



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Fundação Instituída nos Termos da Lei N.º 5152, 21/10/1966 –
São Luís – MA
Centro de Ciências de Imperatriz – CCIM
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais – PPGCM



– TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS –

DANILO GUALBERTO ZAVARIZE

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS TEÓRICOS DOS COMPLEXOS DE
COORDENAÇÃO**

$[(\text{Fen})_4\text{Fe}_2(\text{Succinato})_2(\mu\text{-O})](\text{H}_2\text{O})_9$ E $[(\text{Fen})_4\text{Fe}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-O})](\text{H}_2\text{O})_4$

IMPERATRIZ – MA

2025

DANILO GUALBERTO ZAVARIZE

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS TEÓRICOS DOS COMPLEXOS DE
COORDENAÇÃO

$[(\text{Fen})_4\text{Fe}_2(\text{Succinato})_2(\mu\text{-O})](\text{H}_2\text{O})_9$ E $[(\text{Fen})_4\text{Fe}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-O})](\text{H}_2\text{O})_4$

Tese de Doutorado apresentada ao colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão - UFMA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de Concentração: Ciência Exatas e da Terra

Linha de Pesquisa: Síntese e Caracterização de Cristais Orgânicos e Inorgânicos

Orientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

IMPERATRIZ – MA

2025



Membros da comissão julgadora da defesa da tese de doutorado da(o) aluna(o) **DANILO GUALBERTO ZAVARIZE** apresentada e aprovada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em **14/07/2025**. .

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr.º Adenilson Oliveira Dos Santos (PPGCM/UFMA) - Presidente e Orientador(a).
- Prof. Dr.º Jose Gadelha da Silva Filho (UECE) - Avaliador(a) Externo.
- Prof. Dr.º Alexandre Urbano (UEL) - Avaliador(a) Externo.
- Prof. Dr.º Pedro de Freitas Façanha Filho (PPGCM/UFMA) - Avaliador(a) Interno.
- Prof. Dr.º Mateus Ribeiro Lage (PPGCM/UFMA) - Avaliador(a) Interno.

OBS.: Ata de defesa com as respectivas assinatura dos membros encontra-se na coordenação do programa da unidade.

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Gualberto Zavarize, Danilo.

Síntese, caracterização e estudos teóricos dos complexos de coordenação $\text{Fe}_4\text{Fe}_2\text{Succinato}_2\mu\text{-OH}_2\text{O}_9$ E $\text{Fe}_4\text{Fe}_2\text{Cl}_2\mu\text{-OH}_2\text{O}_4$ / Danilo Gualberto Zavarize. - 2025. 159 f.

Orientador(a): Adenilson Oliveira dos Santos.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz-ma, 2025.

1. Complexos Dinucleares. 2. $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$. 3. Rotas de Síntese. 4. Evaporação Lenta do Solvente. 5. Estudos Teórico e Experimentais. I. Oliveira dos Santos, Adenilson. II. Título.

DEDICATÓRIA

*Ao meu pai,
Pedrinho Vanini Zavarize,
que, acima de tudo, me priorizou a educação para realizar os meus sonhos... hoje você não
está mais aqui, mas seu legado permanece vivo e atuante!*

*À minha mãe,
Marlene Costa Gualberto Zavarize,
por ser a minha motivação para acreditar que a vida pode sempre ser melhor.*

*À minha irmã,
Milena Gualberto Zavarize,
por ser apoio e fortaleza nessa jornada até aqui.*

*E aos meus sobrinhos,
Heitor Zavarize Pereira e Benício Zavarize Pereira,
por serem os mais lindos!*

AGRADECIMENTOS

A minha família, por todo apoio e o esforço para me fazer chegar até aqui, em especial ao meu pai, que apesar das nossas diferenças, sempre teve por mim amor incondicional.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, por ter me acolhido no PPGCM e Laboratório de LDRX, e pela paciência e jeito leve de fazer ciência. Pode ter certeza de que sempre terá minha admiração e parceria. Obrigado por fazer a diferença!

À minha supervisora de estágio em docência superior, Prof.^a Luzeli Moreira da Silva, por me dar a liberdade de ser eu em sala de aula, na missão conjunta de levar o ensino de forma leve aos futuros Engenheiros de Alimentos.

Ao órgão de fomento CAPES pelo suporte financeiro concedido para a condução dessa pesquisa e a Universidade Federal do Maranhão – UFMA, por ser essa grande potência do ensino público e pesquisa de qualidade na região Nordeste do Brasil.

Ao colegiado, ao corpo administrativo do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, e à Dona Antônia, por serem essenciais e zelarem pela qualidade, futuro, e ambiente de ensino ao nível de pós-graduação. Dentre o colegiado, agradeço também ao Prof. Dr. Mateus Ribeiro Lage, por ter apresentado os conhecimentos de Química Computacional que norteiam uma parcela significativa deste trabalho.

Aos colegas e parceiros do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, especialmente Ranna de Sousa Barros, João Gomes de Oliveira Neto, Otávio Cândido da Silva Neto, Raychimam Douglas Santana Bezerra, Kamila Rodrigues Abreu, Jailton Romão Viana, Jéssica Kamilly Pereira França, Marinaldo Vilar de Sousa Junior, e Jardel Bruno de Oliveira Lopes. A soma do meu esforço e a ajuda de vocês me trouxe até aqui!

Ao meu namorado, Bruno Senna, por estar comigo nessa jornada e me dar a força que eu sempre precisei. Por me amar até quando me odiou, por não fugir jamais! Por cuidar de mim e me lembrar quem ele é todos os dias.

A você, que porventura ler esse trabalho, saiba que o conhecimento não tem limites e nós podemos chegar aonde nós quisermos. Viva a tecnologia e a ciência dos materiais por fazer do mundo um lugar mais sustentável e ecológico!

EPÍGRAFE

Suas respostas serão tão profundas quanto os seus questionamentos.

— *Autor Desconhecido*

RESUMO

O desenvolvimento de materiais é crucial para o avanço na resolução de problemas modernos. Os complexos de coordenação e respectivas estruturas cristalinas destacam-se nesse sentido por possuírem propriedades únicas e aplicações multidomínio. A síntese e a caracterização por meio de técnicas avançadas permite entender a extensão e potencial que possuem, bem como direcionam à aplicação desejada. Nesse contexto, esta tese reporta a síntese e caracterização dos complexos $[(\text{Fen})_4\text{Fe}_2(\text{Succinato})_2(\mu\text{-O})](\text{H}_2\text{O})_9$ - “SUCFENFe” e $[(\text{Fen})_4\text{Fe}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-O})](\text{H}_2\text{O})_4$ - “CLOFENFe”, obtidos pelo método da evaporação lenta dos solventes água e metanol com os precursores 1,10-fenantrolina, ácido succínico, cloreto de ferro(II), óxido(II,III) de ferro. Estudou-se as propriedades estruturais, espectroscópicas, eletrônicas e térmicas com as técnicas experimentais DRX, DRXP, FT-IR, Raman, UV-Vis e TG-DTA. Características teóricas foram discutidas tanto pela análise de superfícies Hirshfeld, obtidas no software Crystal Explorer 21, como por cálculos computacionais no vácuo e sob solvatação por meio da Teoria do Funcional da Densidade – DFT, no pacote Gaussian 16 rev. C.01 com o funcional PBE1PBE e os conjuntos de funções de base def2-SVP e def2-TZVP. A estrutura “SUCFENFe” é inédita, patenteada e depositada no Banco de Dados Estruturais de Cambridge (Cód.: 2300427). Apresentou simetria monoclinica, grupo espacial C2/c ($Z = 4$), empacotamento cristalino por ligações $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$, $\text{C} - \text{O} \cdots \text{H}$, $\text{C} - \text{H} \cdots \pi$ e $\pi \cdots \pi$, e campo de coordenação heteroléptico essencialmente forte e de spin baixo, com energia de estabilização na ordem de -4,73 eV. Observou-se transições eletrônicas de natureza direta permitida e um *bandgap* óptico máximo de 2,66 eV, calculado após ajuste da equação de Tauc e Wood ao espectro UV-Vis. Os modos vibracionais característicos dos ligantes precursores e dos centros metálicos nos espectros IR e Raman compararam-se a literatura. Na análise térmica, delimitou-se três estágios principais de decomposição, ocorrendo apenas desidratação entre 80 e 136 °C, um forte indicativo para aplicações dependentes de temperatura. A estrutura “CLOFENFe” sintetizada por Saha *et al.* (2003) foi obtida em rota alternativa original e evidenciada por refinamento do padrão DRX pelo método de Rietveld ($R_{\text{wp}} = 11,39\%$, $R_p = 8,59\%$ e $S = 1,80\%$). Apresenta simetria monoclinica, grupo espacial C2/c ($Z = 4$), empacotamento cristalino por ligações $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$, $\text{C} - \text{O} \cdots \text{H}$, $\text{C} - \text{H} \cdots \pi$, $\text{H} \cdots \text{Cl}$, e $\pi \cdots \pi$, e um ambiente de coordenação heteroléptico essencialmente forte e de spin baixo, verificado por meio de DFT no presente trabalho, mas previamente determinado por Saha e colaboradores em análises de Mössbauer para momento magnético. Também apresenta transições eletrônicas de natureza direta permitida e um *bandgap* óptico máximo de 3,10 eV. Os modos vibracionais característicos dos ligantes precursores e dos centros metálicos observados nos espectros IR e Raman foram apontados de acordo com aqueles obtidos teoricamente por DFT. Notou-se forte e significativa correlação de Pearson ($r > 0,94$, $p < 0,05$) entre os comprimentos e os ângulos de ligação experimentais e teóricos. Na análise térmica, delimitou-se três estágios principais de decomposição, ocorrendo apenas desidratação entre 50 e 138 °C, um forte indicativo para aplicações dependentes de temperatura. Os descritores globais de reatividade química, o potencial eletrostático, o momento dipolo, e o *bandgap* óptico da estrutura CLOFENFe são fortemente influenciados pelo meio de solução. Portanto, os aspectos de síntese e caracterização das estruturas SUCFENFe e CLOFENFe reportados neste trabalho direcionam para aplicações diversas no campo da ciência e química de materiais, tornando-as notórias opções de estruturas multifacetadas.

Palavras-Chave: complexos dinucleares; Fe(II)/Fe(III); rotas de síntese; evaporação lenta do solvente; estudos teórico e experimentais.

ABSTRACT

The development of materials is crucial for advancing solutions to modern challenges. Coordination complexes and their crystalline structures stand out due to their unique properties and multidomain applications. Their synthesis and characterization through advanced techniques enable understanding of their extent and potential, guiding toward targeted applications. In this context, this thesis reports the synthesis and characterization of the complexes $[(\text{Fen})_4\text{Fe}_2(\text{Succinate})_2(\mu\text{-O})](\text{H}_2\text{O})_9$ - “SUCFENFe” e $[(\text{Fen})_4\text{Fe}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-O})](\text{H}_2\text{O})_4$ - “CLOFENFe”, obtained via slow evaporation of water and methanol using 1,10-phenanthroline, succinic acid, iron(II) chloride, and iron(II,III) oxide as precursors. Structural, spectroscopic, electronic, and thermal properties were investigated using XRD, PXRD, FT-IR, Raman, UV-Vis, and TG-DTA. Theoretical features were analyzed through Hirshfeld surface analysis (Crystal Explorer 21) and computational calculations in vacuum and under solvation using Density Functional Theory (DFT) in Gaussian 16 rev. C.01 with the PBE1PBE functional and def2-SVP/def2-TZVP basis sets. The “SUCFENFe” structure is novel, patented, and deposited in the Cambridge Structural Database (CSD: 2300427). It crystallizes in the monoclinic system, space group C2/c ($Z = 4$), with crystal packing stabilized by C – H $\cdots$ O, C – O $\cdots$ H, C – H $\cdots$ π e $\pi \cdots \pi$ interactions. It exhibits a strongly heteroleptic, low-spin coordination environment, with a stabilization energy of approximately -4.73 eV. Direct allowed electronic transitions were observed, with a maximum optical bandgap of 2.66 eV determined by fitting the Tauc and Wood equation to the UV-Vis spectrum. Characteristic vibrational modes of ligands and metal centers in IR and Raman spectra were consistent with literature. Thermal analysis revealed three main decomposition stages, with dehydration occurring between 80 and 136 °C, indicating potential for temperature-dependent applications. The “CLOFENFe” structure, originally reported by Saha et al. (2003), was synthesized via an alternative route and confirmed by Rietveld refinement of PXRD data ($R_{\text{wp}} = 11.39\%$, $R_{\text{p}} = 8.59\%$, $S = 1.80$). It also crystallizes in the monoclinic system, space group C2/c ($Z = 4$), with packing stabilized by C – H $\cdots$ O, C – O $\cdots$ H, C – H $\cdots$ π , H $\cdots$ Cl, e $\pi \cdots \pi$ interactions. DFT calculations in this work confirm a strongly heteroleptic, low-spin coordination environment, previously supported by Mössbauer analysis for magnetic moment by Saha and coworkers. It exhibits direct allowed electronic transitions and a maximum optical bandgap of 3.10 eV. Experimental IR and Raman vibrational modes were assigned based on DFT predictions. A strong and significant Pearson correlation ($r > 0.94$, $p < 0.05$) was observed between experimental and theoretical bond lengths and angles. Thermal analysis revealed three main decomposition stages, with dehydration between 50 and 138 °C, again suggesting suitability for temperature-sensitive applications. Global chemical reactivity descriptors, electrostatic potential, dipole moment, and optical bandgap of CLOFENFe are strongly influenced by the solvation environment. Therefore, the synthesis and characterization of SUCFENFe and CLOFENFe presented herein highlight their potential for diverse applications in materials science and chemistry, establishing them as notable multifunctional structures.

Keywords: dinuclear complexes; Fe(II)/Fe(III); synthetic routes; slow solvent evaporation; theoretical and experimental studies.

ATIVIDADES ACADÊMICAS (2021 – 2025)

I. Artigos da Tese Publicados em Periódicos

- a. ZAVARIZE, D. G.; NETO, J. G. de O; ABREU, K. R.; AYALA, A. P.; DE SOUSA, F. F.; DOS SANTOS, A. O. *A Novel Fe(III)-Complex with 1,10-Phenanthroline and Succinate Ligands: Structure, Intermolecular Interactions, and Spectroscopic and Thermal Properties for Engineering Applications*. **Processes**, vol. 13, n. 5, 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr13051267>.

II. Artigos da Tese para Publicação

- a. ZAVARIZE, D. G.; NETO, J. G. de O; ABREU, K. R.; AYALA, A. P.; DE SOUSA, F. F.; DOS SANTOS, A. O. *Alternative Synthesis Route, DFT Studies, and Analysis of Structure, Intermolecular Interactions, Spectroscopy, and Thermal Properties of the $[(Phen)_4Fe_2(Cl)_2(\mu-O)](H_2O)_4$ Coordination Complex*.

III. Patentes Depositadas

- a. ZAVARIZE, D. G.; DOS SANTOS, A. O.; AYALA, A. P. **Cristal ternário derivado de 1,10-fenantrolina, ácido succínico e óxido(II,III) de ferro e seu uso**. INPI – UFMA, 20/07/2023.
- b. LOPES, J. B. de. O.; NETO, J.G. de O.; ZAVARIZE, D.G.; VIANA, J. R.; PEREIRA, W. O.; DOS SANTOS, A. O. **Cristal ternário com potencial para aplicação antitumoral**, INPI - UFMA, 26/12/2022.
- c. DE SOUSA JUNIOR, M. V.; ZAVARIZE, D.G.; DE SOUSA, F.F.; DOS SANTOS, A.O. **Síntese do complexo cristalino $[Fe_2(ácido\ succínico)_2(1,10-fenantrolina)_4] \cdot 8H_2O$** . INPI – UFMA, 11/07/2025.

IV. Participação em Eventos Científicos

- a. **1º EPQUIM - Encontro de Cooperação dos Programas de Pós-Graduação em Química** [Participante]. *Novo Complexo de Coordenação Dinuclear de Fe(II) com 1,10-Fenantrolina e Ácido Succínico para Aplicações em Química Verde*. 2024. (Encontro).

V. Revisor em Periódicos Científicos

- a. RSC Advances (2025 – Atual)
- b. Discover Chemistry (2024 – Atual)
- c. Journal of Biotechnology and Biodiversity (2023 – Atual)
- d. Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology (2023 – Atual)
- e. Journal of Renewable Materials (2023 – Atual)
- f. Journal of Polymers and the Environment (2023 – Atual)
- g. Desafios: Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins (2022 – Atual)
- h. Revista Tocantinense de Geografia (2022 – Atual)
- i. International Journal of Energy Research (2022 – Atual)
- j. Renewable Energy (2021 – Atual)

LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

CAPÍTULO 2

Fig. 2.1	Estrutura molecular da 1,10-fenantrolina	26
Fig. 2.2	Estrutura molecular do ácido succínico	27
Fig. 2.3	Separação dos orbitais d no arranjo octaédrico de um íon metálico	28
Fig. 2.4	Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X em cristais decorrente de planos (hkl) com distância interplanar d_{hkl}	35
Fig. 2.5	Esquema de modos vibracionais moleculares	39
Fig. 2.6	Esquematização dos mecanismos de espalhamento Raman e Rayleigh	41
Fig. 2.7	Esquematização dos espalhamentos Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes	42
Fig. 2.8	Esquemas de termogramas obtidos a partir de análises de materiais por via termogravimétrica	43
Fig. 2.9	Esquema dos eventos térmicos observados em curvas DTA	45
Fig. 2.10	Esquema de atenuação da intensidade de feixe (intensidade P_0) para intensidade transmitida P	46
Fig. 2.11	Esquema das perdas de intensidade do feixe de fótons (por reflexão e por espalhamento)	48
Fig. 2.12	Os doze princípios da química verde	53

CAPÍTULO 3

Fig. 3.1	Imagem ampliada (50x) dos cristais de SUCFENFe	71
Fig. 3.2	Padrão de difração de Raios X em pó do cristal SUCFENFe acompanhado da perspectiva em relação ao eixo a da célula unitária	75
Fig. 3.3	Estrutura molecular do complexo de coordenação SUCFENFe: (a) conforme o posicionamento cristalográfico e (b) ORTEP desenhado ao nível de probabilidade de 50% (C = cinza escuro, H = cinza claro, N = roxo claro, Fe = laranja e O = vermelho)	75
Fig. 3.4	Principais comprimentos de ligação (a) e ângulos de ligação (b), dados em Å e graus, respectivamente, nos centros de coordenação da molécula SUCFENFe	77
Fig. 3.5	Distâncias d_{norm} em 3D e respectivos gráficos fingerprint 2D das principais interações de empacotamento cristalino na superfície do complexo SUCFENFe	78
Fig. 3.6	Superfícies de Hirshfeld mapeadas para (a) índice de forma e (b) propriedades de curvatura do complexo de coordenação SUCFENFe	80
Fig. 3.7	Espectro experimental do complexo de coordenação SUCFENFe (a) na região do IR e (b) espectro Raman	81
Fig. 3.8	Espectro UV-Vis experimental do complexo SUCFENFe	83
Fig. 3.9	Decomposição térmica do cristal de SUCFENFe representada pela análise das curvas de TG e DTA	85

CAPÍTULO 4

Fig. 4.1	Imagem ampliada (50x) dos cristais de CLOFENFe obtidos por meio do método da evaporação lenta de solventes após 29 dias	98
Fig. 4.2	Padrão de difração de Raios X do complexo CLOFENFe refinado pelo método Rietveld.	105
Fig. 4.3	Célula unitária do complexo CLOFENFe vista na perspectiva do eixo a (a), na qual as linhas pontilhadas em vermelho representam ligações de empilhamento e linhas em azul turquesa representam ligações de hidrogênio (b) (CIF – Saha et al. [17])	106
Fig. 4.4	Representação do ambiente octaédrico (a), estrutura ORTEP desenhada a 50% de probabilidade (b), comprimentos de ligação (em Å) entre Fe, N, O e Cl (c-e), e ângulos de ligação entre Fe, N, O e Cl (f-h)	108
Fig. 4.5	Distâncias d_{norm} em 3D e respectivos gráficos fingerprint 2D das principais interações de empacotamento cristalino na superfície do complexo CLOFENFe	110
Fig. 4.6	Superfícies de Hirshfeld mapeadas para (a) índice de forma, (b) curvatura e (c) fragmentação de grupos, para o complexo de coordenação CLOFENFe	112
Fig. 4.7	Geometria do complexo de coordenação CLOFENFe otimizada no vácuo (a) e em metanol (b), ao nível de teoria proposto	114
Fig. 4.8	Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO no vácuo (a) e em metanol (b) do complexo CLOFENFe com respectivos mapas de potencial eletrostático	118
Fig. 4.9	Espectros experimentais de IR (a) e Raman (b) para o complexo de coordenação CLOFENFe acompanhados dos espectros teóricos estimados no vácuo e sob solvatação	122
Fig. 4.10	Espectros UV-Vis experimental, teórico (vácuo e metanol), e forças osciladoras (linhas tracejadas com pontos coloridos) do complexo CLOFENFe	125
Fig. 4.11	Decomposição térmica do cristal de CLOFENFe representada pela análise das curvas de TG e DTA	127

FIGURAS SUPLEMENTARES – CAPÍTULO 3

Fig. S3.1	Geometria do cristal formado pelo complexo SUCFENFe	140
Fig. S3.2	Gráficos de Wood e Tauc para medição do intervalo de banda óptica por meio da equação de Tauc $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ em diferentes valores de λ (2, 1/2, 2/3 e 1/3) para determinar a natureza das transições eletrônicas do complexo SUCFENFe, em que 2 e 1/2 são para transições permitidas diretas e indiretas (a) e 2/3 e 1/3 denotam transições proibidas diretas e indiretas (b)	141

FIGURAS SUPLEMENTARES – CAPÍTULO 4

Fig. S4.1	Geometria do cristal formado pelo complexo CLOFENFe	154
Fig. S4.2	Correlação entre os comprimentos de ligação (a) e ângulos de ligação (b) experimentais e teóricos no vácuo e em metanol para o complexo CLOFENFe obtida ao nível de teoria proposto	155
Fig. S4.3	Momento dipolo de CLOFENFe obtido no vácuo (a) e sob solvatação de metanol (b) ao nível de teoria proposto	156
Fig. S4.4	Principais estados de transição e suas % de contribuição de energia nas seis primeiras energias de excitação UV-Vis no vácuo para o complexo CLOFENFe	157
Fig. S4.5	Principais estados de transição e suas % de contribuição de energia nas seis primeiras energias de excitação UV-Vis solvatado em metanol para o complexo CLOFENFe	158
Fig. S4.6	Gráficos de Wood e Tauc para medição do intervalo de banda óptica por meio da equação de Tauc $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ em diferentes valores de n (2, 1/2, 2/3 e 1/3) para determinar a natureza das transições eletrônicas do complexo CLOFENFe, em que 2 e 1/2 são para transições permitidas diretas e indiretas (a) e 2/3 e 1/3 denotam transições proibidas diretas e indiretas (b)	159

LISTA DE TABELAS E QUADROS

CAPÍTULO 2

Tab. 2.1	Exemplos de síntese e aplicações de complexos de coordenação obtidos por meio do método da evaporação lenta do solvente	31
Tab. 2.2	Principais eventos térmicos ligados a variação de massa em curvas TG	44

CAPÍTULO 3

Tab. 3.1	Informações cristalográficas e dados de refinamento do cristal SUCFENFe	74
Tab. 3.2	Principais ligações intermoleculares no empacotamento cristalino de SUCFENFe	76
Tab. 3.3	Fragmentação dos eventos observados nas análises térmicas de DTA e TG para o complexo de SUCFENFe	86

CAPÍTULO 4

Tab. 4.1	Informações cristalográficas e dados de refinamento do cristal CLOFENFe conforme disponibilizado por Saha et al. [17]	104
Tab. 4.2	Dados cristalográficos para o complexo CLOFENFe	106
Tab. 4.3	Estatísticas das principais interações de empilhamento e ligações de H na estrutura cristalina do complexo CLOFENFe*	107
Tab. 4.4	Comparação dos principais comprimentos e ângulos de ligação nos centros de coordenação do complexo CLOFENFe reportados por Saha et al. [17] àqueles obtidos pelo presente estudo no vácuo e sob solvatação de metanol	116
Tab. 4.5	Descritores de reatividade global do complexo CLOFENFe obtidos no nível de teoria proposto	117
Tab. 4.6	Principais transições eletrônicas experimentais e teóricas no vácuo e em metanol para o complexo CLOFENFe ao nível de teoria proposto	126
Tab. 4.7	Fragmentação dos eventos observados nas análises térmicas de DTA e TG para o complexo de CLOFENFe	128

TABELAS E QUADROS SUPLEMENTARES – CAPÍTULO 3

Qd. S3.1	Cálculos necessários para a equação de Wood e Tauc com dados de absorbância UV-Vis para determinação da energia do bandgap e natureza das transições eletrônicas no cristal SUCFENFe	138
Qd. S3.2	Continuação dos cálculos necessários para a equação de Wood e Tauc com dados de absorbância UV-Vis para determinação da energia do bandgap e natureza das transições eletrônicas no cristal SUCFENFe	139

TABELAS E QUADROS SUPLEMENTARES – CAPÍTULO 4

Qd. S4.1	Cálculos necessários para a equação de Wood e Tauc com dados de absorbância UV-Vis para determinação da energia do bandgap e natureza das transições eletrônicas no cristal CLOFENFe	143
Qd. S4.2	Continuação dos cálculos necessários para a equação de Wood e Tauc com dados de absorbância UV-Vis para determinação da energia do bandgap e natureza das transições eletrônicas no cristal CLOFENFe	144
Tab. S4.1	Comprimentos de ligação da estrutura do complexo CLOFENFe obtidos experimentalmente e teoricamente mostrados de acordo com a rotulagem dos átomos nas informações cristalográficas	145
Tab. S4.2	Ângulos de ligação do complexo CLOFENFe obtidos experimentalmente e teoricamente mostrados de acordo com a rotulagem dos átomos nas informações cristalográficas	147
Tab. S4.3	Coordenadas XYZ do complexo CLOFENFe otimizadas no vácuo e em metanol	149
Tab. S4.4	Lista de comprimentos de onda calculados no vácuo e solvatados em metanol (ω_{DFT}), bandas Raman experimentais (ω_{Raman}), bandas IR experimentais (ω_{IR}), e atribuições prováveis de modos de vibração para o complexo CLOFENFe	151

LISTA DE SIGLAS, ABREVIACOES, SÍMBOLOS E UNIDADES DE MEDIDA

DRX	Difracção de Raios X
DRXP	Difracção de Raios X em P
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
D	Debye (unidade de medida do momento dipolo elétrico)
Å	Angstrom
1,10-Fen	1,10-Fenantrolina
kV	Quilovolts
cm⁻¹	Número de Onda
J mol⁻¹	Joules por mol
FT-IR	Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier
TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta Visível
IR	Infravermelho
µM	Micrometros
RPM	Rotações por Minuto
PVC	Policloreto de Vinila
nm	Nanmetros
PBE1PBE	Funcional de Troca-Correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
GD3BJ	Correo empírica de Grimme com o amortecimento de Becke-Johnson
CPCM	<i>Conductor-like Polarizable Continuum Model</i>
TDDFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
VMARD	<i>Vibrationally-Resolved Multi-Area Response Dispersion</i>
CCCD	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre Database</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
TCC	Teoria do Campo Cristalino
TCL	Teoria do Campo Ligante
EECC	Energia de Estabilização do Campo Ligante
<S²>	Contaminação de Spin
g mol⁻¹	Gramas por mol
cal mg⁻¹	Calorias por miligramas
R_{wp}	ndice de Discordância R Ponderado
R_p	ndice de Discordância R
S	<i>Goodness-of-Fit</i>
mA	Miliamperes
N[⊕]	tomo N com pares altamente deslocalizados

SUMÁRIO

I	Introdução Geral <i>Apresentação da Tese</i>	18
1.1.	Contextualização, Problemática e Objetivos	18
1.2.	Estrutura da Tese	20
1.3.	Referências	21
II	Referencial Teórico <i>Aspectos da literatura a respeito dos materiais e técnicas exploradas no presente trabalho</i>	26
2.1	Os Ligantes 1,10-Fenantrolina e o Ácido Succínico	26
2.2	Características de Íons de Ferro na Química de Coordenação	28
2.3	Complexos de Coordenação com Íons Fe	29
2.4	Síntese de Cristais pelo Método da Evaporação Lenta do Solvente	30
2.5	Técnicas para Caracterização Experimental de Materiais	33
2.6	Caracterização Teórica pela Teoria do Funcional da Densidade	48
2.7	Aspectos Gerais da Química Verde	52
2.8	Referências	54
III	Capítulo <i>Novo Complexo de Coordenação Dinuclear de Fe(III) com Ligantes Succinato e 1,10-Fenantrolina: Investigações Experimentais, Teóricas e Aplicabilidades</i>	67
3.1	Resumo e Palavras-Chave	67
3.2	Introdução	68
3.3	Materiais e Métodos	70
3.4	Resultados e Discussão	73
3.5	Conclusões	86
3.6	Referências	87
IV	Capítulo <i>Método de Síntese Alternativo, Caracterizações Experimentais, Estudos Teóricos e Aplicabilidades do Complexo Dinuclear de Fe(II) (μ_2-oxo)-dichloro-tetrakis(1,10-phenanthroline)-di-iron(II) tetrahydrate</i>	95
4.1	Resumo e Palavras-Chave	95
4.2	Introdução	96
4.3	Materiais e Métodos	97
4.4	Resultados e Discussões	104
4.5	Conclusões	129
4.6	Referências	130
Anexo I	Materiais Suplementares do Capítulo III <i>Figuras, Quadros e Tabelas</i>	137
Anexo II	Materiais Suplementares do Capítulo IV <i>Figuras, Quadros e Tabelas</i>	142

1.1. Contextualização, Problemática e Objetivos

O desenvolvimento de novos materiais tornou-se crucial para o avanço dos objetivos propostos pela interdisciplinaridade da química aplicada ao meio ambiente. Exemplos clássicos ou mais recentes demonstram soluções inovadoras para desafios ambientais: polímeros biodegradáveis, como o ácido polilático (PLA) [1], que oferecem alternativas sustentáveis aos plásticos tradicionais; materiais nanométricos avançados, como *metalorganic frameworks* (MOFs) [2], que apresentam capacidades excepcionais de adsorção para remoção de poluentes e armazenamento de gases; complexos de coordenação [3], usualmente com metais de transição de 1ª série, se constituem em íons metálicos coordenados a ligantes orgânicos hábeis a diversas aplicações na química verde devido, principalmente, à reatividade e seletividade ajustáveis.

Complexos de coordenação são estruturas moleculares versáteis sintetizadas de modo a possuírem propriedades eletrônicas e estruturais únicas que possibilitem aplicações em catálise, a fotocatálise, processos de adsorção, sensoriamento químico e o transporte de princípio ativos na confecção de remédios [4]. Portanto, podem atuar como catalisadores de reações químicas, como oxidação, hidrogenação e formação de ligações C – C [5]. A capacidade desses materiais de ligar e ativar quimicamente pequenas moléculas tem contribuído grandemente para avanços na produção de energia renovável [6] e na remediação ambiental [7].

Especificamente, metais como Fe, Cu, Zn e Mn, para além de oferecem características promissoras, são abundantes e, em maioria, economicamente viáveis – exibindo, ainda, diversas geometrias de coordenação e propriedades que potencializam as aplicações citadas [8]. Nesse sentido, complexos de coordenação baseados nesses metais tem mostrado potencial em reações sustentáveis de oxidação [9], ativação de CO₂ [10] e degradação de poluentes [11], que os destacam no enfrentamento dos desafios ambientais contemporâneos.

Dentre todas as vantagens atribuídas aos complexos de coordenação e as mais diversas possibilidades de aplicação, emana uma vertente que representa a evolução desses materiais – os denominados complexos de coordenação dinucleares [12]. Esses, por sua vez, apresentam estrutura com dois centros metálicos interligados por espécies químicas diversas – usualmente oxigênio, na forma de superóxido (O^{2-}). Assim, formam uma ou mais ligações intermetálicas do tipo μ -óxido, cruciais no aprimoramento da capacidade reativa, catalítica e sensorial, além da adquirida multifuncionalidade e potencialização do fluxo interno de elétrons entre os íons

metálicos quando o complexo é submetido a influências externas (temperatura, pH, pressão, solvente etc.) [13].

Vista a capacidade de cristalização dos complexos de coordenação, os métodos pelos quais são obtidos são tão importantes quanto as características que os compõe, pois são os processos de síntese que fazem uso de precursores químicos, solventes e energia, todos com eminente potencial poluente e, por isso, requerem planejamento adequado de uso [14]. Atualmente, relata-se na literatura o uso de métodos como precipitação química [15,16], síntese solvotérmica [17-19], síntese hidrotérmica [20,21], e os métodos evaporativos em geral [22-26] (mais comumente observados na síntese e crescimento de cristais) [27]. O método de evaporação lenta do solvente destaca-se por sua simplicidade e eficácia ao minimizar o uso de aditivos e componentes de reação, que se alinha aos princípios da química verde de redução de resíduos e uso eficiente de recursos. Além disso, sua capacidade de produzir cristais de alta qualidade e estrutura bem definida possibilita a caracterização precisa e a compreensão de propriedades complexas que possam apresentar, contribuindo para o desenvolvimento de materiais mais sustentavelmente aplicáveis [28].

Em se tratando de técnicas de caracterização e compreensão de propriedades complexas, o estudo de estruturas cristalinas formadas complexos de coordenação, e demais outros tipos de materiais aplicáveis na química, contam com uma série de técnicas, incluindo difração de Raios X, espectroscopia infravermelho e Raman, análises termogravimétricas, espectrofotometria UV-Vis, entre outras [29,30]:

- ✓ A difração de Raios X é uma técnica poderosa para determinação de estruturas a nível atômico por dedução do posicionamento de átomos ao longo da célula unitária;
- ✓ As espectroscopias no infravermelho e Raman servem como meio de investigação de modos vibracionais dos grupos funcionais presentes e envolvidos, por exemplo, no empacotamento cristalino.
- ✓ As análises termogravimétricas dão suporte ao comportamento térmico desses materiais em termos de perda de massa, transição de fase, entre outros;
- ✓ A espectrofotometria, por sua vez, possibilita a investigação de transições eletrônicas, identificação de estruturas por absorção de luz em número de onda específico, análises quantitativas em solução, constantes de estabilização, energia de desdobramento do campo cristalino, e inferências estruturais indiretas a respeito de geometria e simetria;

Nesse âmbito da caracterização de materiais encontra-se, ainda, as ricas contribuições feitas pela química quântica computacional, mais especificamente aquelas exploradas por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [31]. São técnicas que oferecem insights sobre estrutura eletrônica, propriedades espectroscópicas, mecanismos de reação, e interações intermoleculares [32,33]. Ainda, os avanços observados nesse âmbito teórico de caracterização de complexos de coordenação possibilitam, por exemplo [34]:

- ✓ Previsão de estruturas geométricas e energéticas, que são fundamentais no entendimento sobre como os ligantes interagem com íons metálicos;
- ✓ Exploração de estados excitados e transições eletrônicas, fornecendo uma compreensão mais profunda dos espectros de absorção, forças oscilatórias, e demais características envolvidas em processos fotoquímicos;
- ✓ Previsão de padrões de reatividade e mecanismos catalíticos que, por sua vez, lançam luz sobre os aspectos multifuncionais das transformações químicas contempladas por complexos de coordenação sob condições de temperatura e pressão;
- ✓ Elucidação do comportamento dinâmico de complexos de coordenação em solução ou estado sólido, que capturam sua flexibilidade, mudanças conformacionais e interações intermoleculares, essenciais para projetar materiais funcionais com propriedades sob medida;

À luz da introdução geral apresentada, enfatiza-se que o presente trabalho teve como força motriz a união das diferentes vertentes do conhecimento discutidas no design, síntese e caracterização teórico-experimental de complexos de coordenação dinucleares com Fe(II) e Fe(III). Os materiais precursores 1,10-fenantrolina, ácido succínico e diferentes fontes de Fe são amplamente explorados na síntese de complexos de coordenação pela abundância, custo reduzido, e uma vasta gama de características físico-químicas, que, por sua vez, favorecem a formação de complexos [35,36].

1.2. Estrutura da Tese

Esse trabalho carrega caráter de ineditismo por apresentar uma nova estrutura cristalina depositada, patenteada e estudada sob diferentes perspectivas. Explora-se, ainda, uma estrutura já conhecida – no entanto, obtida por meio de método alternativo e mais simples, ao qual é dado enfoque na discussão, juntamente com outras análises experimentais e teóricas. Desse modo, o presente trabalho se divide em seis partes:

- I. **CAPÍTULO 1** – Introdução geral sobre o tema central da tese, alusão aos objetivos e hipóteses propostos para a síntese, características e aplicação de complexos. Pontua-se, também, sobre as principais técnicas de caracterização de materiais e o que cada uma agrega em conhecimento na perspectiva de novos materiais multifuncionais.
- II. **CAPÍTULO 2** – Uma fundamentação teórica que reúne: (i) pontuações sobre a 1,10-fenantrolina e o ácido succínico como precursores na química verde, (ii) características de Fe(II)/Fe(III) na química de coordenação, (iii) panorama sobre o desenvolvimento de complexos de coordenação com Fe(II)/Fe(III) focado naqueles de caráter dinuclear, (iv) a síntese de cristais por evaporação lenta do solvente, (v) técnicas experimentais para caracterização de materiais, (vi) o papel da DFT na caracterização teórica de complexos de coordenação, e (vii) aspectos gerais da química verde;
- III. **CAPÍTULO 3** – Aborda a síntese e caracterização de novo complexo de coordenação com 1,10-fenantrolina, ácido succínico e Fe_3O_4 , que é o trabalho principal dessa tese, e que foi denominado abreviadamente como “SUCFENFe”. Discorre-se a respeito das propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e térmicas, contatos intermoleculares e propriedades magnéticas, pontuando também sobre o potencial de aplicabilidade em diversos processos da físico-química.
- IV. **CAPÍTULO 4** – Aborda a síntese por método alternativo e características experimentais e teóricas do complexo $[(Fen)_4Fe_2(Cl)_2(\mu-O)] \cdot 4H_2O$ (Fen = 1,10-fenantrolina), publicado por Saha *et al.* [37] e denominado abreviadamente como “CLOFENFe” neste trabalho. Frisa-se o método alternativo de obtenção e discute-se as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e térmicas, bem como contatos intermoleculares, também sob a ótica do seu potencial para aplicações multidomínio.
- V. **ANEXO I** – Materiais suplementares para entendimento do capítulo 3.
- VI. **ANEXO II** – Materiais suplementares para entendimento do capítulo 4.

1.3. Referências Bibliográficas

- [1] TAIB, N.-A. A. B.; RAHMAN, M. R.; HUDA, D.; KUOK, K. K.; HAMDAN, S.; BAKRI, M. K. B.; JULAIHI, M. R. M. B.; KHAN, A. A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 2, p. 1179-1213, 2023. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04160-y>.
- [2] WANG, K.; LI, Y.; XIE, L.-H.; LI, X.; LI, J.-R. Construction and application of base-stable MOFs: a critical review. **Chemical Society Reviews**, v. 51, p. 6417-6441, 2022. <https://doi.org/10.1039/D1CS00891A>.
- [3] YANG, K.; KOTAK, H. A.; HAYNES, C. J. E. Metal-organic ion transport systems. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 470, n. 214705, p. 1-13, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214705>.
- [4] MOSHER, M.; KELTER, P. Coordination Complexes. Em: MOSHER, M.; KELTER, P. (Eds.) **An Introduction to Chemistry**, 2^a Ed, London: Springer Nature, 937 pp., 2023. https://doi.org/10.1007/978-3-030-90267-4_19.
- [5] BASU, O.; DAS, S. K. Supramolecular inorganic chemistry leading to functional materials. **Journal of Chemical Sciences**, v. 132, n. 46, p. 45 – 78, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12039-020-1744-0>.
- [6] WALSHE, J.; MC CARRON, P.; AHMED, H.; MC CORMACK, S.; DORAN, J. Metal Coordination Complexes: A Bottom-Up Approach Tailored Towards Solar Energy Applications. Em: SAYIGH, A. (Ed.) **Renewable Energy and Sustainable Buildings**, Springer International Publishing, 255 pp., 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-18488-9_58.
- [7] MUÑOZ-SENMACHE, J. C.; FERNÁNDEZ-REYES, B.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. Progress in the design of nanoporous adsorbent materials containing transition metals for the removal of contaminants of emerging concern. **Environmental Pollutants and Bioavailability**, v. 33, n. 1, p. 41-54, 2021. <https://doi.org/10.1080/26395940.2021.1912643>.
- [8] KHARE, E.; HOLTEN-ANDERSEN, N.; BUEHLER, M. J. Transition-metal coordinate bonds for bioinspired macromolecules with tunable mechanical properties. **Nature Reviews Materials**, v. 6, p. 421-436, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-00270-z>.
- [9] TANG, Q.; BAI, L.; ZHANG, C.; MENG, R.; WANG, L.; GENG, C.; GUO, Y.; WANG, F.; LIU, Y.; SONG, G.; LING, G.; SUN, H.; WENG, Z.; YANG, Q.-H. Molecular catalysts with electronic axial stretching for high-performance lean-oxygen seawater batteries. **Science Bulletin**, v. 68, n. 24, p. 3172-3180, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2023.09.049>.
- [10] DOMINGO-TAFALLA, B.; CHATTERJEE, T.; PALOMARES, E. Recent advances in the rational designing of metalloporphyrinoid-based CO₂ reduction catalysts: From molecular structural tuning to the application in catalysis. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 27, n. 1-4, p. 23-46, 2023. <https://doi.org/10.1142/S1088424623300033>.

