASCHKA, H. **Complexiometric titrations**. Great Britain. 1969 (Methuen & CO LTD)

(227) ROSSOTTI, F. J. C.; ROSSOTTI, H. Potentiometric titrations using Gran plots. **Journal of Chemical Education**, v.42, p.375-378. 1965.

(228) MANN, C. K.; BARNES, K. K. **Electrochemical reactions in nonaqueous systems**. New York: Marcel Dekkeri INC. 1970

(229) ALEXANDE.D; VANNERBE.NG. Stability-Constants for Complexes between Nickel(II) and Squaric Acid. **Acta Chemica Scandinavica**, v.27, p.3499-3512. 1973.

(230) ITO, M.; WEST, R. Vibrational Spectra of Resonance Stabilized Anions (Cnon)-2. **Spectrochimica Acta**, v.18, p.1374-1375. 1962.

(231) SANTOS, P. S.; AMARAL, J. H.; DEOLIVEIRA, L. F. C. Raman-Spectra of Some Transition-Metal Squarate and Croconate Complexes. **Journal of Molecular Structure**, v.243, p.223-232. 1991.

(232) NODA, L. K.; GONCALVES, N. S.; SANTOS, P. S.; SALA, O. The interaction between titanium(IV) and the croconate ion in aqueous solution studied by resonance Raman spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.7, p.385-390. 1996.

11 – Referências Bibliográficas

(233) SANTOS, P. S.; GONCALVES, N. S. Thermal dehydration in lithium croconate dihydrate ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) studied by vibrational and thermoanalytical techniques. **Journal of Molecular Structure**, v.570, p.75-82. 2001.

(234) SUN, Y. F.; PIGNATELLO, J. J. Activation of Hydrogen-Peroxide by Iron(III) Chelates for Abiotic Degradation of Herbicides and Insecticides in Water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.41, p.308-312. 1993.

(235) CHATLAS, J.; JORDAN, R. B. Complexation of the Aqua-Iron(III) Dimer by Tiron - Kinetics of Complex-Formation and Dissociation. **Inorganic Chemistry**, v.33, p.3817-3822. 1994.

(236) WILKINS, R. G. **Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes**. Weinheim: VCH. 1991

(237) GIBB, T. C. **Principles of Mössbauer Spectroscopy**. London: Science paperbacks. 1976

(238) PATTON, E. V.; WEST, R. New Aromatic Anions .9. Anion Radicals of Monocyclic Oxocarbons. **Journal of Physical Chemistry**, v.77, p.2652-2654. 1973.

(239) SOULES, R.; DAHAN, F.; LAURENT, J. P.; CASTAN, P. A Novel Coordination Mode for the Squarate Ligand Dihydroxycyclobutenedionate(2-) - Synthesis, Crystal-Structure, and Magnetic-Properties of Catena-Diaqua(2,2'-Bipyridyl)-Mu-(Squarato-O1,O2)-Nickel(II) Dihydrate. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, p.587-590. 1988.

(240) FUKUNAGA, T. Negatively Substituted Trimethylenecyclopropane Dianions. **Journal of the American Chemical Society**, v.98, p.610-611. 1976.

(241) GERECHT, B.; OFFERMANN, G.; SEITZ, G. Tris Cyanoimino -Deltate, the 1st Nitrogen Analog of the Cyclopropanic-Acid Dianion. **Synthesis-Stuttgart**, p.726-728. 1982.

11 – Referências Bibliográficas

(242) BAUM, G.; KAISER, F. J.; MASSA, W.; SEITZ, G. Trithiodeltate - a New, Aromatic Thioxocarbon Dianion. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v.26, p.1163-1164. 1987.

(243) SEITZ, G.; OFFERMANN, G. A Combined Substituted Pseudo-Oxycarbon-Dianions of the 3-Cornered Acid Series with Cyanoimine Functions. **Synthesis-Stuttgart**, p.752-753. 1984.

(244) GERECHT, B.; OFFERMANN, G.; SEITZ, G. New Mixed Substituted Pseudooxycarbon-Dianions of the C3-Series with Dicyanomethylene Functions. **Chemiker-Zeitung**, v.106, p.185-185. 1982.

(245) HOCHSTRASSER, R.; WIRZ, J. Ethynol - Photochemical Generation in an Argon Matrix, IR-Spectrum, and Photoisomerization to Ketene. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v.28, p.181-183. 1989.

(246) LANDAU, A.; SEITZ, G. Pseudooxycarbon Anions of Semideltic Acid. **Chemische Berichte**, v.124, p.665-669. 1991.

(247) ARNDT, G.; KAMPCHEN, T.; SCHMIEDEL, R.; SEITZ, G.; SUTRISNO, R. Polycarbonyl Compounds .19. Sulfur-Containing Dicyanomethylene-Pseudooxycarbon Anions. **Liebigs Annalen Der Chemie**, p.1409-1418. 1980.

(248) KAMPCHEN, T.; SEITZ, G.; SUTRISNO, R. Polycarbonyls .33. A Novel Sulfur-Containing Pseudooxycarbon of the C-4 Series with Cyanimine Function. **Chemische Berichte-Recueil**, v.114, p.3448-3455. 1981.