- [11] WANG, Z.; LI, Y.; WU, C.; TSANG, S. C. E. Electric-/magnetic-field-assisted photocatalysis: Mechanisms and design strategies. **Joule**, v. 6, n. 8, p. 1798 – 1825, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.06.018>.
- [12] BEWERIES, T.; PANDA, T. K.; ROBERTS, C. C.; TSURUGI, H. Early Transition Metals in Organometallic Chemistry. **Organometallics**, v. 42, n. 11, p. 1039-1042, 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.3c00238>.
- [13] RIGAMONTI, L. Oligonuclear Metal Complexes with Schiff Base Ligands. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 13, p. 11014-11018, 2023. <https://doi.org/10.3390%2Fijms241311014>.
- [14] ARDILA-FIERRO, K. J.; HERNÁNDEZ, J. G. Sustainability Assessment of Mechanochemistry by Using the Twelve Principles of Green Chemistry. **ChemSusChem**, v. 14, n. 10, p. 2145-2162, 2021. <https://doi.org/10.1002/cssc.202100478>.
- [15] KUMAR, V.; EL-MASSAOUDI, M.; RADI, S.; VAN HECKE, K.; ROTARU, A.; GARCIA, Y. Iron(II) coordination pyrazole complexes with aromatic sulfonate ligands: the role of ether. **New Journal of Chemistry**, v. 44, p. 13902-13912, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0NJ02823A>.
- [16] KARAFILUDIS, S.; BUZANICH, A. G.; KOCHOVSKI, Z.; FELDMANN, I.; EMMERLING, F.; STAWSKI, T. M. Ni- and Co-Struvites: Revealing Crystallization Mechanisms and Crystal Engineering toward Application Use of Transition Metal Phosphates. **Crystal Growth & Design**, v. 22, n. 7, p. 4305-4315, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00284>.
- [17] SOORAJ, M.; MANOJ, E.; PRATHAPACHANDRA KURUP, M. R. Solvothermal self-assembly of a novel metal-organic square grid complex using a biscarbohydrazone ligand building block: Crystal structures, Hirshfeld and void surface analyses, band gap calculations and DFT studies. **Polyhedron**, v. 244, n. 116583, p. 1-13, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116583>.
- [18] GUSAIN, D.; AWOLUSI, O. O.; BUX, F. Synthesis and characterization of iron oxide/MIL-101 composite via microwave solvothermal treatment. **Surface Science**, v. 716, n. 121952, p. 1-9, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121952>.
- [19] TOMIČOVÁ, J.; MATIKOVÁ-MALÁROVÁ, M.; KUCHÁR, J.; BRIANČIN, J.; ČERNÁK, J. Synthesis, crystal structures and thermal properties of heteroleptic acetylacetonato iron(III) complexes with aromatic N,N-donor ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 554, n. 121539, p. 1-10, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121539>.
- [20] WANG, T.-T.; LIU, J.-Y.; AN, J.-D.; SHI, Y.-F.; ZHANG, Y.-Y.; HUO, J.-Z.; HUANG, Z.-G.; LIU, Y.-Y.; DING, B. Hydrothermal synthesis of two-dimensional cadmium(II) microporous coordination material based on Bi-functional building block and its application in highly sensitive detection of Fe³⁺ and Cr₂O₇²⁻. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 254, n. 119655, p. 1-10, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119655>.
- [21] WANG, C.; ZHANG, N.; HOU, C.-Y.; HAN, X.-X.; LIU, C.-H.; XING, Y.-H.; BAI, F.-Y.; SUN, L.-X. Transition metal complexes constructed by pyridine–amino acid: fluorescence

- sensing and catalytic properties. **Transition Metal Chemistry**, v. 45, p. 423-433, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11243-020-00394-9>.
- [22] GAO, H.; YANG, M.; DANG, B.; LUO, X.; LIU, S.; LI, S.; CHEN, Z.; LI, J. Natural phenolic compound–iron complexes: sustainable solar absorbers for wood-based solar steam generation devices. **RSC Advances**, v. 10, p. 1152-1158, 2020. <https://doi.org/10.1039/C9RA08235B>.
- [23] DARARI, M.; FRANCÉS-MONERRIS, A.; MAREKHA, B.; DOUDOUH, A.; WENGER, E.; MONARI, A.; HAACKE, S.; GROS, P. C. Towards Iron(II) Complexes with Octahedral Geometry: Synthesis, Structure and Photophysical Properties. **Molecules**, v. 25, n. 24, p. 1-20, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25245991>.
- [24] DRAOUI, Y.; RADI, S.; TANAN, A.; OULMIDI, A.; MIRAS, H. N.; BENABBES, R.; OUAHHOUDO, S.; MAMRI, S.; ROTARU, A.; GARCIA, Y. Novel family of bis-pyrazole coordination complexes as potent antibacterial and antifungal agents. **RSC Advances**, v. 12, p. 17755-17764, 2022. <https://doi.org/10.1039/D2RA03414J>.
- [25] CHKIRATE, K.; KARROUCHI, K.; CHAKCHAK, H.; MAGUE, J. T.; RADI, S.; ADARSH, N. N.; LI, W.; TALBAOUI, A.; ESSASSI, E. M.; GARCIA, Y. Coordination complexes constructed from pyrazole–acetamide and pyrazole–quinoxaline: effect of hydrogen bonding on the self-assembly process and antibacterial activity. **RSC Advances**, v. 12, p. 5324-5339, 2022. <https://doi.org/10.1039/D1RA09027E>.
- [26] BÉRES, K. A.; HOMONNAY, Z.; BERECZKI, L.; DÜRVANGER, Z.; PETRUŠEVSKI, V. M.; FARKAS, A.; KÓTAL, L. Crystal Nanoarchitectonics and Characterization of the Octahedral Iron(III)–Nitrate Complexes with Isomer Dimethylurea Ligands. **Crystals**, v. 13, n. 7, p. 1-20, 2023. <https://doi.org/10.3390/cryst13071019>.
- [27] KARA, D. D.; RATHNANAND, M. Cocrystals and Drug–Drug Cocrystals of Anticancer Drugs: A Perception towards Screening Techniques, Preparation, and Enhancement of Drug Properties. **Crystals**, v. 12, n. 10, p. 1337-1364. <https://doi.org/10.3390/cryst12101337>.
- [28] ANDREETA, M. (Ed.). **Crystallization - Science and Technology**. IntechOpen, 2012, 580 pp. <https://doi.org/10.5772/2395>.
- [29] ZHANG, S.; LI, L.; KUMAR, A. **Materials Characterization Techniques** (1st Ed.). CRC Press, 2008, 344 pp. <https://doi.org/10.1201/9781420042955>.
- [30] ORTIZ ORTEGA, E.; HOSSEINIAN, H.; AGUILAR MEZA, I. B.; ROSALES LÓPEZ, M. J.; RODRÍGUEZ VERA, A.; HOSSEINI, S. **Material Characterization Techniques and Applications**. Springer Singapore, 2022, 305 pp. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-9569-8>.
- [31] FIEDLER, L.; SHAH, K.; BUSSMANN, M.; CANGI, A. Deep dive into machine learning density functional theory for materials science and chemistry. **Physical Review Materials**, v. 6, n. 4, p. 1-22, 2022. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.040301>.

- [32] HUANG, B.; VON RUDORFF, G. F.; VON LILIENFELD, O. A. The central role of density functional theory in the AI age. **Science**, v. 381, n. 6654, p. 170-175, 2023. <https://doi.org/10.1126/science.abn3445>.
- [33] LOUIE, S. G.; CHAN, Y.-H.; DA JORNADA, F. H.; LI, Z.; QIU, D. Y. Discovering and understanding materials through computation. **Nature Materials**, v. 20, p. 728-735, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01015-1>.
- [34] MARZARI, N.; FERRETTI, A.; WOLVERTON, C. Electronic-structure methods for materials design. **Nature Materials**, v. 20, p. 736-749, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01013-3>.
- [35] ANDREA, B.; VITO, L. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purpose. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, p. 2096-2180, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.04.008>.
- [36] KRISHNAN, S.; RAJ, C. J.; ROBERT, R.; RAMANAND, A.; DAS, S. J. Growth and characterization of succinic acid single crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 42, n. 11, p. 1087-1090, 2007. <https://doi.org/10.1002/crat.200710981>.
- [37] SAHA, M. K.; DEY, D. K.; CHOUDHURY, C. R.; DEY, S. K.; MITRA, S.; LEHMANN, C. W. Isolation of a Novel Singly Oxo-bridged Low-spin Fe(II) Dimeric Complex: Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Study. **Chemistry Letters**, v. 32, n. 12, p. 1136-1137, 2003. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.1136>.

2.1. Os Ligantes 1,10-Fenantrolina e o Ácido Succínico

Moléculas com notória capacidade ligante desempenham papel fundamental na química verde, especialmente na síntese de materiais [1]. Ao formarem uma diversidade de sistemas, por exemplo, com metais e outras substâncias, tornam-se essenciais para facilitar reações químicas eficientes e seletivas [2]. Os denominados “ligantes verdes” [3] são projetados para aumentar as taxas de reação, melhorar os rendimentos e reduzir o consumo de energia ao longo da síntese de materiais, ao mesmo tempo que minimizam o impacto ambiental [4,5].

Critérios chave para ligantes verdes incluem eficiência, não toxicidade e sustentabilidade, alinhando-se aos objetivos gerais da química verde ao possibilitarem processos químicos mais seguros e sustentáveis [5]. Desse modo, na transição para o uso de ligantes de menor impacto ambiental e ampla disponibilidade destacam-se a 1,10-fenantrolina e o ácido succínico [6,7]. Compreender sobre esses ligantes específicos prepara o terreno para explorar suas aplicações e benefícios detalhados, ilustrando a implementação prática dos princípios da química verde na pesquisa química moderna e na indústria.

Em específico, a 1,10-fenantrolina, também denominada *orto*-fenantrolina (Figura 2.1), é um isômero orgânico heterocíclico pertencente à família dos ligantes diimina com geometria rígida constituída por três anéis aromáticos substancialmente coplanares e dois átomos de nitrogênio em justa posição [8]. Por apresentar momento dipolo de 3,64 D e em torno de 2,5 Å de distância entre os átomos de nitrogênio, fica refletida a capacidade em atuar como ligante bidentado formador de anéis quelatos com metais ou íon de hidrogênio [9].

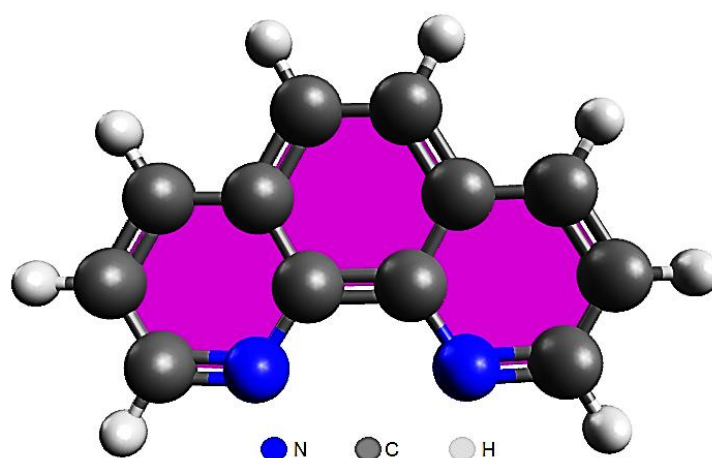


Figura 2.1. Estrutura molecular da 1,10-fenantrolina (Arquivo Mol – PubChem, 2024)

Na literatura atual há diversos materiais sintetizados com 1,10-fenantrolina sozinha ou acompanhada de outros co-ligantes, especialmente na forma de complexos de coordenação com metais de transição da 1ª fileira [9] pelas propriedades físicas, químicas e estruturais únicas que possui, com destaque para a capacidade de coordenação e formação de blocos moleculares susceptíveis à estruturação supramolecular [6].

Assim, sistemas químicos derivados de 1,10-fenantrolina podem ser úteis em diversas aplicações importantes no contexto da remediação ambiental, principalmente na área de catálise, por possuir estrutura plana com capacidade de estimular a intercalação e ligação com poluentes-alvo e clivá-los. Especificamente, a extensão planar da estrutura de 1,10-fenantrolina tende a aumentar a força de interação dos compostos e os respectivos complexos derivados, dado que os anéis aromáticos da estrutura têm sistema π -conjugado de elétrons [8].

Ainda, a 1,10-fenantrolina, como ligante, é capaz de promover interações não covalentes do tipo π , atuando tanto como doadora quanto como aceitadora em interações π - π , devido à natureza π -deficiente de seus anéis aromáticos. Essas características influenciam sua capacidade de coordenação com íons metálicos, e os eventuais efeitos catalíticos dependem da natureza do metal central e do contra-íon [8,9].

Com potencial para química verde similar ao observado para 1,10-fenantrolina, o ácido succínico, por sua vez, é um ácido α,ω -dicarboxílico de fórmula química $(\text{CH}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ (Figura 2.2), que resulta da oxidação formal de cada um dos grupos metil terminais do butano ao grupo carboxi correspondente. A molécula de ácido succínico contém um total de 13 ligações, das quais 7 são ligações não-hidrogenadas, 2 ligações múltiplas, 3 ligações rotativas, 2 ligações duplas, 2 ácidos carboxílicos (alifático) e 2 grupos hidroxila [10].

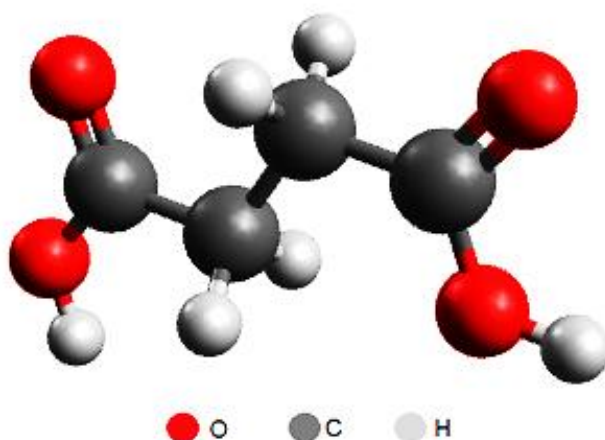


Figura 2.2. Estrutura molecular do Ácido Succínico (Arquivo Mol – PubChem, 2024)

O ácido succínico pode exibir uma ampla gama de possibilidades conformacionais, devido à flexibilidade de torção das cadeias de carbono e as ligações $C - O$ que, juntas, podem gerar até 108 conformêros. No entanto, essas conformações podem ser reduzidas frente a uma variedade de efeitos como: (1) dobramento de unidades de metileno, também denominado “efeito gauche”, (2) a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio, e (3) arranjos E/Z (cis/trans) de cada grupo carboxílico [11,12].

Dentre os efeitos, dá-se particular importância ao dobramento das unidades de metileno, visto que há uma tendência aparentemente anômala das unidades de metileno em favorecer conformêros gauche quando um segmento alifático curto é colocado entre duas carbonilas [11]. Para além disso, a molécula de ácido succínico apresenta dois grupos dipróticos que podem estabilizar conformêros da molécula via ligações de hidrogênio, assim como as possibilidades E/Z de cada grupo ácido também podem determinar a probabilidade de formação dessas ligações de hidrogênio [12].

2.2. Características de Fe(II) e Fe(III) na Química de Coordenação

Íons de ferro se destacam na química de coordenação pelos diversos estados de oxidação e geometrias de coordenação versáteis que possuem. Os dois estados de oxidação mais comuns, Fe(II) e Fe(III), possuem configurações eletrônicas distintas que influenciam diretamente nessa capacidade coordenação [13]. Possuem configuração eletrônica d^5 e d^6 em ambiente de campo cristalino octaédrico levemente distorcido, em que os cinco (Fe(III)) ou seis (Fe(II)) elétrons d ocupam os orbitais t_{2g} de energia mais baixa e os orbitais e_g de energia mais alta [14] (como visto a seguir na Figura 2.3).

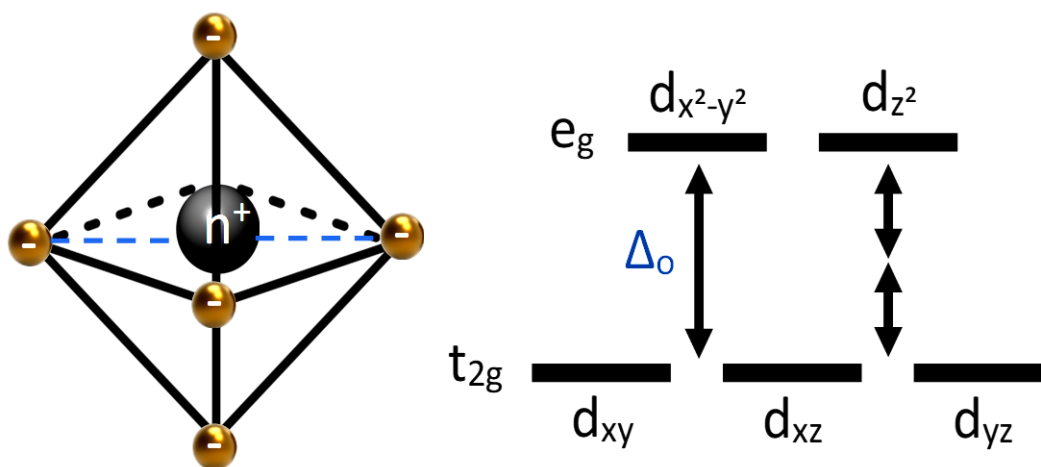


Figura 2.3. Separação dos orbitais d no arranjo octaédrico de um íon metálico (Adaptado de Ameta et al. [13])

Essa configuração leva a um estado de *spin* alto quando emparelhado com ligantes de campo fraco, onde os elétrons preferencialmente ocupam os orbitais de energia mais alta devido à regra de Hund, resultando em um complexo paramagnético. Por outro lado, se com ligantes de campo forte, os íons Fe podem adotar um estado de *spin* baixo, onde os elétrons ocupam primeiro os orbitais de energia mais baixa, resultando em um complexo diamagnético [15-17]. Essas variações no estado de *spin* e na energia de estabilização do campo ligante influenciam, principalmente, a reatividade e estabilidade dos complexos de Fe em processos químicos diversos como a catálise e sistemas biológicos [17].

Compreender a química de coordenação de Fe(II) e Fe(III), portanto, envolve o exame de sua capacidade de formar complexos estáveis com uma ampla gama de ligantes, desde ligantes monodentados simples até ligantes polidentados mais complexos. A geometria e estabilidade dos complexos de Fe são influenciadas por fatores como a natureza dos ligantes, o estado de oxidação do ferro e a configuração eletrônica do centro metálico [16].

Complexos de Fe frequentemente atuam como catalisadores em várias reações redox devido à sua habilidade de facilmente sofrer mudanças no estado de oxidação, de Fe(II) para Fe(III) e vice-versa, juntamente com a ligação reversível de ligantes [18]. Essa versatilidade torna os complexos com Fe indispensáveis em processos biológicos, incluindo transporte de oxigênio (como na hemoglobina) e reações de transferência de elétrons (como nos citocromos), bem como em aplicações industriais, como no processo Haber-Bosch para síntese de amônia e diversos outros [19-21].

2.3. Complexos de Coordenação com Íons Fe

A literatura acerca de complexos de coordenação, tanto mono- como dinucleares tem ganhado abrangência a medida em que se sintetiza e caracteriza combinações de diferentes ligantes com metais de transição, especialmente do bloco $3d$ [22]. A obtenção de complexos de cunho dinuclear é enfatizada por conta das propriedades e comportamentos únicos quando comparados àqueles de cunho mononuclear, focando particularmente em suas características eletrônicas e estruturais [22,23]. Complexos contendo íons de metais de transição de primeira linha com configurações eletrônicas $3d^4$ - $3d^7$ podem experimentar cruzamento de *spin* quando submetidos a estímulos externos, como calor, pressão, luz e campos magnéticos. Esse fenômeno é demonstrado principalmente por uma mudança reversível no arranjo eletrônico entre os estados de *spin* alto e *spin* baixo [24]. Para complexos dinucleares com Fe, se sobressaem os estudos das distintas propriedades magnéticas e reatividades únicas que possuem [25].

Além das propriedades magnéticas, observa-se na literatura que os complexos dinucleares com íons de Fe também apresentam comportamentos catalíticos notáveis. Em particular, esses complexos têm sido estudados por sua eficiência em reações de oxidação e redução [26,27]. A interação sinérgica entre os dois centros metálicos de Fe permite um controle mais refinado das etapas reacionais, que apresentam como principal resultado maior seletividade e rendimento [28]. Esses complexos também podem atuar como modelos para enzimas naturais, o que tem oferecido insights valiosos sobre mecanismos bio-catalíticos [29].

Esses complexos também encontram aplicação em materiais funcionais, como sensores e dispositivos de armazenamento de dados [30,31]. Como mencionado, por terem a capacidade de mudar seus estados de *spin* sob influência externa, tem-se explorado a criação de sensores de temperatura ou pressão altamente sensíveis. Além disso, a reversibilidade dessas transições de *spin* faz com que sejam candidatos promissores para a construção de dispositivos de memória molecular, em que a informação é armazenada em diferentes estados de *spin* [32].

Estudos ainda mais recentes têm investigado a interação desses complexos com ligantes biomiméticos, buscando desenvolver novos agentes terapêuticos [33] e sistemas de entrega de medicamentos [34]. A habilidade dos complexos de Fe de interagir com moléculas biológicas, combinada com suas propriedades redox, pode ser utilizada para ativar pró-fármacos ou gerar espécies reativas de oxigênio *in situ*, oferecendo uma abordagem inovadora para o tratamento de doenças como o câncer [35,36].

2.4. Síntese de Cristais pelo Método da Evaporação Lenta do Solvente

A síntese de cristais é explorada em várias áreas da ciência, principalmente farmacêutica, materiais e química [37]. Cristais são estruturas altamente ordenadas com múltiplas aplicações, que vão desde a formulação de medicamentos [38] até a fabricação de dispositivos eletrônicos [39]. A capacidade de sintetizar cristais com controle preciso sobre seu tamanho, forma e pureza se faz crucial para otimização de propriedades e funcionalidades. Para tanto, diferentes métodos de síntese de cristais, como a evaporação lenta do solvente, solvothermal e hidrotermal oferecem vantagens e custos controláveis, adaptados aos resultados desejados [40].

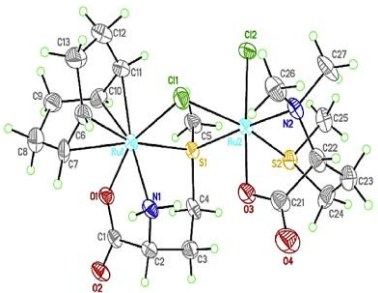
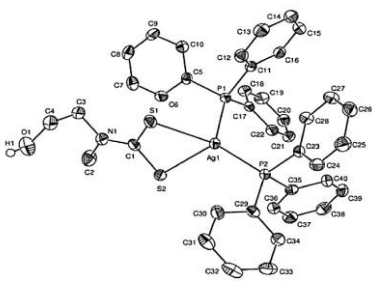
Entre os diversos métodos disponíveis, a técnica de evaporação lenta dos solventes [41] destaca-se pela simplicidade e eficácia na produção de cristais monolíticos de alta qualidade [41,42]. Este método envolve a remoção gradual do solvente de uma solução, o que resulta na supersaturação do meio e subsequente indução (ou nucleação) que inicia o crescimento dos cristais [42]. O método de evaporação lenta é particularmente valorizado por sua capacidade de

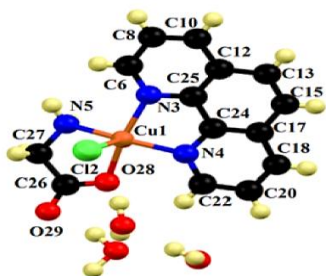
crescer cristais grandes e usualmente livres de defeitos [43], essenciais para análise estrutural e várias aplicações. Nesse processo, uma solução contendo o composto alvo é preparada, tipicamente em um solvente com alta taxa de volatilidade, a exemplo de álcoois de cadeia curta como metanol e etanol, além de outros como água, acetona, DMF, ácido acético, octanol etc. À medida que o solvente evapora lentamente aumenta-se a concentração do soluto, que eventualmente alcança um estado supersaturado [44].

Desse modo, a solubilidade é um fator crítico, pois determina a concentração inicial e as condições necessárias para alcançar a supersaturação. Ainda, o ambiente de repouso da solução deve ser propício para uma taxa de evaporação controlada e, então, para promover o crescimento uniforme dos cristais. Portanto, o método da evaporação lenta do solvente requer um controle mais meticuloso sobre o ambiente de crescimento dos cristais, regulando fatores como temperatura (geralmente ambiente), umidade e fluxo de ar, que são cruciais para obter cristais de melhor qualidade [45].

Nesse contexto, a síntese de complexos de coordenação dinucleares por meio desse método geralmente envolve a seleção de sais metálicos e ligantes de ponte específicos, seguidos pela combinação em um sistema solvente adequado para formação do complexo desejado por meio de reações de coordenação sob condições controladas [41]. A Tabela 2.1 traz exemplos de complexos de coordenação dinucleares que foram obtidos por meio desse método.

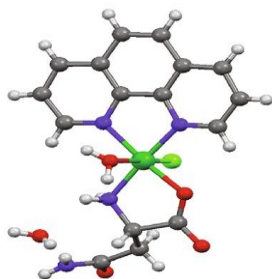
Tabela 2.1. Exemplos de síntese e aplicações de complexos de coordenação obtidos por meio do método da evaporação lenta do solvente

Complexo	Características	Aplicação	Ref.
	• Metal: rutênio; • Precusores: $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$, L-metionina e NaOMe • Solventes: N-N-dimetilformamida, metanol e éter etílico. • Síntese: agitação por 30 h sob refluxo	Fotocatálise para produção de hidrogênio por meio de separação de água	[46]
	• Metal: Prata • Precusores: $[\text{Ag}(\text{PBU}_3)_n(\text{NO}_3)]$ e $\text{K}[\text{S}_2\text{CNRR}']$ • Solvente: pentano • Síntese: agitação por 10 h sob refluxo à 0 °C	Potencial para química analítica, catálise, e aplicações biológicas	[47]



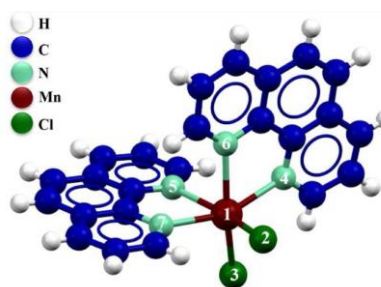
- **Metal:** Cobre
- **Precusores:** 1,10-fenantrolina, cloreto de cobre(II) di-hidratado, glicina e NaHCO_3
- **Solventes:** metanol e água destilada
- **Síntese:** agitação magnética por 5 h a 70 °C

Estudo citotóxico em células de câncer colorretal [48]



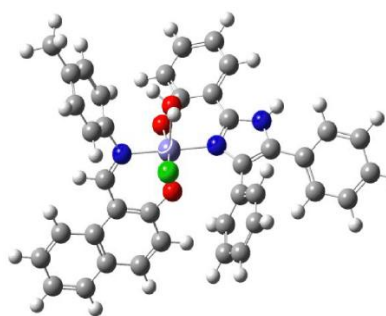
- **Metal:** Cobre
- **Precusores:** L-asparagina, cloreto de cobre(II) e NaOH
- **Solvente:** água destilada
- **Síntese:** agitação a 30 °C

Estudo dos efeitos citotóxicos *in vitro* em células de câncer de próstata, mama e melanoma [49]



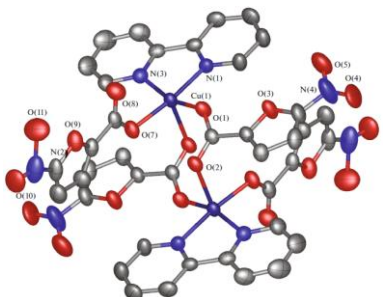
- **Metal:** Manganês
- **Precusores:** 1,10-fenantrolina e cloreto de magnésio
- **Solventes:** água deionizada, metanol e ácido clorídrico
- **Síntese:** agitação magnéticas por 2 h

Avaliações biológicas para toxicidade bacteriológicas [50]



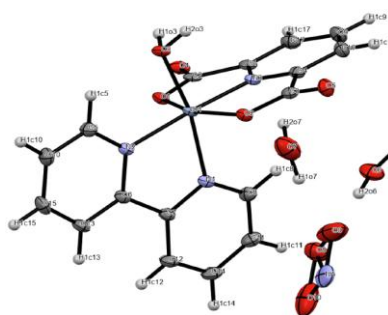
- **Metal:** Ferro
- **Precusores:** Cloreto de ferro (III), ligantes de base de Schiff e co-ligantes heterocíclico contendo N
- **Solventes:** água destilada, fenol e etanol
- **Síntese:** agitação por 8 h a 80 °C

Propriedades antibacterianas e antifúngicas *in vitro* [51]



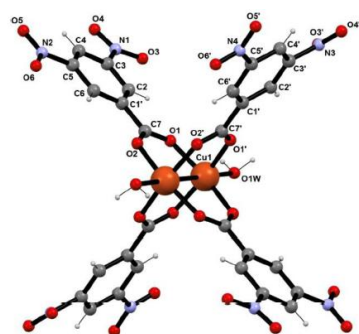
- **Metal:** Cobre
- **Precusores:** $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $5\text{NO}_2\text{-Hfur}$ e 2,2'-Bipiridil
- **Solventes:** MeCN, MeOH e CHCl_3
- **Síntese:** agitação por 3 h a 70 °C

Atividade biológica estudada *in vitro* em relação à cepa não patogênica *M. smegmatis* [52]
(comporta-se como modelo para *M. tuberculosis*)



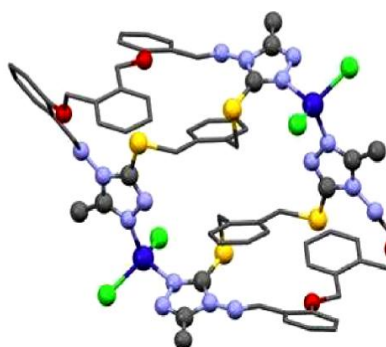
- **Metal:** Cromo
- **Precursores:** NaOH, dipicH₂, Cr(NO₃)₂·4H₂O e 2,2' - bipiridina
- **Solventes:** água destilada, HNO₃ e etanol
- **Síntese:** refluxada por 1 h

Catalisador para oxidação peroxidativa atenuada de tolueno [53]



- **Metal:** Cobre
- **Precursores:** CuCl₂·2H₂O e sal de sódio do ácido 3,5-dinitrobenzóico,
- **Solventes:** água destilada e etanol
- **Síntese:** banho ultrassônico (30 kHz) por 15 min

Determinação *in silico* de atividades antivirais e antimicrobianas [54]



- **Metal:** Cobalto
- **Precursores:** CHCl₃ e cloreto de cobalto(II) hexahidratado
- **Solventes:** metanol
- **Síntese:** agitação manual (reação instantânea)

Propriedades antibacterianas e antifúngicas *in vitro* [55]

2.5. Técnicas para Caracterização Experimental de Materiais

2.5.1. Difração de Raios X

Em 1895, o cientista Wilhelm Conrad Röntgen descobriu que Raios X são uma forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda curto, que resultam da desaceleração de elétrons dotados de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons em orbitais internos de um dado átomo. Os Raios X, com comprimentos de onda que variam entre 0,1 e 100 Å, situam-se entre a radiação gama (γ) e os raios ultravioleta no espectro e, para estudos cristalográficos, o intervalo de comprimento com uso mais comum está entre 5 e 25 Å, por corresponder à ordem de magnitude das distâncias interatômicas em planos cristalinos [56-58].

Analiticamente, pode-se gerar Raios X por quatro métodos ou fontes distintos, a citar: (I) produção de ondas eletromagnéticas por impactos de elétrons de alta energia em um alvo metálico por meio de dispositivo denominado como tubo de Raios X, uma fonte simples e de uso comum em laboratórios da área de materiais; (II) exposição de substâncias a feixes primários de Raios X, que resulta em feixe secundário de fluorescência desses Raios X; (III) uso de fontes radioativas artificiais que emitem Raios X decorrentes do processo de decaimento radioativo; e (IV) emissão por fonte de radiação de síncrotron, em que confina-se elétrons de alta energia em anéis de armazenamento e, por se moverem em órbita circular, aceleram-se em direção ao centro do anel e, assim, emitem radiação eletromagnética [56,59].

O tubo de Raios X, selado em alto vácuo, é constituído por um filamento de tungstênio que atua como cátodo, emitindo elétrons por efeito termiônico quando submetido a uma corrente elétrica. Esses elétrons são então acelerados em direção a um ânodo metálico por um alto potencial eletrostático, geralmente entre 30 e 60 kV. Ao colidirem com o alvo metálico, os elétrons induzem transições eletrônicas nos átomos do material, que emitem radiação eletromagnética ao retornarem ao estado fundamental [56-58]. É nesse processo que, ao se produzir Raios X por bombardeamento de elétrons, converte-se menos de 1% da potência elétrica provida ao tubo em radiação [59].

Nesse contexto, o fenômeno de difração ocorre quando ondas eletromagnéticas, como os Raios X, incidem sobre estruturas periódicas cujos espaçamentos interplanares são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Esse fenômeno resulta da interferência entre as ondas espalhadas por diferentes planos atômicos do material, cujas relações de fase determinam se haverá reforço (interferência construtiva) ou cancelamento (interferência destrutiva) da intensidade observada [60]. Foi a partir desse conhecimento que os renomados cientistas Max von Laue e Paul Peter Ewald constataram que cristais podem atuar como grade de difração de Raios X, por apresentarem tais características.

Os cientistas Walter Friedrich e Paul Knipping fizeram a descoberta dessa hipotética capacidade em cristais e, apenas em 1912, o cientista von Laue então elaborou a respectiva teoria que explicara a difração de Raios X, feito pelo qual recebeu prêmio Nobel de Física em 1914. Ainda no mesmo ano, os cientistas William Henry Bragg e William Laurence Bragg propuseram o que seria a versão simplificada da teoria tridimensional criada por von Laue, na qual os conjuntos de planos atômicos paralelos são as barreiras de difração da radiação [57].

O esquema do fenômeno de difração de Raios X em cristais está ilustrado na Figura 2.4. Para tanto, considera-se dois planos paralelos de átomos, a denominar $A - A'$ e $B - B'$, os quais estão separados por distância interplanar denominada d_{hkl} , possuidoras do mesmo índice de Miller (h, k e l). O fenômeno, portanto, decorre do seguinte: (I) ondas monocromáticas do feixe de Raios X, representadas por 1 e 2, possuem comprimento de onda λ e são liberadas da fonte em fase; (II) a radiação, por sua vez, incide na superfície do plano cristalino com ângulo θ e uma parte se refrata ($1'$) pela ação dos átomos P no plano; e (III) a porção que não se difrata penetra na segunda camada e, então, são refratadas ($2'$) pelos átomos Q e o residual segue para a terceira camada. Ressalta-se que a segunda onda, denominada (2), percorre distâncias maiores (isto é, distância $S - Q$ antes da reflexão e distância $N - Q$ após a reflexão, se comparada a onda denominada (1) [59,60].

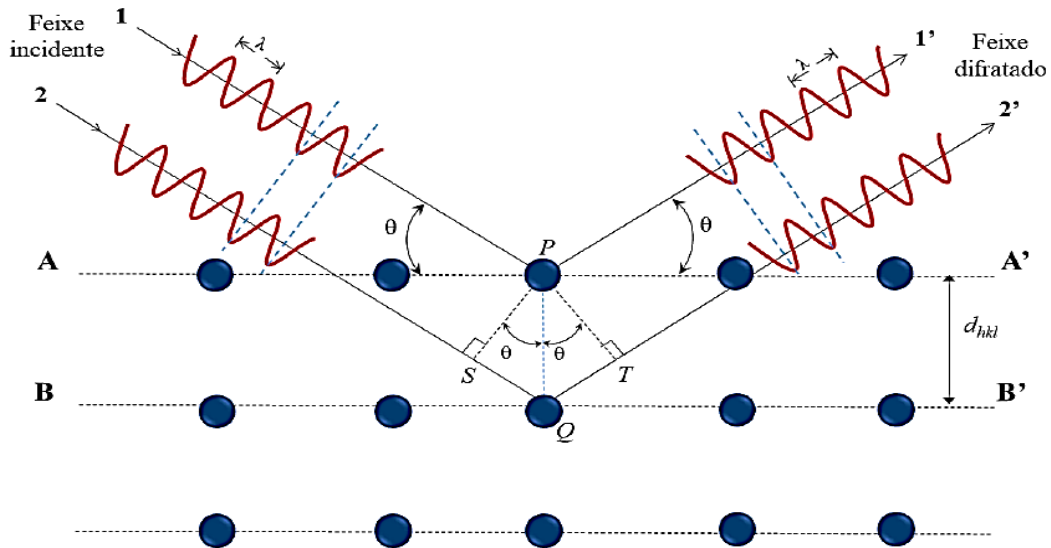


Figura 2.4. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de Raios X em cristais decorrente de planos (hkl) com distância interplanar d_{hkl} (Adaptado de William et al. [60])

De modo geral, a formulação matemática do fenômeno de difração de Raios X por cristais está descrita nas Equações 2.1 a 2.3. Assim, para que ocorra a difração em consequência dos planos de átomos, há a diferença por um número inteiro de comprimento de onda (n) que tem relação com a diferença de caminho entre os dois raios, de modo que as interferências entre os raios difratados ($1'$) e ($2'$) decorram de maneira construtiva (Equação 2.1) [58,60].

$$\Delta = SQ + QT = n\lambda \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Assim, os máximos de intensidade irão emergir da amostra de cristal somente se satisfizer a condição imposta pela Equação 2.1 [60], a qual se deduz geometricamente como na Equação 2.2, a partir do que é observado na Figura 2.5:

$$\Delta = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Portanto, o ângulo entre os Raios X de entrada e a saída do feixe é denominado 2θ . Ainda, se combinadas as Equações 2.1 e 2.2, pode-se obter a Equação 2.3, a qual é conhecida como a lei de Bragg [60,61]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Há, portanto, pela análise da Figura 2.4, uma interferência construtiva quando somadas as amplitudes das ondas 1' e 2' que, por sua vez, estão em fase e satisfazem a Lei de Bragg, ocorrendo assim o fenômeno de difração [62]. Nesse contexto, entende-se que a difração de raios X se faz fundamental para o conhecimento mais aprofundado da cristalografia, por isso é amplamente utilizada em variados setores do conhecimento para a obtenção de características físicas e químicas, além de ainda prover informações sobre a célula unitária cristalográfica, o tamanho dos cristalitos, e também a identificação e quantificação dos compostos presentes em amostras [61-63].

As medidas de difração de Raios X pós-pulverização da amostra ocorre em difratômetros, ou seja, o pó da amostra é composto de micro cristalitos distribuídos em ordem aleatória e isso garante que todos os planos do cristal contribuam para a medida. O material pulverizado orienta-se em um ângulo θ em relação ao feixe incidente de Raios X e um ângulo 2θ em direção ao detector, fazendo jus a Lei de Bragg. Isso se dá pelo fato de que difratômetros comuns estão equipados com goniômetros para medição de ângulos de difração e, também, com detector que faz o registro da intensidade do feixe de Raios X difratado, o que então resulta em um padrão de difração específico (“impressão digital”) para cada tipo de amostra [64].

A análise desses difratogramas, também chamada de refinamento, pode ser conduzida pelo método criado por Hugo Rietveld, físico holandês pioneiro no uso de computadores para o tratamento de dados de difração, e o método desenvolvido permite detalhamento estrutural do composto sob estudo para obtenção de estrutura, tamanho dos cristalitos, microdeformações de rede, além de análises quantitativas das fases presentes na amostra. O método proposto por Rietveld tornou-se, portanto, uma ferramenta de cunho essencial para o estudo de materiais policristalinos [65,66].

O refinamento tem como princípios matemáticos a minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração experimental e teórica, por sua vez calculadas a partir de informações cristalográficas conhecidas e as intensidades do padrão de difração observado (isto é, medido experimentalmente). Assim, esse método de Rietveld faz uso dos conceitos de ajuste não-linear para obtenção do melhor ajuste possível entre difratogramas, com uso das Equações 2.4 e 2.5 [67].

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs} - y_{calc})^2 \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Na Equação 2.4, $w_i = \frac{1}{y_{obs}}$, y_{obs} é igual a intensidade observada no i-ésimo passo e y_{calc} é a intensidade calculada no i-ésimo passo. Então, faz-se os ajustes entre os difratogramas por meio do refinamento dos parâmetros que induzem divergência na forma e intensidade dos picos de difração, como apresentado na Equação 2.5:

$$y_{calc} = S_R * \sum_i S_p A_b \sum_K |F(hkl)|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) \alpha L_k P_k + y_{b_i} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Na Equação 2.5, S_R remete aos efeitos de rugosidade de superfície, S_p é o fator de escala para a fase p, A_b é o fator de absorção, $F(hkl)$ é o fator de estrutura, $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função de perfil para aproximação dos efeitos característicos dos instrumentais e da amostra, α é a função de assimetria do perfil, L_k é o fator de Lorentz (polarização e multiplicidade do pico), P_k é a função de orientação preferencial, e y_{b_i} é a contribuição do background [67,68]. O grau de convergência pode ser monitorado por meio dos índices de discordância R, calculados ao final de cada ciclo do refinamento, expressos pelas Equações 2.6 a 2.8. Durante o processo de refinamento, a minimização dos erros entre as intensidades observadas e calculadas deve ocorrer de modo que os valores de S_y convirja para próximos ou igual a 1, ou seja, graficamente, deve haver a sobreposição mais próxima possível entre difratogramas e a diferença entre eles ser uma linha reta, sem “ruídos”.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs} - y_{calc})^2}{\sum_i w_i (y_{obs})^2}} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

$$R_{perfil} = R_p = \frac{\sum |y_{obs} - y_{calc}|}{\sum y_{obs}} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

$$R_{esperado} = R_{esp} = \sqrt{\frac{N-P}{\sum_i w_i (y_{obs})^2}} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Na Equação 2.8, N significa o número de pontos experimentais e P significa o número de parâmetros ajustados [67,69]. Desse modo, no contexto da qualidade do ajuste, dentre os índices de discordância utilizados na verificação do grau de qualidade do refino, o fator R_{wp} é considerado o mais estatisticamente significativo por avaliar a qualidade do refino por meio de diferenças percentuais ponto a ponto dentre as intensidades. Assim, o refinamento que dispõe de fator R_{wp} abaixo de 10% é considerado de boa qualidade [68]. Um outro fator utilizado para averiguação da qualidade do refino é o termo *goodness-of-fit* (S), apresentado na Equação 2.9, que é obtido a partir da razão entre R_{wp} e R_{esp} , o qual deve ter valor até 5 para ser considerado aceitável e igual ou menor do que 1,3 para ser um excelente ajuste [69].

$$Goodness - of - Fit = S = \frac{R_{wp}}{R_{esp}} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

2.5.2. Espectrofotometria Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia é o estudo da interação observada entre a radiação eletromagnética e a matéria para determinação dos níveis de energia de átomos e moléculas, em que a identificação das posições relativas dos níveis energéticos pode ser observada por meio de transições nos espectros. Desse modo, no caso das moléculas, a região espectral atrelada a essas transições irá depender do tipo de nível envolvido, isto é, nível eletrônico, vibracional ou rotacional. Assim, associa-se transições eletrônicas à região ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho, e as rotacionais na região de micro-ondas. Ainda, para alguns casos específicos, observa-se transições na região do infravermelho distante [70].

Em específico sobre a radiação infravermelha, essa situa-se no espectro eletromagnético nas regiões de onda entre 12800 e 10 cm^{-1} , adjacente à luz visível. Porém, em comum a estudos espectroscópicos, faz uso do intervalo de frequência entre 4000 e 400 cm^{-1} que, por sua vez, é correspondente entre 6×10^3 a $42 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ [58,71].

A radiação infravermelha, destoante das radiações ultravioleta e visível, não dispõe de energia suficiente que possam induzir transições eletrônicas nos átomos. Contudo, as moléculas a absorvem e, por isso, provoca transições nos estados vibracionais e rotacionais que estão associados ao estado fundamental dessas moléculas [58]. Nesse contexto, a espectroscopia no infravermelho tem por base a incidência desse tipo de radiação sobre uma dada amostra, para que interajam e promova mudança de modos vibracionais dos átomos. Para que essa radiação seja absorvida, deve haver a variação do momento dipolar durante as vibrações ou rotações das

moléculas, pois somente sob essas condições o campo elétrico alternado da radiação poderá interagir com a molécula e, então, causar essas mudanças vibracionais. É possível, ainda, fazer a análise da fração de radiação incidente e medir a quantidade de energia absorvida em cada frequência de vibração [58,72-74].

Essas características permitem que a técnica de espectroscopia no infravermelho seja utilizada na análise de uma variedade de amostras, bem como variadas quantidades, o que pode então abranger uma ampla gama de temperaturas e estados de matéria. Essa técnica tem como uma das principais aplicações a identificação de compostos, orgânicos e/ou inorgânicos, por meio de grupos funcionais que, por sua vez, apresentam frequências e intensidades particulares a cada tipo. A vantagem é que essas características particulares permanecem relativamente inalteradas, mesmo variando as moléculas-matrizes as quais estejam ligadas, o que facilita ainda mais a identificação precisa dos compostos [73,74]. A Figura 2.5 ilustra o esquema dos modos vibracionais realizados pelos átomos.

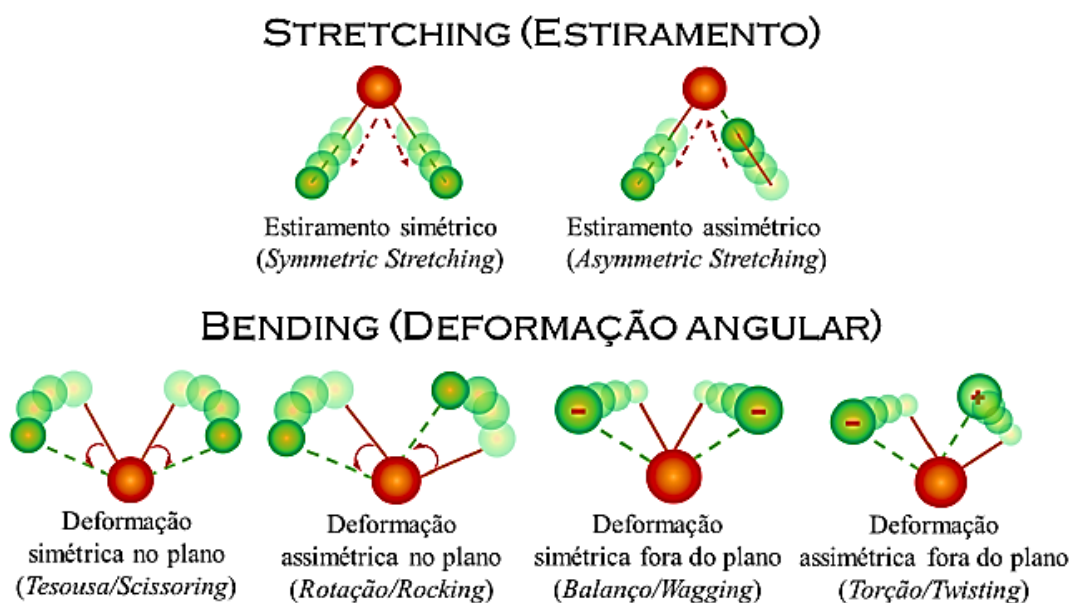


Figura 2.5. Esquema de modos vibracionais moleculares (Adaptado de SKOOG et al. [58])

Se tratando de vibrações moleculares, como visto na Figura 2.5, essas dividem-se em deformações axiais (ou também chamadas de estiramento) e as deformações angulares. No primeiro caso, há mudança contínua da distância interatômicas ao longo do eixo da ligação entre dois dados átomos e pode ocorrer de forma simétrica (ou em fase) ou de forma assimétrica (ou fora de fase), que então irá depender do comportamento do grupo sob vibração. No segundo caso, caracterizam-se por alterar o ângulo entre duas dadas ligações e, por isso, podem se

classificar em quatro tipos mais comuns: scissoring (tesoura), rocking (rotação), wagging (balanço) e twisting (torção) [58]. Se atribui (+) para movimentos do átomo a frente do plano e (-) para dentro do plano. O tom de cor aumentado (nas esferas), por sua vez, indica a mudança de posição do átomo em relação ao átomo central. As linhas pontilhadas indicam a posição final do átomo (verde) e a posição inicial (laranja).

2.5.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica comum em diversas áreas como a física, química, farmacologia e saúde, sendo empregada para determinação da composição química e interações intermoleculares de substâncias, com a vantagem de ser não-destrutiva e não requerer muita complexidade para preparação da amostra. O estudo da interação de radiação eletromagnética com vibrações moleculares decorre da análise espectroscópica Raman e no infravermelho, que diferem essencialmente pela forma na qual a energia de fótons se transfere e em como esse fenômeno altera o estado vibracional da molécula e, por isso, havendo modos ativos Raman que não são ativos no infravermelho e vice-versa. Por esse motivo, são técnicas complementares e auxiliam na identificação de todos os modos vibracionais de moléculas [75].

Em específico, a espectroscopia Raman é o espalhamento inelástico da energia decorrente da colisão dos fótons de radiação monocromática quando em contato com moléculas que, por sua vez, se modifica ligeiramente para menores ou maiores frequências após a colisão [76,77]. O comportamento oriundo dessa modificação recebe denominações específicas: quando a frequência da radiação espalhada é menor do que a frequência incidente tem-se espalhamento Stokes e, caso contrário, é classificada como espalhamento Anti-Stokes [75,78].

A previsão e postulação desse fenômeno de espalhamento inelástico da luz pela matéria foram conduzidos pelo físico austríaco Adolf Smekal em 1923 [78] e apenas em 1928 foi então descoberto experimentalmente pelos físicos indianos Chandrasekhara Venkata Raman e Sir Kariamanikkam Srinivasa Krishnan, que receberam pelo feito um prêmio Nobel de Física em 1930 tanto pelo pioneirismo como pela publicação do trabalho sobre difusão da luz [79].

Ressalta-se que a colisão de fótons da luz com moléculas também pode gerar dispersão elástica, a qual recebe o nome de espalhamento de Rayleigh [80], significando a dispersão da luz sem nenhuma modificação energética tendo em vista que a frequência incidente é igual a frequência espalhada. No contexto, esse fenômeno acontece de forma mais dominante e apenas uma fração menor dos fótons de fato se dispersa por Raman [75,77-80], fenômeno esse que pode ser observado no esquema proposto na Figura 2.6.

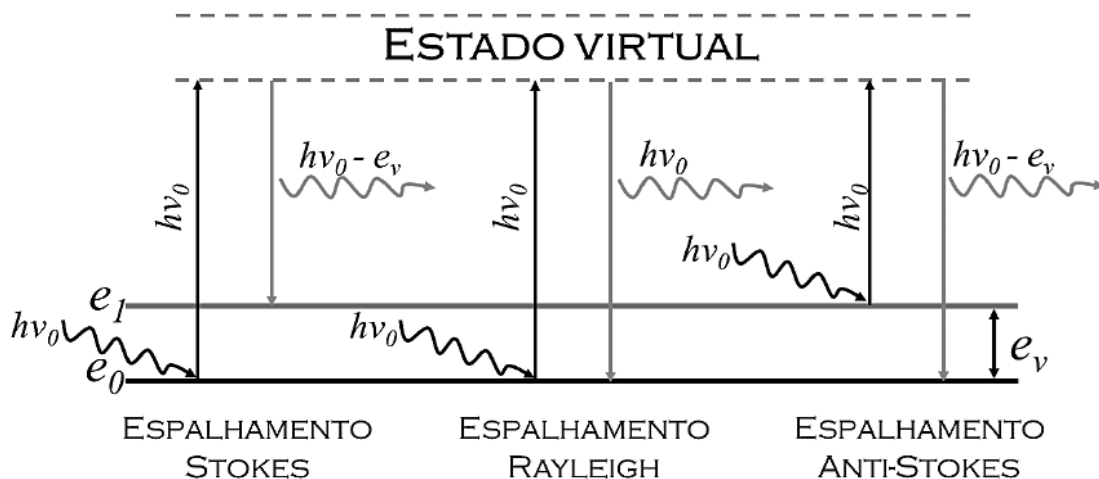


Figura 2.6. Esquematização dos mecanismos de espalhamento Raman e Rayleigh (Adaptado de SCHRADER [79])

Assim, observa-se que no efeito Raman ou se absorve ou se emite a energia do fóton incidente (e_0) pela molécula, ação que altera a polarizabilidade e causa modificações nos níveis de energia vibracional ou rotacional que, por sua vez, também altera a energia do fóton espalhado (e_e) em quantidade menor ou maior do que e_0 e, por isso, formando os denominados espalhamentos Stokes e Anti-Stokes. Sendo h a constante de Planck e ν a frequência [75,79,80], com base no princípio da conservação da energia, pode-se então deduzir pela Equação 2.10 o seguinte:

$$e_e = h\nu_e = h\nu_0 \pm e_v \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Da relação proposta, percebe-se que o espalhamento Stokes é então entendido como a molécula em estado fundamental (e_0) sendo irradiada por fótons de luz de energia ($h\nu_0$) e, por isso, transita momentaneamente para um estado mais energético e instável (isto é, um estado virtual), que em seguida decai para um estado vibracional excitado (e_1) de energia e_v . Como uma fração dessa energia incidente do fóton é absorvida, o fóton que se espalha terá menor energia (representado por $h\nu_0 - e_v$). No espalhamento Anti-Stokes, o fóton irá encontrar a molécula em um estado já excitado (e_1) e, após a interação, decai para o estado fundamental (e_0). A diferença de energia produzida é então cedida ao fóton que, por sua vez, se espalha com energia $h\nu_0 + e_v$. Por outro lado, no espalhamento Rayleigh, quando a interação do fóton com a molécula ocorre, voltará para o mesmo nível de energia inicial e o fóton, por sua vez, se espalha sem modificações de frequência ($e_v = e_v$) [75-79].

Nessa perspectiva, os espectros Raman podem ser associados a vibrações que pertencem às frequências energéticas de cada vibração molecular e se classificam em deformações axiais ou estiramento e em deformações angulares, assim como no FT-IR ilustrado anteriormente na Figura 2.5. Portanto, dependerão do arranjo geométrico da molécula e da intensidade da força de ligação entre os átomos [58,78-81]. Um outro ponto ressaltado é que tanto a temperatura absoluta da amostra e a diferença de energia entre os estados fundamental e o vibracional excitado das moléculas são fatores que governam a proporcionalidade das frequências de intensidade Stokes e Anti-Stokes e, por isso, a probabilidade da geração de intensidades Stokes se torna maior do que as Anti-Stokes, tendo em vista que quando sob temperatura ambiente a maioria das moléculas se encontram em estado fundamental [82,83].

De forma complementar ao tópico, exibe-se na Figura 2.7 um espectro demonstrativo das linhas de intensidade dos espalhamentos Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes, em que se observa em simetria ao espalhamento Rayleigh ao centro uma banda de menor frequência associada ao espalhamento Stokes e, do outro lado, maiores frequências associadas a espalhamento Anti-Stokes [80,83].

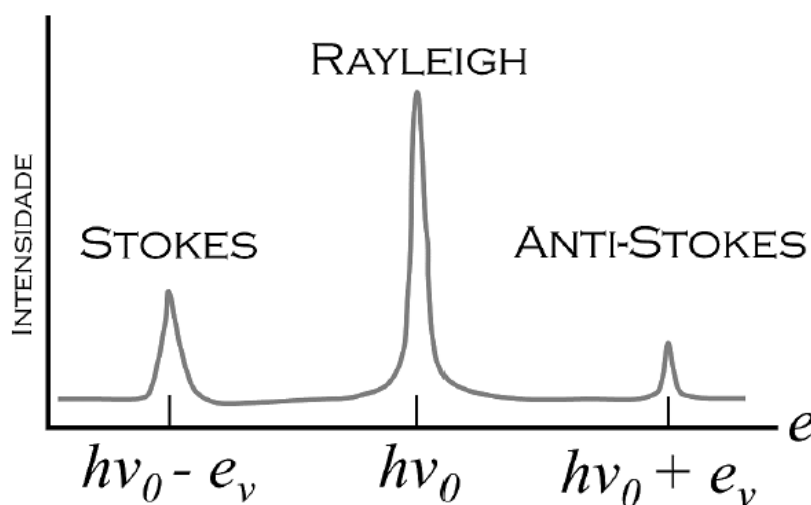


Figura 2.7. Esquematização dos espalhamentos Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes (Adaptado de SCHRADER [79])

2.5.4. Análises Termogravimétricas

Faz-se uso de análises térmicas quando há necessidade de registrar alterações físicas e químicas de uma dada amostra submetida a variações de temperatura e, portanto, sendo possível obter propriedades gravimétricas. As técnicas de análise termogravimétrica se dividem em duas principais: termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) [84,85].

A análise TG é uma técnica que regista as alterações sofridas pela massa do material em função da temperatura e, complementarmente, do tempo [86]. A informação que se deseja obter sobre o material governa o tipo de programa de controle da temperatura que deve ser utilizado, isto é, em uma análise de cunho termogravimétrico dinâmico, por exemplo, aquece-se a amostra sob taxa constante ou, no caso das isotérmicas, mantém-se temperatura constante. Assim, diferenciando-se da análise TG controlada por amostra (taxa de aquecimento variada), se produz uma taxa constante de perda de massa [87-89].

Utiliza-se termobalanças para análises termogravimétricas, compostas por micro-balança eletrônica acoplada a forno que, por sua vez, está acoplado a programador de temperatura e um computador de controle, coleta e processamento dos dados obtidos. Desse modo, a amostra é pesada simultaneamente ao passo que se aquece/esfria, resultando em termogramas que plotam a massa ou percentual de massa em função da temperatura e do tempo [59,90-93], como ilustrado nos esquemas da Figura 2.8.

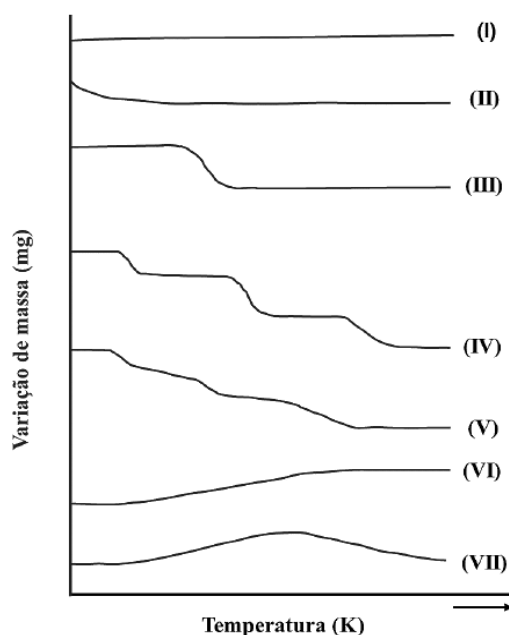


Figura 2.8. Esquemas de termogramas obtidos a partir de análises de materiais por via termogravimétrica (Adaptado de BROWN [92,93])

Na Tabela 2.2 descreve-se sucintamente sobre os principais eventos térmicos ligados a variação de massa, registrados pelas curvas TG. Essas curvas, por sua vez, descrevem eventos de evaporação dos constituintes, perda de água, decomposição, dessorção e adsorção de gases, umidade e outras substâncias, oxidação de metais, pirólise do material ou, ainda, carbonização. Ressalta-se que fatores instrumentais (por exemplo, a razão de aquecimento do forno, atmosfera

do forno, geometria do suporte da amostra e do forno etc.) e características da própria amostra (por exemplo, tamanho das partículas, quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados, calor de reação, compactação, natureza e condutividade da amostra etc.) podem influenciar diretamente no comportamento das curvas TG. Desse modo, se corrobora para o amplo uso dessa técnica em estudos de estabilidade térmica, composição, estabilidade de compostos intermediários e, também, a composição de resíduos [90-93].

Tabela 2.2. Principais eventos térmicos ligados a variação de massa em curvas TG

Curva	Ilustração	Descrição
I		Sem decomposição com perda de produtos voláteis
II		Dessorção ou secagem
III		Decomposição em único estágio
IV		Decomposição em vários estágios com produtos intermediários estáveis
V		Decomposição em vários estágios com produtos intermediários não estáveis
VI		Ganho de massa pela reação da amostra com a atmosfera
VII		Reação de oxidação seguida de decomposição

De modo geral, nas análises TG se observam essencialmente ganhos ou perdas de massa associadas a modificações químicas sofridas pelo material. No entanto, na técnica de análise térmica diferencial (DTA), se vai um pouco além ao observar, ainda, modificações físicas que os materiais possam sofrer. Isto é, na técnica DTA se monitora as temperaturas da amostra e de

uma amostra referencial, que está termicamente inerte, submetidas simultaneamente a um gradiente de temperatura controlado. Se designa como diferencial por registrar a diferença entre a temperatura de referência (T_r) e da amostra (T_a), obtida na forma $\Delta T = T_r - T_a$, tendo em vista que o aquecimento ou resfriamento é invariavelmente feito em ritmo linear, isto é, $\frac{dT}{dt} = \text{constante}$ [89,93].

Nesse contexto, tem-se T_a menor do que T_r quando na ocorrência de eventos térmicos endotérmico (ΔH positivo), seguido o programa de aquecimento, e tem-se T_a maior do que T_r quando forem eventos térmicos exotérmicos (ΔH negativo). Todavia, deve-se ressaltar que como a definição de ΔT é essencialmente arbitrária, pode ocorrer por parte dos analisadores térmicos diferenciais a produção de termogramas diferenciais com picos para cima indicando eventos exotérmicos e picos para baixo relacionados a eventos endotérmicos, e vice-versa. Por isso, faz-se necessário que curvas DTA sejam identificadas com o direcionamento: endotérmico e exotérmico [94].

A Figura 2.9 ilustra o esquema de termograma diferencial com a indicação de eventos térmicos típicos associados ao formatos e/ou ocorrência dos picos.

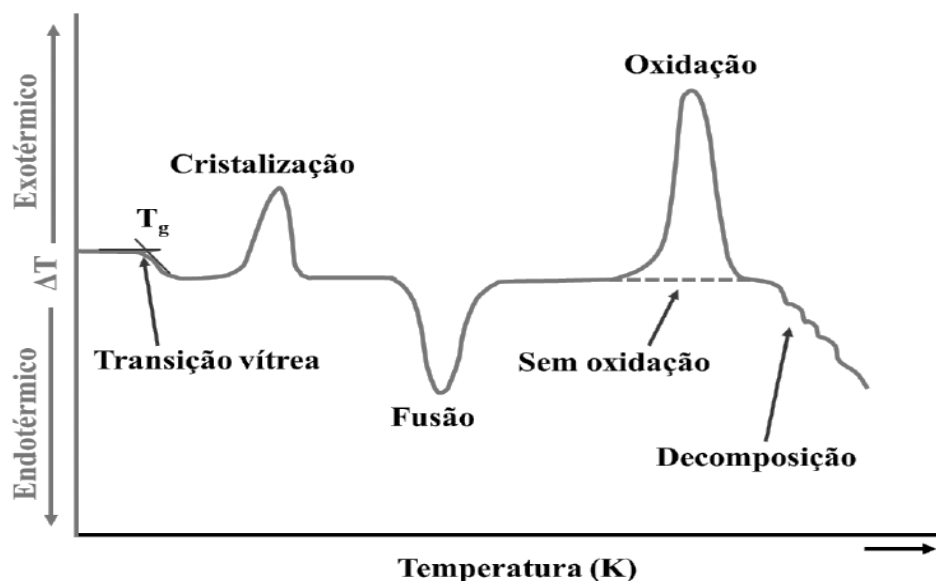


Figura 2.9. Esquema dos eventos térmicos observados em curvas DTA (Adaptado de BROWN [92,93])

O esquema de eventos térmicos ilustrados na Figura 2.10 destaca que as mudanças de temperatura sofridas pela amostra decorrem de transformações ou reações em entalpia, que liberam ou consomem energia na forma de calor. Desse modo, os processos endotérmicos que absorvem calor estão atribuídos aos efeitos de desidratação, transição de fase e, também, a

reações de decomposição. Os eventos exotérmicos, ligados a liberação de calor, representam processos de cristalização, oxidação e determinados tipos de reações de decomposição [92].

Com o avanço da tecnologia, analisadores térmicos têm sido produzidos para o registro de ambos os tipos de transformação (física e química), simultaneamente, em uma única medida sob as mesmas condições experimentais, tornando-se precisos e eficientes na determinação de alterações de energia que sejam relativas à perda de massa ou motivadas, por exemplo, por transições vítreas ou cristalização [93,94].

2.5.5. Espectrofotometria UV-Vis

As análises de espectroscopia de absorção UV-Vis se referem a radiação eletromagnética absorvida por moléculas na faixa de comprimento de onda do ultravioleta (220 a 380 nm) e do visível (entre 380 e 800 nm). Isso decorre, de acordo com os princípios da química quântica, dos autoestados discretos das moléculas, em que elétrons se encontram em orbitais com níveis específicos de energia. Desse modo, os fótons de luz da região espectral UV-Vis possuem energia suficiente para promoção de transições eletrônicas nos átomos que, por sua vez, podem ser captados pela análise da atenuação da intensidade dos feixes incidentes quando os mesmos atravessam uma amostra [95]. Nesse contexto, quando um feixe de radiação monocromática (intensidade P_0) se incide de maneira perpendicular a um bloco de matéria, como ilustrado na Figura 2.10, com um dado comprimento b e uma quantidade n de átomos capazes de absorvê-lo, atenua-se a intensidade P do feixe que emergente em decorrência da absorção de parte da radiação incidida.

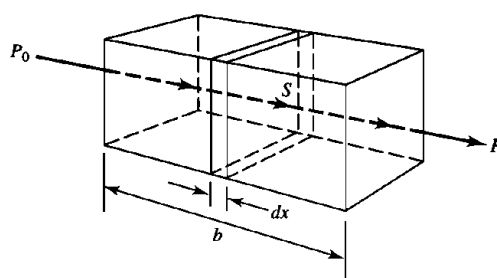


Figura 2.10. Esquema de atenuação da intensidade de feixe (intensidade P_0) para intensidade transmitida P (Adaptado de SKOOG et al. [58])

Numa perspectiva matemática, um feixe P_x que entra em uma dada seção com área S e de espessura infinitesimal dx da amostra sobre análise será proporcional ao número de fótons por unidade de área dessa amostra, ao passo que dP_x é a intensidade a ser absorvida por essa dada

seção de área. Adicionalmente, nessa seção de área S há dn partículas capazes de absorção e, por isso, a probabilidade para a captura dos fótons incidentes decorre da razão $\frac{dS}{S}$ (sendo dS a área de captura dentro da seção de área S). Desse modo, tem-se que a fração absorvida $\frac{dP_x}{P_x}$ será igual a essa probabilidade de captura de fótons (Equação 2.11), em que o sinal negativo indica o decréscimo da intensidade do feixe emergente quando atravessa a região de absorção.

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Assim, tem-se que a soma das áreas de captura de partícula dentro da seção S deverá ser proporcional ao número de partículas adn , tendo em vista que dn é o número de partículas e a é a constante de proporcionalidade da seção. Então, quando se integra a Equação 2.11 num intervalo de 0 até n (Equação 2.12) pode-se obter a relação apresentada na Equação 2.13.

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{adn}{S} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{an}{S} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Quando se rearranja a Equação 2.13, isto é, quando se faz a conversão do logaritmo neperiano para a base 10 e adota-se S como a relação entre o volume (cm^3) e o comprimento b (cm) da figura geométrica ilustrada na Figura 2.10, a relação apresentada na Equação 2.14 pode ser obtida:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2,303 V} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Em sequência, a partir da expressão matemática na Equação 2.14 pode-se ainda inferir a razão entre n e V , ou seja, tal razão significa a concentração c advinda do número de partículas por cm^3 de volume que, por sua vez, pode ser convertida em mols. Assim, pode-se obter a relação expressa pela Equação 2.15:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} abc}{2,303 \cdot 1000} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

Todas as constantes presentes na Equação 2.15 podem, por sua vez, serem expressas por um único termo (ϵ), que designa a absortividade molar. Desse modo, chega-se à Equação 2.16, que é conhecida como Lei de Beer, assim nomeada em homenagem ao físico e químico alemão

August Beer. Tem-se que a absorbância da luz (A) está diretamente proporcional à concentração da amostra absorvente e a distância percorrida pelo feixe interior do material [58,95].

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc = A \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Quando em experimentação em laboratório, em que se faz uso de espectrofotômetro, um feixe de luz então incidirá em uma cubeta de tipo e volume determinado (usualmente de quartzo e com 1 cm³) que contém a solução a ser analisada. Assim, uma fração da radiação é dispersa por reflexão e por espalhamento nas interfaces da cubeta, tendo em vista que o processo de atenuação do feixe emergente não irá representar toda a radiação que é absorvida pela amostra, como ilustrado na Figura 2.11. Por essa razão, como forma de compensar as perdas observadas, conduz-se uma amostra “branco”, ou seja, uma cubeta contendo apenas o solvente utilizado na análise, tendo em vista que o cálculo da absorbância considerará a intensidade em ambas as situações [96,97].

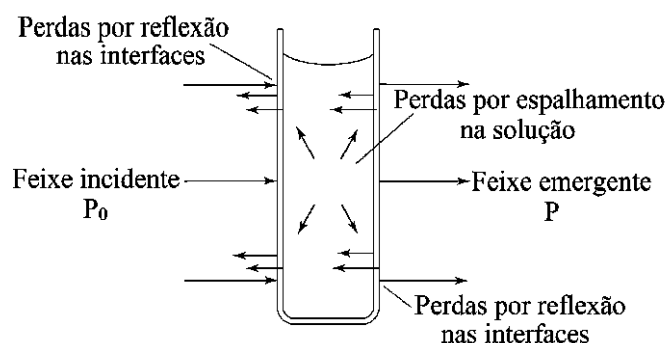


Figura 2.11. Esquema das perdas de intensidade do feixe de fótons (por reflexão e por espalhamento) (Adaptado de SKOOG et al. [58])

2.6. Caracterização Teórica pela Teoria do Funcional da Densidade

Métodos que se baseiam em funções de onda, como o método Hartree-Fock (HF), têm por característica a utilização de uma função de onda eletrônica, geralmente denotada por $\Phi(r)\rangle_0$ obtida a partir da solução da equação de Schroedinger $\hat{H}_{elet}|\Phi(r)\rangle_n = E_n|\Phi(r)\rangle_n$, na qual $\hat{H}_{elet}$ é o hamiltoniano eletrônico e $\Phi(r)\rangle_n$ depende das coordenadas espaciais de todos os elétrons do sistema. Com os avanços observados na química quântica, propôs-se uma forma alternativa de resolver essa equação, denominada como Teoria do Funcional da Densidade ou *Density Functional Theory* (DFT) [98], no contexto do esquema de Kohn-Sham [99], proposto por Hohenberg e Kohn (HK) [98] em 1964 e por Kohn e Sham [99] em 1965, visando o cálculo

das propriedades eletrônicas de sistemas moleculares. Para tanto, o DFT representa a densidade eletrônica (ρ) como dependente apenas das coordenadas espaciais, representada na Equação 2.17, em que $\mathbf{r}$ é um dado ponto no espaço.

$$\rho = \rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{Eq. 2.17})$$

De modo geral, dois teoremas servem de base para a DFT [98], a citar: (I) com exceção de uma constante aditiva, considera-se o potencial externo dado por $v_{ext}(\mathbf{r})$, ao qual estão sujeitos os elétrons, um funcional único com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$; (II) com validade para qualquer $v_{ext}(\mathbf{r})$ define-se um funcional $E[\rho]$ em termos de densidade que, por sua vez, tem a menor energia mínima em estado fundamental $E_0[\rho]$ para densidade $\rho_0(\mathbf{r})$ desse funcional. Um corolário dedutivo desses teoremas sugere que $\rho(\mathbf{r})$, na capacidade de determinar a $v_{ext}(\mathbf{r})$, irá, por consequência, determinar o estado fundamental de um dado sistema ou, ainda, qualquer observável do estado fundamental. Desse modo, estabelece-se a partir desses teoremas uma conexão direta unívoca entre o que se entende por densidade eletrônica do estado fundamental e a função de onda desse mesmo estado fundamental [109]. Representa-se o sistema na forma de um operador Hamiltoniano, ou seja, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$, em que $\hat{V}_{ext} = \sum_i \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i)$ (potencial externo), $\hat{V}_{ee}$ é o potencial de interação elétron-elétron e $\hat{T}$ é o operador de energia cinética total. A partir dessas premissas pode-se construir, portanto, o funcional do sistema que leva em consideração a função da densidade, também conhecido como funcional Kohn-Sham [100], que está apresentado a seguir pela Equação 2.18:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{Eq. 2.18})$$

A partir dessa equação tem-se que $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ representa a energia cinética do sistema de elétrons que não interagem com a densidade $\rho(\mathbf{r})$, bem como $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ representa a energia de troca e correlação, contendo toda a informação sobre os efeitos preconizados pela Teoria do Problema de Muitos Corpos [101]. Dessa relação, reduz-se o problema original (sistema de N elétrons interagentes) a N problemas de uma partícula e, para isso, fica vinculada a sujeição de que a densidade resultante deve ser igual àquela interagente do sistema. Pode-se, ainda, exercer a minimização do funcional com respeito a $\rho(\mathbf{r})$ (Equações 2.19 e 2.20) [98]:

$$h^{KH} = \left| \varphi_i^{KS} \right\rangle = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \left| \varphi_i^{KS} \right\rangle = \epsilon_i \left| \varphi_i^{KS} \right\rangle \quad (\text{Eq. 2.19})$$

$$\text{Em que } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{Eq. 2.20})$$

Para tanto, por ser dependente de $\rho(\mathbf{r})$ denomina-se $v_{xc}(\mathbf{r})$ como potencial de troca e correlação. Tais equações de partículas tem φ_i^{KS} representando os orbitais Kohn-Sham e ϵ_i as energias desses orbitais. Deve-se ressaltar que, destoante das equações de Hartree-Fock, o termo de troca se incorpora ao termo $v_{xc}(\mathbf{r})$ e, ainda, tendo em vista que o potencial de Kohn-Sham é dependente da densidade, as Equações 2.18 e 2.19 devem ser iterativamente resolvidas e de forma autoconsistente, ou seja, o método autoconsistente (do inglês *Self-Consistent Field* – SCF) [102]. Esse método é baseado no cálculo de uma densidade inicial e, consequentemente, o cálculo de um potencial de Kohn-Sham, de modo a obter um novo conjunto de orbitais que, por sua vez, determinam a nova densidade [102,103]. O método autoconsistente, portanto, repete essa sequência até que os critérios de convergência sejam atingidos, estando a precisão dos métodos DFT estritamente vinculada ao grau de qualidade da aproximação feita pelo potencial $v_{xc}(\mathbf{r})$. Existem hoje diversas propostas para $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ (ou seja, funcionais de troca e correlação), considerando diferentes abordagens de aproximação, a citar: LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [104,105].

2.6.1. Conjuntos de Funções Base – Família Ahlrichs *def2*

Conjuntos de funções de base são fundamentais em cálculos de química quântica, pois são base matemática para representar funções de onda [106]. Na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), conjuntos de funções de base aproximam as funções de onda eletrônicas expandindo-as em termos de funções predefinidas, tipicamente orbitais do tipo Gaussiano (GTOs). A escolha do conjunto de funções de base influencia diretamente a precisão e eficiência de um cálculo, determinando quão bem a estrutura eletrônica de moléculas e materiais pode ser descrita e prevista [106,107].

Na DFT, conjuntos de funções de base podem variar de conjuntos mínimos (utilizam uma única função por orbital atômico) a conjuntos extensivos (incorporam funções de polarização e difusas) [108]. Funções de polarização permitem a descrição da anisotropia da distribuição eletrônica [109], essencial para modelar com precisão propriedades moleculares e reações químicas. Funções difusas são críticas para descrever corretamente ânions e interações eletrônicas de longo alcance [110], especialmente em sistemas com elétrons fracamente ligados ou em estados excitados.

A precisão dos cálculos de DFT depende da seleção apropriada de conjuntos de funções de base, que equilibre custo computacional e precisão [110,111]. O desenvolvimento e a

otimização de conjuntos de funções de base, como a família Ahlrichs *def2*, são cruciais para o avanço da química computacional, possibilitando simulações confiáveis e eficientes de sistemas cada vez mais complexos. Desenvolvidos por Reinhart Ahlrichs e colaboradores [112], esses conjuntos de funções de base são construídos usando orbitais do tipo Gaussiano (GTOs) otimizados para uma ampla gama de elementos da tabela periódica [113,114].

A família *def2* é sistematicamente projetada para corrigir deficiências em conjuntos de funções de base anteriores, incorporando funções de polarização e difusas de maneira mais eficaz que, por sua vez, resultam em uma representação mais equilibrada e flexível dos orbitais moleculares, crucial para cálculos precisos de DFT [114,115]. A hierarquia dentro dos conjuntos de funções de base *def2*, como def2-SVP (Polarizado de Valência Dividida) [116], def2-TZVP (Polarizado de Valência Tripla-Zeta) [117] e o def2-QZVP (Polarizado de Valência Quadrupla-Zeta) [118], reflete níveis crescentes de precisão e demanda computacional.

O conjunto de funções de base def2-SVP, por exemplo, inclui uma configuração de valência dividida com funções de polarização, sendo adequado para moléculas de tamanho médio onde os recursos computacionais são limitados. Por outro lado, os conjuntos def2-TZVP e def2-QZVP adicionam mais funções à camada de valência, que aprimoram a descrição da correlação eletrônica e interações complexas, proporcionando maior precisão para sistemas maiores e ambientes eletrônicos mais complexos [115-118]. Matematicamente, os conjuntos de funções de base da família *def2* fazem uso de um esquema de contração segmentada [114,115], em que cada função de base é uma combinação linear de Gaussianos primitivos. Esta abordagem reduz a sobrecarga computacional, mantendo alta precisão. Por exemplo, uma função de base χ_i no conjunto def2-TZVP pode ser expressa por meio da Equação 2.21, em que ϕ_j são as funções Gaussianas primitivas e c_{ij} são os coeficientes de contração.

$$\chi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j \quad (\text{Eq. 2.21})$$

Essa contração segmentada permite avaliações mais eficientes das integrais durante as iterações, crucial para o desempenho geral dos cálculos de DFT e os cálculos do campo autoconsistente. Ao otimizar estrategicamente os expoentes e coeficientes de contração, os conjuntos *def2* alcançam um equilíbrio preciso entre o custo computacional e a qualidade da descrição da estrutura eletrônica [102,115]. Os conjuntos de funções de base da família *def2* de Ahlrichs encontram ampla aplicação em química computacional devido ao seu equilíbrio entre precisão e eficiência. Eles são particularmente úteis no estudo de complexos de metais de transição [119], em que as funções de polarização bem otimizadas fornecem descrições precisas

das interações de orbitais *d* [119,120]. Por isso, os conjuntos def2-TZVP e def2-QZVP tem sido os preferidos em simulações moleculares de grande escala, com alta precisão na modelagem de estruturas eletrônicas, mecanismos de reação e propriedades espectroscópicas [121].

Na ciência dos materiais, são utilizados na investigação de propriedades eletrônicas e reatividade de moleculares [122]. A capacidade de lidar com uma ampla gama de elementos os torna ideais para estudar catálise heterogênea e reações de superfície, por exemplo [123,124]. Além disso, esses conjuntos de funções de base são fundamentais em estudos computacionais de biomoléculas, elucidando os mecanismos enzimáticos e interações proteína-ligante [125], fornecendo insights sobre processos biológicos em nível molecular.

2.7. Aspectos Gerais da Química Verde

Os desafios ambientais enfrentados pela sociedade contemporânea, como a poluição e as mudanças climáticas, tornaram-se uma preocupação global urgente. Atividades industriais, transporte e produção de energia baseados no uso de combustíveis fósseis têm contribuído para a emissão de gases de efeito estufa e poluentes, resultando em aquecimento global, eventos climáticos extremos e efeitos adversos à saúde [126]. Esses problemas ambientais perturbam ecossistemas, reduzem a biodiversidade e colocam em risco o bem-estar das futuras gerações, o que tem exigido ações urgentes e soluções sustentáveis para mitigar os impactos [127,128].

A extração e processamento desses recursos pressionam os ecossistemas e reduzem a disponibilidade de recursos essenciais e, ao mesmo tempo, acumulam-se resíduos de atividades industriais e de consumo que, sem métodos adequados de disposição ou reciclagem, resultam em contaminação ambiental e significativos riscos à saúde para comunidades no mundo todo [129]. Processos químicos convencionais frequentemente utilizam substâncias perigosas e geram consideráveis volumes de resíduos, que contribuindo para a poluição e o uso ineficiente dos recursos naturais, por isso, tem sublinhado a necessidade de desenvolver e implementar métodos mais ecologicamente corretos de manufatura e pesquisa química para mitigar esses efeitos adversos [130]. Nesse contexto, a química verde oferece uma solução viável ao focar no design de produtos e processos que minimizem o uso e geração de substâncias perigosas [131], por meio de uma abordagem inovadora que não apenas visa reduzir a poluição, mas promover o uso eficiente de recursos, conservação de energia e diminuição de resíduos. Ao integrar os princípios da química verde, as indústrias podem alcançar operações mais sustentáveis e reduzir significativamente sua pegada ambiental [131,132].

A transição para a química verde é essencial para abordar as causas fundamentais da degradação ambiental e promover sustentabilidade a longo prazo. Ao adotar e integrar os princípios da química verde em pesquisa, desenvolvimento e aplicações industriais, pode-se mitigar os impactos negativos no meio ambiente e na saúde humana. Isso prepara o terreno para compreender os princípios fundamentais da química verde, conforme estabelecidos por Anastas e Warner [133], destacando a importância de práticas sustentáveis na indústria química. A química verde representa uma abordagem transformadora às práticas químicas com foco em sustentabilidade e responsabilidade ambiental, que diz respeito ao design de processos químicos e produtos por vias que reduzam ou eliminem o uso e geração excessiva de resíduos. A proatividade é crucial para o enfrentamento dos desafios ambientais contemporâneos e promoção da saúde ecológica a longo prazo [134].

No cerne da química verde estão doze princípios orientadores sobre a importância da prevenção de resíduos, uso de recursos renováveis, e design de produtos químicos e materiais mais seguros (Figura 2.12). Esses princípios fornecem um quadro para a inovação na pesquisa e desenvolvimento químico, que promovem soluções mitigadoras de impacto ambiental enquanto mantêm a viabilidade econômica [135].

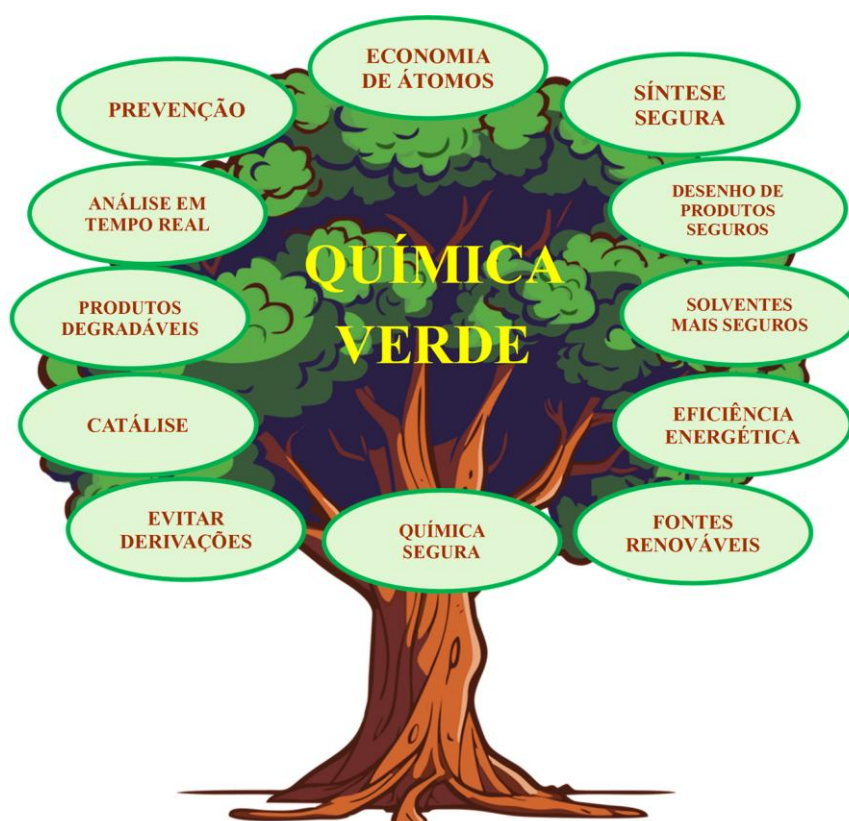


Figura 2.12. Os doze princípios da química verde (Adaptado de Anastas e Warner [133])

A obra dos autores Anastas e Warner [133], "*Green Chemistry: Theory and Practice*", serve como um marco no campo que já vem sendo discutido antes mesmo de 1998. O livro delinea os princípios e filosofias fundamentais que sustentam a química verde ao introduzir uma abordagem sistemática e integra considerações ambientais no design químico e nos processos de manufatura. Ao enfatizar a importância da sustentabilidade, redução de toxicidade e eficiência energética à época, Anastas e Warner catalisaram uma mudança de paradigma na indústria química direcionada a práticas produtivas mais amigáveis ao ambiente, ao passo que suas contribuições ainda continuam moldando a pesquisa acadêmica, práticas industriais e políticas regulatórias nessa área, com o objetivo de alcançar metas de desenvolvimento sustentável globalmente [134,136].

2.8. Referências

- [1] OBESO, Juan L.; HUXLEY, Michael T.; LEYVA, Carolina; FLORES, J. Gabriel; MARTÍN-GUAREGUA, N.; VINIEGRA, Margarita; AGUILAR-PLIEGO, Julia; REYES, José Antonio de Los; IBARRA, Ilich A.; PERALTA, Ricardo A. The role of dynamic metal-ligand bonds in metal-organic framework chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 496, p. 215403, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215403>.
- [2] WEBER, Birgit. **Coordination chemistry: basics and current trends**. Berlin [Heidelberg]: Springer Spektrum, 2023. 266 pp.
- [3] POBŁOCKI, Kacper; DRZEŚDŃON, Joanna; GAWDZIK, Barbara; JACEWICZ, Dagmara. Latest trends in the large-scale production of MOFs in accordance with the principles of green chemistry. **Green Chemistry**, [S.L.], v. 24, n. 24, p. 9402-9427, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2gc03264c>.
- [4] RABIEE, Navid; ATAROD, Monireh; TAVAKOLIZADEH, Maryam; ASGARI, Shadi; REZAEI, Mohsen; AKHAVAN, Omid; POURJAVADI, Ali; JOUYANDEH, Maryam; LIMA, Eder C.; MASHHADZADEH, Amin Hamed. Green metal-organic frameworks (MOFs) for biomedical applications. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 335, p. 111670, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111670>.
- [5] QUEFFÉLEC, Clémence; PATI, Palas Baran; PELLEGRIN, Yann. Fifty Shades of Phenanthroline: synthesis strategies to functionalize 1,10-phenanthroline in all positions. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 124, n. 11, p. 6700-6902, 15 maio 2024. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00543>.
- [6] ZHAO, Xiaoyang; MIAO, Xinrui. Metal-organic framework constructed by flexible ligands: a versatile platform towards efficient fluorescence sensing, adsorption separation and heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 502, p. 215611, mar. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215611>.

- [7] ACCORSI, Gianluca; LISTORTI, Andrea; YOOSAF, K.; ARMAROLI, Nicola. 1,10-Phenanthrolines: versatile building blocks for luminescent molecules, materials and metal complexes. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 38, n. 6, p. 1690, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b806408n>.
- [8] BENCINI, Andrea; LIPPOLIS, Vito. 1,10-Phenanthroline: a versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 254, n. 17-18, p. 2096-2180, set. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2010.04.008>.
- [9] KRISHNAN, S.; RAJ, C. Justin; ROBERT, R.; RAMANAND, A.; DAS, S. Jerome. Growth and characterization of succinic acid single crystals. **Crystal Research And Technology**, [S.L.], v. 42, n. 11, p. 1087-1090, 8 out. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/crat.200710981>.
- [10] WOLFE, Saul. Gauche effect. Stereochemical consequences of adjacent electron pairs and polar bonds. **Accounts Of Chemical Research**, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 102-111, 1 mar. 1972. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ar50051a003>.
- [11] WIBERG, Kenneth B.. Bent Bonds in Organic Compounds. **Accounts Of Chemical Research**, [S.L.], v. 29, n. 5, p. 229-234, 14 maio 1996. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ar950207a>.
- [12] DROVER, Marcus W.. A guide to secondary coordination sphere editing. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 51, n. 6, p. 1861-1880, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2cs00022a>.
- [13] AMETA, Rakshit et al. **Photochemistry and photophysics of coordination compounds: fundamentals and applications**. Amsterdam, Netherlands Oxford, United Kingdom Cambridge, MA, United States: Elsevier, 2023. 400 pp.
- [14] DEY, Bijoy; CHANDRASEKHAR, Vadapalli. FeII spin crossover complexes containing N4O2 donor ligands. **Dalton Transactions**, [S.L.], v. 51, n. 37, p. 13995-14021, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2dt01967a>.
- [15] GUCHHAIT, Tapas; GIRI, Monalisa; MISHRA, Sthita Prangya. Geometry indices for four- and five-coordinate metal complexes: a concise review. **Journal Of Coordination Chemistry**, [S.L.], v. 77, n. 1-2, p. 49-68, 17 jan. 2024. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2024.2304156>.
- [16] TESFAYE, Dawit; LINERT, Wolfgang; GEBREZGIABHER, Mamo; BAYEH, Yosef; ELEMU, Fikre; SANI, Taju; KALARIKKAL, Nandakumar; THOMAS, Madhu. Iron(II) Mediated Supramolecular Architectures with Schiff Bases and Their Spin-Crossover Properties. **Molecules**, [S.L.], v. 28, n. 3, p. 1012-1047, 19 jan. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules28031012>.
- [17] HUDSON, Jeffrey M.; LUTHER, George W.; CHIN, Yu-Ping. Influence of Organic Ligands on the Redox Properties of Fe(II) as Determined by Mediated Electrochemical Oxidation. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 56, n. 12, p. 9123-9132, 2022. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.2c01782>.

- [18] SINGH, Kirti; KUNDU, Abhishek; ADHIKARI, Debashis. Ligand-Based Redox: catalytic applications and mechanistic aspects. **ACS Catalysis**, [S.L.], v. 12, n. 20, p. 13075-13107, 12 out. 2022. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.2c02655>.
- [19] TORRES, Juan F.; OI, Collin H.; MOSELEY, Ian P.; EL-SAKKOUT, Nabila; KNIGHT, Brian J.; SHEARER, Jason; GARCÍA-SERRES, Ricardo; ZADROZNY, Joseph M.; MURRAY, Leslie J.. Dinitrogen Coordination to a High-Spin Diiron(I/II) Species. **Angewandte Chemie**, [S.L.], v. 134, n. 22, p. 20220329, 31 mar. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.20220329>.
- [20] NOTOVA, Svetlana V.; KAZAKOVA, Tatyana V.; MARSHINSKAYA, Olga V.; SHOSHINA, Oksana V. Metal-ligand forms of iron and zinc in the human body. **Kazan Medical Journal**, [S.L.], v. 103, n. 2, p. 259-268, 12 abr. 2022. ECO-Vector LLC. <http://dx.doi.org/10.17816/kmj2022-259>.
- [21] SONI, P.L.; SONI, Vandna. General Characteristics of d-block Elements. Em: SONI, P.L.; SONI, Vandna. The Chemistry Of Coordination Complexes And Transition Metals. CRC Press, 2021. 402 pp. <http://dx.doi.org/10.1201/9781003183426-18>.
- [22] KALCK, Phillippe. **Modes of Cooperative Effects in Dinuclear Complexes**. Series: Topics in Organometallic Chemistry. Springer Nature, 2023. 233 pp.
- [23] SUNDARESAN, Sriram; BROOKER, Sally. Solution Spin Crossover Versus Speciation Effects: a cautionary tale. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 62, n. 31, p. 12192-12202, 2023. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00186>.
- [24] SCHÖNFELD, Sophie; DANKHOFF, Katja; BAABE, Dirk; ZARETZKE, Marc-Kevin; BRÖRING, Martin; SCHÖTZ, Konstantin; KÖHLER, Anna; HÖRNER, Gerald; WEBER, Birgit. Iron(II) Spin Crossover Complexes Based on a Redox Active Equatorial Schiff-Base-Like Ligand. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 59, n. 12, p. 8320-8333, 2020. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00725>.
- [25] DING, Bowen; SOLOMON, Marcello B.; LEONG, Chanel F.; D'ALESSANDRO, Deanna M.. Redox-active ligands: recent advances towards their incorporation into coordination polymers and metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 439, p. 213891, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213891>.
- [26] ELLEOUE, Catherine., PÉTILLON, François Y., SCHOLLHAMMER, Phillippe. **Role of a Redox-Active Ligand Close to a Dinuclear Activating Framework**. Em: KALCK, Phillippe (eds) Modes of Cooperative Effects in Dinuclear Complexes. Topics in Organometallic Chemistry, v. 70. Springer, Cham. 233 pp. https://doi.org/10.1007/3418_2022_77.
- [27] SINHABABU, Soumen; LAKLIANG, Yutthana; MANKAD, Neal P.. Recent advances in cooperative activation of CO₂ and N₂O by bimetallic coordination complexes or binuclear reaction pathways. **Dalton Transactions**, [S.L.], v. 51, n. 16, p. 6129-6147, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2dt00210h>.