(249) SCHMIDT, A. H.; SCHICK, J.; PASEK, H. Small Ring-Systems .2. Dicyanomethylidene Cyclobutenones. **Chemiker-Zeitung**, v.102, p.402-403. 1978.

(250) SEITZ, G.; SUTRISNO, R.; GERECHT, B.; OFFERMANN, G.; SCHMIDT, R.; MASSA, W. Novel Pseudooxycarbon Dianions of the C-4 Series. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v.21, p.283-283. 1982.

11 – Referências Bibliográficas

(251) KOHLER, K.; MASSA, W.; OFFERMANN, G.; SEITZ, G.; SUTRISNO, R. Iminocarbon Dianions of the C-4-Series with Cyanoimino Groups. **Chemische Berichte-Recueil**, v.118, p.1903-1916. 1985.

(252) KOHLER, K.; OFFERMANN, G.; SEITZ, G. Selenium-Substituted Derivatives of Squaric Acid and Selenoquadraines. **Chemische Berichte-Recueil**, v.119, p.182-193. 1986.

(253) SEITZ, G.; KOHLER, K. Cyanomethylene and Nitromethylene Derivatives of Squaric Acid. **Synthesis-Stuttgart**, p.216-218. 1986.

(254) SIMARD, T. P.; YU, J. H.; ZEBROWSKI-YOUNG, J. M.; HALEY, N. F.; DETTY, M. R. Soluble, infrared-absorbing croconate dyes from 2,6-di-tert-butyl-4-methylchalcogenopyrylium salts. **Journal of Organic Chemistry**, v.65, p.2236-2238. 2000.

(255) KIM, S. H. H., S.H.;. Electrochromic properties of functional squarylium dyes. **Dyes and Pigments**, v.36, p.139-148. 1998.

(256) OSWALD, B.; PATSENKER, L.; DUSCHL, J.; SZMACINSKI, H.; WOLFBEIS, O. S.; TERPETSCHNIG, E. Synthesis, spectral properties, and detection limits of reactive squaraine dyes, a new class of diode laser compatible fluorescent protein labels. **Bioconjugate Chemistry**, v.10, p.925-931. 1999.

(257) KIM, S. H. K., J.H.; CUI, J.Z.; GAL, Y.S.; JIN, S.H.; KOH, K.;. Absorption spectra, aggregation and photofading behaviour of near-infrared squarylium dyes containing perimidine moiety. **Dyes and Pigments**, v.55, p.1-7. 2002.

(258) TIAN, M. Q.; FURUKI, M.; IWASA, I.; SATO, Y.; PU, L. S.; TATSUURA, S. Search for squaraine derivatives that can be sublimed without thermal decomposition. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, p.4370-4376. 2002.

(259) GUDE, C.; RETTIG, W. Radiative and nonradiative excited state relaxation channels in squaric acid derivatives bearing differently sized donor

11 – Referências Bibliográficas

substituents: A comparison of experiment and theory. **Journal of Physical Chemistry A**, v.104, p.8050-8057. 2000.

(260) YAGI, S.; HYODO, Y.; MATSUMOTO, S.; TAKAHASHI, N.; KONO, H.; NAKAZUMI, H. Synthesis of novel unsymmetrical squarylium dyes absorbing in the near-infrared region. **Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1**, p.599-603. 2000.

(261) OGUZ, U.; AKKAYA, E. U. One-pot synthesis of squaraine fluoroionophores. **Journal of Organic Chemistry**, v.63, p.6059-6060. 1998.

(262) WILLIAMS, R. F. X. Transition-Metal Complexes with Organo-Chalcogen Ligands .1. Synthesis of Dithiocroconate Dianion. **Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements**, v.2, p.141-146. 1976.

(263) SEITZ, G.; KLEIN, W. Polycarbonyl Compounds .12. Reactivity of Dimethyl Croconate Towards Methylene Active Species. **Archiv Der Pharmazie**, v.308, p.960-963. 1975.

(264) JUNEK, H.; ZUSCHNIG, G.; THIERRICHTER, R.; GFRERER, G.; STERK, H. Syntheses with Nitriles .64. Deeply Colored Pseudoxo Croconic Acid Bisamides. **Monatshefte Fur Chemie**, v.113, p.1045-1058. 1982.

(265) SEITZ, G.; AUCH, J. Mixed Substituted Imino Carbon Dianions of the C5 Series with Cyanoimino Functions. **Chemiker-Zeitung**, v.111, p.311-312. 1987.

(266) FATIADI, A. J. Synthesis of 1,3-(Dicyanomethylene)Croconate Salts - New Bond-Delocalized Dianion, Croconate Violet. **Journal of the American Chemical Society**, v.100, p.2586-2587. 1978.

(267) AUCH, J.; BAUM, G.; MASSA, W.; SEITZ, G. A New Synthesis and the Crystal-Structure Analysis of Croconate Blue, 1,2,4-Tris(Dicyanomethylene)Croconate. **Chemische Berichte-Recueil**, v.120, p.1691-1694. 1987.

11 – Referências Bibliográficas

(268) TIAN, M. T. T., S.; FURUKI, M.; SATO, Y.; IWASA, I.; PU, L.S.:. Discovery of novel dyes absorption maxima at 1.1 μm . **Journal of the American Chemical Society**, v.125, p.348-349. 2003.