- [28] WANG, Kun-Yu; ZHANG, Jiaqi; HSU, Yu-Chuan; LIN, Hengyu; HAN, Zongsu; PANG, Jiandong; YANG, Zhentao; LIANG, Rong-Ran; SHI, Wei; ZHOU, Hong-Cai. Bioinspired Framework Catalysts: from enzyme immobilization to biomimetic catalysis. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 123, n. 9, p. 5347-5420, 12 abr. 2023. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00879>.
- [29] GUL, Zarif; KHAN, Sikandar; ULLAH, Shaheed; ULLAH, Hayat; KHAN, Misbah Ullah; ULLAH, Munzer; ALTAF, Ataf Ali. Recent Development in Coordination Compounds as a Sensor for Cyanide Ions in Biological and Environmental Segments. **Critical Reviews In Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 54, n. 3, p. 508-528, 7 jun. 2022. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10408347.2022.2085027>.
- [30] DE SOUZA, Felipe; GUPTA, K. Ram. **Metal-Organic Frameworks An Introduction to Advanced Sensing Applications**. Em: GUPTA, Ram K.; RASHEED, Tahir; NGUYEN, Tuan Anh; BILAL, Muhammad. Metal-Organic Frameworks-Based Hybrid Materials for Environmental Sensing and Monitoring. CRC Press, 2022, 348 pp. <http://dx.doi.org/10.1201/9781003188148>.
- [31] DU, Shan-Nan; YAO, Chan-Ying; LIU, Jun-Liang; TONG, Ming-Liang. Magnetic Switchability via Thermal-Induced Structural Phase Transitions in Molecular Solids. **Magnetochemistry**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 80, 9 mar. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/magnetochemistry9030080>.
- [32] KOSTOVA, Irena. Therapeutic and Diagnostic Agents based on Bioactive Endogenous and Exogenous Coordination Compounds. **Current Medicinal Chemistry**, [S.L.], v. 31, n. 3, p. 358-386, jan. 2024. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/0929867330666230321110018>.
- [33] BISWAS, Megha; CHOUDHURY, Krishna Kanta; BANERJEE, Arka; PATHAK, Rakesh Kumar. Elevating the discourse on drug delivery: a fresh perspective on the utilization of coordination chemistry-driven metal-drug conjugates. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 517, p. 216026, out. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216026>.
- [34] BOUCHÉ, Mathilde; HOGNON, Cécilia; GRANDEMANGE, Stéphanie; MONARI, Antonio; GROS, Philippe C. Recent advances in iron-complexes as drug candidates for cancer therapy: reactivity, mechanism of action and metabolites. **Dalton Transactions**, [S.L.], v. 49, n. 33, p. 11451-11466, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0dt02135k>.
- [35] LI, Yang; HUANG, Feihe; STANG, Peter J.; YIN, Shouchun. Supramolecular Coordination Complexes for Synergistic Cancer Therapy. **Accounts Of Chemical Research**, [S.L.], v. 57, n. 8, p. 1174-1187, 1 abr. 2024. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00031>.
- [36] UGWU, David Izuchukwu; CONRADIE, Jeanet. Metal complexes derived from bidentate ligands: synthesis, catalytic and biological applications. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.], v. 553, p. 121518, ago. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2023.121518>.

- [37] LENGACHER, Raphael; MARLIN, Axia; ŚMIHOWICZ, Dariusz; BOROS, Eszter. Medicinal inorganic chemistry – challenges, opportunities and guidelines to develop the next generation of radioactive, photoactivated and active site inhibiting metal-based medicines. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 51, n. 18, p. 7715-7731, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2cs00407k>.
- [38] LIU, Jinxin; CHEN, Yunxu; FENG, Xinliang; DONG, Renhao. Conductive 2D Conjugated Metal–Organic Framework Thin Films: synthesis and functions for (opto-) electronics. **Small Structures**, [S.L.], v. 3, n. 5, p. 2100210, 23 fev. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ssstr.202100210>.
- [39] SUD, Dhiraj; KAUR, Gagandeep. A comprehensive review on synthetic approaches for metal-organic frameworks: from traditional solvothermal to greener protocols. **Polyhedron**, [S.L.], v. 193, p. 114897, jan. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2020.114897>.
- [40] XIAO, Yuntian; WU, Chuanhua; ZHOU, Ling; COMMINS, Patrick; LI, Liang; NAUMOV, Panče; YIN, Qiuxiang. Current trends and advancements in crystallization and single-crystal structural analysis of small molecules. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 517, p. 216035, out. 2024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216035>.
- [41] MILISAVLJEVIC, Iva; WU, Yiquan. Current status of solid-state single crystal growth. **BMC Materials**, [S.L.], v. 2, n. 2, p. 1-26, 31 jan. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/s42833-020-0008-0>.
- [42] AWAD, Wegood M.; DAVIES, Daniel W.; KITAGAWA, Daichi; HALABI, Jad Mahmoud; AL-HANDAWI, Marieh B.; TAHIR, Ibrahim; TONG, Fei; CAMPILLO-ALVARADO, Gonzalo; SHTUKENBERG, Alexander G.; ALKHIDIR, Tamador. Mechanical properties and peculiarities of molecular crystals. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 52, n. 9, p. 3098-3169, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2cs00481j>.
- [43] BRUIJN, René de; MICHELS, Jasper J.; SCHOOT, Paul van Der. Transient nucleation driven by solvent evaporation. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 160, n. 8, p. 084505, 28 fev. 2024. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0186395>.
- [44] MITHU, Md Sadeque Hossain; ECONOMIDOU, Sophia; TRIVEDI, Vivek; BHATT, Saumil; DOUROUMIS, Dennis. Advanced Methodologies for Pharmaceutical Salt Synthesis. **Crystal Growth & Design**, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 1358-1374, 20 jan. 2021. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01427>.
- [45] JI, Jiao; CHEN, Chong; JIA, Ai-Quan; SHI, Hua-Tian; ZHANG, Qian-Feng. Syntheses, structures and photocatalytic properties of ruthenium complexes bearing L-methionine ligands. **Journal Of Organometallic Chemistry**, [S.L.], v. 907, p. 121078, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.121078>.
- [46] MOTHES, Robert; PETZOLD, Holm; JAKOB, Alexander; RÜFFER, Tobias; LANG, Heinrich. Dithiocarbamate copper(I) and silver(I) complexes: synthesis, structure and thermal behavior. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.], v. 429, p. 227-236, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.02.008>.

- [47] OLIVEIRA NETO, J.G. de; SILVA FILHO, J.G.; BITTAR, E.M.; SILVA, L.M.; SOUSA, F.F. de; DOMINGOS, H.V.; COSTA-LOTUFO, L.V.; REIS, A.s.; SANTOS, A.O. dos. Structural, thermal, electronic, vibrational, magnetic, and cytotoxic properties of chloro(glycinato-N,O)(1,10-phenanthroline-N,N')-copper(II) trihydrate coordination complex. **Journal Of Inorganic Biochemistry**, [S.L.], v. 226, p. 111658, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111658>.
- [48] RODRIGUES, Jessica Andreza Oliveira; OLIVEIRA NETO, João Gomes de; BARROS, Aline Oliveira da Silva de; AYALA, Alejandro Pedro; SANTOS-OLIVEIRA, Ralph; MENEZES, Alan Silva de; SOUSA, Francisco Ferreira de. Copper(II): phenanthroline complexes with l-asparagine and l-methionine. **Polyhedron**, [S.L.], v. 191, p. 114807, nov. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2020.114807>.
- [49] SOUZA JUNIOR, Marinaldo V. de; OLIVEIRA NETO, João G. de; VIANA, Jailton R.; DUTRA, Richard P.; LAGE, Mateus R.; SANTOS, Adenilson O. dos; SOUSA, Francisco F. de. Structural and spectroscopic properties, solvation effects, intermolecular interactions, and biological assays of a Mn(II)-complex with 1,10-phenanthroline and chloro ligands. **Vibrational Spectroscopy**, [S.L.], v. 133, p. 103710, jul. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2024.103710>.
- [50] ISMAEL, Mohamed; ABDEL-MAWGOUD, Abdel-Mawgoud M.; RABIA, Mostafa K.; ABDOLU, Aly. Design and synthesis of three Fe(III) mixed-ligand complexes: exploration of their biological and phenoxazinone synthase-like activities. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.], v. 505, p. 119443, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2020.119443>.
- [51] KOSHENSKOVA, K. A.; LUTSENKO, I. A.; NELYUBINA, Yu. V.; PRIMAKOV, P. V.; ALIEV, T. M.; BEKKER, O. B.; KHOROSHILOV, A. V.; MANTROV, S. N.; KISKIN, M. A.; EREMENKO, I. L. Copper(II) Complexes with 5-Nitro-2-furoic Acid: synthesis, structure, thermal properties, and biological activity. **Russian Journal Of Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 67, n. 10, p. 1545-1556, 27 set. 2022. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s003602362270005x>.
- [52] RAZMARA, Zohreh; CORRÊA, Cinthia Antunes. Single crystal structure feature of a new 0D Cr(III) complex, a catalyst for mild peroxidative oxidation of toluene. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], v. 146, p. 110117, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110117>.
- [53] IBRAGIMOV, Avazbek B.; ASHUROV, Jamshid M.; IBRAGIMOV, Bakhtiyar T.; ESHIMBETOV, Alisher G.; AZIMOVA, Shaxnoz S.; TILYAKOV, Zavkibek G.; DUSMATOV, Aziz F. Synthesis, structure, Hirshfeld surface analysis of the new copper complex of 3,5-dinitrobenzoic acid and docking study of its metal complexes bioactivity. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1292, p. 136105, nov. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136105>.
- [54] GHASSEMZADEH, Mitra; FAGHANI, Fatemeh; SHIRKHANI, Saeed; MOHSENZADEH, Farshid; AGHAPOOR, Kioumars; TAHHIGHI, Azar; NEUMÜLLER, Bernhard. Novel cobalt(II) complex of a new 24-membered macrocyclic bis-Schiff base bearing 3-mercapto-1,2,4-triazole: synthesis, characterization, thermal and biological investigations. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1295, p. 136573, jan. 2024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136573>.

- [55] PECHARSKY, Vitalij K.; ZAVALIJ, Peter Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2ª Edição. Nova Iorque: (Springer Science+Business Media, 2009. ISBN 9780387095783.
- [56] CLEARFIELD, Abraham; REIBENSPIES, Joseph H.; BHUVANESH, Nattamai. **Principles and Applications of Powder Diffraction**. 1ª Edição. Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd., 2008. ISBN 1405162228. Doi: 10.1002/9781444305487
- [57] DINNEBIER, Robert E.; BILLINGE, Simon J. L. **Powder Diffraction: Theory and Practice**. Cambridge: RSC Publishing, 2008.
- [58] SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7ª Edição. Estados Unidos da América: Cengage Learning, 2016. ISBN 26.98153857.
- [59] WILLIAM D., CALLISTER JR.; RETHWISCH, DAVID G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 9ª Edição. United States of America: Wiley, 2014. ISBN 978-1-118-32457-8.
- [60] WILL, Georg. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data**. Heidelberg: Springer, 2006. ISBN 9788578110796.
- [61] CULLITY, B. Dennis; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3ª Edição. Inglaterra: Pearson, 2014. ISBN 9781292042824. Dostupnéz: www.pearsoned.co.uk
- [62] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. 1ª Edição. Nova Iorque: Oxford university press, 1995. ISBN 0-19-855912-7.
- [63] YOUNG, R. A. (ED.). The Rietveld method. 1. publ. in paperb., reprint ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 2002.
- [64] RIETVELD, H. M.. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal Of Applied Crystallography**, [S.L.], v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s0021889869006558>.
- [65] RIETVELD, H. M.. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, [S.L.], v. 22, n. 1, p. 151-152, 1967. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s0365110x67000234>.
- [66] KOLB, Ute; SHANKLAND, Kenneth; MESHI, Louisa; AVILOV, Anatoly; DAVID, William. **Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction**. Dordrecht: Springer, 2012. ISBN 9789400755857.
- [67] BLAKE, Alexander J.; COLE, Jacqueline M.; EVANS, John S.O.; MAIN, Peter; PARSONS, Simon; WATKIN, David J. **Crystal Structure Analysis: Principles and Practice**. 2a. Nova Iorque: Oxford University Press, 1983.
- [68] MITTEMEIJER, Eric J.; WELZEL, Udo. **Modern Diffraction Methods**. Weinheim: WILEY-VCH, 2013. ISBN 9783527326877.

- [69] SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª Edição. São Paulo: UNESP, 2008. ISBN 978-85-7139-868-9.
- [70] FIFIELD, F. W.; KEALEY, D. **Principles and practice of analytical chemistry**. 5ª Edição. Paris: Blackwell Science Ltd, 2000. ISBN 0-632-05384-4.
- [71] LARKIN, Peter J. **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. 1ª Edição. Estados Unidos da América: Elsevier, 2011. ISBN 978-0-12-386984-5.
- [72] ATKINS, Peter William; PAULA, Julio De. **Elements of physical chemistry**. 5ª Edição. Nova Iorque: W. H. Freeman, 2009. ISBN 10:1429218134.
- [73] STUART, Barbara H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. 1ª Edição. B.m.: Wiley, 2004. ISBN 0470854286.
- [74] PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introduction to Spectroscopy**. 5ª Edição. Estados Unidos da América: Cengage Learning, 2015. ISBN 9781285460123.
- [75] SMITH, Ewen; DENT, Geoffrey. **Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach**. 2ª Edição. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd., 2019. ISBN 9781119440581.
- [76] LIN-VIEN, Daimay; COLTHUP, Norman B.; FATELEY, William G.; GRASSELLI, Jeanette G. **The Handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules**. 1ª Edição. San Diego: Academic Press, 1991. ISBN 0124511600
- [77] FERRARO, John R.; NAKAMOTO, Kazuo; BROWN, Chris W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2ª Edição. B.m.: Academic Press, 2003. ISBN 9780122541056.
- [78] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. The Optical Analogue of the Compton Effect. **Nature**, [S.L.], v. 121, n. 3053, p. 711-711, maio 1928. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/121711a0>.
- [79] SCHRADER, Bernhard. **Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications**. 1ª Edição. Cambridge: VCH, 1992. ISBN 3527264469.
- [80] VANDENABEELE, Peter. **Practical Raman spectroscopy: an introduction**. 1ª Edição. Bélgica: John Wiley & Sons Ltd., 2013. ISBN 9780470683194.
- [81] MCCREERY, Richard L. **Raman spectroscopy for chemical analysis**. 1ª Edição. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons Ltd., 2000. ISBN 0471252875.
- [82] COLTHUP, Norman B.; DALY, Lawrence H.; WIBERLEY, Stephen E. **Introduction to Infrared and Raman spectroscopy**. 3ª Edição. Estados Unidos da América: Academic Press, 1990. ISBN 012182554X.
- [83] HAINES, P. J. **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. 1ª Edição. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002. ISBN 0854046100.

- [84] RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, Ralph M.; BEAUDOIN, James J.; DELGADO, Ana H. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. 1ª Edição. Nova Iorque: Noyes Publications/William Andrew Publishing, 2003. ISBN 0-8155-1487-5.
- [85] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. **Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science**. 2ª Edição. Chichester: Wiley, 1999. ISBN 0471983624.
- [86] SPEYER, Robert F. **Thermal analysis of materials**. 1ª Edição. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1994. ISBN 0824789636.
- [87] LEE, Sunggyu. **Encyclopedia of Chemical Processing**. 2ª Edição. Nova Iorque: Taylor & Francis Group, 2006. ISBN 9780824755638.
- [88] GABBOTT, Paul. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. 1ª Edição. New Delhi: Blackwell Publishing, 2008. ISBN 9781405131711.
- [89] IONASHIRO, Massao. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1ª Edição. Araraquara: Giz Editorial. 2004.
- [90] BROWN, Michael E. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications**. 1ª Edição. Nova Iorque: Chapman and Hall, 1988. ISBN 0412302306.
- [91] HAINES, Peter J. **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems**. 1ª Edição. B.m.: Blackie Academic & Professional, 1995. ISBN 9780751400502.
- [92] BROWN, Michael E. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 1998. ISBN 044482085X.
- [93] BROWN, Michael E. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications**. 2ª Edição. Nova Iorque: Kluwer Academic Publishers, 2001. ISBN 1402023545.
- [94] E.N. Kaufmann, **Characterization of materials**, John Wiley & Sons, 2003.
- [95] PERKAMPUS, Heinz-Helmut. **UV-VIS Spectroscopy and Its Applications**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [96] THOMAS, Olivier; BURGESS, Christopher. **UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils**. 3ª Edição. Elsevier Science, 2022.
- [97] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, [S.L.], v. 136, n. 3, p. 864-871, 1964. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [98] KOHN, W.; SHAM, L. J.. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, [S.L.], v. 140, n. 4, p. 1133-1138, 1965. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.

- [99] MARTIN, M. Richard. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. 1ª Edição. Cambridge, UK ; New York: Cambridge University Press, 2008.
- [100] VIANNA, M José Davi; CANUTO, Sylvio; FAZZIO, Adalberto. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. 1ª Edição. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2018.
- [101] SZABO, Attila; OSTLUND, Neil S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. 1ª Edição. Mineola, N.Y: Dover Publications, 1996.
- [102] ENGEL, Eberhard; DREIZLER, Reiner M. **Density functional theory: an advanced course**. 1ª Edição. Heidelberg [Germany] ; New York: Springer, 2011.
- [103] KOCH, Wolfram; HOLTHAUSEN, Max. **A chemist's guide to density functional theory**. 2ª edição, 5ª Reimpressão. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [104] KOHANOFF, J. **Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods**. 1ª Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [105] KRAUS, Peter. Extrapolating DFT Toward the Complete Basis Set Limit: lessons from the pbe family of functionals. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, [S.L.], v. 17, n. 9, p. 5651-5660, 2021. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00542>.
- [106] SPIEGEL, Maciej; GAMIAN, Andrzej; SROKA, Zbigniew. A Statistically Supported Antioxidant Activity DFT Benchmark—The Effects of Hartree–Fock Exchange and Basis Set Selection on Accuracy and Resources Uptake. **Molecules**, [S.L.], v. 26, n. 16, p. 5058, 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26165058>.
- [107] ZIOGOS, Orestis George; KUBAS, Adam; FUTERA, Zdenek; XIE, Weiwei; ELSTNER, Marcus; BLUMBERGER, Jochen. HAB79: a new molecular dataset for benchmarking dft and dftb electronic couplings against high-level ab initio calculations. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 155, n. 23, p. 234115, 2021. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0076010>.
- [108] BURSCH, Markus; MEWES, Jan-Michael; HANSEN, Andreas; GRIMME, Stefan. Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry**. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 61, n. 42, p. 202205735, 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.202205735>.
- [109] OTERO-DE-LA-ROZA, A.; DILABIO, Gino A.. Improved Basis-Set Incompleteness Potentials for Accurate Density-Functional Theory Calculations in Large Systems. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, [S.L.], v. 16, n. 7, p. 4176-4191, 2020. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00102>.
- [110] GINER, Emmanuel; SCEMAMA, Anthony; LOOS, Pierre-François; TOULOUSE, Julien. A basis-set error correction based on density-functional theory for strongly correlated molecular systems. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 152, n. 17, p. 174104, 2020. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0002892>.

- [111] ALVES, Júlia M. A.; DOMINGOS, Ivanna G. R.; OLIVEIRA, Marcelo T. de. Accelerating computations of organometallic reaction energies through hybrid basis sets. **Inorganic Chemistry Frontiers**, [S.L.], v. 10, n. 8, p. 2262-2267, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d3qi00136a>.
- [112] CHAN, Bun. Optimal Small Basis Set and Geometric Counterpoise Correction for DFT Computations. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, [S.L.], v. 19, n. 13, p. 3958-3965, 2023. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.3c00298>.
- [113] YE, Hong-Zhou; BERKELBACH, Timothy C. Correlation-Consistent Gaussian Basis Sets for Solids Made Simple. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, [S.L.], v. 18, n. 3, p. 1595-1606, 2022. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.1c01245>.
- [114] LEHTOLA, Susi; BLOCKHUYS, Frank; VAN ALSENOY, Christian. An Overview of Self-Consistent Field Calculations Within Finite Basis Sets. **Molecules**, [S.L.], v. 25, n. 5, p. 1218, 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25051218>.
- [115] HEBELMANN, Andreas; GINER, Emmanuel; REINHARDT, Peter; KNOWLES, Peter J.; WERNER, Hans-Joachim; TOULOUSE, Julien. A density-fitting implementation of the density-based basis-set correction method. **Journal Of Computational Chemistry**, [S.L.], v. 45, n. 15, p. 1247-1253, 2024. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.27325>.
- [116] SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 97, n. 4, p. 2571-2577, 1992. <http://dx.doi.org/10.1063/1.463096>.
- [117] SCHÄFER, A.; HUBER, C.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 100, n. 8, p. 5829-5835, 1994. <http://dx.doi.org/10.1063/1.467146>.
- [118] HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 82, n. 1, p. 270-283, 1985. <http://dx.doi.org/10.1063/1.448799>.
- [119] BURSCH, Markus; HANSEN, Andreas; PRACHT, Philipp; KOHN, Julia T.; GRIMME, Stefan. Theoretical study on conformational energies of transition metal complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 287-299, 2021. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0cp04696e>.
- [120] BENSBERG, Moritz; NEUGEBAUER, Johannes. Density functional theory based embedding approaches for transition-metal complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 22, n. 45, p. 26093-26103, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0cp05188h>.
- [121] GOODFELLOW, Alister S.; BÜHL, Michael. Hydricity of 3d Transition Metal Complexes from Density Functional Theory: a benchmarking study. **Molecules**, [S.L.], v. 26, n. 13, p. 4072, 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26134072>.
- [122] DRABIK, Gabriela; RADOŃ, Mariusz. Approaching the Complete Basis Set Limit for Spin-State Energetics of Mononuclear First-Row Transition Metal Complexes. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, [S.L.], v. 20, n. 8, p. 3199-3217, 2024. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.4c00092>.

- [123] BUTERA, Valeria. Density functional theory methods applied to homogeneous and heterogeneous catalysis: a short review and a practical user guide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 26, n. 10, p. 7950-7970, 2024. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d4cp00266k>.
- [124] HUTTON, Daniel J.; CORDES, Kari E.; MICHEL, Carine; GÖLTL, Florian. Machine Learning-Based Prediction of Activation Energies for Chemical Reactions on Metal Surfaces. **Journal Of Chemical Information And Modeling**, [S.L.], v. 63, n. 19, p. 6006-6013, 2023. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jcim.3c00740>.
- [125] WAPPETT, Dominique A.; GOERIGK, Lars. Benchmarking Density Functional Theory Methods for Metalloenzyme Reactions: the introduction of the mme55 set. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, [S.L.], v. 19, n. 22, p. 8365-8383, 2023. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.3c00558>.
- [126] MANNERS, Ian. Normative power in the planetary organic crisis. **Cooperation And Conflict**, [S.L.], v. 60, n. 1, p. 1-18, 10 abr. 2024. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/00108367241244954>.
- [127] MA, Rui; ABID, Nabila; YANG, Suchang; AHMAD, Fayyaz. From crisis to resilience: strengthening climate action in oecd countries through environmental policy and energy transition. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 30, n. 54, p. 115480-115495, 26 out. 2023. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-023-29970-z>.
- [128] ACHUO, Elvis D.; MIAMO, Clovis Wendji; NCHOFONG, Tii N.. Energy consumption and environmental sustainability: what lessons for posterity?. **Energy Reports**, [S.L.], v. 8, p. 12491-12502, nov. 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egyr.2022.09.033>.
- [129] ZENG, Xianlai; OGUNSEITAN, Oladele A.; NAKAMURA, Shinichiro; SUH, Sangwon; KRAL, Ulrich; LI, Jinhui; GENG, Yong. Reshaping global policies for circular economy. **Circular Economy**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 100003, set. 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cec.2022.100003>.
- [130] SAXE, Jennifer K.; HOFFMAN, Lisa; LABIB, Ramez. Method to incorporate green chemistry principles in early-stage product design for sustainability: case studies with personal care products. **Green Chemistry**, [S.L.], v. 24, n. 12, p. 4969-4980, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2gc00842d>.
- [131] JAIN, Sourabh D.; AWASTHI, Anuja; GUPTA, Arun K. Green Chemistry: a sustainable path to environmental responsibility and innovation. **Asian Journal Of Research In Pharmaceutical Sciences**, [S.L.], p. 51-55, 2 mar. 2024. A and V Publications. <http://dx.doi.org/10.52711/2231-5659.2024.00008>.
- [132] BAUMBERGER, Stéphanie, SCHERRMANN, Marie-Christine. (2024). Green Chemistry, Eco-Friendly Chemistry, Biorefinery. Em: Baumberger, Stéphanie. (ed.) **Green Chemistry and Agro-food Industry: Towards a Sustainable Bioeconomy**. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-54188-9_1.
- [133] ANASTAS, P.T.; WARNER, J.C. **Green Chemistry: Theory and Practice**. London: Oxford University Press, Oxford, 1998. 152 pp.

- [134] MOOSA, Anitha; HE, Feng. The relationship between green operation and sustainable quality performance: the mediation role of environmental technology. **Journal Of Environmental Planning And Management**, [S.L.], v. 65, n. 8, p. 1414-1435, 6 ago. 2021. <http://dx.doi.org/10.1080/09640568.2021.1931823>.
- [135] NCUBE, Amos; MTETWA, Sandile; BUKHARI, Mahak; FIORENTINO, Gabriella; PASSARO, Renato. Circular Economy and Green Chemistry: the need for radical innovative approaches in the design for new products. **Energies**, [S.L.], v. 16, n. 4, p. 1752, 9 fev. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/en16041752>.
- [136] BARI, Nadeem; CHIMHUNDU, Ranga; CHAN, Ka Ching. Interrelation between Sustainable Dynamic Capabilities, Corporate Sustainability, and Sustained Competitive Advantage. **Sustainability**, [S.L.], v. 16, n. 7, p. 2864, 29 mar. 2024. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/su16072864>.

Autores:

Danilo Gualberto Zavarize¹, João G. de Oliveira Neto^{1*}, Kamila Rodrigues Abreu¹, Alejandro Pedro Ayala², Francisco Ferreira de Sousa³ and Adenilson Oliveira dos Santos¹

Filiações:

¹ Centro de Ciências de Imperatriz, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, Maranhão, 65900-410, Brasil.

² Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 60455-970, Brasil.

³ Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará - UFPA, Belém, Pará, 66075-110, Brasil.

*Autor de correspondência: João Gomes de Oliveira Neto (joao.gon@ufma.br)

3.1. Resumo e Palavras-Chave

Um novo complexo de coordenação, denominado *tetrakis(1,10-fenantrolina)-bis(succinato)-(μ_2 -oxo)-bis(ferro(III)) nonaidrato*, de fórmula molecular $[\text{Fe}_2(\text{Fen})_4(\text{Succinato})_2(\mu\text{-O})](\text{H}_2\text{O})_9$, foi obtido pelo método de evaporação lenta. Este estudo fornece uma caracterização abrangente deste composto de coordenação, com foco em suas propriedades estruturais, espectroscópicas e térmicas, que são relevantes para aplicações em catálise, ciência de materiais e processos de engenharia química. Difração de Raios X em monocristal (DRX) e também em pó (PDRX), espectroscopia IR, Raman e UV-Vis, e ainda análises térmicas TG/DTA foram empregadas para investigar as propriedades desse material. Interações intermoleculares foram exploradas por meio de análise de superfície de Hirshfeld. Os resultados de DRX revelaram um sistema cristalino monoclinico com o grupo espacial C2/c, parâmetros de rede: $a = 12,7772(10) \text{ \AA}$, $b = 23,0786(15) \text{ \AA}$, $c = 18,9982(13) \text{ \AA}$, $\beta = 93,047(2)^\circ$, $V = 5594,27(7) \text{ \AA}^3$ e quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$). O empacotamento cristalino ocorre por interações intermoleculares C-H...O, C-O...H, C-H... π e π ... π , conforme também observado por espectroscopia vibracional. O ambiente de coordenação heteroléptica, combinando ligantes de campo fraco e forte, resulta em um estado de spin baixo com uma energia de estabilização do campo cristalino estimada de -4,73 eV. As propriedades eletrônicas indicaram transições diretas permitidas ($\gamma = 2$) por meio da análise de gráficos de Tauc e Wood, apresentando uma banda óptica máxima de 2,66 eV que sugeriu potenciais aplicações em optoeletrônica e processos fotoquímicos. Na análise térmica, observou-se três estágios de decomposição principais, havendo apenas desidratação do complexo entre 80 °C e 136 °C, o que sugeriu estabilidade para aplicações dependentes de temperatura. Essas descobertas contribuem para a compreensão de complexos à base de Fe(III) e suas perspectivas na ciência de materiais, engenharia química, bem como impulsiona uma vertente de aplicabilidades ambientais mais sustentáveis.

Palavras-Chave: complexo de ferro; crescimento de cristais; propriedades de espectroscopia; caracterização; química de coordenação; superfície de Hirshfeld.

3.2. Introdução

A síntese e a investigação das propriedades de derivados cristalinos de 1,10-fenantrolina (FEN) coordenados a metais com co-ligantes quimicamente ativos tornaram-se mais relevantes devido às suas aplicações multifuncionais [1,2]. A 1,10-fenantrolina é um composto orgânico N-heterocíclico versátil amplamente utilizado como ligante em química de coordenação, devido à sua capacidade de formar compostos estáveis com diversos íons metálicos [3], os quais têm demonstrado múltiplas aplicações em luminescência [4], catálise e fotocatálise [5], eletroquímica [6], spintrônica [7], entre outras [8–10].

Nesse contexto, complexos derivados de FEN possuem amplo valor científico devido a específicas propriedades estruturais, espectroscópicas e térmicas, assim como contatos intermoleculares úteis, todos sob a influência de diferentes co-ligantes que podem interagir com compostos de interesse ambiental, tais como metais pesados, gases, toxinas, fármacos etc. [11,12]. De fato, o uso de ligantes alternativos e amplamente disponíveis na síntese de complexos os torna poderosos doadores de elétrons na cadeia de transporte de elétrons durante interações moleculares, o que desperta especial interesse na química verde, como é o caso do ácido succínico (SUC) e suas formas derivadas - um ácido dicarboxílico orgânico com forte capacidade quelante, que funciona como ligante de coordenação bidentado quando submetido a mudanças de pH ou ao interagir com diferentes metais [13,14].

Considerando as propriedades químicas de FEN e SUC, este estudo propõe a hipótese de que FEN e SUC coordenados a íons Fe(III) poderia resultar em uma estrutura multifuncional poderosa para interações eletrostáticas intermoleculares, aplicável em vários processos químicos e biológicos, como catálise, fotocatálise, bioengenharia e adsorção [15–17]. Além das evidências sobre as propriedades da FEN e SUC relatadas anteriormente, íons Fe nesse estado de oxidação também podem exibir características únicas, como [18,19]:

- Estados de spin variáveis, que podem ser potencializados tanto por ligações C = O quanto por ligações C – N em complexos de coordenação (presentes tanto na FEN quanto em SUC), as quais podem conferir propriedades magnéticas e ópticas distintas;
- Capacidade de atividade redox, permitindo transitar facilmente de Fe(III) para Fe(II) ou Fe(I), tornando-se uma opção adequada para processos como a catálise, que envolve a transferência de elétrons, ou reações de oxigenação;
- Reações de substituição de ligantes, característica altamente vantajosa ao projetar complexos cristalinos para aplicações específicas;

- Caráter de ácido de Lewis, pois tal estado de oxidação confere ao Fe capacidade de aceitar pares de elétrons de ligantes doadores dentados (características tanto de FEN quanto de SUC), que permite a formação fácil e, muitas vezes, rápida, de ligações de coordenação diretas ou pontes atômicas, como mono- μ -oxo ou pontes μ de ordem superior, capazes de formar complexos dinucleares.

Especificamente, complexos dinucleares com metais de transição da primeira série, especialmente Fe e seus diferentes estados de oxidação, tendem a exibir várias características distintivas [12,20,21]:

- A capacidade de formar pontes mono-, bis-, tris ou superior em interações metal-metal, tipicamente por átomos de O na forma de óxido ou grupos hidroxila, que desempenham um papel crucial na facilitação da transferência de elétrons entre os centros metálicos;
- Capacidade de acoplamento antiferromagnético, pois os momentos magnéticos dos dois íons centralizados tendem a se alinhar em direções opostas (característica de sistemas em que a ponte μ permite uma sobreposição eficiente dos orbitais *d* envolvidos na dinâmica de ligação). Isso cria uma interação super-troca mediada pelo átomo ligando os dois centros, visto que os elétrons desemparelhados são alcançados, podendo resultar em um momento magnético geral mais baixo para o complexo; e
- Melhor reatividade redox, considerando que essa propriedade pode ser ajustada finamente tanto pela natureza dos ligantes que formam o complexo quanto pela influência da ordem da ponte μ entre os centros de íons metálicos (isto é, funcionando como um "canal" neste segundo caso), e que, em conjunto, o torna oportunamente mais versátil para aplicações em química, especialmente aquelas envolvendo reações de transferência de elétrons, como atividades biológicas ou catalíticas.

Alinhado à crescente demanda por materiais econômicos em processos químicos e de engenharia, este estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar um novo complexo à base de Fe. Fornece-se uma investigação abrangente da síntese do complexo, juntamente com caracterizações detalhadas de suas propriedades estruturais, espectroscópicas e térmicas. Adicionalmente, um estudo teórico explora interações intermoleculares e mecanismos chave envolvidos nos aspectos de coordenação, oferecendo insights para o design de materiais avançados e otimização de processos químicos. Esses achados contribuem para o campo mais amplo de engenharia sustentável e desenvolvimento de processos.

3.3. Materiais e Métodos

3.3.1. Materiais

Todos os produtos químicos utilizados na síntese dos cristais de SUCFENFe foram de grau analítico e nenhum processo adicional de purificação foi conduzido. A 1,10-fenantrolina (1,10-Fen) ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, CAS: 66-71-7, MW: 198,22 g mol⁻¹, pureza: 99,0%) e metanol (CH_3OH , CAS: 67-56-1, MW: 32,04 g mol⁻¹, pureza: 99,8%) foram obtidos da Synth®, Brasil. O ácido succínico (AS) ($C_4H_6O_4$, CAS: 110-15-6, MW: 118,09 g mol⁻¹, pureza: $\geq 99,0\%$) e o cloreto ferroso tetrahidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$, CAS: 13478-10-9, MW: 198,81 g mol⁻¹, pureza: $\geq 98,0\%$) foram obtidos da Sigma-Aldrich®, Brasil. Cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, CAS: 10025-77-1, PM: 270,30 g mol⁻¹, pureza: $\geq 98,0\%$) foi obtido da Cinética®, Brasil.

3.3.2. Procedimentos Gerais

A reação de síntese ocorreu por meio do método de evaporação lenta dos solventes H_2O e CH_3OH em uma solução à qual foram gradualmente adicionados os precursores químicos 1,10-fenantrolina (FEN), ácido succínico (SUC) e óxido de ferro(II,III). A síntese do óxido de ferro(II,III), doravante denominado composto (1), decorreu da adaptação do método proposto por Roth *et al.* [22], utilizando cloreto ferroso tetrahidratado e cloreto férrico hexahidratado como precursores. Resumidamente, em 60 mL de água deionizada foram adicionados 0,5 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ cada, inicialmente submetidos a agitação magnética de 150 rpm em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ C$), então adicionado de 20 mL de metanol e 20 mL de solução de $NaOH$ 0,05 g com $pH \approx 8$. Uma vez homogênea, aumentou-se a temperatura e a velocidade de agitação para $90^\circ C$ e 1000 rpm, respectivamente, e foram mantidas assim por 40 min. A reação foi finalizada manualmente quando a cor mudou de amarelo intenso para um vermelho ferroso, pondo-a para esfriar até temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ C$). Uma vez resfriada, separou-se o Fe_3O_4 precipitado com auxílio de filtro de papel de 0,22 μm , que foi então lavado com água deionizada até que a água residual de lavagem ficasse incolor. O precipitado foi seco ao ar ambiente e então armazenado para uso na síntese dos cristais de SUCFENFe.

3.3.3. Síntese do Complexo de Coordenação SUCFENFe

Os procedimentos para a síntese do composto (2) ilustrado no Esquema 3.1 a seguir iniciaram com FEN (~3 mmol, 0,5 g) adicionados metanol (40 mL) contendo Fe_3O_4 (~1 mmol, 0,25 g), agitada magneticamente a 600 rpm sob $40^\circ C$ por 1 h. Uma vez homogênea e com cor

alaranjada translúcida, a síntese do composto final **(3)**, correspondente a SUCFENFe, se iniciou com a adição de SUC (~1 mmol, 0,25 g) dissolvido em 20 mL de água deionizada na solução do composto **(2)**, agitada magneticamente por mais 2 h na mesma velocidade e temperatura anteriores, exibindo no final uma cor vermelha escura opaco. Após a conclusão, a solução foi resfriada a temperatura ambiente (25 ± 2 °C) e foi filtrada por meio de filtro de papel de 0,22 μM em um becker de 250 mL, subsequentemente coberto com uma camada de filme de PVC com furos para permitir que a evaporação lenta ocorresse sob temperatura ambiente e mínima influência de luz. Após 12 dias, cristais vermelho-amarronzados foram obtidos (medindo em média 2 mm) e pesando, no total, cerca de 0,732 g, o que implicou um rendimento global de 73,2% e um custo-benefício satisfatório (Figura 3.1).

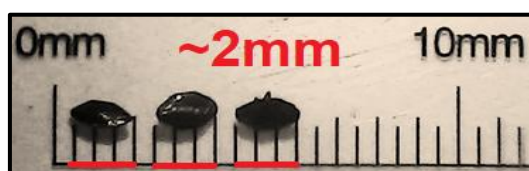


Figura 3.1. Imagem ampliada (50x) dos cristais de SUCFENFe

3.3.4. Determinação Estrutural por Difração de Raios X em Monocristal

A difração de Raios X em monocristais do cristal SUCFENFe (varreduras ϕ e ω com deslocamentos κ e θ) foi realizada a 302 K com auxílio de difratômetro de Bruker D8 Venture geometria κ equipado com um detector Photon II CPAD e uma fonte microfocal Incoatec I μ S 3.0 Incoatec de radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$ Å). A coleta de dados para determinação da célula unitária foi conduzida no software APEX III [23], com suporte do pacote Bruker SAINT [24], realizando a redução de dados e o refinamento global da célula, enquanto o software SADABS [25] foi usado para correções de absorção das múltiplas varreduras. O resolução da estrutura cristalina foi feita nos programas ShelXT [26] e ShelXL [27] a partir de métodos intrínsecos e diretos de faseamento, que embasaram o refinamento em mínimos quadrados de matriz completa para a obtenção do valor de F^2 , ainda auxiliados pelo programa de interface Olex2 [28]. Aspectos anisotrópicos foram aplicados no refino de átomos não hidrogênicos utilizando *Riding Model*, ou seja, alocação de átomos de H de acordo com os critérios geométricos necessários. Em sequência, os programas MERCURY [29] e ORTEP-3 [30] foram utilizados para construir o arquivo CIF e as ilustrações gráficas destinadas à publicação. O depósito do arquivo CIF da estrutura no Banco de Dados Estruturais de Cambridge (CSD) do Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge (CCDC) e recebeu o código de registro 2300427.

3.3.5. Difração de Raio-X em Pó do Cristal

O padrão de difração de Raios X em pó (DRXP) da amostra de cristal de SUCFENFe (~2 mg) foi obtido em um difratômetro Empyrean com uma fonte de radiação de $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operado a 40 kV e 30 mA para a coleta de dados no intervalo de 2θ entre 5° e 60° , com passos angulares de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 s.

3.3.6. Demais Análises na Estrutura Cristalina de SUCFENFe

Amostras do cristal foram submetidas a diversas análises físico-químicas com o objetivo de caracterizar suas propriedades estruturais e espectroscópicas: **(i)** Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), com auxílio de espectrômetro Bruker Vertex 70v, na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} e resolução espectral de 4 cm^{-1} , sob excitação por *InGaAs* e *DLaTGS*, com 8 acumulações e uma média de 32 varreduras, seguindo o método da pastilha de *KBr* (99% *KBr* e 1% de amostra sob pressão de 8 toneladas por 30 s); **(ii)** Espectroscopia Raman, realizada na faixa espectral entre $40 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ em espectrômetro LabRaman (HR Evolution Horiba) equipado com dispositivo de carga acoplada (CCD) e sistema de refrigeração termoelétrico baseado em resfriamento por Peltier. Adotou-se como fonte de excitação um laser vermelho de estado sólido ($\lambda = 633 \text{ nm}$) com potência próxima a $2,6 \text{ mW}$, além do tempo de contagem de 60 s por espectro, 6 acumulações, e resolução espectral de 4 cm^{-1} ; **(iii)** Espectro UV-Vis, obtido em espectrofotômetro UV-Vis ThermoScientific® Evolution 220 em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), nos números de onda entre 190 e 600 nm (previamente checado por atividades eletrônicas até 1100 nm , não sendo observadas atividades significativa), adotando resolução espectral de 1 nm , taxa de 10 nm.s^{-1} , concentração de 1 mg.mL^{-1} caminho óptico de 1 cm ; **(iv)** Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA), conduzida em sistema DTG-60 da Shimadzu com cadinho de α -alumina sob atmosfera de N_2 a uma vazão de 100 mL.min^{-1} e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, na faixa entre 25 e 900°C . As curvas foram analisadas quantitativamente (perda de massa) com auxílio do software TA60 versão 2.21 da Shimadzu Corporation; e **(v)** A estrutura do complexo SUCFENFe contida em arquivo CIF foi submetida a estudos de superfície pelo método de Hirshfeld utilizando o software Crystal Explorer® [31], do qual obteve-se gráficos de superfície d_{norm} , índice de forma e curvatura que representaram as características de ligação do complexo ao longo do empacotamento cristalino, e gráficos *fingerprint* 2D detalhando o percentual de contribuição das ligações químicas envolvidas no empacotamento.

3.3.7. Outros Estudos de Propriedades Eletrônicas

Análises adicionais no espectro UV-Vis permitiram o cálculo das transições eletrônicas. Para tanto, a natureza das transições eletrônicas observadas nos dados de absorção UV-Vis do cristal SUCFENFe foi inferida pela maior lacuna óptica no traçado da equação de Tauc e Wood (Eq. 3.1) (os gráficos para esses traçados podem ser encontrados no material suplementar a esse capítulo), testando valores usuais para natureza eletrônica (γ) [32]: $\gamma = 2$ para transições diretamente permitidas; $\gamma = 1/2$ para transições indiretamente permitidas; $\gamma = 2/3$ para transições diretamente proibidas; e ainda $\gamma = 1/3$ para transições indiretamente proibidas.

$$(\alpha h\nu)^\gamma = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

O coeficiente de absorção (α) na equação de Tauc foi calculado a partir da lei de Beer-Lambert (Eq. 3.2), que estabelece uma relação entre a luz incidente (I_0) e a luz transmitida (I) por meio do caminho óptico nas medidas de UV-Vis experimental.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Os cálculos para a energia incidente (E) em unidades viáveis (eV) foram feitos com base na relação que existe entre o produto da constante de Planck (h) e a frequência do fóton (ν), que pode ser rearranjada na equação como a razão entre a constante de velocidade da luz de Weber e o comprimento de onda das medidas de UV-Vis, como na Eq. 3.3 [33].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

A partir dessas relações encontrou-se um coeficiente de absorção de $\alpha = 2.302 A \text{ cm}^{-1}$ (com A representando a absorbância), ao adotar um caminho óptico de 1 cm (largura do tubo de quartzo por onde a luz passa), bem como um critério de energia incidente baseado em eV de $E = \frac{1240}{\lambda}$. Todas as denotações e cálculos completos desses aspectos específicos e fórmulas podem ser encontrados nos Quadros S3.1 e S3.2 do material suplementar a esse capítulo.

3.4. Resultados e Discussão

3.4.1. Análise Estrutural

Uma amostra do cristal SUCFENFe com dimensões de $0,365 \times 0,333 \times 0,240 \text{ mm}$ foi escolhida para análise de difração de Raios X em monocristal a uma temperatura de 302 K . Os dados obtidos mostra que o complexo SUCFENFe cristaliza-se em uma simetria monoclinica, pertencendo ao grupo espacial $C2/c$. Informações detalhadas sobre parâmetros cristalográficos e os resultados do refinamento estrutural encontram-se reunidas na Tabela 3.1.

A partir da determinação estrutural foi possível identificar que a célula unitária do cristal SUCFENFe possui os seguintes parâmetros de rede: $a = 12,7772(10) \text{ \AA}$, $b = 23,0786(15) \text{ \AA}$, $c = 18,9982(13) \text{ \AA}$, $\beta = 93,047^\circ$, com $V = 5594,27 \text{ \AA}^3$ e quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$). A forma simétrica da molécula para a formação da célula unitária tem a fórmula empírica $C_{56}H_{58}Fe_2N_8O_{18} \cdot 9(H_2O)$ e massa molecular de $1242,80 \text{ g.mol}^{-1}$, bem como uma densidade calculada (ρ_{calc}) de $1,476 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tabela 3.1. Informações cristalográficas e dados de refinamento do cristal SUCFENFe

Número de Depósito CCDC	2300427
Fórmula Química ¹	$C_{56}H_{58}Fe_2N_8O_{18} \cdot 9(H_2O)$
Massa Molar	1242,80
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$C2/c$
Temperatura (K)	302
a, b e c (Å)	12,7772 (10), 23,0786 (15) e 18,9982 (13)
$\alpha = \gamma$ (°) e β (°)	90 e 93,047 (3)
V (Å ³)	5594,3 (7)
Z	4
Fonte de Radiação	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
μ (mm ⁻¹) Dimensões (mm)	0,601 0,365 x 0,333 x 0,240
Coleta de Dados	
Difratômetro	Bruker D8 Venture
Correção de Absorção	Integration (SADAB)
$T_{\text{mínimo}}$, $T_{\text{máximo}}$	0,981, 0,993
Nº de Reflexões ²	97690, 10259, 3420
R_{int} , R_{sigma}	0,0425, 0,0265
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0,588
Refinamento	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S [all data]	0,0617, 0,1219, 1,075
Nº of Reflexões e Nº de Parâmetros	10259 e 399
Tratamento para Átomos de Hidrogênio	Riding Model
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (Å ⁻³)	0,43, -0,47

¹ Com base na unidade simétrica da molécula para fins de cálculos da célula unitária. ² Medidas, Independentes e Observadas [$I > 2\sigma(I)$].

O padrão de difração de Raios X no pó do cristal SUCFENFe apresentado na Figura 3.2 exibe posições de Bragg associadas aos seguintes planos cristalinos principais: (1 1 0) em $2\theta = 7,94^\circ$, (1 1 - 1) em $8,92^\circ$, (1 1 - 2) em $11,94^\circ$, (2 0 - 2) em $16,31^\circ$, (2 0 2) em $17,14^\circ$, (2 2 - 3) em $20,69^\circ$, (2 4 1) em $21,53^\circ$, (2 4 - 2) em $22,44^\circ$, (2 0 4) em $23,94^\circ$, (2 2 4) em $25,20^\circ$, (3 1 4) em $29,18^\circ$, (3 5 - 2) em $29,70^\circ$ e (2 0 6) em $32,24^\circ$. Em termos de qualidade do ajuste, o fator R foi determinado em 6,17% e a acuracidade (S) em torno de 1,08.

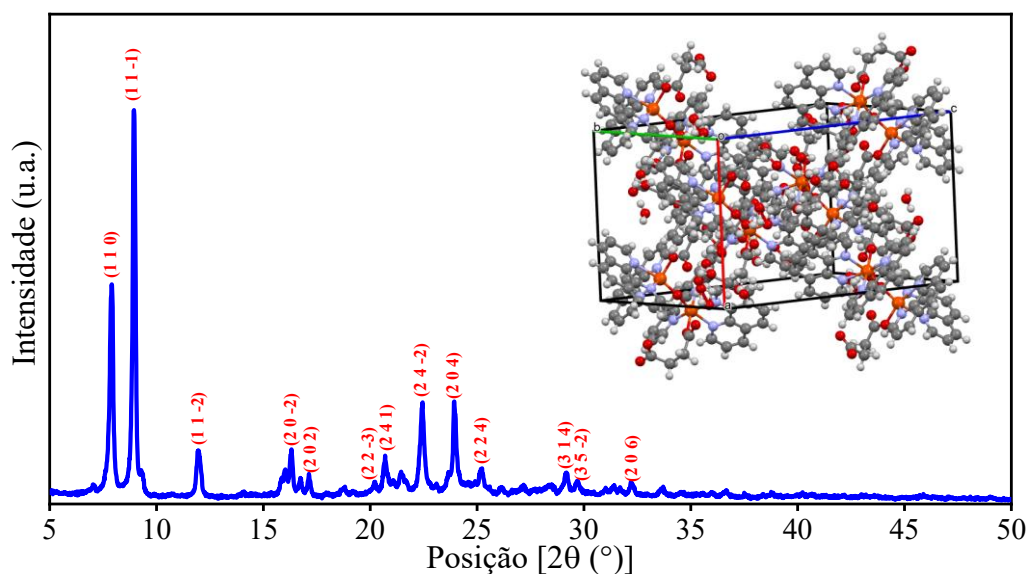


Figura 3.2. Padrão de difração de Raios X em pó do cristal SUCFENFe acompanhado da perspectiva em relação ao eixo a da célula unitária

3.4.2. Mecanismos de Coordenação e Empacotamento do Complexo

A estrutura do complexo e a forma ORTEP desenhada ao nível de probabilidade de 50% estão apontadas na Figura 3.3. Fica evidenciado que o complexo SUCFENFe é heteroléptico e dinuclear com dois íons Fe^{3+} (configuração d^5) que arranjam os ligantes em um isomerismo geométrico *cis* – característico de complexos com número de coordenação 6 em que os átomos doadores nesses ligantes ocupam pares de vértices escalonados simultaneamente, como (1,2), (1,3), (1,4), (1,5), (2,3), (3,4), (4,5), (5,2), (6,2), (6,3), (6,4) ou (6,5), coordenação essa associada também a características como momento dipolo, atividade na região do infravermelho e uma complexação do tipo quelante [34].

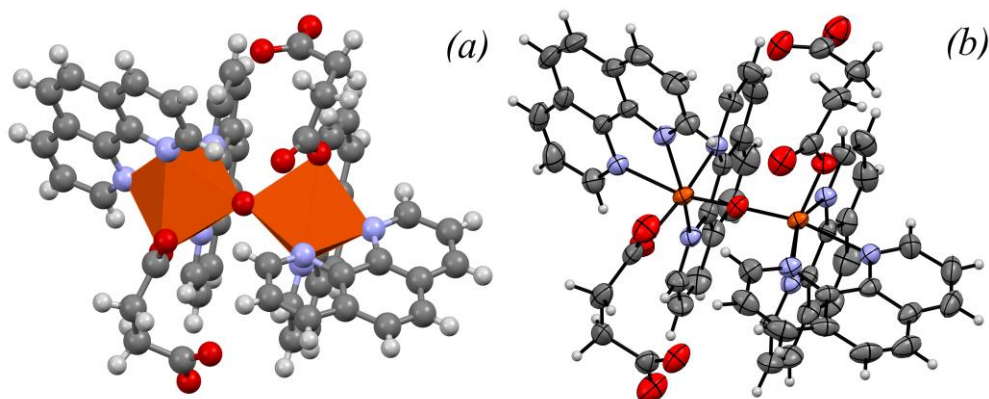


Figura 3.3. Estrutura molecular do complexo de coordenação SUCFENFe: (a) conforme o posicionamento cristalográfico e (b) ORTEP desenhado ao nível de probabilidade de 50% (C = cinza escuro, H = cinza claro, N = roxo claro, Fe = laranja e O = vermelho)

Especificamente, em cada centro de Fe, há (A) duas moléculas de PHEN coordenadas via ligações N nas posições 1 (N) e 10 (N') devido aos seus pares de elétrons não ligantes, dispostas em direções adjacentes e em forma planar; (B) uma molécula de succinato ligada no sentido equatorial por meio de um de seus grupos carboxil ionizados ($-\text{COO}^-$), como efeito do meio reacional básico; e (C) um átomo de O que faz uma ponte entre um íon Fe central e o outro lado da molécula com simetria O_h , formando uma ligação Fe-O-Fe, o que significa a clivagem de uma espécie O^{2-} em uma ponte μ -oxo. As principais interações intermoleculares baseadas em H na estrutura cristalina foram $C-H \cdots O$, $C-O \cdots H$, $C-H \cdots \pi$ e empilhamento $\pi \cdots \pi$ com os átomos de H dos anéis de FEN orientados alternadamente para cima e para baixo, como observado na Tabela 3.2 a seguir, todas envolvidas no empacotamento cristalino (ver materiais suplementares, Fig. S3.1). Ainda, para cada molécula do complexo, as moléculas de água de cristalização não coordenadas, os átomos de H arranjados na célula unitária e o átomo de O não pareado do grupo carboxil ionizado no SUC são todos protagonistas nas interações intermoleculares ao longo da rede cristalina que estabilizam o sistema.

Tabela 3.2. Principais ligações intermoleculares no empacotamento cristalino de SUCFENFe

D – H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D – H...A (°)
<i>C4 – O3 ... H2WB⁽ⁱ⁾</i>	0,581 (11)	1,355 (9)	1,936 (8)	135,0 (13)
<i>C4 – O4 ... H1WB⁽ⁱⁱ⁾</i>	0,582 (14)	1,357 (11)	1,939 (10)	166,5 (15)
<i>C4 – O4 ... H1WA⁽ⁱⁱⁱ⁾</i>	0,617 (17)	1,439 (14)	2,055 (12)	165,4 (17)
<i>C13A – H13A ... H3WA^(iv)</i>	0,627 (16)	1,462 (10)	2,089 (11)	84,6 (16)
<i>C4 – O3 ... H3WB^(v)</i>	0,634 (13)	1,480 (11)	2,114 (9)	114,6 (14)
<i>C11B – H11B ... H2A^(x)</i>	0,711 (15)	1,658 (13)	2,369 (11)	72,0 (16)
<i>C2 – H2A ... H1WA⁽ⁱⁱⁱ⁾</i>	0,718 (16)	1,675 (8)	2,393 (11)	161,7 (13)
<i>C12A – O2 ... H12A^(vii)</i>	0,733 (19)	1,711 (16)	2,444 (13)	145,2 (18)
<i>C2B – H2BA ... O2W^(viii)</i>	0,742 (17)	1,732 (14)	2,474 (12)	124,3 (17)
<i>C3A – H3A ... O4W^(ix)</i>	0,757 (18)	1,765 (15)	2,522 (12)	55,6 (15)
<i>C1 – O2 ... H5WB^(iv)</i>	0,779 (12)	1,817 (10)	2,596 (9)	168,8 (12)
<i>C13A – H13A ... O3W^(iv)</i>	0,806 (13)	1,880 (11)	2,686 (9)	82,5 (14)
<i>C8B – H8B ... O5W^(vi)</i>	0,808 (17)	1,885 (15)	2,693 (12)	74,9 (17)

Códigos de simetria: ⁽ⁱ⁾ $x, 1 - y, 1/2 + z$, ⁽ⁱⁱ⁾ $1 - x, y, 3/2 - z$, ⁽ⁱⁱⁱ⁾ $-1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z$, ^(iv) x, y, z , ^(v) $-x, y, 3/2 - z$, ^(vi) $1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$, ^(vii) $1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z$, ^(viii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$, ^(ix) $-x, 1 - y, 1 - z$, ^(x) x, y, z .

Entre os principais comprimentos de ligação e ângulos no ambiente de coordenação do complexo SUCFENFe, conforme ilustrado na Figura 3.4 a seguir, aqueles observados a partir dos dados de DRX para os átomos de Fe e N são os maiores e variam entre 2,12 Å e 2,30 Å, de forma semelhante a outros complexos centrados em Fe com FEN [35,36].

O comprimento da ligação das moléculas de SUC via átomos de O aos núcleos metálicos é de 1,97 Å, a segunda maior ligação não-N no complexo, e é semelhante a outras ligações de co-ligantes coordenados por pontes de O em complexos de ferro-FEN relatados na literatura [37]. Os ângulo diedros mínimo e máximo observados variam, respectivamente, entre 74,34° e 101,99°. A ligação Fe1 – O – Fe2, que forma uma ligação do tipo μ -oxo, é distintamente não-linear e exibe ângulo de ligação de 158,61°, ao passo que a distância da ligação Fe – μ – O de 1,78 Å é comparável à de outros complexos de Fe(III) [38]. Por fim, a distância Fe – Fe é de 3,50 Å, o que é típico para núcleos ligados por μ -oxo do tipo Fe-O-Fe [39].

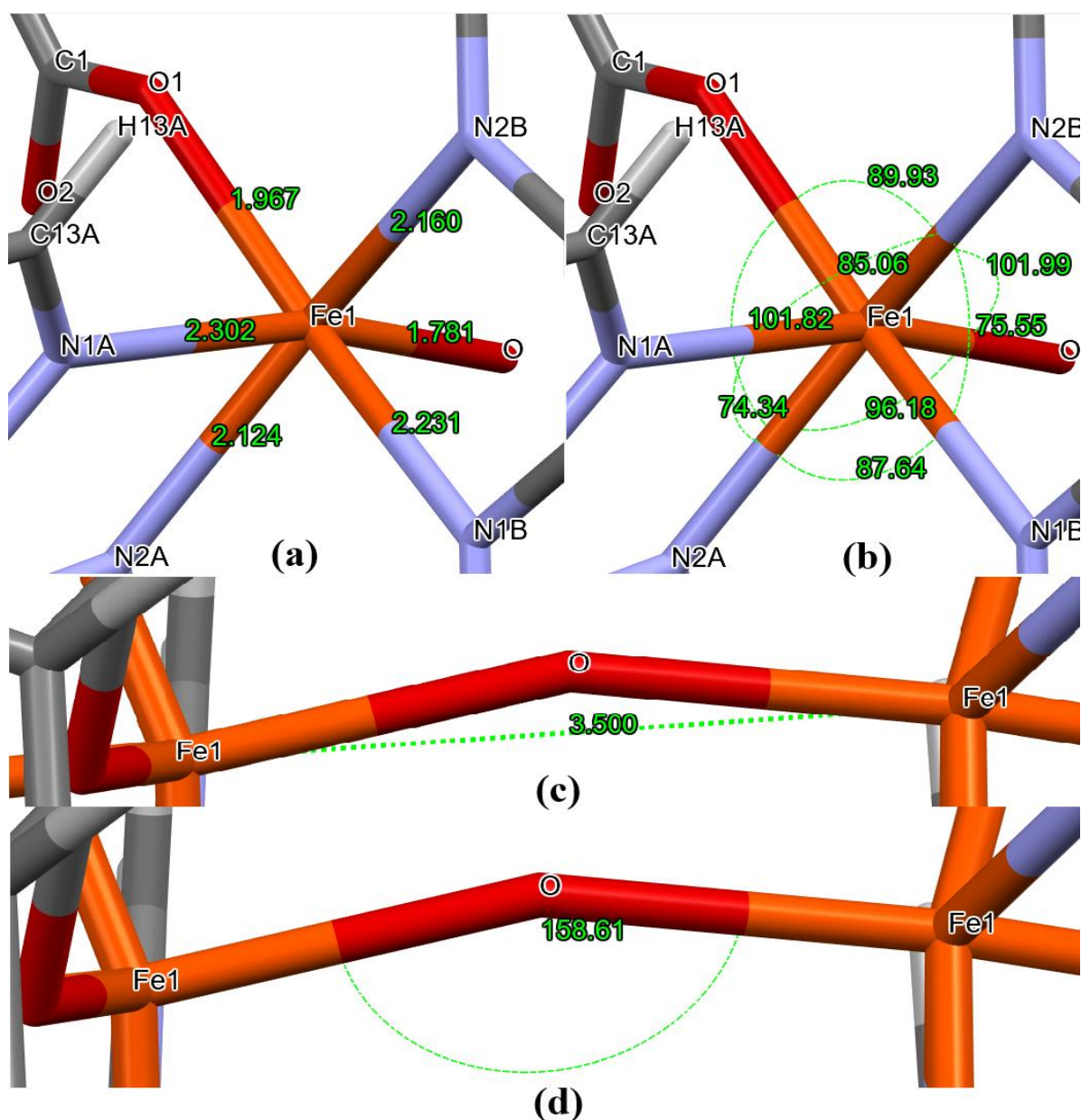


Figura 3.4. Principais comprimentos de ligação (a) e ângulos de ligação (b), dados em Å e graus, respectivamente, nos centros de coordenação da molécula SUCFENFe

3.4.3. Análise das Superfícies de Hirshfeld

O estudo da superfície de Hirshfeld objetivou a quantificação das regiões de contato intermolecular no complexo SUCFENFe, plotadas em distâncias de contato normalizadas 3D de alta resolução (d_{norm}) em uma escala fixa de cores que variou entre $-0,973$ (vermelho) a $1,424$ Å (azul). Essa escala representa a razão relacionada a distância entre as superfícies de dois átomos em interação, dada pela soma dos seus respectivos raios de van der Waals. Este parâmetro, portanto, é especificamente útil na quantificação dos graus de contato próximo e outras interações de sobreposição existentes entre os orbitais de dois ou mais átomos [40]. Essas superfícies estão acompanhadas dos respectivos gráficos *fingerprint* 2D, conforme ilustrado na Figura 3.5, que apontam a contribuição (%) por tipo de ligação.

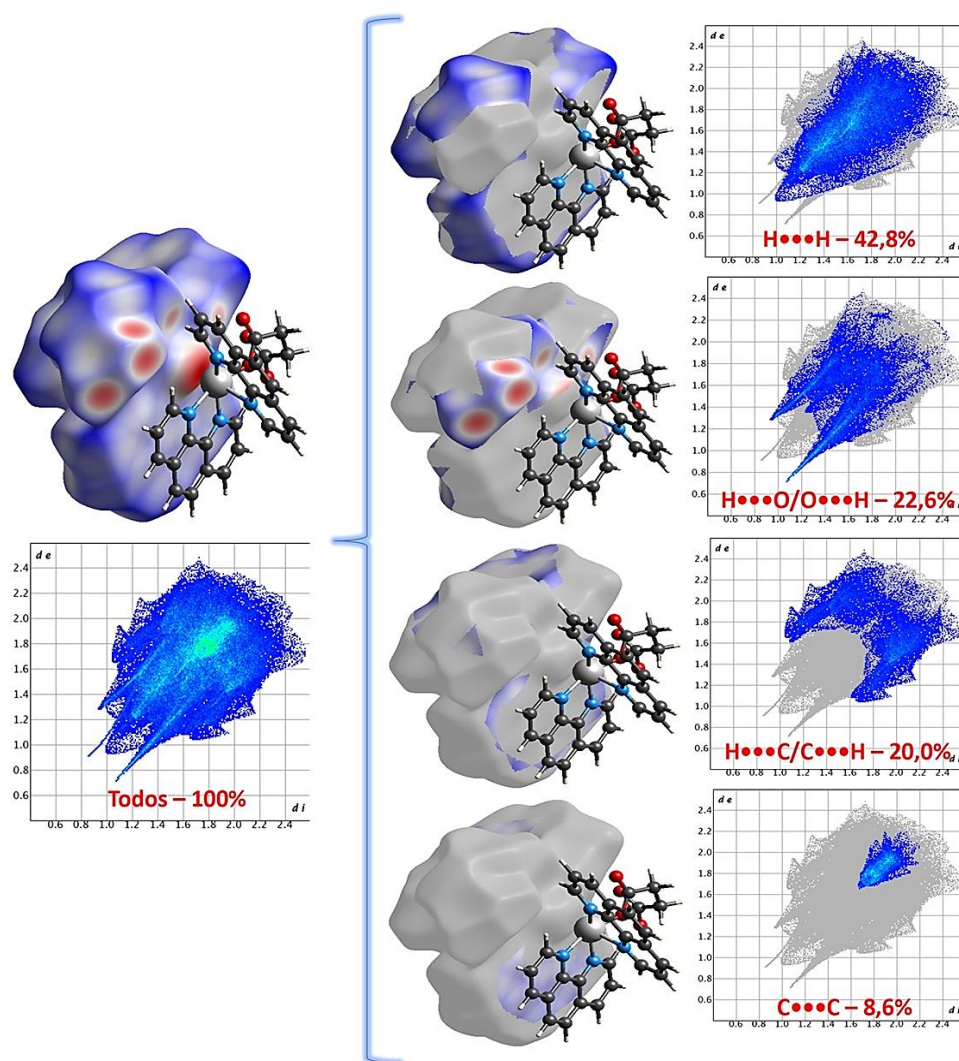


Figura 3.5. Distâncias d_{norm} em 3D e respectivos gráficos *fingerprint* 2D das principais interações de empacotamento cristalino na superfície do complexo SUCFENFe

- O maior percentual de interações está associado ao tipo $H \cdots H$ (42,8%), no qual nota-se uma amplitude multidirecional da distribuição dos pontos azul-escuro que sugerem interações de Van der Waals. No entanto, dada a natureza da ligação, também se observa no gráfico rajados de cor azul claro intenso associado a regiões de maior densidade de elétrons, provavelmente relacionadas a ligações $\pi - \pi$ de empilhamento entre os anéis aromáticos da 1,10-fenantrolina. Contatos intramoleculares para esse tipo de interação variaram entre 1,0 – 2,6 Å e contatos intermoleculares entre 0,8 – 2,4 Å.
- O segundo maior % está associado a interações $H \cdots O/O \cdots H$ (22,6%) e os aspectos visuais do gráfico (ampla distribuição multidirecional dos pontos azul escuro, presença de *spikes* paralelos, e rajados em azul-claro mais intenso associados a maior densidade de elétrons) sugerem que essas interações decorrem em um mix de fortes ligações de hidrogênio e fortes interações de Van der Waals, bem como empilhamento por ligações do tipo $\pi - \pi$. Essas interações são em maioria intramoleculares entre 1,0 – 2,4 Å.
- O terceiro maior % de contribuição provém de interações $H \cdots C/C \cdots H$ (20,0%), com comprimentos que variam entre similarmente entre 1,6 – 2,4 Å provenientes tanto de interações intermoleculares como intramoleculares. O aspecto simétrico e distribuído dos pontos indicam um mix de ligações de H e interações de Van der Waals.
- A quarta maior contribuição está associada a interações $C \cdots C$ (8,6%) e, pelo aspecto do gráfico, observa-se que essas interações concentram alta densidade de elétrons e são decorrentes de empilhamentos por ligações $\pi - \pi$.
- Outras contribuições em menor % foram $H \cdots N/N \cdots H$ (1,5%), $Fe \cdots O$ (1,4%), $C \cdots O/O \cdots C$ (0,9%), $N \cdots N$ (0,6%), $C \cdots N/N \cdots C$ (0,6%), $O \cdots N/N \cdots O$ (0,5%) e $O \cdots O$ (0,4%).

Os mapas de índice de forma e curvatura estão plotados nos intervalos entre -1 a 1 Å e -4 a $0,4$ Å, respectivamente, conforme visto na Figura 3.6(a)-(b). Conceitualmente, o índice de forma é um valor numérico que varia de -1 a $+1$ e descreve as formas convexas, côncavas e curvaturas locais em um determinado ponto da superfície, enquanto um mapa de curvatura é útil para entender o empacotamento molecular e as interações intermoleculares de um cristal ou as características de superfície de um sistema molecular [41].

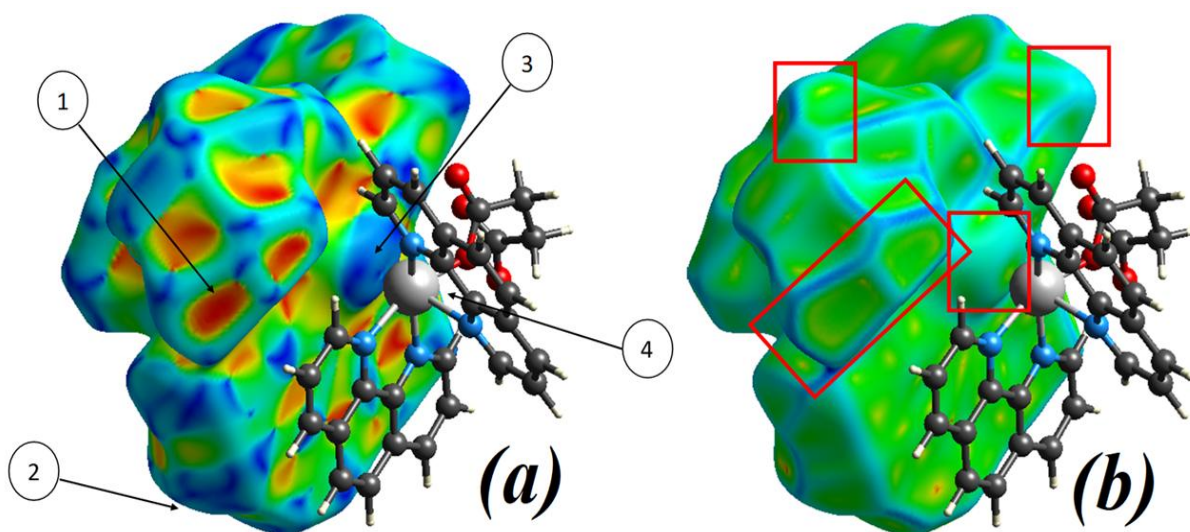


Figura 3.6. Superfícies de Hirshfeld mapeadas para (a) índice de forma e (b) propriedades de curvatura do complexo de coordenação SUCFENFe

Conforme observado nos mapas, dentro dos anéis de FEN e ao longo da cadeia carbônica de SUC, há uma maioria de curvaturas em sela (em direção ao interior) representadas pela mudança de cor amarela para vermelha). Essas, por sua vez, aparentemente contribuem em menor proporção para o empacotamento cristalino de SUCFENFe em comparação com as regiões periféricas, dado que promovem a maioria das interações por meio de ligações π de empilhamento e ligações σ a átomos de O no empacotamento cristalino, ilustradas como as regiões curvadas para fora que mudam da cor verde para a cor azul (destacadas pelos números circulados e quadrados vermelhos). As regiões em que há átomos de oxigênio com elétrons desemparelhados, ou seja, os grupos carboxila de SUC ionizados para COO^- em meio alcalino durante a síntese de SUCFENFe, atuam como doadores na constituição dessas típicas regiões curvadas para fora e sugerem suscetibilidade a interações eletrofílicas.

3.4.4. Estudo dos Modos Vibracionais

A estrutura do complexo SUCFENFe compreende 115 átomos e possui 4 unidades de coordenação formando a célula unitária. Portanto, o cristal apresenta 460 átomos e 1380 graus de liberdade. Conforme o estudo de difração de Raios X em monocristal visto anteriormente, a estrutura do complexo pertence à simetria monoclinica e ao grupo espacial $C/2c$. Com base na teoria de grupos [42] e nas posições de Wyckoff 4e (simetria "x, y, z" para O na ligação $Fe - O - Fe$) e 8f (simetria "1/4, 0, z" para todos os outros átomos), supõe-se que tenha uma representação irreduzível dos modos ativos no infravermelho e Raman como $\Gamma = 3A_g + 3B_g +$

$3A_u + 3B_u$. As vibrações fundamentais relacionadas à atividade Raman são A_g e B_g , enquanto as atividades IR são A_u e B_u . Dado que os 460 átomos na célula unitária do cristal SUCFENFe ocupam 115 sítios, os modos vibracionais, portanto, têm uma representação total como $\Gamma^{total} = 345A_g + 345B_g + 345A_u + 345B_u$. No entanto, ao estabelecer os modos acústicos para tais tipos de grupos espaciais como $\Gamma^{acústico} = A_u + 2B_u$, os modos ativos no IR e Raman podem então serem definidos como $\Gamma^{IR} = 344A_u + 343B_u$ e $\Gamma^{Raman} = 345A_g + 345B_g$. A Figura 3.7 ilustra os espectros de FT-IR e Raman.

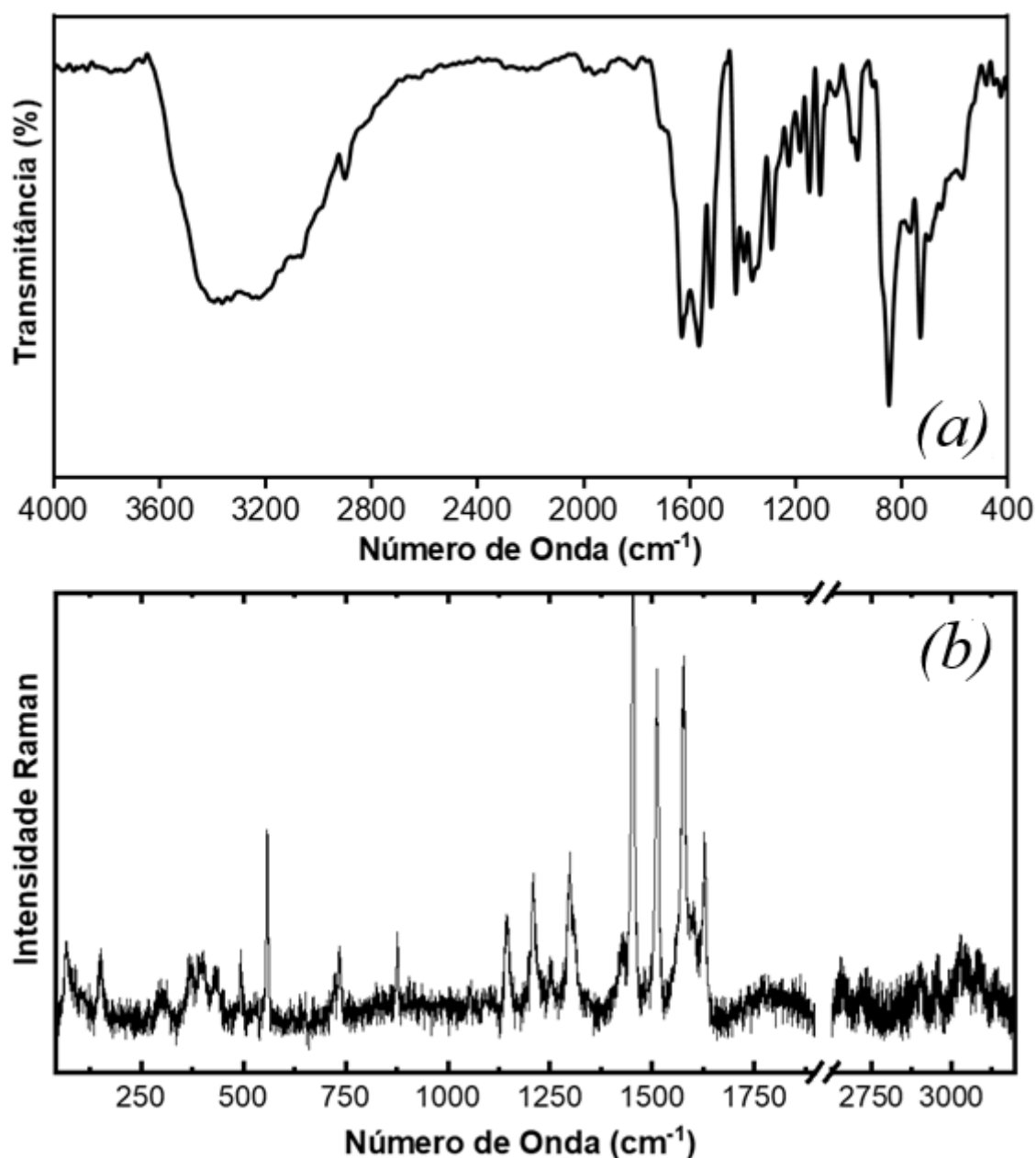


Figura 3.7. Espectro experimental do complexo de coordenação SUCFENFe (a) na região do IR e (b) espectro Raman

Como mostrado na Figura 3.7(a), a banda de baixa intensidade semelhante a um ombro no intervalo entre 4000 e 3600 cm^{-1} provavelmente está relacionada a ruído instrumental, dado que não há ligações N-H no complexo. Em seguida, a banda larga no infravermelho (IR) entre 3600 e 2800 cm^{-1} , especificamente em torno de 3300 cm^{-1} , provavelmente está associada às vibrações O-H provenientes de moléculas de água não coordenadas ao redor do complexo, como observado em outros complexos relacionados ao Fe [43,44]. Também se nota possíveis vibrações de estiramento C-H e H-C-H provenientes do SUC e de FEN. Não foram observadas vibrações significativas entre 2700 e 1900 cm^{-1} , embora pequenas bandas em torno de 1800 cm^{-1} possam estar relacionadas a vibrações de C=O proveniente do ligante SUC. Entre 1700 e 1500 cm^{-1} , observa-se uma sequência de três bandas tanto no espectro IR quanto no espectro Raman, que também podem estar relacionadas à vibração de C=O do ligante SUC, bem como vibrações de C=C e H-C=C devido a movimentos dos anéis da FEN [45,46]. A partir disso, pode-se inferir que as ligações C-H dos anéis de FEN podem estar interagindo de forma não coordenativa por meio de empilhamento π com moléculas de água que circundam a estrutura do complexo, conforme a análise de superfície Hirshfeld, que ainda contribuem diretamente para as vibrações do esqueleto da FEN [47]. As bandas Raman nesta região espectral também sugerem que interações por ligações do tipo σ entre -COO^- e as moléculas de água não-coordenadas ao complexo SUCFENFe podem vibrar concomitantemente devido a cadeia carbônica do ligante SUC [48].

A região entre 1500 e 1000 cm^{-1} do espectro IR exhibe bandas fortes provavelmente relacionadas a movimentos simultâneos de C-O do ligante SUC e C-N dos anéis de FEN, além de possíveis vibrações de flexão do SUC, todas também observadas entre 1000 e 1200 cm^{-1} no espectro Raman [49]. As principais bandas observadas na região de 1000-400 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações da molécula de FEN [49,50], bem como vibrações C-H fora do plano de flexão. Modos de vibração relacionados aos átomos de coordenação ao Fe estão atribuídos a faixa espectral de 980–900 cm^{-1} (modo ativo no IR), provavelmente relacionadas às vibrações C=C-N ligadas aos centros Fe no ambiente de coordenação [51]. Outros movimentos envolvendo os centros de Fe nesta região também podem estar relacionados a vibrações Fe-O-Fe em torno de 900 e 600 cm^{-1} e à ponte de O coordenando o SUC [48]. Para complexos de coordenação, as bandas de vibração abaixo da faixa entre 450-400 cm^{-1} nos espectros IR e Raman estão geralmente relacionadas a movimentos devido ao ambiente de coordenação [51], que no caso do complexo SUCFENFe, podem estar associadas a vibrações de C=N-Fe-N=C, bem como às

cadeias de carbono C-C-C-C e C=C-C=C, conforme as bandas no espectro Raman entre 400 e 500 cm^{-1} . Por fim, os modos de baixo número de onda observados abaixo de 150 cm^{-1} no espectro Raman provavelmente estão associados a vibrações de rede, consideradas de baixa energia e frequentemente acopladas à vibração das cadeias de carbono ao longo das bordas do complexo, que também podem estar combinadas a interações de hidrogênio intermoleculares cruciais para a estabilidade da rede cristalina [52].

3.4.5. Propriedades Eletrônicas do Complexo

Os dados coletados a partir da análise experimental de UV-Vis estão na Figura 3.8. Foram observadas transições eletrônicas significativas no intervalo de 190 - 600 nm. O valor máximo de comprimento de onda (λ_{max}) observado a partir dos dados experimentais ocorreu próximo a 326 nm (coeficiente de extinção: 1,02 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), uma ocorrência usual para complexos à base de Fe [53,54]. Considerando que o complexo é formado por dois ligantes de campo forte (FEN) e dois ligantes de campo fraco de natureza distinta (SUC e espécie O^{2-} em ponte μ -oxo entre os centros málicos), esperou-se uma predominância de campo forte ao redor do ambiente de coordenação devido a essa natureza das espécies, que pode induzir um movimento menor de elétrons e ausência de mudanças significativas na densidade eletrônica dos metais [55].

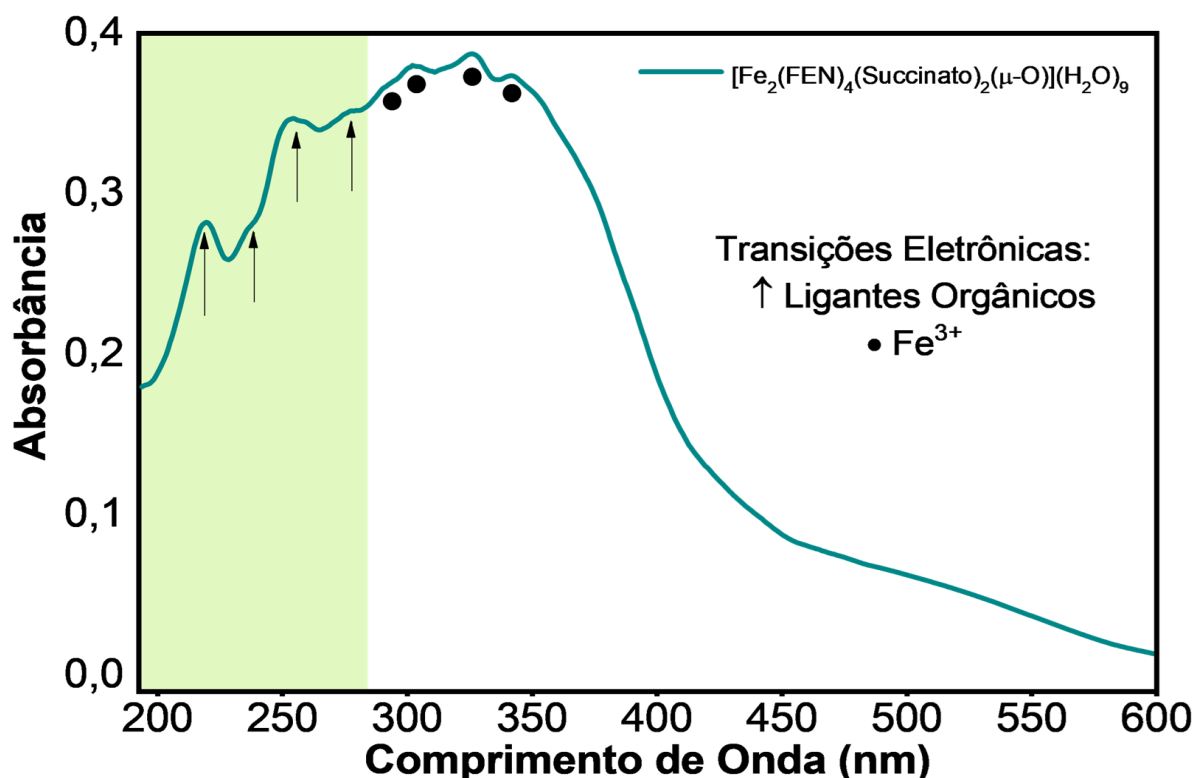


Figura 3.8. Espectro UV-Vis experimental do complexo SUCFENFe

Aplicando $\lambda_{\max}$ obtido no espectro experimental de UV-Vis à relação apresentada na Equação 3.3 e considerando os valores de h e c mencionados anteriormente, a energia estimada de separação de campo cristalino (Δ_o) foi calculada em aproximadamente $3,79 \times 10^{-19}$ J, ou cerca de 2,73 eV. Este valor é importante para o cálculo da energia de estabilização do campo cristalino, conforme mostrado na Equação (3.4) a seguir, que considera relações envolvendo a teoria do campo cristalino (CFT), a teoria do campo ligante (LFT) e as energias de divisão e estabilização do campo cristalino (CFSE) [56,57], para capturar os papéis dos ligantes na complexação no ambiente de coordenação octaédrica.

$$CFSE = x(-0,4\Delta_o) + y(0,6\Delta_o) + zP \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Na Eq. 3.4, x significa o número de elétrons nos orbitais t_{2g} , y é o número de elétrons nos orbitais e_g , z é o número de pares de elétrons e P é a energia de emparelhamento de spins em relação à regra de Hund para um dado átomo metálico. Na família $3d$, o valor típico de P é de 15000 cm^{-1} ou $179400 \text{ J.mol}^{-1}$, caso considerado como $11,96 \text{ J.mol}^{-1}$ o número de onda recíproca da radiação eletromagnética do comprimento de onda em cm^{-1} [58]. Contudo, como z é igual a 0 (1 par de elétrons no ambiente de campo esférico – 1 par de elétrons no ambiente octaédrico), o termo zP pode ser removido da equação.

Dado que Fe^{3+} de spin baixo possui 5 elétrons nos orbitais t_{2g} e 0 elétron nos orbitais e_g , enquanto Fe^{3+} de spin alto possui 3 elétrons em t_{2g} e 2 elétrons em e_g , o valor de CFSE mais estável, portanto, indica seu possível estado de spin. Nesse caso, a CFSE (estimada em eV — fator de conversão: $6,242 \times 10^{18}$) para o estado de spin baixo resultou em $-4,73 \text{ eV}$ e 0 eV para spin alto. Portanto, pode-se inferir maior estabilidade energética em uma configuração de spin baixo para os centros Fe no complexo, possivelmente atribuído à presença majoritária da FEN, que é de campo forte, aparentemente capaz de influenciar em maior proporção o ambiente de coordenação do complexo SUCFENFe [59,60].

De modo geral, em tipos de complexos como este, as transições orbitais geralmente observadas estão relacionadas a transferências de carga do ligante para o metal, ou seja, principalmente entre os núcleos de Fe e os pares de elétrons não ligantes do nitrogênio na FEN, assim como transições $d \rightarrow d^*$ resultantes do desdobramento dos orbitais d nos íons metálicos, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\sigma^* \rightarrow \sigma$ dos anéis benzênicos da FEN, e $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\pi^* \rightarrow \pi$ originados por transferências de carga observadas entre os dois anéis benzênicos e o anel piridínico central na região do complexo, onde as moléculas de FEN estão dispostas verticalmente paralelas entre si, bem

como pela ligação Fe-O-Fe [61]. Em termos de estimativas de bandgap óptico a partir dos dados de UV-Vis, a aplicação da equação de Tauc e Wood, assim como os gráficos apresentados na Figura S2 do material suplementar, sugeriram um valor máximo de bandgap óptico de 2,66 eV associado a transições diretas permitidas ($\gamma = 2$). Outros valores usuais para a natureza das transições eletrônicas (γ), conforme apresentado anteriormente, revelam *band gaps* ópticos de 1,79 eV ($\gamma = 1/2$), 1,49 eV ($\gamma = 1/3$) e 2,14 eV ($\gamma = 2/3$).

3.4.6. Análise das Propriedades Térmicas

As curvas TG e DTA estão ilustradas na Figura 3.9 e os eventos térmicos apontados a seguir na Tabela 3.3. Conforme observado a partir da curva TG, a decomposição térmica do cristal de SUCFENFe ocorre em 3 estágios principais.

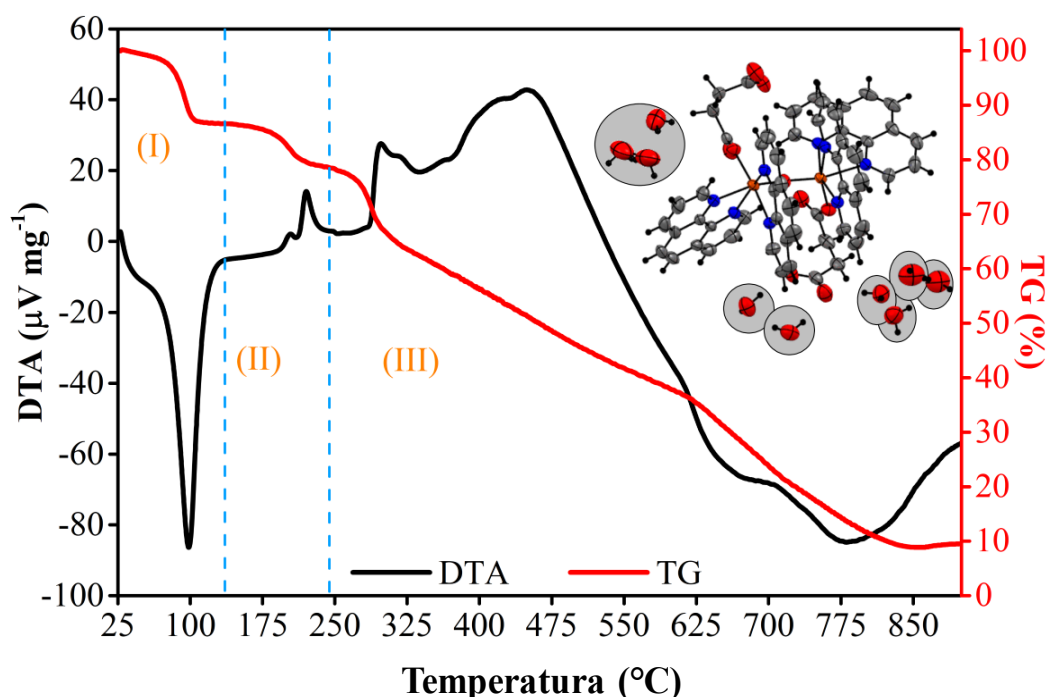


Figura 3.9. Decomposição térmica da amostra de cristal em pó a partir da análise das curvas TG e DTA e (inserção): ilustração do complexo com águas não coordenadas destacadas (I, II e III significam os estágios da decomposição térmica)

- Na Etapa I, entre 25 e 136 °C, há uma perda de massa oriunda da evaporação das nove moléculas de água não-coordenadas ao complexo, as quais se foi capaz distinguir e posicionar durante a determinação estrutural por difração de Raios X em monocristal, correspondendo a $162,14 \text{ g.mol}^{-1}$. Este primeiro evento apresentou perda de massa de 13,13%.

- b. Na Etapa II, ocorrendo entre 136 e 242 °C, há uma perda de massa de 8,15% (101,29 $g.mol^{-1}$) devido ao início da decomposição térmica das moléculas de FEN e SUC que, de fato, tendem a ocorrer no intervalo entre 180 e 300 °C [62,63]. A curva DTA para este evento térmico mostra dois picos exotérmicos pouco proeminentes.
- c. Na Etapa III, de 242 a próximo de 900 °C, há uma perda de massa de 69,86% (862,22 $g.mol^{-1}$) associada à quase completa degradação dos componentes orgânicos do cristal com 8,86% de material mineralizado residual. Esse evento se relaciona tanto com os três picos endotérmicos observados na curva DTA, como aos dois picos exotérmicos em temperaturas mais altas, que se referem à oxidação parcial dos íons de ferro.

Tabela 3.3. Fragmentação dos eventos observados nas análises térmicas de DTA e TG para o complexo de SUCFENFe

Geral		DTA		TG			
Fragmento	Etapa	Intervalo Temp. (°C)	Temp. (°C)	Massa Perdida (%)	Massa Perdida (mg)	Massa Molar ($g.mol^{-1}$)	
						Experimental	Calculado*
$9 H_2O$	I	25 – 136	80 (↓)	13,13	0,49	162,14	170,28
$C_{12}H_6N_2O_2$ + $C_4H_6O_4$	II	136 – 242	205 (↑) 222 (↑)	8,15	0,30	101,29	181,70
$C_{12}H_6N_2O_2$ + $C_4H_6O_4$ + FeO	III	242 – 855	298 (↑) 341 (↓) 455 (↑) 671 (↓) 783 (↓)	69,86	2,58	868,22	890,82
Massa Molar Total						1132,69	1242,80

*Massa molar calculada do complexo, como determinado pelo DRX em monocristal. Símbolos: ↓ - Endotérmico. ↑ - Exotérmico.

3.5. Conclusões

"SUCFENFe", um novo complexo de coordenação dinuclear com Fe^{3+} composto por 1,10-fenantrolina, ácido succínico e Fe_3O_4 , foi sintetizado e apresentou estrutura cristalográfica resolvida por difração de Raios X em monocristal, reconhecida e depositada na base CCDC sob o número 2300427. Os estudos teórico-experimentais levaram às seguintes conclusões:

- I. O complexo apresenta simetria monoclinica pertencente ao grupo espacial $C/2c$ com 4 moléculas por célula unitária, estruturada por meio de ligações $C - H \cdots O$, $C - O \cdots H$, $C - H \cdots \pi$ e $\pi \cdots \pi$ e evidenciadas por análises de superfície de Hirshfeld.

- II. Os mecanismos de coordenação dos ligantes ao ambiente octaédrico distorcido d^5 dos íons Fe^{3+} são influenciados pelo efeito heteroléptico dos ligantes em um arranjo misto de campo forte (FEN) e campo fraco (SUC e O na ligação μ -oxo) em torno dos íons Fe^{3+} , em uma simetria O_h .
- III. Modos vibracionais esperados nos espectros FT-IR e Raman estiveram em acordo com aqueles observados experimentalmente em outros complexos de coordenação dotados dos mesmo ligantes relatados na literatura, bem como a faixa entre $1000 - 900 \text{ cm}^{-1}$ na manifestação dos modos que envolvem os centros metálicos.
- IV. As energias de desdobramento e estabilização do campo cristalino e os valores de transição energética observados nas análises UV-Vis e plotagem da equação de Tauc e Wood evidenciaram uma propensão para um estado de spin baixo, atribuído aos orbitais α e β envolvidos em transferências metal-ligante, ligante-metal e nos próprios ligantes, essencialmente dos tipos $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma^* \rightarrow \sigma$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi^* \rightarrow \pi$ e $d \rightarrow d^*$.
- V. Na análise térmica, observou-se três estágios de decomposição principais, havendo apenas desidratação do complexo entre 80°C e 136°C , o que sugeriu estabilidade para aplicações dependentes de temperatura.
- VI. Os resultados teórico-experimentais desse estudo mostraram que o novo complexo de coordenação SUCFENFe é uma opção promissora e de menor custo, com potencial de aplicação diversificado em processos de físico-químicos, como catálise, adsorção, fotoquímica, optoeletrônica, dentre outros.

3.6. Referências Bibliográficas

- [1] WU, Fengtian; XIE, Jianwei; ZHU, Zhiqiang. 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand to promote copper :catalyzed cascade reactions. **Applied Organometallic Chemistry**, [S.L.], v. 34, n. 11, p. 5926, 13 jul. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aoc.5926>.
- [2] KUNZ, Doris; FLAIG, Kim S.. The coordinative flexibility of rigid phenanthroline-analogous di(NHC)-ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 377, p. 73-85, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2018.08.026>.
- [3] DALAL, Anuj; NEHRA, Kapeesha; HOODA, Anjali; SINGH, Devender; KUMAR, Parvin; KUMAR, Sumit; MALIK, Rajender Singh; RATHI, Brijesh. Luminous lanthanide diketonates: review on synthesis and optoelectronic characterizations. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.], v. 550, p. 121406, maio 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2023.121406>.
- [4] BINNEMANS, Koen; LENAERTS, Philip; DRIESEN, Kris; GÖRLLER-WALRAND, Christiane. A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato)europium(III) complex

- covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass. **Journal of Materials Chemistry**, [S.L.], v. 14, n. 2, p. 191-195, 2004. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b311128h>.
- [5] VON ESCHWEGE, Karel G.; CONRADIE, Jeanet. Review of DFT-simulated and experimental electrochemistry properties of the polypyridyl Row-1 Mn, Fe & Co, and Group-8 Fe, Ru and Os MLCT complexes. **Electrochemistry Communications**, [S.L.], v. 136, p. 107225, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107225>.
- [6] KIPGEN, Lalminthang; BERNIEN, Matthias; TUCZEK, Felix; KUCH, Wolfgang. Spin-Crossover Molecules on Surfaces: from isolated molecules to ultrathin films. **Advanced Materials**, [S.L.], v. 33, n. 24, p. 2008141, 8 maio 2021. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.202008141>.
- [7] BUTLER, Stephen M.; JOLLIFFE, Katrina A.. Molecular recognition and sensing of dicarboxylates and dicarboxylic acids. **Organic & Biomolecular Chemistry**, [S.L.], v. 18, n. 41, p. 8236-8254, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0ob01761b>.
- [8] OLIVEIRA NETO, J.G.; SILVA FILHO, J.G. da; CRUZ, N.s.; SOUSA, F.F. de; FAÇANHA FILHO, P.F.; SANTOS, A.O. Growth, structural, vibrational, DFT and thermal studies of bis(β -alanine) nickel(II) dihydrate crystals. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [S.L.], v. 141, p. 109435, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109435>.
- [9] RAMOS, Marina C.; OLIVEIRA NETO, João G. de; NOGUEIRA, Carlos E. S.; REIS, Aramys S.; SOUSA, Francisco F. de; SILVA, Luzeli M. da; SANTOS, Adenilson O. dos. Structural, Vibrational, Thermal, and Cytotoxic Characterization of Aqua(1,10-Phenanthroline)(L-Serinato)Copper(II) Nitrate Complex Combined with DFT Calculations. **Crystal Research And Technology**, [S.L.], v. 58, n. 12, p. 2300240, 30 out. 2023. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/crat.202300240>.
- [10] OLIVEIRA NETO, João G. de; VIANA, Jailton R.; BUTARELLI, Ana L.A.; SANTOS, Ana P.A. dos; LAGE, Mateus R.; SANTOS, Adenilson O. dos. Synthesis, physicochemical properties, and antitumor cytotoxic activity of the Mg(II) coordination complex containing 1,10-phenanthroline and sulfate ligands. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.], v. 556, p. 121658, out. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2023.121658>.
- [11] ENGEL, Emile R.; SCOTT, Janet L.. Advances in the green chemistry of coordination polymer materials. **Green Chemistry**, [S.L.], v. 22, n. 12, p. 3693-3715, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0gc01074j>.
- [12] FU, Wenhong; YI, Jing; CHENG, Min; LIU, Yang; ZHANG, Gaoxia; LI, Ling; DU, Li; LI, Bo; WANG, Guangfu; YANG, Xiaofeng. When bimetallic oxides and their complexes meet Fenton-like process. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 424, p. 127419, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127419>.
- [13] DUTTA, Debajit; NATH, Hiren; FRONTERA, Antonio; BHATTACHARYYA, Manjit K. A novel oxalato bridged supramolecular ternary complex of Cu(II) involving energetically significant π -hole interaction: Experimental and theoretical studies. **Inorganica Chimica Acta**. [S. l.]: Elsevier BV, mar. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.037>

- [14] EMAMI, Fatemeh; ALIOMRANI, Mehdi; TANGESTANINEJAD, Shahram; KAZEMIAN, Hossein; MORADI, Mohammadmahdi; ROSTAMI, Mahboubeh. Copper-Curcumin-Bipyridine Dicarboxylate Complexes as Anticancer Candidates. **Chemistry & Biodiversity**, [S.L.], v. 19, n. 10, p. 202200202, 26 set. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cbdv.202200202>.
- [15] BEHESHTI, Azizolla; LALEGANI, Arash; BRUNO, Giuseppe; RUDBARI, Hadi Amiri. Investigating the effect of flexible ligands on the crystal engineering of the iron(II) coordination compounds. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1051, p. 244-249, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.08.023>.
- [16] MALINOWSKI, Jacek; ZYCH, Dominika; JACEWICZ, Dagmara; GAWDZIK, Barbara; DRZEŚDŃSON, Joanna. Application of Coordination Compounds with Transition Metal Ions in the Chemical Industry - A Review. **International Journal Of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 21, n. 15, p. 5443, jul. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms21155443>.
- [17] MATSUMOTO, Yasumichi. Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis with Iron Complex Oxides. **Journal Of Solid State Chemistry**, [S.L.], v. 126, n. 2, p. 227-234, nov. 1996. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1996.0333>.
- [18] QUE, Lawrence, Jr; TOLMAN, William B. Biologically inspired oxidation catalysis. **Nature.**, vol. 455, p. 333 – 340, [S. l.]: Springer Science and Business Media LLC, set. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nature07371>.
- [19] HAUSER, Andreas. Ligand Field Theoretical Considerations. **Topics In Current Chemistry**, [S.L.], p. 49-58, 2004. Springer Berlin Heidelberg. <http://dx.doi.org/10.1007/b13528>.
- [20] BOUSSEKSOU, Azzedine; MOLNÁR, Gábor; REAL, José Antonio; TANAKA, Koichiro. Spin crossover and photomagnetism in dinuclear iron(II) compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 251, n. 13-14, p. 1822-1833, jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2007.02.023>.
- [21] OLGUÍN, Juan; BROOKER, Sally. Spin crossover active iron(II) complexes of selected pyrazole-pyridine/pyrazine ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 255, n. 1-2, p. 203-240, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2010.08.002>.
- [22] ROTH, Hans-Christian; SCHWAMINGER, Sebastian P.; SCHINDLER, Michael; WAGNER, Friedrich E.; BERENSMEIER, Sonja. Influencing factors in the CO-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nano particles: a model based study. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [S.L.], v. 377, p. 81-89, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.074>.
- [23] **APEX4 Data Collection Software**, version 2021.4-0; Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2021.
- [24] **SAINT Data Reduction Software**, version 8.36; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2019.

- [25] SHELDRICK, G.M. (2002) **SADABS, Version 2.05. A Software for Empirical Absorption Correction**. University of Göttingen, Göttingen.
- [26] SHELDRICK, George M.. SHELXT– Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica Section A Foundations And Advances**, [S.L.], v. 71, n. 1, p. 3-8, 1 jan. 2015. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s2053273314026370>.
- [27] SHELDRICK, George M.. A short history ofSHELX. **Acta Crystallographica Section A Foundations Of Crystallography**, [S.L.], v. 64, n. 1, p. 112-122, 21 dez. 2007. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s0108767307043930>.
- [28] DOLOMANOV, Oleg V.; BOURHIS, Luc J.; GILDEA, Richard J.; HOWARD, Judith A. K.; PUSCHMANN, Horst. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. **Journal Of Applied Crystallography**, [S.L.], v. 42, n. 2, p. 339-341, 24 jan. 2009. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s0021889808042726>.
- [29] MACRAE, Clare F.; SOVAGO, Ioana; COTTRELL, Simon J.; GALEK, Peter T. A.; MCCABE, Patrick; PIDCOCK, Elna; PLATINGS, Michael; SHIELDS, Greg P.; STEVENS, Joanna S.; TOWLER, Matthew. Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. **Journal Of Applied Crystallography**, [S.L.], v. 53, n. 1, p. 226-235, 1 fev. 2020. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s1600576719014092>.
- [30] FARRUGIA, L. J.. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal Of Applied Crystallography**, [S.L.], v. 30, n. 5, p. 565-565, 1 out. 1997. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s0021889897003117>.
- [31] SPACKMAN, P. R.; TURNER, M. J.; MCKINNON, J. J.; WOLFF, S. K.; GRIMWOOD, D. J.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization, and quantitative analysis of molecular crystals. **Journal Of Applied Crystallography**, [S.L.], v. 54, n. 3, p. 1006-1011, 2021. <http://dx.doi.org/10.1107/s1600576721002910>.
- [32] MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal Of Physical Chemistry Letters**, [S.L.], v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.
- [33] TAN, H. L.; ABDI, F. F.; NG, Y. H. Heterogeneous photocatalysts: an overview of classic and modern approaches for optical, electronic, and charge dynamics evaluation. **Chemical Society Reviews**, [S.L.]: v. 48, n. 5, p. 1255-1271, 2019. <http://dx.doi.org/10.1039/c8cs00882e>.
- [34] ROMAŃCZYK, P. P.; KUREK, S. S. Molecular Electrochemistry of Coordination Compounds - A Correlation Between Quantum Chemical Calculations and Experiment. Em: BROCLAWIK, E.; BOROWSKI, T.; RADON, M. Transition Metals in Coordination Environments – Computational Chemistry and Catalysis Viewpoints. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, v. 29. **Springer**, Cham, p. 409–438, 2019. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11714-6_13.

- [35] RAMEZANPOUR, B.; MIRZAEI, M.; JODAIAN, V.; SHAHRAK, M. N.; FRONTERA, A.; MOLINS, E. Seven and eight-coordinate Fe(III) complexes containing pre-organized ligand 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid: solvent effects, supramolecular interactions and DFT calculations. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.]: v. 484, p. 264-275, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.048>.
- [36] VLASENKO, V. G.; KUBRIN, S. P.; GARNOVSKII, D. A.; GUDA, A. A.; PANKIN, I. A.; TRIGUB, A. L. Spin-crossover in the iron(II) complex based on dihydro-bis(pyrazolyl)borate and 1,10-phenanthroline-5,6-dione. **Chemical Physics Letters**, [S.L.], v. 739, p. 136970, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136970>.
- [37] DIMIZA, Filitsa; BARMPIA, Amalia; CHRONAKIS, Antonios; HATZIDIMITRIOU, Antonios G.; SANAKIS, Yiannis; PAPADOPOULOS, Athanasios N.; PSOMAS, George. Iron(III) Complexes with Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs: structure, antioxidant and anticholinergic activity, and interaction with biomolecules. **International Journal Of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 24, n. 7, p. 6391, 28 mar. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms24076391>.
- [38] HASSAN, Zainab M.; ALATTAR, Rawaa A.; ABASS, Suhad Kareem; MIHSEN, Hayder Hamied; ABBAS, Zainab Fadhil; HUSSAIN, Khalid A.. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Mixed Ligand (Imine of Benzidine and 1,10-Phenanthroline) Complexes with Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) Ions. **Chemistry & Chemical Technology**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 15-24, 2022. <http://dx.doi.org/10.23939/chcht16.01.015>.
- [39] AVDEEVA, Varvara V.; KUBASOV, Aleksey S.; KOROLENKO, Svetlana E.; PRIVALOV, Viktor I.; MALININA, Elena A.; KUZNETSOV, Nikolay T.. Iron(II), cobalt(II), and nickel(II) complexes with 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridyl and the macropolyhedral borane cluster [trans-B₂₀H₁₈]²⁻ as counterion. **Polyhedron**, [S.L.], v. 217, p. 115740, maio 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2022.115740>.
- [40] OLIVEIRA NETO, João G. de; VIANA, Jailton R.; ABREU, Kamila R.; SILVA, Luiz F. L. da; LAGE, Mateus R.; STOYANOV, Stanislav R.; SOUSA, Francisco F. de; LANG, Rossano; SANTOS, Adenilson O. dos. Tutton salt (NH₄)₂Zn(SO₄)₂(H₂O)₆: thermostructural, spectroscopic, hirshfeld surface, and dft investigations. **Journal Of Molecular Modeling**, [S.L.], v. 30, n. 10, p. 339-356, 17 set. 2024. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-024-06089-7>.
- [41] OLIVEIRA NETO, João G. de; VIANA, Jailton R.; ABREU, Kamila R.; BUTARELLI, Ana L.A.; SANTOS, Ana P.A. dos; LAGE, Mateus R.; SOUSA, Francisco F. de; SOUTO, Eliana B.; SANTOS, Adenilson O. dos. Antitumor neodymium(III) complex with 1,10-phenanthroline and nitrate ligands: a comprehensive experimental-theoretical study, in silico pharmacokinetic and cytotoxic properties. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1321, p. 139757, 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139757>.
- [42] MARADUDIN, A. A.; VOSKO, S. H.. Symmetry Properties of the Normal Vibrations of a Crystal. **Reviews Of Modern Physics**, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 1-37, 1 jan. 1968. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.40.1>.

- [43] SCHÖNE, Sebastian; RADOSKE, Thomas; MÄRZ, Juliane; STUMPF, Thorsten; IKEDA-OHNO, Atsushi. Synthesis and Characterization of Heterometallic Iron–Uranium Complexes with a Bidentate N-Donor Ligand (2,2'-Bipyridine or 1,10-Phenanthroline). **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 57, n. 21, p. 13318-13329, 10 out. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01868>.
- [44] SMITH, Gideon L.; REUTOVICH, Aliaksandra A.; SRIVASTAVA, Ayush K.; REICHARD, Ruth E.; WELSH, Cass H.; MELMAN, Artem; BOU-ABDALLAH, Fadi. Complexation of ferrous ions by ferrozine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline: implication for the quantification of iron in biological systems. **Journal Of Inorganic Biochemistry**, [S.L.], v. 220, p. 111460, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111460>.
- [45] PEREIRA, Walajhone O.; OLIVEIRA NETO, João G.; VIANA, Jailton R.; CARVALHO, Guilherme G. C.; PESSOA, Claudia; LAGE, Mateus R.; REIS, Aramys S.; SOUSA, Francisco F. de; SANTOS, Adenilson O. dos. Synthesis, electronic and vibrational properties, solvation effects, ADME and cytotoxic assay of aqua-(1,10-phenanthroline)-tyrosinato-copper(II) nitrate dihydrate complex: experimental and theoretical studies. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 59, n. 21, p. 9502-9518, 2024. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-024-09795-y>.
- [46] RODRIGUES, Jessica A.O.; TORRES, Adriano U.; SOUSA, Natan A.B. de; SOUSA, Thallysson J.D. de; OLIVEIRA NETO, João G.; REIS, Aramys S.; LAGE, Mateus R.; SANTOS, Adenilson O. dos; SANTOS, Clenilton C. dos; MENEZES, Alan S. de. Synthesis, characterization, DFT study, and antibacterial activity of a coordination complex of Cu(II) with 1,10-phenanthroline and l-methionine ligands. **Journal Of Molecular Structure**, v. 1293, p. 136197, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136197>.
- [47] OLIVEIRA NETO, J.G. de; SILVA FILHO, J.G.; BITTAR, E.M.; SILVA, L.M.; SOUSA, F.F. de; DOMINGOS, H.V.; COSTA-LOTUFO, L.V.; REIS, A.s.; SANTOS, A.O. dos. Structural, thermal, electronic, vibrational, magnetic, and cytotoxic properties of chloro(glycinato-N,O)(1,10-phenanthroline-N,N')-copper(II) trihydrate coordination complex. **Journal Of Inorganic Biochemistry**, [S.L.], v. 226, p. 111658, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111658>.
- [48] NURANI, D. A.; BUTAR, B C B; KRISNANDI, Y K. Synthesis and characterization of metal organic framework using succinic acid ligand with cobalt and iron metals as methylene blue dye adsorbent. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 902, n. 1, p. 012055, 2020. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/902/1/012055>.
- [49] TIGINEH, Getinet Tamiru; SITOTAW, Getu; WORKIE, Amogne; ABEBE, Atakilt. Synthesis, Characterization and in vitro Antibacterial Studies on Mixed Ligand Complexes of Iron(III) Based on 1,10-phenanthroline. **Journal Of The Korean Chemical Society**, v. 65, n. 3, p. 203-208, 2021. <http://dx.doi.org/10.5012/JKCS.2021.65.3.203>.
- [50] OUYANG, Zhi-Jian; MO, Xiao-Ying; YE, Jia-Qi; YU, Xiao-Xuan; HUANG, Shu-Yuan; LIU, Xiao-Ling; CHEN, Wen-Bin; GAO, Song; DONG, Wen. High temperature anionic Fe(III) spin crossover behavior in a mixed-valence Fe(II)/Fe(III) complex. **Dalton Transactions**, v. 50, n. 17, p. 5960-5967, 2021. <http://dx.doi.org/10.1039/d1dt00111f>.
- [51] AZAD, Uday Pratap; TURLLAPATI, Srichaitanya; RASTOGI, Pankaj Kumar; GANESAN, Vellaichamy. Tris(1,10-phenanthroline)iron(II)-bentonite film as efficient electrochemical sensing platform for nitrite determination. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 127, p. 193-199, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.012>.

- [52] ŠIMA, Jozef; MAKÁŇOVÁ, Juliana. Photochemistry of iron(III) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 160, p. 161-189, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-8545\(96\)01321-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-8545(96)01321-5).
- [53] ABU-DIEF, Ahmed M.; SAID, Musa A.; ELHADY, Omar; AL-ABDULKARIM, Hessah A.; ALZHRANI, Seraj; ESKANDER, Thomas Nady A.; EL-REMAILY, Mahmoud Abd El Aleem Ali Ali. Innovation of Fe(III), Ni(II), and Pd(II) complexes derived from benzothiazole imidazolidin-4-ol ligand: geometrical elucidation, theoretical calculation, and pharmaceutical studies. **Applied Organometallic Chemistry**, [S.L.], v. 37, n. 8, p. 7162, 6 jun. 2023. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aoc.7162>.
- [54] KUMAR, Akhilesh; RAJPUT, Amit; KAUR, Pawanjeet; VERMA, Indresh; ERANDE, Rohan D.; JAVED, Saleem; KĹAK, Julia; ALREBEI, Shefa' F.; MOTA, Antonio J.; COLACIO, Enrique. Experimental and theoretical magnetostructural studies on discrete heterometallic cyanide-bridged dinuclear FeIIIMnII and tetranuclear FeIII2CuII2 complexes bearing tripodal pyrazolyl borate and tetradentate phenolate-based ligands. **Dalton Transactions**, [S.L.], v. 52, n. 21, p. 7225-7238, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d3dt00604b>.
- [55] BOLS, Max L.; MA, Jing; RAMMAL, Fatima; PLESSERS, Dieter; WU, Xuejiao; NAVARRO-JAÉN, Sara; HEYER, Alexander J.; SELS, Bert F.; SOLOMON, Edward I.; SCHOONHEYDT, Robert A.. In Situ UV–Vis–NIR Absorption Spectroscopy and Catalysis. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 124, n. 5, p. 2352-2418, 26 fev. 2024. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00602>.
- [56] MOSHER, M.; KELTER, P. Coordination Complexes. In: MOSHER, M.; KELTER, P. (Eds.) **An Introduction to Chemistry**, 2ª Ed, London: Springer Nature, 937 pp., 2023. https://doi.org/10.1007/978-3-030-90267-4_19.
- [57] MOHAN, B.; SHANMUGARAJU, S. Supramolecular coordination self-assembly - A general introduction. In: SHANMUGARAJU, S. (Ed.) **Supramolecular Coordination Complexes: Design, Synthesis, and Applications**, [S.L.], p. 1-25, 2023. London: Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-323-90582-4.00012-9>.
- [58] SINGH, J.; SRIVASTAV, A. N.; SINGH, N.; SINGH, A. Stability Constants of Metal Complexes in Solution. Em: SRIVASTVA, A. N. (Ed.) **Stability and Applications of Coordination Compounds**, **IntechOpen**, p. 41-58, 2020. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.90183>.
- [59] STARIKOV, A. G.; STARIKOVA, A. A.; CHEGEREV, M. G.; MINKIN, V. I. Computational Modeling of Spin-Crossover in Mixed-Ligand Binuclear Iron and Cobalt Complexes with 5,6-Bis(salicylideneimino)-1,10-Phenanthroline. **Russian Journal Of Coordination Chemistry**, [S.L.], v. 45, n. 2, p. 105-111, 2019. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328419020088>.
- [60] SADEEK, S. A.; MOHAMED, A.; ZORDOK, W.; AWAD, H.; EL-HAMID, S. A. Spectroscopic characterization, thermogravimetric, DFT and biological studies of some transition metals complexes with mixed ligands of meloxicam and 1,10 phenanthroline. **Egyptian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 64, p. 4197-4208, 2021. <http://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2021.56086.3211>.

- [61] LIU, Xiao-Lin; LI, Dong; ZHAO, Hai-Xia; DONG, Xin-Wei; LONG, La-Sheng; ZHENG, Lan-Sun. Inorganic–Organic Hybrid Molecular Materials: from multiferroic to magnetoelectric. **Advanced Materials**, [S.L.], v. 33, n. 50, p. 2004542, 2021. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.202004542>.
- [62] BRAUN, D. E.; SCHNEEBERGER, A.; GRIESSER, U. J. Understanding the role of water in 1,10-phenanthroline monohydrate. **CrystEngComm**, [S.L.], v. 19, n. 41, p. 6133-6145, 2017. <http://dx.doi.org/10.1039/c7ce01371j>.
- [63] KRISHNAN, S.; RAJ, C. J.; ROBERT, R.; RAMANAND, A.; DAS, S. J. Growth and characterization of succinic acid single crystals. **Crystal Research And Technology**, [S.L.], v. 42, n. 11, p. 1087-1090, 2007. <http://dx.doi.org/10.1002/crat.200710981>.

Autores:

Danilo G. Zavarize¹, João G. de Oliveira Neto^{1*}, Kamila R. Abreu¹, Alejandro P. Ayala²,
Francisco F. de Sousa³ e Adenilson Oliveira dos Santos¹

Filiações:

¹ Centro de Ciências de Imperatriz, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz,
Maranhão, 65900-410, Brasil.

² Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza,
Ceará, 60455-970, Brasil.

³ Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará - UFPA, Belém, Pará,
66075-110, Brasil.

*Autor da correspondência: joao.gon@ufma.br (João G. de Oliveira Neto)

4.1. Resumo e Palavras-Chave

Uma rota de síntese alternativa para o complexo de coordenação [(FEN)₄Fe₂(Cl)₂(μ-O)](H₂O)₄ é apresentada e acompanhada de estudo sobre suas propriedades estruturais, espectroscópicas e térmicas, combinado com cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e análise de superfície Hirshfeld. O refinamento pelo método de Rietveld indicou que a estrutura foi obtida com sucesso ($R_{wp} = 11,39\%$, $R_p = 8,59\%$ e $S = 1,80$), com a simetria monoclinica esperada e grupo espacial $C/2c$ ($Z = 4$), parâmetros de célula unitária semelhantes ($a = 13,25(8) \text{ \AA}$, $b = 24,55(13) \text{ \AA}$, $c = 15,73(5) \text{ \AA}$, $\beta = 107,31(9)^\circ$ e $V = 4923,12 \text{ \AA}^3$) e comportamento térmico estável até 138°C . A análise da superfície Hirshfeld mostrou empacotamentos através de contatos $C - H \cdots O$, $C - O \cdots H$, $C - H \cdots \pi$, $H \cdots Cl$ e $\pi \cdots \pi$ na célula unitária. Os comprimentos e ângulos de ligação teóricos obtidos por cálculos DFT com o funcional PBE1PBE e conjuntos de base da família *def2* resultaram em correlações estatisticamente significativas entre os comprimentos e ângulos estimados por DRX, além de espectros teóricos concordantes com os dados experimentais de FT-IR, Raman e UV-Vis. Descritores globais de reatividade química revelaram uma influência significativa do ambiente em solução e sugeriram adequação para processos envolvendo transferência de elétrons, como adsorção e catálise, inferida a partir de aspectos de estabilidade, reatividade, potencial eletrostático e momento dipolo. Além disso, o complexo de coordenação exibe transições eletrônicas de natureza permitida direta e um *band gap* óptico máximo de $3,10 \text{ eV}$, implicando potencial para aplicações em optoeletrônica e processos fotoquímicos.

Palavras-Chave: Complexo organometálico de ferro(II); DFT; método de evaporação lenta de solventes; características teórico-experimentais.

4.2. Introdução

Complexos de coordenação são particularmente úteis devido à sua notável versatilidade e aplicabilidade em uma série de desafios da era moderna, como geração e armazenamento de energia [1,2], tratamento de água e águas residuais [3] e remediação de poluentes [4]. A demanda por esses materiais deriva de seu potencial para facilitar reações mais complexas, oferecendo alta eficiência, seletividade química ajustável e condições técnicas menos onerosas, em comparação com métodos convencionais [5]. Assim, eles se tornaram elementos-chave na transição para práticas mais ambientalmente amigáveis.

À medida que o campo da tecnologia de materiais para aplicações multidomínio aproveita o potencial da química para se desenvolver, surgem novas oportunidades para a investigação de propriedades e capacidades reacionais em complexos de coordenação, o que significa soluções mais inovadoras para um mundo mais limpo e sustentável [6]. Nesse contexto, destacamos as vantagens dos complexos dinucleares, por oferecem um comportamento único e quimicamente cooperativo, principalmente devido ao efeito dualístico causado pelos centros metálicos e pela maneira como coordenam os ligantes, assim como pelo tipo e estado químico dos ligantes coordenados [7,8].

Dentre as tecnologias para ciência dos materiais que priorizam a multifuncionalidade, esses complexos de coordenação dinucleares – particularmente aqueles que envolvem metais de transição da primeira série – demonstraram um potencial substancial em vários aspectos, especialmente em processos de transferência de elétrons, optoeletrônica e fotoquímica [9]. Ou seja, formas coordenadas e iônicas de Fe, por exemplo, há muito tempo são usadas em várias aplicações, notavelmente como catalisadores ou fotocatalisadores em reações de Fenton e foto-Fenton [10], colocando o ferro como um recurso natural que se beneficia de abundância, custo-benefício e propriedades redox únicas [11].

Contudo, além dos benefícios e da aplicabilidade dos íons metálicos no desenvolvimento de novos materiais, também é necessária uma seleção judiciosa de ligantes que aprimorem as propriedades físico-químicas do complexo. O tipo de ligante desempenha um papel crucial na complexação metálica, ao considerar a energia do campo de ligação formado e a influência na geometria de coordenação, no desdobramento do campo cristalino, nos estados de spin etc., que ditam a capacidade e o modo de interação para qualquer aplicação pretendida [12,13]. Desse modo, a combinação de um ou mais ligantes em uma mistura de campos fracos ou fortes, bem como o método de síntese, pode resultar em estruturas com capacidades aprimoradas [14].

As rotas de síntese para complexos de coordenação também são de suma importância e muitas vezes podem não ser tão ambientalmente amigáveis, pois tendem a envolver precursores químicos agressivos, alto consumo de energia ou métodos complexos [15]. Para mitigar efeitos indesejados, rotas alternativas mais simples e limpas se validam devido à sua objetividade e simplicidade, permitindo o uso de quantidades mínimas ou até mesmo a ausência de solventes impactantes ou não impactantes, em detrimento de solventes tradicionais [6-8]. Isso significa que rotas de síntese que adotam métodos com uso mínimo de solvente, como o método de evaporação lenta de solvente, tornam-se inerentemente relevantes. Embora esse método ainda possa envolver solventes de natureza poluente, visa-se o uso de quantidades mínimas ou até substitutos suficientes para promover supersaturação do meio e, assim, acelerar a nucleação e o crescimento de cristais [16].

Assim, ao investigar as características físico-químicas do complexo de coordenação (μ_2 -*oxo*)-*dicloro-tetrakis(1,10-fenantrolina)-di-ferro(II) tetrahidratado* e sua estrutura cristalina, originalmente obtidos por Saha et al. [17], buscamos abordar aspectos importantes relacionados às rotas de síntese modernas e questões de caracterização, como a simplicidade do método de evaporação lenta de solvente e o uso de precursores químicos de natureza diferente daquela originalmente proposta. Além disso, exploramos também a influência dos ligantes no ajuste das propriedades eletrônicas e estruturais do complexo, considerando seu papel na estabilidade térmica e na reatividade química. A análise detalhada das interações intermoleculares também foi crucial para entender os mecanismos de empacotamento cristalino e as propriedades ópticas emergentes). Esses esforços refletem as características interessantes deste específico complexo de coordenação dinuclear, estudado de forma abrangente para fundamentar inferências sobre seu potencial para aplicações multidomínio.

Portanto, nosso objetivo foi relatar uma rota de síntese alternativa e mais simples para o complexo de coordenação $[(FEN)_4Fe_2(Cl)_2(\mu-O)](H_2O)_4$ (FEN = 1,10-fenantrolina) e realizar análises experimentais na estrutura cristalina por meio das técnicas de PXRD, FT-IR, Raman, TG/DTA e UV-Vis. Também abordamos aspectos teóricos por meio de análise de superfície Hirshfeld e cálculos computacionais por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que fez uso do funcional PBE1PBE e conjuntos de base da família def2. Assim, apresentamos características relacionadas à otimização geométrica, modos vibracionais, previsão de espectro UV-Vis e natureza das transições eletrônicas, bem como estudos de energia orbital e importantes descritores globais de reatividade química.

4.3. Materiais e Métodos

4.3.1. Materiais e Procedimentos Gerais de Síntese

Todos os agentes químicos utilizados na síntese dos cristais de CLOFENFe foram de grau analítico e nenhum processo adicional de purificação foi conduzido. A 1,10-fenantrolina (1,10-Fen) ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, CAS: 66-71-7, MW: 198,22 g mol⁻¹, pureza: 99,0%) e metanol (CH_3OH , CAS: 67-56-1, MW: 32,04 g mol⁻¹, pureza: 99,8%) foram obtidos da Synth®, Brasil. O cloreto ferroso tetra hidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$, CAS: 13478-10-9, MW: 198,81 g mol⁻¹, pureza: $\geq 98,0\%$) foi obtido da Sigma-Aldrich®, Brasil. A reação de síntese do complexo ocorreu por meio da evaporação lenta dos solventes H_2O e CH_3OH , com solução gradualmente adicionada dos precursores FEN e cloreto ferroso. Saha *et al.* [17] descrevem resumidamente que a síntese do complexo ocorreu por reação redox entre os precursores $[(Fen)_4Fe_2(Cl)_2(\mu-O)]Cl_2 \cdot 4.5H_2O$ e $Mn(OH)_2 \cdot xH_2O$ em solução de água e metanol, sob temperatura de refluxo dos solventes e em atmosfera inerte. Em contraste, no presente estudo, sintetizou-se o complexo pela seguinte rota alternativa: FEN (~3,0 mmol, 0,5 g) foi adicionada a 40 mL de metanol, magneticamente agitados a 600 rpm sob 40 °C por 1 h. Ao homogeneizar e obter cor alaranjada translúcida, adicionou-se $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (~1,3 mmol, 0,25 g) dissolvido em 20 mL de água deionizada na solução anterior, magneticamente agitada por mais 2 h na mesma velocidade e temperatura, exibindo, ao final, uma cor vermelha escura opaca. Após a reação, a solução resultante esfriou a temperatura ambiente (25 ± 2 °C) e foi filtrada com filtro de papel 0,22 μm em um becker de 250 mL. Subsequentemente, cobriu-se com filme de PVC e fez-se pequenos furos para permitir que a evaporação lenta ocorresse, sob temperatura ambiente e mínima influência de luz para então formar os cristais. Após 29 dias, cristais com aspecto vermelho intenso e ferroso foram obtidos (medindo cerca de 3,5 mm), pesando cerca de 0,804 g ao todo, o que implicou um rendimento global de 80,4% e um custo-benefício satisfatório (Figura 4.1).

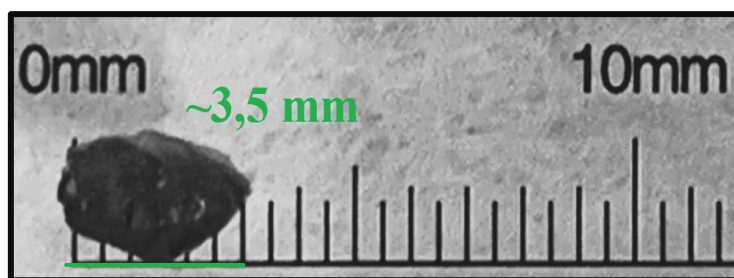


Figura 4.1. Imagem ampliada (50x) dos cristais de CLOFENFe obtidos por meio do método da evaporação lenta de solventes após 29 dias

4.3.2. Difração de Raio-X em Pó do Cristal e Refinamento da Estrutura

O padrão de difração de Raios X em pó (DRXP) da amostra de cristal de CLOFENFe (~2 mg) foi obtido em um difratômetro Rigaku Miniflex II com uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operado a 40 kV e 30 mA para a coleta de dados no intervalo de 2θ entre 5° e 60° , com passos angulares de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 s. O padrão de difração obtido por DRXP foi refinado pelo método de Rietveld no programa MAUD [18], a fim de obter informações sobre a formação do complexo de $[(\text{Fen})_4\text{Fe}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-O})](\text{H}_2\text{O})_4$.

4.3.3. Demais Análises na Estrutura Cristalina de CLOFENFe

Nas amostras de cristal CLOFENFe também foram realizadas:

- Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), com auxílio de espectrômetro Bruker Vertex 70v, na faixa entre 4000 a 400 cm^{-1} e resolução espectral de 4 cm^{-1} . O método da amostragem foi a pastilha de KBr (99% KBr e 1% de amostra sob pressão de 8 toneladas por 30 s), ainda sob excitação por InGaAs e DLaTGS, com 8 acumulações e uma média de 32 varreduras.
- Espectroscopia Raman obtida na faixa espectral entre $40 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ em espectrômetro LabRaman (HR Evolution Horiba) equipado com um dispositivo de carga acoplada (CCD) e sistema de refrigeração termoelétrico baseado em resfriamento por Peltier. Adotou-se como fonte de excitação um laser vermelho de estado sólido ($\lambda = 633 \text{ nm}$) com potência próxima a 2,6 mW, além do tempo de contagem de 60 s por espectro, 6 acumulações, e resolução espectral de 4 cm^{-1} ;
- Espectro UV-Vis obtido em espectrofotômetro UV-Vis ThermoScientific® Evolution 220 em temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), nos números de onda entre 190 e 1000 nm (com atividades significativas apenas entre 200 e 700 nm), adotando resolução espectral de 1 nm, taxa de 10 nm s^{-1} e caminho óptico de 1 cm;
- Comportamento térmico obtido a partir de curvas TG e DTA registradas em um analisador termogravimétrico DTG-60 Shimadzu, com cadinho de α -alumina sob atmosfera de N_2 a uma vazão de 100 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa entre 25 e $900 \text{ }^\circ\text{C}$. As curvas foram analisadas quantitativamente (perda de massa) com auxílio do software TA60 versão 2.21 da Shimadzu Corporation.

4.3.4. Cálculos Computacionais

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) foi escolhida para os cálculos de química quântica realizados na molécula CLOFENFe, assim como implementada no pacote Gaussian 16 Rev. C.01 [19]. Os arquivos de saída dos cálculos foram explorados no software Chemcraft versão 1.8 build 165 [20]. A estratégia para os cálculos compreendeu uma associação entre o funcional híbrido de Perdew, Burke e Ernzerhof “*PBE1PBE*” (denominado “*PBE0*”) [21], Potenciais de Núcleo Efetivos (“*GenECP*”) [22], e correções de dispersão empírica por meio do comando “*GD3BJ*” (função corretiva de dispersão de Grimme com amortecimento de Becke-Johnson) [23]. Critérios estritos de convergência para o Campo Autoconsistente (SCF) foram escolhidos durante a otimização geométrica do complexo (tolerância de $10E^{-8}$ ou comando “*SCF=Tight*”). Os conjuntos de funções de base utilizados foram da família *def2* de Ahlrichs, em específico *def2-SVP* [24] para os átomos mais leves C, N, H, O e Cl e *def2-TZVP* [25] para o átomo de Fe. Para simplificar o tratamento de elétrons de valência e de núcleo no átomo de Fe, fez-se também o uso do pseudopotencial LAN2DZ. Essa escolha foi aplicada em todos os cálculos (otimização, cálculos de frequências vibracionais IR e Raman, análise da população de cargas e, ainda, na previsão de espectro UV-Vis). A associação proposta apresenta as seguintes vantagens quanto ao caráter quântico e acurácia dos cálculos, dada a natureza dinuclear do complexo e aniônica dos íons Cl^- [26,27]:

- (a) Capacidade para estimar correlações locais e não-locais de maneira eficaz, permitindo a captura de efeitos de correlação eletrônica de curto e longo alcance. Portanto, se tornam essenciais para uma descrição mais precisa do comportamento dos elétrons na camada de valência de metais de transição como Fe, principalmente sob o estado de oxidação Fe(II), dadas as inerentes peculiaridades dos orbitais *d* e o efeito por elas causados no campo cristalino de coordenação.
- (b) Tratamento balanceado entre efeitos de correlação e de troca. Desse modo, se evita a superestimação ou subestimação da estrutura eletrônica, o que é uma abordagem crucial para a delicada interação elétron-elétron observada entre os centros metálicos, também entre os ligantes e os centros metálicos, bem como entre ligantes;
- (c) Desempenho eficiente relatado na literatura para complexos de coordenação com metais de transição, principalmente nas estimativas de parâmetros estruturais, comprimentos de ligação e frequências vibracionais suficientemente precisos;

- (d) Capacidade de incorporar implementações de correção de dispersão empírica para lidar separadamente com os íons metálicos e os outros elementos que compõem o complexo, o que justifica a escolha pela correção empírica de Grimme com o amortecimento de Becke-Johnson (“*GD3BJ*”);

Os cálculos computacionais foram conduzidos tanto no vácuo como em solvatação por metanol, fazendo uso do modelo de solvatação implícita “*CPCM*” (*Conductor-like Polarizable Continuum Model*). Numa perspectiva geral, durante a solvatação implícita o soluto é disposto em cavidade de formato aproximadamente molecular, ou seja, da molécula sob solvatação, permitindo que o solvente atue de maneira contínua na interação com as cargas na superfície da cavidade que, por sua vez, são determinadas iterativamente pelo soluto [28]. Em específico ao modelo CPCM, o solvente em *bulking* é, por sua vez, tratado como um contínuo polarizável semelhante a um condutor. Portanto, os principais parâmetros que definem o método são o índice de refração e a constante dielétrica do meio, atribuídos ao definir o tipo de solvente por “*SCRF=(CPCM, Solvent=methanol)*”. As 4 moléculas de água não-coordenadas ao complexo foram removidas de modo a evitar efeitos extras indesejáveis de solvatação.

Análises de espectros Mössbauer e de momento magnético conduzidas por Saha *et al.* [17] indicaram um único quadrupolo dubleto ($\delta = 0,058 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta E_Q = 0,08 \text{ mm s}^{-1}$), dos quais se inferiu um estado de *spin* baixo para os íons Fe(II) no complexo CLOFENFe. Ainda segundo os autores, o momento magnético é diamagnético e, portanto, confirmou que os íons Fe(II) têm estado de *spin* baixo. Essas informações são importantes na determinação da multiplicidade para os cálculos teóricos pois, apesar de estimada experimentalmente como dubleto, pode ainda apresentar variações no arranjo eletrônico devido ao fluxo de elétrons no ambiente de coordenação. Tal fato se deve ao campo de ligação forte gerado pela 1,10-fenantrolina e o íon cloro [29], bem como a ponte μ -Oxo e seu papel no acoplamento magnético, podendo requerer a condução de otimizações geométricas em um intervalo de multiplicidades razoável para íons Fe(II). Para tanto, testou-se as multiplicidades 1, 3 e 5 [30] e a carga total do complexo foi calculada considerando as contribuições formais de todos os ligantes e o estado de oxidação do íon metálico central (Fe), resultando em uma carga global neutra (0). Após os testes, observou-se que a menor energia mínima (ponto estacionário) foi obtida com carga 0 e multiplicidade 1 (*ground state*), dando respaldo teórico para a característica diamagnética do complexo. Isto é, CLOFENFe se revela mais energeticamente estável nessa configuração por conta de [31]:

- Caráter parcialmente covalente de ligações de coordenação;

- Geometria tridimensional bem definida e quasi-simétrica;
- Eficiente transferência de carga entre o metal e os ligantes;
- Efeito do momento magnético; e,
- Habilidade de sobreposição de orbitais, em especial orbitais d em Fe(II), pelo desdobramento do seu campo energético.

As frequências vibracionais IR teóricas, portanto, não indicaram modos imaginários – ou seja, nenhum valor negativo, como esperado. Assim, os pontos estacionários apresentaram diferença energética no vácuo e em metanol na ordem de 1,09 eV.

A comparação entre os comprimentos de ligação e ângulos de ligação experimentais e teóricos foi feita por correlação de Pearson (r) obtido. O espectro UV-Vis teórico do complexo foi calculado pelo método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (“*TD-DFT*”), ao mesmo nível de teoria descrito para os outros cálculos. A representação gráfica das transições HOMO $\rightarrow$ LUMO observadas no espectro UV-Vis experimental e teórico estão fornecidas como material suplementar. As atribuições dos modos vibracionais significantes foram conduzidas no programa vibAnalysis versão 1.2.2 pelo uso do método de Determinação Automática de Relevância do Modo Vibracional (VMARD) [32] e um limite mínimo de pelo menos 9% como limiar significativo para seleção. A comparação ao espectro IR experimental foi conduzida após uma pré-seleção de bandas em potencial pelo método da média adjacente por segunda derivada, adotando um limite de intensidade de banda também de 9%, que indicou cerca de 39 comprimentos de onda que por sua vez facilitou a comparação ao espectro teórico. Correções espectrais foram feitas com fatores de escala vibracionais pré-computados pelo Banco de Dados de Comparação e Referência da Química Computacional (CCCDDB), do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), pela dada combinação de funcional e conjuntos de bases aplicados aos cálculos e descritos anteriormente. Em específico, as correções espectrais foram feitas com um fator $f = 0,955$ para a região $< 1800\text{ cm}^{-1}$ e com um fator $f = 0,967$ para $> 1800\text{ cm}^{-1}$. A adequação desses fatores e ajustes foi verificada por meio de ajustes de mínimos quadrados ao espectro.

4.3.5. Propriedades de Superfície e Descritores Químicos Globais de Reatividade

A estrutura do complexo CLOFENFe contida em arquivo CIF foi submetida a estudos de superfície pelo método de Hirshfeld utilizando o software Crystal Explorer® [33], do qual foram obtidos gráficos de superfície d_{norm} , índice de forma e curvatura que representaram as

características de ligação do complexo no empacotamento cristalino, e gráficos *fingerprint* 2D detalhando o percentual de contribuição das ligações químicas envolvidas no empacotamento. Os valores de energia obtidos dos orbitais moleculares fronteira HOMO e LUMO foram aplicados no cálculo dos seguintes descritores globais de reatividade química [34]: diferença de energia (ΔE_{gap}), potencial de ionização (I), afinidade eletrônica (A), eletronegatividade (χ), potencial químico (μ), dureza global (η), índice global de eletrofilicidade (ω), e maleabilidade global (S), obtendo-se, ainda, o mapa tridimensional do potencial eletrostático molecular para avaliar regiões eletrofílicas ou nucleofílicas.

4.3.6. Estudos das Propriedades Eletrônicas

Análises adicionais nos espectros UV-Vis experimentais e teóricos permitiram o cálculo das energias de excitação, comprimentos de onda, forças oscilatórias, transições eletrônicas e atribuições a orbitais moleculares de fronteira. Para tanto, a natureza das transições eletrônicas observadas nos dados de absorção UV-Vis do cristal CLOFENFe foi inferida pela maior lacuna óptica no traçado da equação de Tauc e Wood (Eq. 4.1) (material suplementar – Figura S4.6), em que se testou valores usuais para natureza eletrônica (γ) [35]: transições diretamente permitidas (2), transições indiretamente permitidas (1/2), transições diretamente proibidas (2/3), e transições indiretamente proibidas (1/3).

$$(\alpha h\nu)^\gamma = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

O coeficiente de absorção (α) na equação de Tauc foi calculado a partir da lei de Beer-Lambert (Eq. 4.2), que estabelece uma relação entre a luz incidente (I_0) e a luz transmitida (I) por meio do caminho óptico nas medidas de UV-Vis experimental.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Os cálculos para a energia incidente (E) em unidades viáveis (eV) foram feitos com base na relação que existe entre o produto da constante de Planck (h) e a frequência do fóton (ν), que pode ser rearranjada na equação como a razão entre a constante de velocidade da luz de Weber e o comprimento de onda das medidas de UV-Vis, como na Eq. 4.3 [36].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

A partir dessas relações encontrou-se um coeficiente de absorção de $\alpha = 2,302 A \text{ cm}^{-1}$ (com A representando a absorbância), ao adotar um caminho óptico de 1 cm, que é a largura do

tubo de quartzo por onde a luz passou durante as medidas de absorvância, bem como um critério de energia incidente baseado em eV de $E = \frac{1240}{\lambda}$. Todas as denotações e cálculos completos de cada um desses aspectos específicos e fórmulas podem ser encontrados nos Quadros S4.1 e S4.2 do material suplementar a esse capítulo.

4.4. Resultados e Discussão

4.4.1. Determinação Estrutural e Refinamento pelo Método de Rietveld

Segundo Saha *et al.* [17], CLOFENFe cristaliza em uma simetria monoclinica e grupo espacial C2/c, com os seguintes parâmetros de rede: $a = 13,1120(10) \text{ \AA}$, $b = 24,932(2) \text{ \AA}$, $c = 15,8010(10) \text{ \AA}$, $\beta = 107,645(6)^\circ$, $V = 4922,46 \text{ \AA}^3$ e quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$). A forma simétrica da molécula na célula unitária tem a fórmula $C_{48}H_{40}Cl_2Fe_2N_8O_5 \cdot 4(H_2O)$, massa molecular de $991,48 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade calculada de $1,306 \text{ g cm}^{-3}$. Em termos de ajuste, o fator R foi determinado em 7,79% e a acuracidade (S) foi em torno de 1,06 (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. Informações cristalográficas e dados de refinamento do cristal CLOFENFe conforme disponibilizado por Saha *et al.* [17]

Número de Depósito CCDC	185366
Fórmula Química ¹	$C_{48}H_{40}Cl_2Fe_2N_8O_5 \cdot 4(H_2O)$
Massa Molar	991,48
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c
Temperatura (K)	293
a (Å)	13,1120(10)
b (Å)	24,932(2)
c (Å)	15,8010(10)
$\alpha = \gamma$ (°)	90
β (°)	107,645(6)
V (Å ³)	4922,46
Z; Z'	4; 0,5
Fonte de Radiação	MoK α ($\lambda = 0,71069$)
μ (mm ⁻¹)	0,750
Dimensões (mm)	0,180 x 0,700 x 0,700
Coleta de Dados	
Difratômetro	Enraf-Nonius CAD4
Nº de Reflexões Medidas e Observadas [$I > 2\sigma(I)$]	5636, 4200
Refinamento	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S [all data]	0,0960, 0,2582, 1,06
Nº of Reflexões	5636
Nº of Parâmetros	294

¹ Com base na unidade simétrica da molécula para fins de cálculos da célula unitária.

O padrão DRXP na Figura 4.2 a seguir exibe posições de Bragg associadas aos seguintes planos cristalinos principais: $(0\ 2\ 0)$ em $2\theta = 7,09^\circ$, $(1\ 1\ 0)$ em $7,88^\circ$, $(1\ 1\ -1)$ em $8,49^\circ$, $(0\ 2\ 1)$ em $9,17^\circ$, $(1\ 1\ 1)$ em $11,07^\circ$, $(1\ 3\ -1)$ em $13,15^\circ$, $(2\ 0\ -2)$ em $15,43^\circ$, $(1\ 3\ 2)$ em $18,80^\circ$, $(3\ 1\ -1)$ em $20,62^\circ$, $(2\ 2\ 2)$ em $22,21^\circ$, $(2\ 0\ -4)$ em $23,58^\circ$, $(2\ 4\ 2)$ em $25,47^\circ$, $(2\ 2\ 3)$ em $26,87^\circ$, $(2\ 6\ 2)$ em $30,17^\circ$, e $(4\ 0\ -4)$ em $31,16^\circ$.

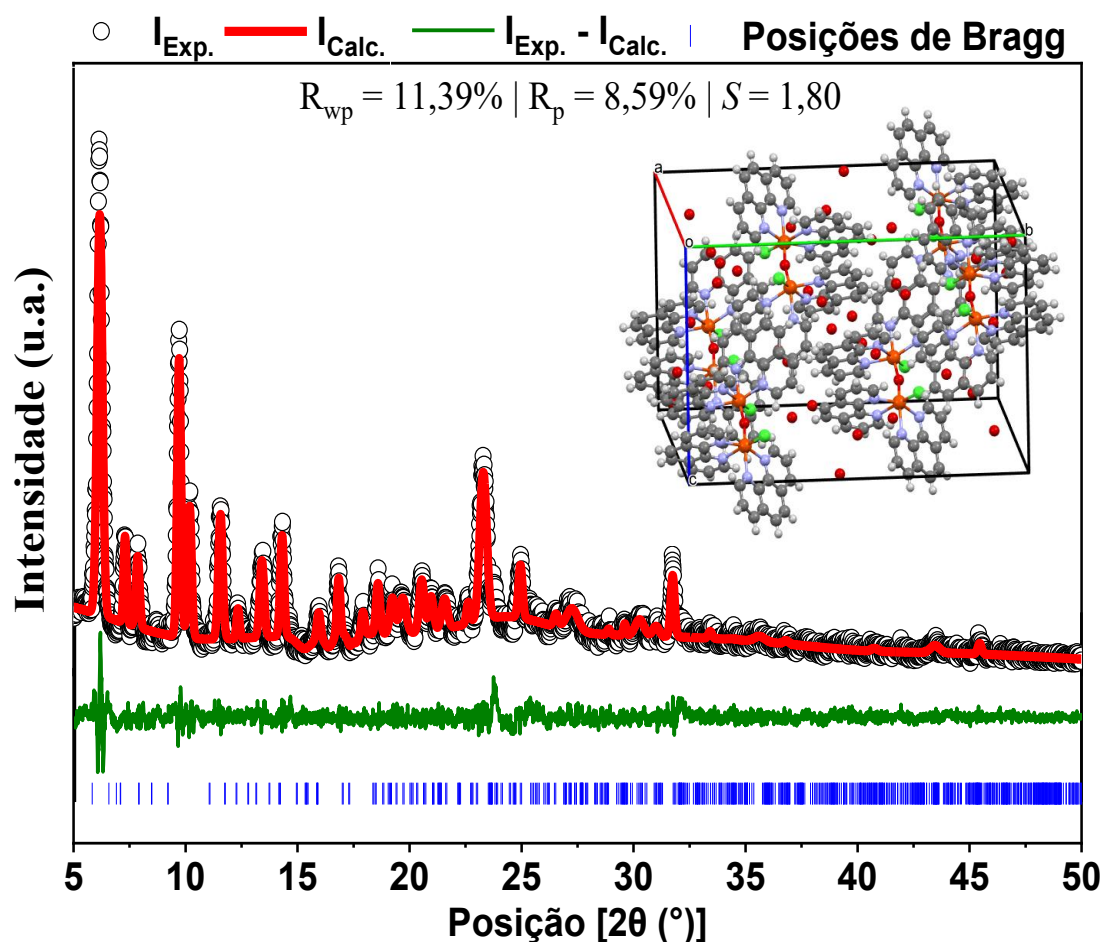


Figura 4.2. Padrão de difração de raios X do complexo CLOFENFe refinado pelo método Rietveld.

Os resultados do refinamento pelo método de Rietveld indicam que o material crescido à temperatura ambiente (25°C) cristalizou em um sistema monoclinico e grupo espacial $C/2c$, com quatro moléculas por célula unitária e parâmetros de rede $a = 13,2518(8)\text{ \AA}$, $b = 24,550(13)\text{ \AA}$ e $c = 15,7259(5)\text{ \AA}$, ângulo $\beta = 107,3134(9)^\circ$, e volume de $4923,12\text{ \AA}^3$. Ainda, observa-se que o cristal apresenta fase única e cristalinidade elevada devido ao aparecimento de picos bem definidos em toda região analisada. Os parâmetros apresentaram boa concordância com Saha *et al.* [17] e as diferenças variaram entre 0,01 e 1,5% (Tabela 4.2).

Tabela 4.2. Dados cristalográficos para o complexo CLOFENFe

Dados	Experimental	Literatura [17]
<i>Simetria</i>	Monoclínica ($\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$)	Monoclínica ($\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$)
<i>Grupo Espacial</i>	C/2c	C/2c
<i>Parâmetros de Rede (Å)</i>	a = 13,2518(8)	a = 13,1120(10)
	b = 24,550(13)	b = 24,932(2)
	c = 15,7259(5)	c = 15,8010(10)
<i>Ângulo (°)</i>	107,313(9)	107,645(6)
<i>Volume (Å³)</i>	4923,12	4922,46
<i>Z</i>	4	4

Na Figura 4.3(a) é mostrada a célula unitária do complexo CLOFENFe na fase monoclínica obtido a temperatura ambiente, enquanto a Figura 4.3(b) exibe o empacotamento cristalino, evidenciando as ligações de hidrogênio presentes na estrutura. Em exceção aos átomos envolvidos no empilhamento, observa-se que a célula unitária é formada por 8 íons de Fe(II), 16 moléculas de 1,10-fenantrolina, 8 átomos de Cl e 4 moléculas de H₂O repetidas na estrutura do cristal.

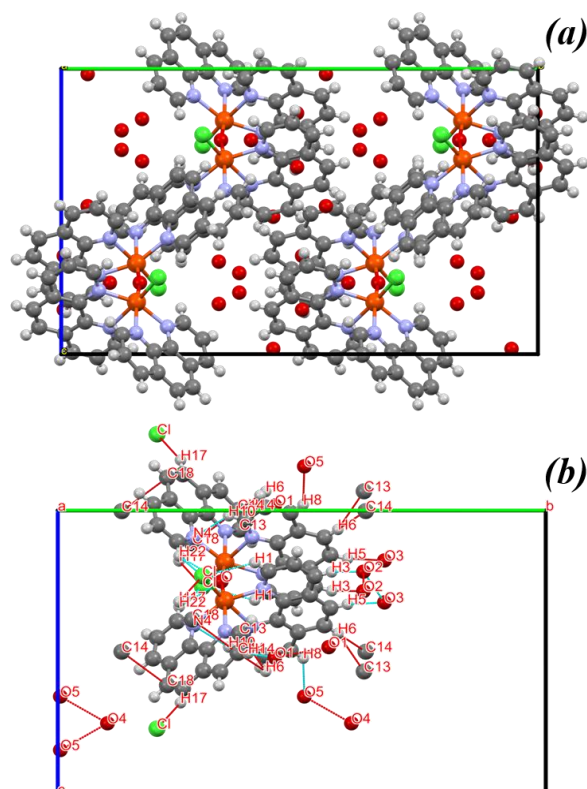


Figura 4.3. Célula unitária do complexo CLOFENFe vista na perspectiva do eixo a (a), na qual as linhas pontilhadas em vermelho representam ligações de empilhamento e linhas em azul turquesa representam ligações de hidrogênio (b) (CIF – Saha *et al.* [17])

Ainda sobre a Figura 4.3(a,b), pode-se observar que os íons Fe(II) se encontram em um eixo de rotação dupla ligeiramente distorcido por conta do ambiente de coordenação octaédrico associado ao orbital *d*. Esses íons estão coordenados a 1,10-fenantrolina de forma planar e de forma equatorial aos átomos de cloro, estando também presente nesse eixo de rotação as 4 águas não coordenadas. Ressalta-se, ainda, que o empacotamento cristalino (Figura S4.1) decorre de interações parciais de empilhamento entre C...C e O...O, bem como por ligações de H via O—H...O, C—H...O, Cl...H e C...H. As principais distâncias medidas pela determinação de estrutura conduzida por Saha *et al.* [17] estão listadas a seguir na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Estatísticas das principais interações de empilhamento e ligações de H na estrutura cristalina do complexo CLOFENFe*

D – H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D – H...A (°)
C(22) – Cl ^{iv}	1,10	2,56	3,66	143,54
C(14) – O(1)	1,07	2,49	3,55	175,34
C(21) – O(3)	1,08	2,52	3,60	144,29
C(17) – Cl	1,11	2,59	3,70	151,42
C(3) – O(2) ⁱ	1,04	2,43	3,47	139,97
C(5) – O(3)	1,05	2,44	3,49	144,59
C(8) – O(5)	1,03	2,40	3,43	136,27
C(18) – O(4) ⁱⁱ	1,10	2,57	3,67	157,43
H(8) – O(5)	0,81	1,89	2,70	123,96
Cl – H(17)	0,86	2,00	2,86	151,42
C(14) – C(18) ⁱⁱⁱ	1,02	2,38	3,40	88,95
O(4) – O(5)	0,87	2,03	2,90	67,43

*Fonte: CIF - Saha *et al.* (2003) [17]. Códigos de simetria: (i) = -x, y, ½ - z; (ii) = -x, -y, -z; (iii) = ½-x, ½-y, -z; (iv) = x-½, ½ + y, z;

4.4.2. Aspectos de Ligação e Coordenação do Complexo CLOFENFe

A forma poliédrica do ambiente de coordenação, a representação ORTEP obtida a 50% de probabilidade, e os principais comprimentos e ângulos de ligação do complexo CLOFENFe relacionados aos íons metálicos estão ilustrados na Figura 4.4(a-h). A ligação Fe – O – Fe é a que apresenta maior comprimento no complexo (3,538 Å), seguida da coordenação de cloro aos íons Fe(II) com 2,318 Å, e então as ligações Fe – N, que variaram entre 2,136 Å e 2,248 Å, se assemelhando a outros complexos de 1,10-fenantrolina na literatura [37,38]. No que tange os ângulos de ligação, Fe – O – Fe se revela o maior (168,59°). Para as ligações entre Fe – N, Fe – O e Fe – Cl observou-se ângulos variando entre 74,67 e 99,98°, 89,99 e 99,98°, e 87,50 e 99,50°, respectivamente, similar a outros complexos na literatura [39,40].

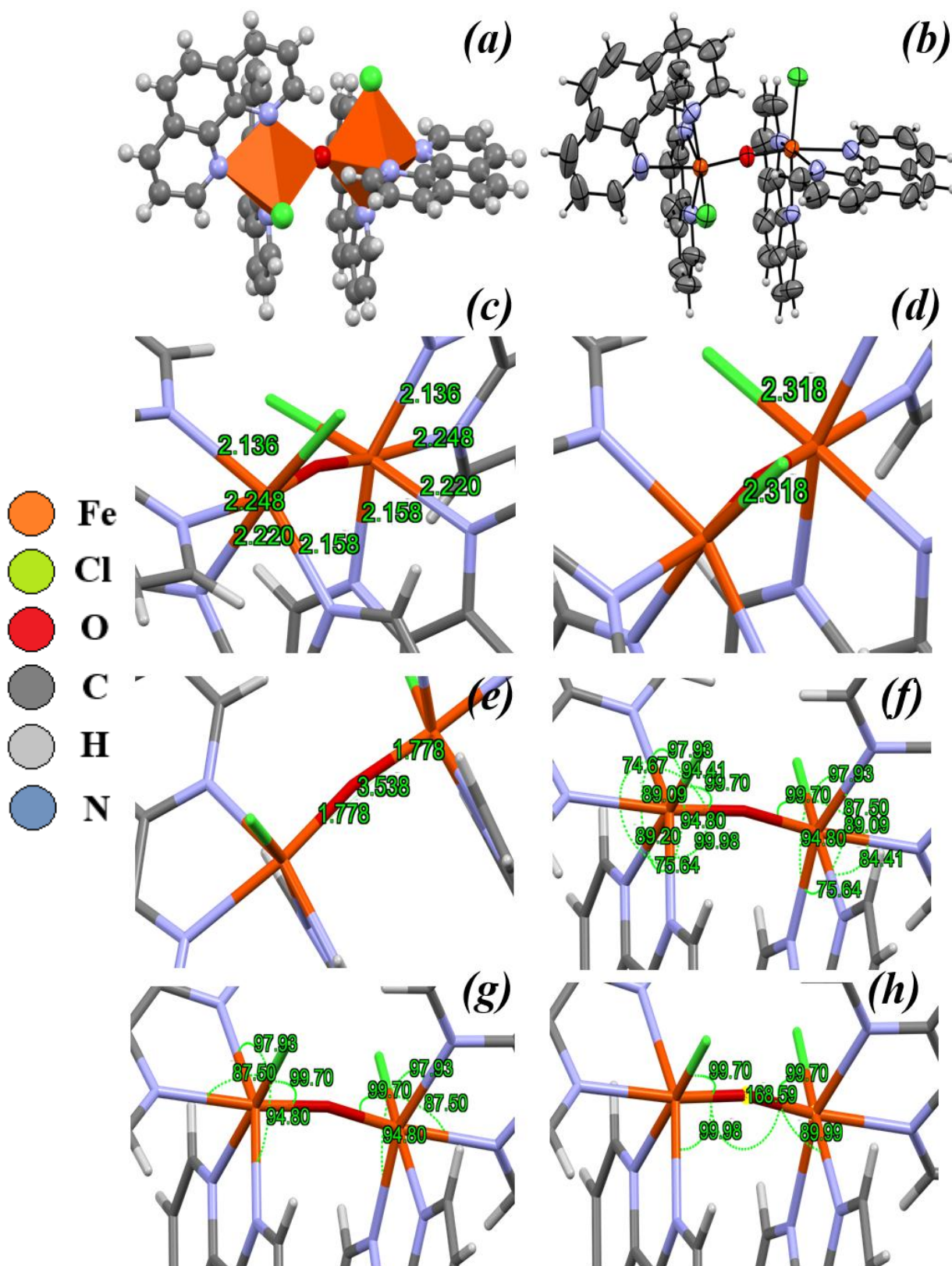


Figura 4.4. Representação do ambiente octaédrico (a), estrutura ORTEP desenhada a 50% de probabilidade (b), comprimentos de ligação (em Å) entre Fe, N, O e Cl (c-e), e ângulos de ligação entre Fe, N, O e Cl (f-h)

Fica evidenciado a partir da estrutura poliédrica e a forma ORTEP desenhada ao nível de probabilidade de 50% que o complexo CLOFENFe é heteroléptico e dinuclear com dois íons $Fe(II)$ de configuração d^6 arranjando os ligantes 1,10-fenantrolina e cloro em um isomerismo geométrico *cis* – característico de complexos com número de coordenação 6, em que os átomos doadores nesses ligantes ocupam pares de vértices escalonados simultaneamente ao invés de interações eletrostáticas na esfera de coordenação, ou seja, se arranjou em posições (1,4), (2,5) e (3,6) para a 1,10-fenantrolina, assim como em posições únicas para o átomo de cloro nas vértices 1 e 6', e o superóxido O^{2-} nas vértices 3' e 4. Tais características conferem ao complexo CLOFENFe, por sua vez, um momento dipolo, atividade na região do infravermelho e uma complexação do tipo quelante [41].

Especificamente, para cada íon $Fe(II)$ há 2 moléculas de 1,10-fenantrolina coordenadas por ligações de nitrogênio nas posições 1 (N) e 10 (N'), em decorrência aos seus pares solitários de elétrons altamente deslocalizados ($N^{\oplus}$), se dispondo em direção adjacente e de forma planar. Há também um átomo de cloro oriundo da dissociação do precursor $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, por sua vez disposto em perspectiva equatorial ao centro metálico por meio de uma ligação de coordenação. Observa-se, também, um íon O^{2-} (superóxido) que coordena os centros metálicos em simetria do tipo O_h na ligação $Fe - O - Fe$, ou seja, a estabilização dos íons $Fe(II)$ advém da clivagem da espécie O^{2-} de característica μ_2 -oxo.

4.4.3. Análise das Superfícies de Hirshfeld

No intuito de quantificar as ilustrar e quantificar as regiões de contato intermolecular do complexo CLOFENFe atuantes no empacotamento cristalino, plotou-se as superfícies de contato normalizadas 3D em alta resolução (d_{norm}), sob uma escala fixa de cores que variou entre -0,973 (vermelho) a 1,424 Å (azul). Superfícies do tipo d_{norm} representam, em essência, a razão que existe entre a distância de dois átomos sob interação, de modo que a quantificação dessa razão advém da soma dos raios de van der Waals respectivos aos átomos em questão. Nesse sentido, superfícies d_{norm} se fazem especificamente úteis na estimativa da quantidade de graus de contato próximo, bem como de outros tipos de interação de sobreposição entre os orbitais de dois ou mais átomos que possam existir no empacotamento [42]. Portanto, como observado na Figura 4.5 a seguir, ilustra-se essas superfícies que também estão acompanhadas de gráficos *fingerprint* 2D com o % de contribuição para as interações intermoleculares no empacotamento do cristal CLOFENFe.

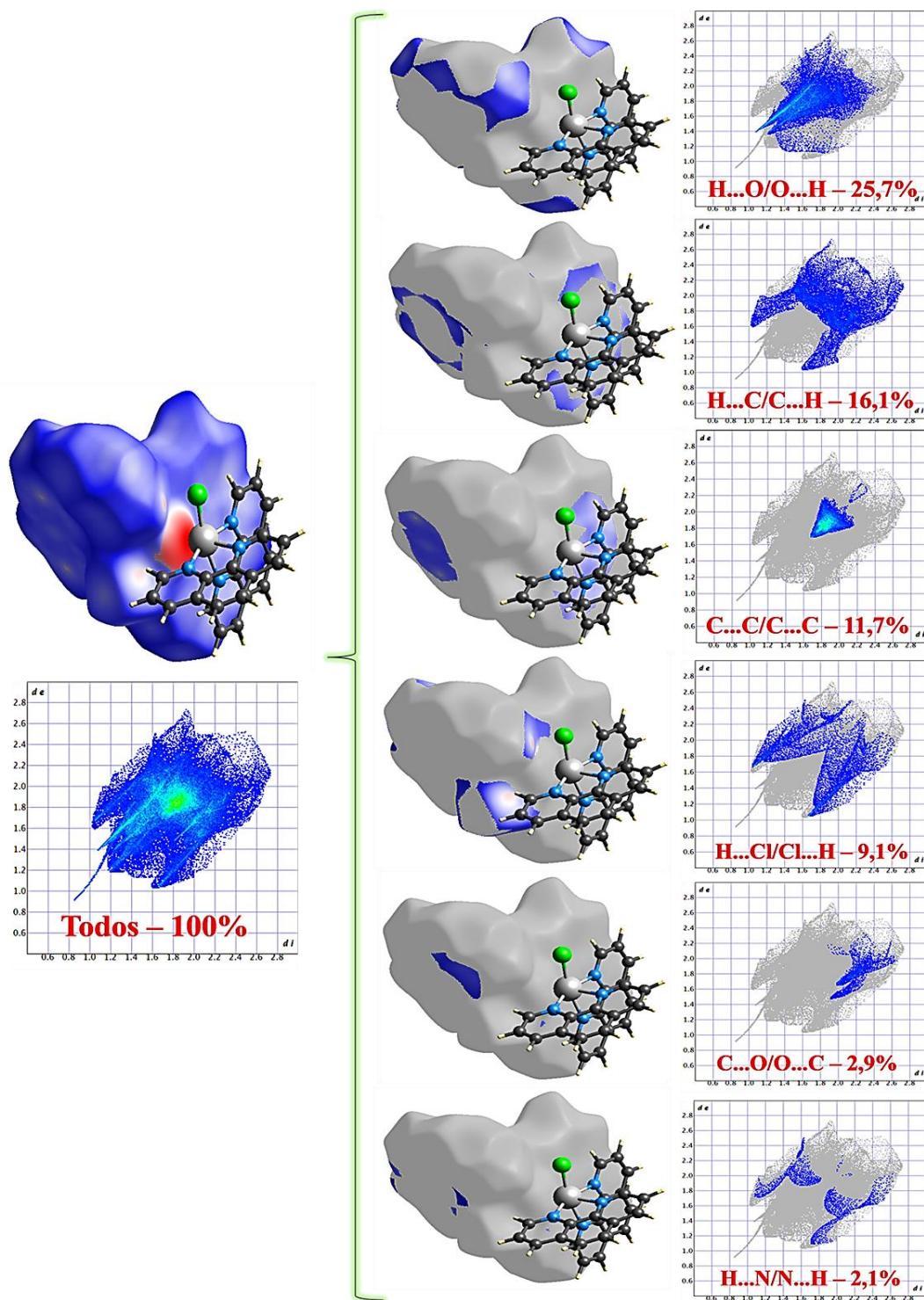


Figura 4.5. Distâncias d_{norm} em 3D e respectivos gráficos *fingerprint* 2D das principais interações de empacotamento cristalino na superfície do complexo CLOFENFe

Ao observar as superfícies de Hirshfeld para o complexo CLOFENFe, pode-se pontuar os seguintes aspectos acerca das contribuições de contato próximo no empacotamento, como também foi observado na Tabela 4.3 anteriormente:

- O maior % de interações está associado ao tipo $H \cdots O/O \cdots H$ (25,7%). Visualmente, a amplitude multidirecional da distribuição dos pontos azuis e os *spikes* distintos de cor mais intensa sugerem que essas interações ocorrem tanto por fortes ligações de H como por interações de Van der Walls, com contatos intramoleculares apresentando distâncias entre 1,0 – 2,4 Å e contatos intermoleculares entre 1,0 – 2,8 Å.
- O segundo maior percentual de contribuições está associado a interações do tipo $H \cdots C/C \cdots H$ (16,1%). Os aspectos visuais do gráfico, como a amplitude multidirecional da distribuição dos pontos azuis também vista na contribuição anterior, sugere que essas interações são majoritariamente de Van der Walls. Contudo, os picos amplos e paralelos em formato de garras sugerem que ligações fortes de H também ocorrem. Percebe-se, ainda, que essas interações são em maioria intermoleculares entre 1,0 – 2,8 Å.
- O terceiro maior % de contribuição provém de interações $C \cdots C/C \cdots C$ (11,7%), com comprimentos que variam entre similarmente entre 1,6 – 2,2 Å provenientes tanto de interações intermoleculares como intramoleculares. O formato triangular e de cor mais intensa na região central do gráfico, associado a maiores densidades de elétrons, indica que a natureza dessas interações é de empilhamentos $\pi - \pi$, principalmente entre os anéis aromáticos da 1,10-fenantrolina.
- A quarta maior contribuição está associada a interações $H \cdots Cl/Cl \cdots H$ (9,1%), em que a simetria da distribuição de pontos sugere uma similaridade entre comprimentos intermoleculares e intramoleculares (1,6 – 2,6 Å). A natureza dessas interações, por sua vez, é essencialmente de fortes ligações de H por conta da amplitude da distribuição dos pontos. Contudo, as saliências observadas nas extremidades sugerem que também há ligações halogênicas pela natureza do íon Cl .
- Interações do tipo $C \cdots O/O \cdots C$ e $H \cdots N/N \cdots H$ aparecem em menor proporção (2,9% e 2,1%, respectivamente). As particularidades dos formatos de distribuição dos pontos sugerem que essas interações decorrem tanto de fortes ligações H ($H \cdots N/N \cdots H$) como também de interações de Van der Walls ($C \cdots O/O \cdots C$). Observa-se maiores comprimentos no segundo caso ($> 1,8$ Å, essencialmente intermoleculares), que são responsáveis pela estabilização do empacotamento se comparado as distâncias mais variadas do primeiro caso (1,0 – 2,6 Å, em essência intramoleculares), atreladas as cargas altamente deslocadas em $N^{\oplus}$ e o fluxo de elétrons associado.

Contribuições em menor % foram relacionadas a interações $Fe \cdots O/O \cdots Fe$ (1,6%), $Cl \cdots O/O \cdots Cl$ (1,4%), $O \cdots N/N \cdots O$ (0,8%), $C \cdots Cl/Cl \cdots C$ (0,7%), $C \cdots N/N \cdots C$ (0,6%). Essas contribuições menores estão associadas, principalmente, a interações metal-ligante (coordenação e π -metal), interações de Van der Waals e empilhamentos $\pi - \pi$. Os mapas de índice de forma e curvatura estão plotados entre -1 a 1 Å e -4 a 0,4 Å, respectivamente, conforme mostrado na Figura 4.6(a-c). O índice de forma é um valor numérico entre -1 a +1 que se relaciona e indica as formas convexas, côncavas e curvaturas locais em um dado ponto na superfície. O mapa de curvatura se faz complementarmente útil ao entendimento visual do empacotamento por interações intermoleculares e intramoleculares vistos nos gráficos d_{norm} . Ainda, o gráfico de fragmentos indica a distribuição espacial dos grupos químicos funcionais associados a essas interações [43].

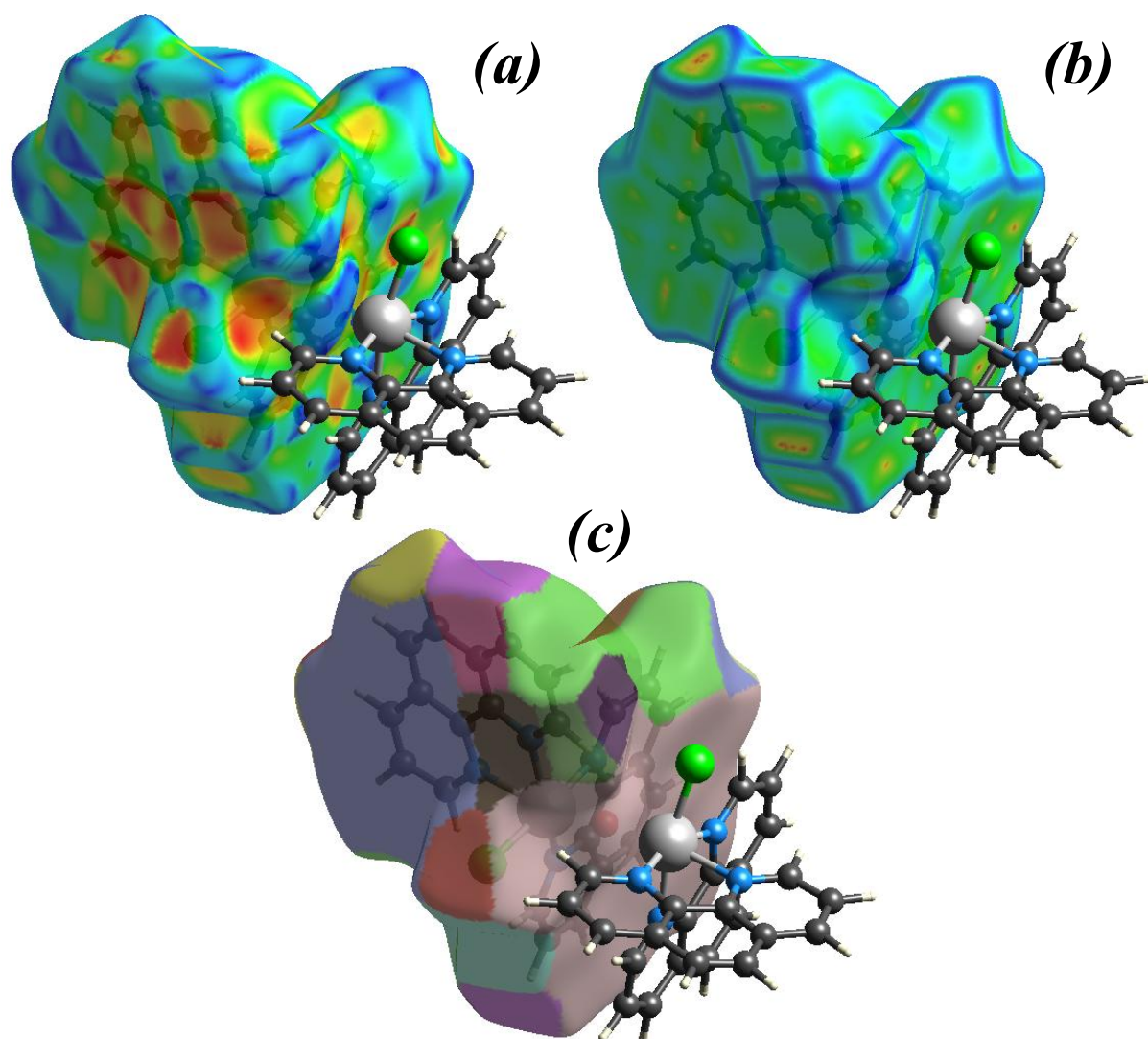


Figura 4.6. Superfícies de Hirshfeld mapeadas para (a) índice de forma, (b) curvatura e (c) fragmentação de grupos, para o complexo de coordenação CLOFENFe

Conforme observado no mapa do índice de forma, nota-se áreas convexas associadas a valores positivos que remetem a regiões do complexo envolvidas no empacotamento por meio de ligações de H e interações de Van der Waals [44], descritas anteriormente pelas contribuições observadas nos mapas d_{norm} . Contrastivamente, valores negativos para o índice de forma, que compreendem as regiões côncavas, sugerem os locais em que podem ocorrer impedimentos estéricos ou interações repulsivas, vistos especialmente nos entremeados dos anéis benzeno da 1,10-fenantrolina e na ligação $Fe - O - Fe$. Desse modo, ambas apresentam influência direta e indireta no arranjo das demais moléculas e átomos no empacotamento [45].

Essas interações também ficam evidentes a partir do mapa de curvatura, no qual regiões mais convexas diferem em cores intensas (entre verde e vermelho) com valores positivos, enquanto regiões de menor curvatura (isto é, bordas da superfície) estão essencialmente em azul para representar valores negativos. Desse modo, há evidência visual para as ligações de H e empilhamento $\pi - \pi$ nas regiões de bordas, ao passo que superfícies mais rasas ou planas estão associadas a grupos aromáticos ou moléculas π conjugadas [46,47].

Por sua vez, o mapa de fragmentos sugere os grupos funcionais químicos envolvidos no empacotamento. Observa-se, portanto, que há a presença grupos químicos principais, a citar: anéis aromáticos, heterociclos nitrogenados e locais de coordenação fornecidos pelos átomos de nitrogênio nos ligantes de fenantrolina, bem como pelo íon cloreto.

4.4.4. Abordagens Teórico-Experimentais sobre o Complexo CLOFENFe

4.4.4.1. Ligações e Ângulos Estimados por DFT

As geometrias otimizadas do complexo no vácuo e em solvatação por metanol estão na Figura 4.7(a,b). Parâmetros geométricos otimizados (comprimentos de ligação e ângulos de ligação), assim como as coordenadas XYZ obtidas ao nível de teoria proposto, estão nas Tabelas S4.1, S4.2 e S4.3, respectivamente, dos materiais suplementares a esse capítulo. As correlações entre comprimentos e ângulos experimentais obtidos por difração de Raios X em monocristal e teóricos estão nas Figuras S4.2(a,b).

Os pontos estacionários da otimização geométrica no vácuo e solvatado por metanol foram encontrados, respectivamente, após 4 e 33 avaliações da menor energia mínima por etapa, que contabilizaram um número médio de 53 e 47 ciclos SCF cada, e tempo médio de cálculo de 18,57 h e 18,49 h.

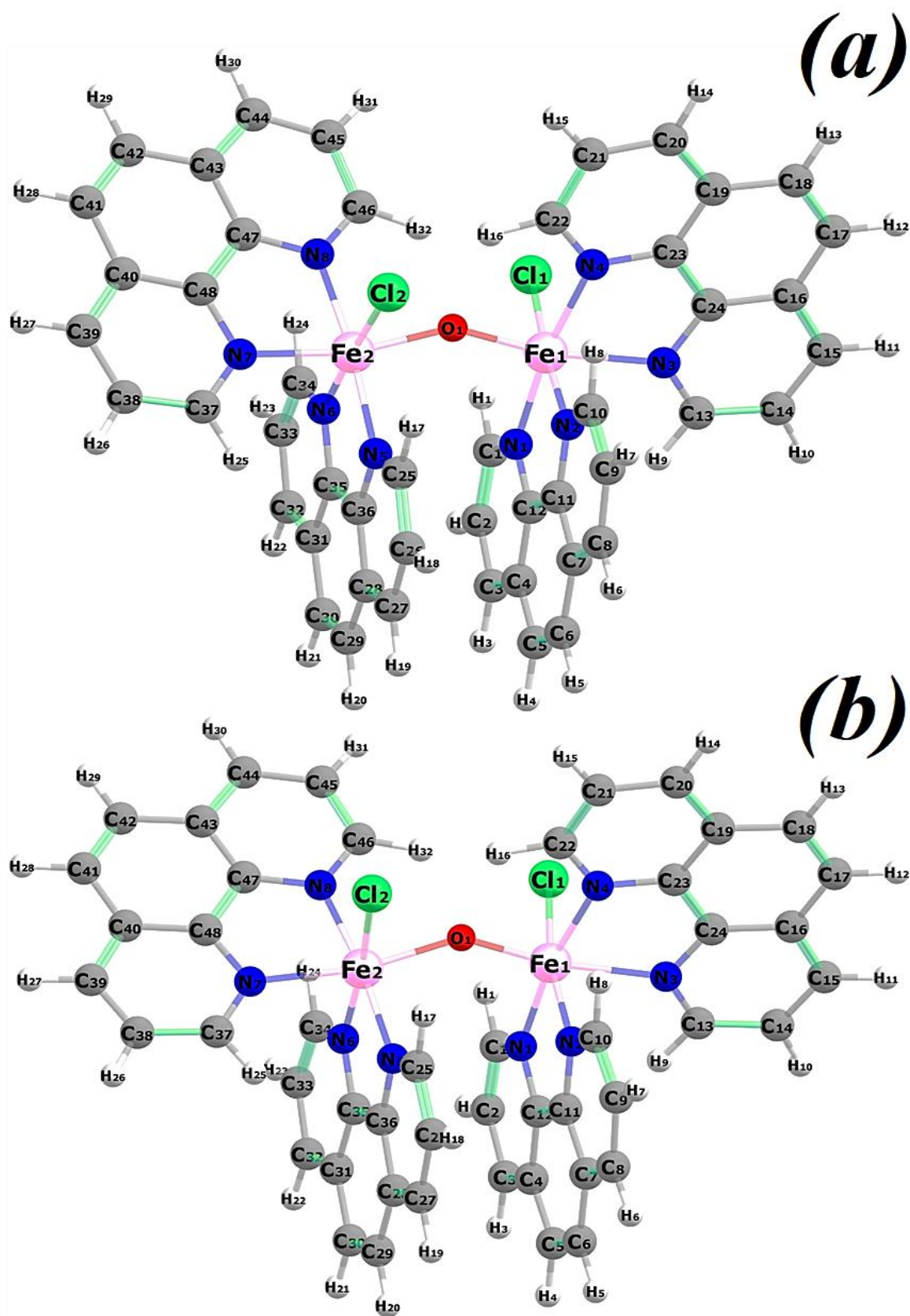


Figura 4.7. Geometria do complexo de coordenação CLOFENFe otimizada no vácuo (a) e em metanol (b), ao nível de teoria proposto

As etapas de otimização geométrica apresentaram ciclos de campo autoconsistente $\langle S^2 \rangle$ com baixa contaminação de spin no vácuo (3,70%, em média). Porém, sob efeito de solvatação em metanol, a contaminação de spins foi relativamente alta, na ordem de 15,08%. Antes das aniquilações cíclicas foram, em média, $\langle S^2 \rangle = 2,080$ (vácuo) e $\langle S^2 \rangle = 2,537$ (metanol) e, após as aniquilações cíclicas finais, reduziram-se a $\langle S^2 \rangle = 2,003$ (vácuo) e $\langle S^2 \rangle = 2,154$ (metanol).

Ressalta-se, pelo comportamento de contaminação de spin observado sob solvatação em metanol, que o caráter parcialmente covalente da ligação de coordenação $Fe - Cl$ pode ter sido um fator-chave, tendo em vista que mesmo o complexo possuindo carga geral 0 os cálculos de otimização ainda refletiram a natureza aniônica do íon Cl e, por isso, não foi suficientemente mínima a influência indesejada da mistura artificial dos diferentes estados de spin eletrônico. Isto é, infere-se que o nível de teoria adotado para os cálculos influenciou em menor magnitude na permissão que se espera às partes espaciais dos orbitais α e β de diferirem na forma não-restrita da função de onda aproximada, na perspectiva do nível fechado do complexo (isto é, sistema *closed shell*) [48].

Em relação as dimensões do complexo CLOFENFe no vácuo e em metanol, as variações nos comprimentos de ligação entre os dados experimentais e teóricos foram entre -0,170 e 0,258 Å (vácuo) e entre -0,170 e 0,223 Å (metanol), mostrando excelente correlação evidenciada pelos fortes coeficientes de Pearson de $r = 0,986$ e $r = 0,983$, ambos significantes ao nível de 95% de confiança ($n = 108$, $g.l. = 106$, $p < 0,05$) (Figura S4.2a). Conforme a Tabela S4.1 nos materiais suplementares, a maior diferença ocorreu na ligação de coordenação $Fe2 - N6$ com 0,258 Å e a menor nas ligações $C22 - H16$ e $C46 - H32$, ambas com -0,170 Å, nas moléculas de 1,10-fenantrolina. A diferença entre os ângulos de ligação experimentais e teóricos variou entre -24,56 e 17,01° (no vácuo) e entre -21,78 e 22,11° (em metanol), também apresentando forte correlação de Pearson $r = 0,942$ e $r = 0,947$ a um nível de confiança de 95% ($n = 193$, $g.l. = 191$, $p < 0,05$) (Figura S4.2b). Observou-se que, de acordo com o exposto na Tabela S4.2, tanto a maior diferença como a menor referentes aos ângulos de ligação experimental e teórico, foram observadas em $Fe1 - O1 - Fe2$ e $O1 - Fe2 - N5$.

Comparou-se também os comprimentos e ângulos das principais ligações de coordenação no complexo com os reportados por Saha *et al.* [17], listados na Tabela 4.4 a seguir. Conforme observado, as distâncias teóricas $Fe - N$ variaram entre 1,97 e 2,06 Å no vácuo e entre 1,98 e 2,10 Å em metanol, sendo comparáveis aos complexos de Fe(II) [49,50]. A distância da ligação $Fe - Cl$ é de aproximadamente 2,34 Å vácuo e 2,40 Å em metanol, uma distância típica de

ligações Fe(II) com átomos de cloro terminais [51,52]. A ligação $Fe - O - Fe$, formando uma ponte do tipo $\mu - oxo$, é distintamente não linear com um ângulo teórico de $151,6^\circ$ em vácuo e $146,5^\circ$ em metanol. A distância $Fe - \mu - O$ é de $1,73 \text{ \AA}$ em ambas as condições, o que é comparável a outros complexos de di-ferro(II) na literatura [53,54]. Ainda, a distância $Fe - Fe$ é de $3,49 \text{ \AA}$, típica para núcleos de complexos ligados por pontes de oxigênio [55,56].

Tabela 4.4. Comparação dos principais comprimentos e ângulos de ligação nos centros de coordenação do complexo CLOFENFe reportados por Saha et al. [17] àqueles obtidos pelo presente estudo no vácuo e sob solvatação de metanol

Comprimentos de Ligação (Å)			
Ligações*	DRX ¹	Vácuo ²	Metanol ²
$Fe - N1$	2,16	1,97(0,19)	1,98(0,18)
$Fe - N2$	2,22	1,97(0,25)	2,00(0,22)
$Fe - N3$	2,25	2,06(0,19)	2,10(0,15)
$Fe - N4$	2,14	1,99(0,15)	2,01(0,13)
$Fe - Cl$	2,32	2,34(0,02)	2,40(0,08)
$Fe - O$	1,78	1,73(0,05)	1,73(0,05)
$Fe - O - Fe$	3,54	3,49(0,06)	3,46(0,09)
Ângulo de Ligação			
Ligações*	DRX ¹	Vácuo ²	Metanol ²
$Fe - O - Fe$	168,6	151,6(17)	146,5(22,1)
$N1 - Fe - N2$	75,6	82,8(7,2)	82,5(6,9)
$N1 - Fe - N3$	89,2	91,2(2)	91,0(1,8)
$N3 - Fe - N4$	74,6	80,8(6,2)	80,0(5,4)
$N4 - Fe - N1$	158,9	171,8(12,9)	170,4(11,5)
$N4 - Fe - N2$	89,1	95,0(5,9)	92,9(3,8)
$N2 - Fe - N3$	84,4	89,2(4,8)	84,0(0,4)
$O - Fe - Cl1$	99,7	92,6(7,1)	94,3(5,4)

(*) Refere-se a simetria do complexo na qual se repetem os valores de comprimentos e ângulos. ¹ Valores obtidos do arquivo CIF depositado por Saha et al. [17]. ²Desvios absolutos entre os comprimentos e ângulos de ligação experimentais e calculados estão entre parênteses em itálico.

4.4.4.2. Descritores Globais de Reatividade e Potencial Eletrostático

A Tabela 4.5 mostra os valores dos descritores químicos globais de reatividade para o complexo CLOFENFe. Em química quântica, a energia percebida para os orbitais HOMO e LUMO, a diferença de energia (ΔE_g), o potencial de ionização (I), a afinidade eletrônica (A), a eletronegatividade (χ), a dureza (η), a maciez (ζ), o índice de eletrofilicidade (ω), e o potencial químico (μ) são propriedades úteis na determinação da reatividade de moléculas.

As energias dos orbitais HOMO e LUMO e os descritores apresentados na Tabela 4.5 refletem a capacidade de interação do complexo, sugerindo o potencial de aplicabilidade em processos que envolvam a troca, espontânea ou não, de elétrons com espécies químicas de interesse [57].

Tabela 4.5. Descritores de reatividade global do complexo CLOFENFe obtidos no nível de teoria proposto

Descritor	Relação HOMO/LUMO	Energia (eV)	
		Vácuo	Metanol
LUMO	-	-1,87	-2,08
HOMO	-	-2,78	-3,25
Δ_{Eg}	$\Delta_{Eg} = LUMO - HOMO$	0,92	1,16
Potencial de Ionização (PI)	$I = -HOMO$	2,78	3,25
Afinidade Eletrônica (AE)	$A = -LUMO$	1,87	2,08
Eletronegatividade (χ)	$\chi = -\frac{I + A}{2}$	-2,33	-2,67
Potencial Químico (μ)	$\mu = \frac{I + A}{2}$	2,33	2,67
Dureza (η)	$\eta = \frac{I - A}{2}$	0,46	0,58
Maciez (ζ)	$\zeta = \frac{1}{I - A}$	1,09	0,86
Índice de Eletrofilicidade (ω)	$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$	5,91	6,12

A energia dos orbitais HOMO e LUMO e os demais descritores na Tabela 4.5 são úteis no estudo da capacidade que o complexo tem de interagir com outras moléculas [58], que se traduz na aplicabilidade em processos que envolvem a troca espontânea ou não de elétrons entre espécies químicas com caráter poluente ou maléfico a saúde humana, por exemplo, por meio de mecanismos como catálise e adsorção, ambos comumente adotados na química verde.

Desse modo, a Figura 4.8 ilustra os orbitais HOMO e LUMO no complexo CLOFENFe, também acompanhados dos respectivos mapas de potencial eletrostático. Pode-se observar que, no vácuo e em metanol, a isosuperfície LUMO está associada aos anéis de 1,10-Fen orientados no eixo equatorial ao íon Fe(II) e, também, ao íon Fe(II), ao passo que a isosuperfície HOMO no vácuo e em metanol compreendem, respectivamente, as moléculas de 1,10-Fen orientadas paralelamente e a ligação $\mu - oxo$ em $Fe - O - Fe$, com contribuição de orbitais de ambos os íons Fe(II).

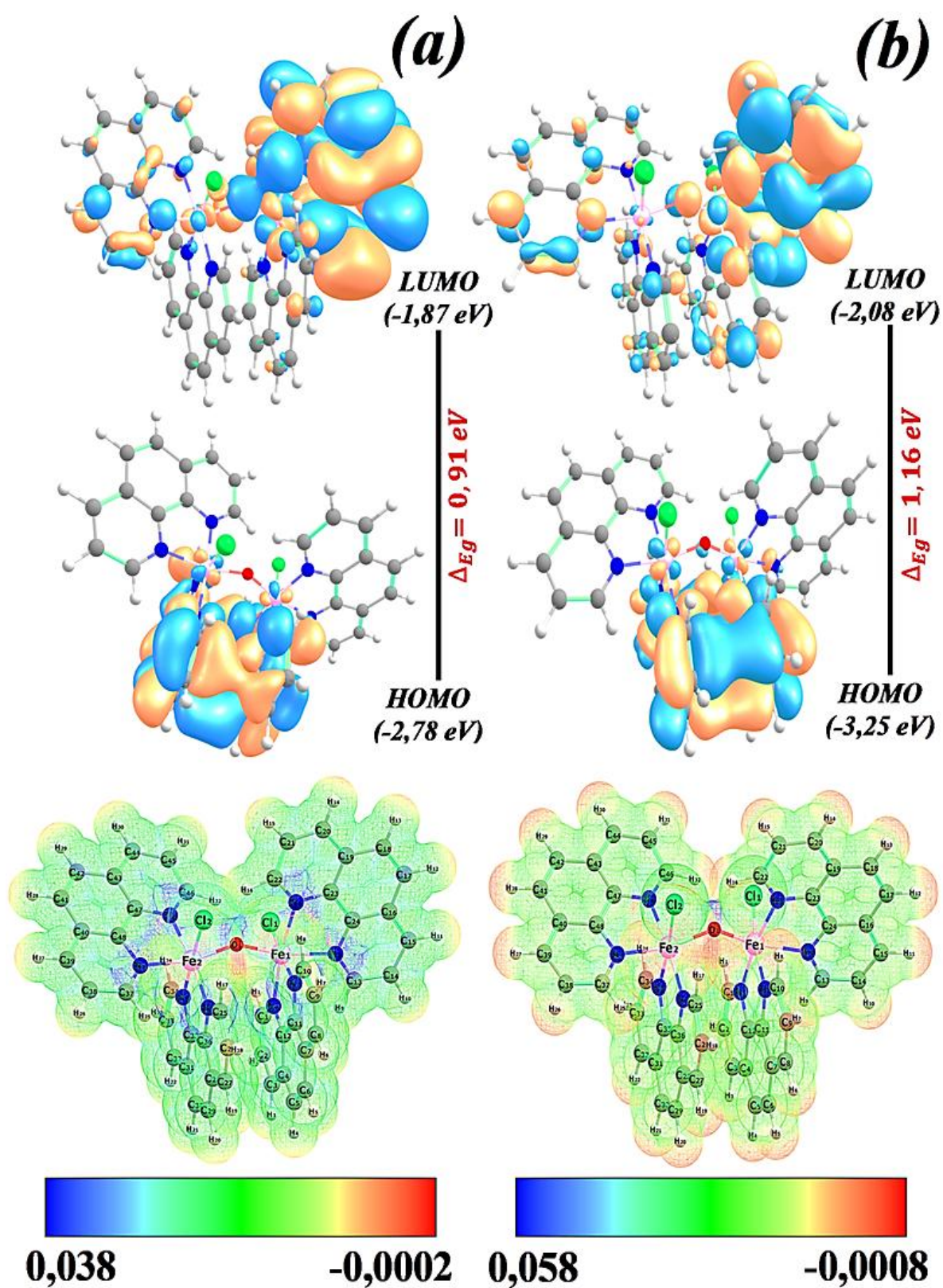


Figura 4.8. Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO no vácuo (a) e em metanol (b) do complexo CLOFENFe com respectivos mapas de potencial eletrostático

Em específico, tanto no vácuo como em metanol, a isosuperfície LUMO está ao longo dos anéis de benzeno das moléculas de 1,10-Fen, evidenciando sua contribuição para este estado excitado por meio de orbitais p interligados. Também podem ser observados orbitais d^* ao redor dos centros de coordenação, em que um íon $Fe(II)$ (rotulado como $Fe1$ na Figura 4.7 vista anteriormente) mostra suborbitais do tipo d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} e o outro íon $Fe(II)$ (rotulado como $Fe2$ na Figura 4.7) com suborbitais do tipo $d_{x^2-y^2}$. A isosuperfície HOMO apresenta mudança quando solvatado em metanol, se comparado ao obtido no vácuo, essencialmente pelas mudanças de sinal das cargas contribuintes oriundas das moléculas de 1,10-Fen dispostas paralelamente. Isto é, observa-se orbitais do tipo sigma (σ) oriundos da sobreposição frontal de orbitais atômicos, em especial dos orbitais hibridizados sp^2 de átomos de carbono e nitrogênio, bem como nota-se a sobreposição lateral de orbitais π oriundos da sobreposição lateral de orbitais atômicos p , essenciais em sistemas conjugados como a 1,10-fenantrolina, tendo em vista que contribuem para a nuvem de elétrons π deslocalizada. Percebe-se, ainda, a contribuição dos íons $Fe(II)$ pela hibridização do campo ligante octaédrico evidenciado pelos orbitais de baixa energia e_g (d_{xy} e d_{yz} no vácuo, e d_{xz} e d_{yz} em metanol). Os gaps de energia calculados de 0,91 eV (vácuo) e 1,16 eV (metanol) estão próximos e são similarmente pequenos, algo comumente observado em complexos de Fe mono- ou dinucleares, bem como de outros metais do bloco d previamente relatados na literatura, em que se destacam gaps de energia ≤ 5 eV [59]. No que tange os descritores químicos globais e as inferências feitas, pode-se comentar [60-63]:

O potencial de ionização (PI) representa a energia necessária para remover um elétron do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO). Para o complexo os valores de PI são 2,78 eV no vácuo e 3,25 eV no metanol. O maior PI no metanol indica maior estabilidade e menor reatividade do complexo em um solvente polar, em que essa estabilização tende a estar relacionada com interação eletrostática do solvente e, por isso, torna a ejeção de elétrons menos provável. A solvatação em metanol torna o complexo menos propenso à oxidação [60].

A afinidade eletrônica (AE) mede a mudança de energia quando um elétron é adicionado ao orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO). Para o complexo, os valores de AE são 1,87 eV no vácuo e 2,08 eV no metanol. A maior AE no metanol sugere que o complexo aceita mais prontamente um elétron em um solvente polar, e esse aumento indica uma estabilização aprimorada do LUMO devido aos efeitos de solvatação, tornando-o mais reativo em processos de redução [60,61].

O potencial químico (μ) indica a capacidade de uma molécula em trocar elétrons com seu entorno, servindo como uma medida de sua densidade eletrônica geral. Para o complexo, os valores de potencial químico são 2,33 eV no vácuo e 2,67 eV no metanol. O aumento do potencial químico no metanol sugere que o complexo é mais estabilizado e energeticamente favorável em um solvente polar. Esse valor mais alto indica que a solvatação melhora a capacidade do complexo de interagir com seu ambiente, tornando-o mais reativo em processos de troca de elétrons. A dureza (η) é uma medida da resistência de uma molécula à deformação ou polarização de sua nuvem eletrônica e reflete sua estabilidade geral. Para o complexo, os valores de dureza são 0,46 eV no vácuo e 0,58 eV no metanol. A maior dureza no metanol indica que o complexo é mais resistente a mudanças em sua distribuição eletrônica em um solvente polar. Esse aumento na dureza sugere que a solvatação, como observado nos demais descritores, tende a estabilizar o complexo, tornando-o menos reativo a perturbações externas e mais robusto na manutenção de sua estrutura eletrônica [61,62].

A maciez (ζ) é o recíproco da dureza e indica a facilidade com que a nuvem eletrônica de uma molécula pode ser deformada ou polarizada. Os valores de maciez são 1,09 eV no vácuo e 0,86 eV no metanol. A menor maciez no metanol sugere que o complexo é menos facilmente deformado em um solvente polar, reforçando a ideia de que a solvatação estabiliza a estrutura eletrônica. Consequentemente, a redução da suavidade no metanol implica que o complexo é menos reativo em processos que envolvem deformação da nuvem eletrônica. O índice de eletronegatividade (ω) mede a capacidade de uma molécula em aceitar elétrons, combinando seu potencial químico e dureza. Os valores do índice de eletronegatividade são 5,91 eV no vácuo e 6,12 eV no metanol, em que o valor ligeiramente mais alto no metanol indica que o complexo é um aceitador de elétrons mais forte em um solvente polar, o que por sua vez melhora a capacidade do complexo de participar em reações eletrofílicas, potencialmente aumentando sua reatividade em processos onde atua como aceitador de elétrons [62,63].

De modo geral, percebe-se que a solvatação em metanol aumenta a estabilidade e a reatividade do complexo. O maior potencial de ionização e dureza indicam uma estabilidade aumentada, enquanto a afinidade eletrônica elevada e o índice de eletrofiliidade sugerem uma maior capacidade de aceitar elétrons. O valor de eletronegatividade mais negativo reflete uma tendência mais forte de atrair elétrons. Essas mudanças tornam o complexo mais adequado para aplicações em catálise e química de coordenação, envolvendo processos redox e de aceitação de elétrons [62,63].

O momento dipolar de uma molécula indica a separação de cargas positivas e negativas e é uma medida de sua polaridade geral. Para o complexo CLOFENFe, pode-se observar que o momento dipolar é significativamente influenciado pelo ambiente. No vácuo, o momento dipolar é de 1,15 Debye e corre paralelo à ponte μ -oxo através dos ligantes de 1,10-fenantrolina, sugerindo uma distribuição de carga relativamente simétrica. No metanol, todavia, o momento dipolar aumenta dramaticamente para 9,51 Debye e atravessa o complexo através da ponte μ -oxo, indicando uma mudança substancial na distribuição de carga devido aos efeitos de solvatação. Esse aumento no momento dipolar no metanol implica que o solvente aumenta significativamente a polaridade em específico na região da ponte μ -oxo, o que pode levar a interações mais fortes com moléculas e solventes polares. Portanto, o alinhamento do momento dipolar através da ponte μ -oxo no metanol sugere uma separação de carga mais estabilizada e centralizada, que potencialmente afeta a reatividade do complexo e possíveis interações com outras espécies em um ambiente solvatado [64].

Os sítios reativos do complexo podem ser vistos nos mapas de potencial eletrostático representados na Figura 4.8(a,b). Nota-se que os contornos com cores variando entre verde e azul representam regiões de ataque nucleofílico do complexo, ao passo que as cores variando entre amarelo e vermelho apresentam susceptibilidade a ataque eletrofílico. Portanto, no vácuo, há susceptibilidade a ataques nucleofílicos nas ligações de N que a coordenam a 1,10-Fen aos íons Fe(II) e na ponte μ – *oxo* que, por sua vez, apresenta ambas as possibilidades dado o grau de instabilidade do complexo observado a partir dos descritores globais quanto em vácuo. Os íons Fe(II), entretanto, comportam-se fracamente eletrofílicos. Assim, na ausência de influência externa de solvatação, os contra-íons do complexo se comportam essencialmente como doadores de elétrons para estabilizarem-se, enquanto os íons Fe(II) estabilizam a energia de desdobramento do ambiente de coordenação recebendo elétrons do campo ligante. Por outro lado, quando em solvatação metanólica, observa-se uma troca de condições, visto que as regiões periféricas do complexo interagem de maneira eletrofílica com as moléculas de CH₃OH, por isso demonstrando aptidão em aceitar elétrons e estabilizar-se energeticamente, dando suporte aos valores observados para o potencial químico e o índice de eletronegatividade. As ligações de N e Cl coordenadas ao centro metálico, por sua vez, se tornam fracamente nucleofílicas, ao passo que os íons de Fe(II) se tornam mais eletrofílicos. A ligação μ – *oxo*, assim como no vácuo, permanece em um mix de caráter nucleofílico e eletrofílico pelo processo de procura da estabilidade energética em contato com o solvente.

4.4.4.3. Estudo dos Modos Vibracionais

As atribuições dos modos vibracionais observados para o complexo CLOFENFe podem ser consultadas na Tabela S4.4 dos materiais suplementares. Espectros de FT-IR e Raman estão aparecem na Figura 4.9. Pelo estudo de DRX, a estrutura do complexo pertence à simetria monoclinica e ao grupo espacial $C/2c$. Ainda, a estrutura CLOFENFe compreende 93 átomos e 4 unidades de coordenação formando a célula unitária. Portanto, o cristal apresenta 372 átomos e 1116 graus de liberdade.

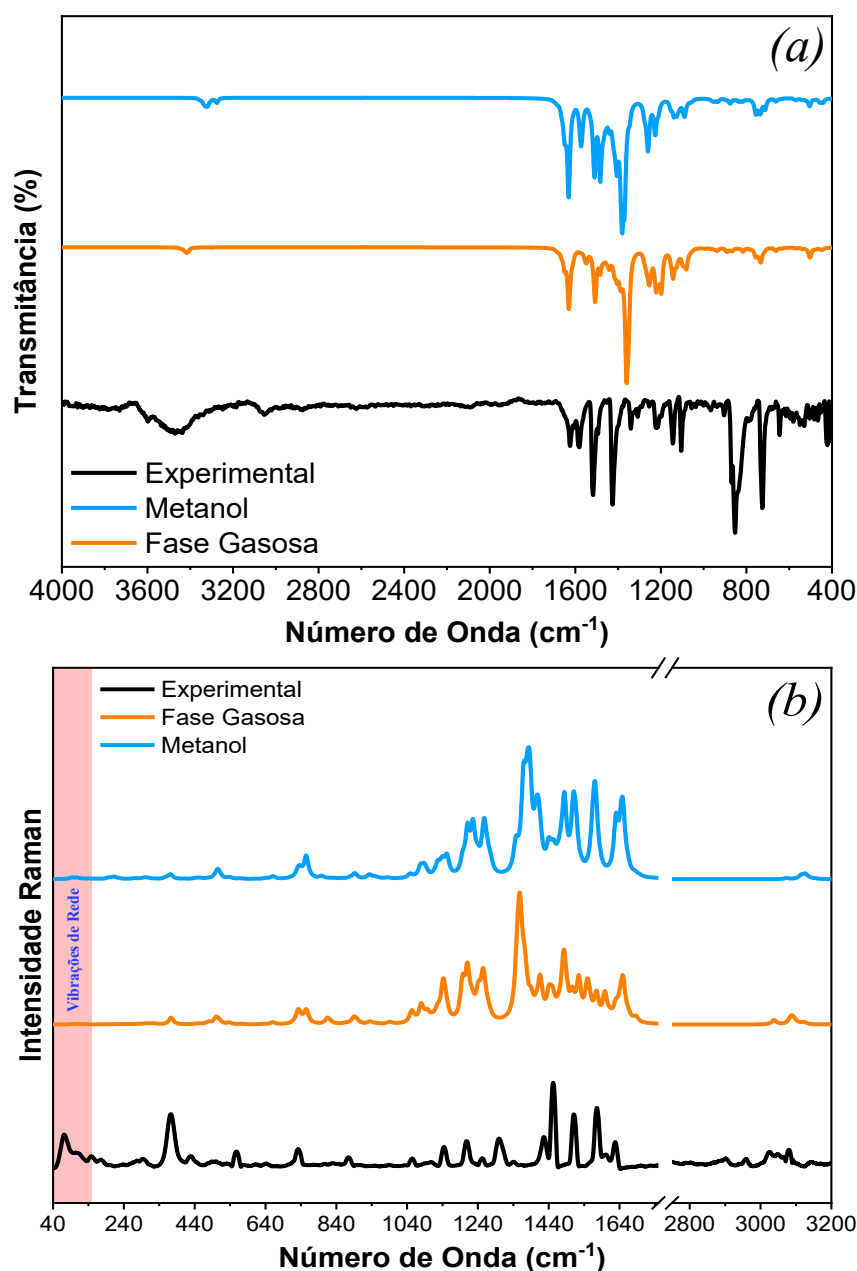


Figura 4.9. Espectros experimentais de IR (a) e Raman (b) para o complexo de coordenação CLOFENFe acompanhados dos espectros teóricos estimados no vácuo e sob solvatação

Com base na teoria de grupos [65], pressupõe-se uma representação irreduzível dos modos ativos no infravermelho e Raman de $\Gamma = 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$. As vibrações fundamentais ligadas à atividade Raman são A_g e B_g , enquanto as atividades IR são A_u e B_u . Dado que os 372 átomos na célula unitária do cristal CLOFENFe ocupam 93 sítios, os modos vibracionais, portanto, têm uma representação total como $\Gamma^{total} = 279A_g + 279B_g + 279A_u + 279B_u$. No entanto, ao estabelecer os modos acústicos para tais tipos de grupos espaciais como $\Gamma^{acústico} = A_u + 2B_u$, os modos ativos no IR e Raman podem então serem definidos como $\Gamma^{IR} = 278A_u + 277B_u$ e $\Gamma^{Raman} = 279A_g + 279B_g$.

Entre os 273 modos normais de vibração obtidos por DFT, somente 27% (75 modos) apresentaram significância vibracional igual ou superior a 9%, como previamente estipulado. Os números de onda e respectivos modos vibracionais significantes estão detalhados na Tabela S4.4 dos materiais suplementares. A análise VMARD indicou que 33 modos (44% do total) são atribuídos a estiramentos e os demais 42 (56% do total) atribuídos a deformações angulares. Dentre os estiramentos, há 12 simétricos (ν_s) (36,4%) e 23 assimétricos (ν_a) (63,6%), ao passo que dentre as deformações angulares observou-se todos os quatro modos principais: 9 deformações simétricas no plano (γ) (21,4%), 6 fora do plano (ω) (14,3%), 15 deformações assimétricas no plano (ρ) (35,7%) e 12 fora do plano (τ) (28,6%).

Como ilustrado na Figura 4.9 e na Tabela S4.4 suplementar, a banda plana (“*shoulder*”) de baixa intensidade entre 4000 e 3500 cm^{-1} no espectro IR experimental está relacionada aos ruídos instrumentais, tendo em vista a ausência de ligações $N-H$ [66]. As moléculas de água não-coordenadas ao complexo não foram incluídas nos cálculos DFT, para evitar a influência aquém do metanol na solvatação, razão pela qual os espectros teóricos mostram bandas até em torno de 3250 cm^{-1} . A região entre 3500 e 3000 cm^{-1} , tanto no vácuo como sob solvatação em metanol, está majoritariamente associada a modos vibracionais de estiramento (simétrico e assimétrico) de ligações $C-H$ nas moléculas de FEN que, em conjunto, estiram os anéis benzeno que as constituem, estando todas as moléculas de FEN no complexo envolvidas. Também está associado a estiramentos O-H. Não se observou modos vibracionais na região entre 1800 e 3000 cm^{-1} .

Adiante, região espectral entre 1300 e 1750 cm^{-1} apresentou, em essência, deformações angulares assimétricas no plano (“*rocking*”) atribuídas a ligações $C-C$, $C=C$ e $C-N$ componentes do *backbone* das moléculas de FEN, notada no espectros IR e Raman em torno de 1425 e 1427 cm^{-1} , respectivamente.

Desse modo, pensando no arranjo original das águas não-coordenadas ao complexo CLOFENFe, infere-se que esses modos vibracionais observados nas ligações de hidrogênio dos anéis benzênicos em FEN poderiam estar associados a esse arranjo, dada a natureza das ligações de empilhamento $\pi - \pi$ observadas anteriormente na análise estrutural. No espectro Raman, as bandas sequenciais presentes nessa mesma região citada foram, portanto, atribuídas a esses estiramentos, assim como deformações nos anéis de FEN. Em sequência, a região entre 1300 e 1080 cm^{-1} apresentou deformações angulares simétricas no plano (“*scissoring*”) e assimétricas no plano (“*rocking*”) por intermédio de ligações $C = C$, $C - C$, $C - N$, $C = C - H$ e $H - C = C - H$ do *backbone* de FEN, notadas tanto no vácuo como sob solvatação nos espectros IR e Raman em 1145 cm^{-1} e 1055 cm^{-1} (no espectro Raman) e 1144 cm^{-1} e 1063 cm^{-1} (no espectro IR). Na região entre 1000 e 850 cm^{-1} destacaram-se algumas deformações angulares assimétricas fora do plano (“*twisting*”) relacionadas as moléculas de FEN, em específico as ligações $C - C$, $C = C$ e $C - N$ nas proximidades atreladas diretamente ao ambiente de coordenação dos centros metálicos, que também estavam envolvidos. A primeira evidência de modo vibracional envolvendo os centros metálicos ocorreu em torno de 875 cm^{-1} (espectro Raman), região comum para manifestação de elementos metálicos [67], também percebida no espectro IR teórico sob solvatação em metanol (962 cm^{-1}), a qual também decorreu de uma deformação angular assimétrica fora do plano.

A região entre 850 cm^{-1} e 500 cm^{-1} foi atribuída, majoritariamente, a deformações angulares simétricas fora do plano (“*wagging*”), associadas a ligações $C = C - C = C$, ligações $C - C - N - C$, e ligações $C - N - Fe - N$, todas do *backbone* das moléculas de FEN. Notou-se, ainda, que essas ligações também sofreram deformações angulares assimétricas fora do plano. Mais modos vibracionais envolvendo os centros metálicos também foram observados, tanto no vácuo como em metanol, relacionados às ligações $Fe - O$, observadas em 661 cm^{-1} e 550 cm^{-1} (espectro IR) e 558 cm^{-1} (espectro Raman). Modos envolvendo os centros metálicos e os íons cloro foram observados sob solvatação em torno de 225 cm^{-1} e 216 cm^{-1} , todos relacionados a deformações angulares simétricas no plano. Atividades abaixo de 150 cm^{-1} são modos de rede dados como de baixa energia [68], observados a partir da banda proeminente associada a deformações simétricas fora do plano nas cadeias de carbono e das interações criadas pelas ligações de H em empilhamentos $\pi - \pi$ que estruturam a maior parte da rede cristalina.

4.4.4.4. Propriedades Eletrônicas

Espectros UV-Vis experimental e teórico e as forças oscilantes (no vácuo e em metanol) ao nível de teoria proposto estão apresentados na Figura 4.10. Principais estados de transição dos orbitais envolvidos na energia de excitação aparecem Tabela 4.6 e nas Figuras S4.4 e S4.5 do material suplementar. Experimentalmente, observou-se atividades eletrônicas significativas dentro da faixa de 200 a 700 nm e o máximo comprimento de onda ($\lambda_{\max}$) se deu próximo a 377 nm, o que é uma ocorrência usual para complexos coordenados a íons Fe^{2+} [69,70].

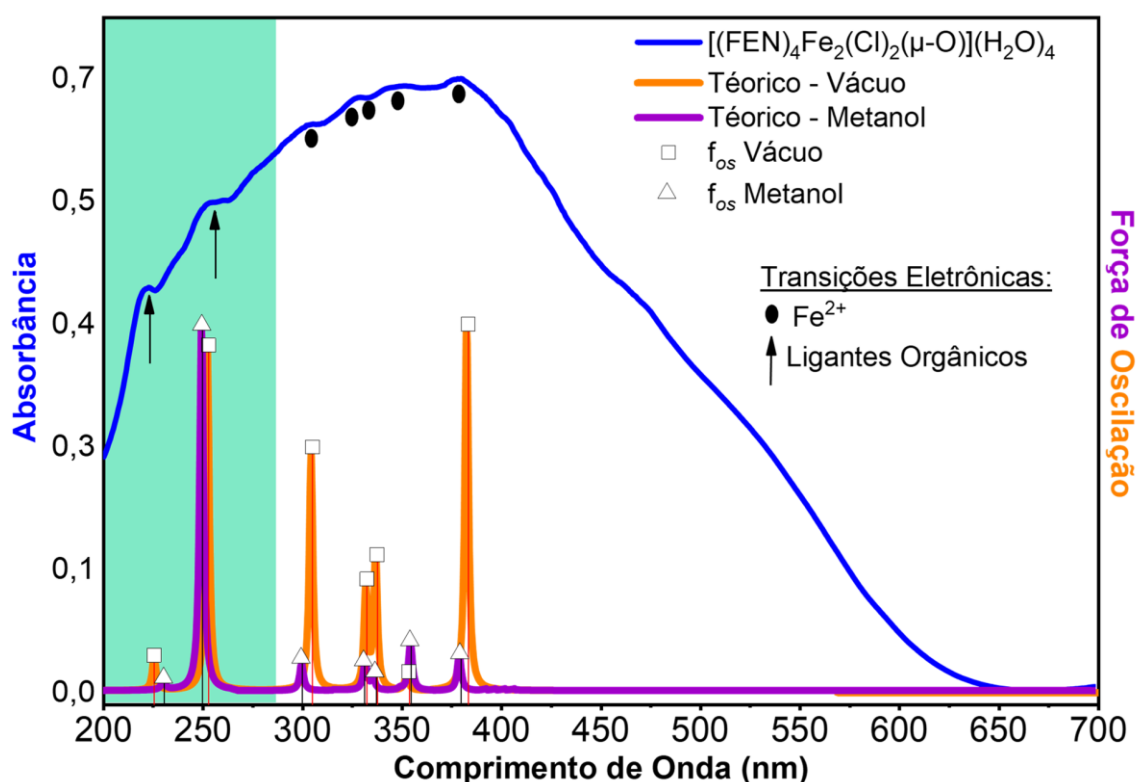


Figura 4.10. Espectros UV-Vis experimental, teórico (vácuo e metanol), e forças osciladoras (linhas tracejadas com pontos coloridos) do complexo CLOFENFe

Dado que o complexo CLOFENFe é formado por ligante de campo forte (1,10-Fen) e ligantes de campo fraco (íon cloro e íon O^{2-} da ligação $\mu - oxo$), há predominância de campo forte ao redor do ambiente de coordenação. Tal predominância, por sua vez, não mantém elétrons desemparelhados nos orbitais d e pode resultar em um menor movimento dos mesmos quando da ocorrência de variações na densidade eletrônica [71]. Evidência adicional para esse fenômeno decorre dos baixos valores observados para momento dipolo, além das análises de Mössbauer a respeito do momento magnético do complexo, pela qual Saha *et al.* [17] inferiu uma configuração de *spin* baixo para o complexo CLOFENFe.

Tabela 4.6. Principais transições eletrônicas experimentais e teóricas no vácuo e em metanol para o complexo CLOFENFe ao nível de teoria proposto

VÁCUO							
Estado	Experimental		Calculado		f_{os}	Transição H: HOMO L: LUMO	Contrib. (%)
	λ (nm)	E (eV)	λ (nm)	E (eV)			
1°	380	3,26	383	3,24	0,0013	$H \rightarrow H + 5$	76,4
2°	349	3,55	354	3,50	0,0022	$H \rightarrow H + 1$	76,9
3°	334	3,71	338	3,67	0,0002	$L - 1 \rightarrow L + 10$	44,2
4°	325	3,81	332	3,73	0,0002	$H \rightarrow H + 2$	88,8
5°	304	4,08	305	4,06	0,0001	$H - 1 \rightarrow H + 4$	34,9
6°	252	4,92	253	4,90	0,0008	$H \rightarrow H + 6$	57,7
7°	223	5,56	225	5,51	0,0006	$H \rightarrow H + 7$	33,2
METANOL							
Estado	Experimental		Calculado		f_{os}	Transição H: HOMO L: LUMO	Contrib. (%)
	λ (nm)	E (eV)	λ (nm)	E (eV)			
1°	380	3,26	381	3,25	0,0016	$H \rightarrow H + 5$	84,2
2°	349	3,55	355	3,49	0,0004	$L - 1 \rightarrow L + 8$	54,2
3°	334	3,71	337	3,68	0,0014	$H \rightarrow H + 1$	88,9
4°	325	3,81	331	3,74	0,0019	$H \rightarrow H + 6$	58,1
5°	304	4,08	300	4,13	0,0025	$H \rightarrow H + 2$	80,7
6°	252	4,92	250	4,96	0,0001	$L - 1 \rightarrow L + 15$	33,3
7°	223	5,56	231	5,37	0,0006	$H \rightarrow H + 3$	53,0

Observou-se que tanto no vácuo como em metanol não houve diretamente transições HOMO para LUMO ou vice-versa. É possível que um sistema não apresente transições diretas do HOMO para o LUMO em seus estados excitados, devido a fatores como: (a) restrições de simetria, que tornam certas transições proibidas, ou (b) um fraco acoplamento orbital, que reduz a probabilidade de transição [72]. Ressalta-se, ainda, que as regras de seleção relacionadas ao spin ou paridade também é um fator de impedimento para essas transições. Isto é, outras transições eletrônicas podem dominar se forem energeticamente mais favoráveis ou tiverem um acoplamento orbital mais forte. Em consequência, os estados excitados observados a partir de espectros UV-Vis tendem, portanto, resultar de uma variedade de transições orbitais ao invés de uma excitação direta do HOMO para o LUMO. Tal situação destaca a natureza complexa das excitações eletrônicas em sistemas moleculares como complexos de coordenação, especialmente para aqueles com mais de um núcleo metálico [73].

No geral, essas transições estão atribuídas a transferências de cargas dos ligantes para os íons metálicos (principalmente os pares de elétrons deslocalizados nos átomos de nitrogênio em FEN), transições tipo $d \rightarrow d^*$ a partir do desdobramento do orbital d nos íons Fe^{2+} ,

transições tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\sigma^* \rightarrow \sigma$ para ligações $C - C$ e $C - H$ nos anéis de benzeno de FEN, e transições tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\pi^* \rightarrow \pi$ oriundas da transferência de carga internas aos anéis de benzeno e do anel piridínico central na região do complexo, onde as moléculas de FEN estão verticalmente paralelas, bem como nas ligações $Fe - O - Fe$ e $Fe - Cl$. As intensidades de oscilação (f_{os}) no vácuo e metanol variaram entre 0,0001 e 0,0022 e 0,0001 e 0,0025, respectivamente, não observando transições proibidas, ou seja, nenhuma oscilação igual a zero ($f = 0$). A magnitude de f_{os} para uma transição eletrônica está proporcionalmente relacionada ao quadrado do momento dipolo de transição (D), por sua vez produzido a partir da influência da radiação eletromagnética em um dipolo elétrico [74]. As estimativas de gap óptico a partir dos dados de UV-Vis experimentais, pela aplicação da equação de Tauc e Wood (Quadros S4.1 e S4.2 e Figura S4.6 dos materiais suplementares), sugeriram um valor máximo de gap óptico de 3,10 eV associado a transições diretas permitidas ($\gamma = 2$), que condizem com a ausência de oscilações igual a zero (transições proibidas) e ao comportamento do campo de ligantes (fluxo de elétrons) em torno do ambiente de coordenação. Outros valores para a natureza da transição eletrônica (γ), como apresentado anteriormente, revelaram $gaps$ ópticos de 2,36 eV ($\gamma = 1/2$), 2,36 eV ($\gamma = 1/3$), and 2,49 eV ($\gamma = 2/3$).

4.4.5. Análise das Propriedades Térmicas

As curvas TG e DTA do cristal CLOFENFe aparecem na Figura 4.11 e os eventos térmicos apontados a seguir na Tabela 4.7.

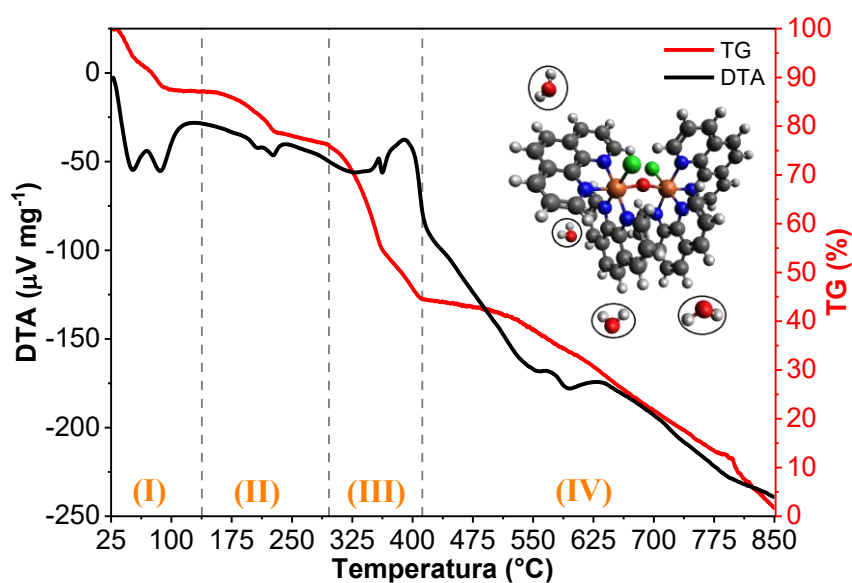


Figura 4.11. Decomposição térmica do cristal de CLOFENFe representada pela análise das curvas de TG e DTA

A decomposição térmica do cristal de CLOFENFe ocorre em 4 estágios principais. No Evento I, entre 25 e 138 °C, houve uma perda de massa de 7,93%. O comportamento da curva sugere a decomposição em vários estágios com produtos intermediários estáveis, o qual está associado a evaporação das águas de cristalização (não coordenadas) na amostra. Essa perda representou $78,62 \text{ g.mol}^{-1}$. No Evento II, entre 138 e 296 °C, houve uma perda de massa de 6,89%. O comportamento da curva sugere uma decomposição em estágios único, o qual deve estar associado a volatilização dos íons Cl na forma de haletos, comum para essa faixa de temperatura [75], representando uma perda de massa estimada em torno de $68,31 \text{ g.mol}^{-1}$. No Evento III, entre 296 e 412 °C, ocorreu perda de massa na ordem de 72,25% ($716,34 \text{ g.mol}^{-1}$). O comportamento da curva sugere que houve essencialmente uma decomposição em vários estágios com produtos intermediários estáveis, possivelmente atrelada a reações simultâneas de degradação das moléculas de FEN, em que é comum a múltiplos processos nessa faixa de temperatura [76]. A combinação de perda de massa da degradação orgânica e a presença de subprodutos das reações de oxidação fica refletida na curva TG. No Evento IV, ocorrido entre 412 e 860 °C, houve uma perda de massa de 12,51% ($124,03 \text{ g.mol}^{-1}$). O comportamento da curva sugere que houve essencialmente uma decomposição em estágio único, que pode estar atrelada a decomposição dos subprodutos não-estáveis intermediários formados durante o Evento III, tendo em vista as potenciais mudanças de subprodutos das reações de oxidação observadas para como *FeO*, *FeN* e eventuais *FeCl* que não tenham volatilizado.

Tabela 4.7. Fragmentação dos eventos observados nas análises térmicas de DTA e TG para o complexo de CLOFENFe

Geral		DTA		TG			
Fragmento	Etapa	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Massa Perdida		Massa Molar (g.mol^{-1})	
				%	mg	Exp.	Calc.
4 <i>H₂O</i>	I	25 – 138	50 (↓) 87 (↓)	7,93	0,26	72,08	78,62
2 Cl (Haletos)	II	138 – 296	206 (↓) 227 (↓)	6,89	0,23	70,90	68,31
4 <i>C₁₂H₈N₂</i>	III	296 – 412	358 (↑) 364 (↓) 392 (↑)	72,25	2,40	720,84	716,40
Óxidos e Intermediários	IV	412 – 860	557 (↓) 570 (↑) 595 (↓) 633 (↑)	12,51	0,42	127,66	128,15

* Cálculo da massa molar do complexo determinada por XRD de cristal único. ↓ - Endotérmico. ↑ - Exotérmico.

4.5. Conclusões

"CLOFENFe", um complexo de coordenação dinuclear $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ formado por FEN e íons Cl, primeiramente sintetizado por Saha *et al.* [17], teve estrutura cristalina obtida com sucesso por esse estudo, com adoção de método alternativo menos oneroso e menos poluidor, em detrimento ao método original de síntese, visando o princípio da economia de átomos. As análises teórico-experimentais levaram as seguintes conclusões e confirmações:

- I. Estrutura cristalina do complexo CLOFENFe apresenta a esperada simetria monoclinica pertencente ao grupo espacial $C/2c$ ($Z = 4$) reportada por Saha et al. [17], evidenciado no refinamento pelo método de Rietveld;
- II. A célula unitária possui empacotamento cristalino estruturado por meio de ligações de empilhamento $C - H \cdots O$, $C - O \cdots H$, $C - H \cdots \pi$, $H \cdots Cl$, e $\pi \cdots \pi$, todas evidenciadas por análises de superfície de Hirshfeld.
- III. A coordenação dos ligantes ao ambiente octaédrico distorcido d^6 de Fe^{II} é influenciado pelo efeito heteroléptico dos ligantes em um arranjo de campo majoritariamente forte, com influência geral da FEN, simetria O_h e estado de *spin* baixo, notados por análises de Mössbauer para momento magnético conduzidas por Saha et al. [17] e, também, pelas inferências feitas a partir das análises UV-Vis.
- IV. Cálculos DFT com funcional PBE1PBE e conjuntos de base da família *def2*, no vácuo e em metanol, evidenciaram uma correlação forte e estatisticamente significativa entre os comprimentos e ângulos de ligação experimentais e teóricos ($r > 0,94$, $p < 0,05$).
- V. Modos vibracionais obtidos e analisados pelo método VMARD estiveram em acordo com aqueles observados experimentalmente em espectros FT-IR e Raman.
- VI. Descritores globais de reatividade química, mapa de potencial eletrostático e momento dipolo indicaram uma forte influência do meio de solução na estabilidade e reatividade do complexo CLOFENFe, o que o condiciona para aplicações em processos de interação que envolvam transferência de elétrons.
- VII. Apresenta ótima estabilidade térmica (até 138 °C), ideal para aplicações em processos que envolvam variações de temperatura;

4.6. Referências Bibliográficas

- [1] BENESPERI, I.; SINGH, R.; FREITAG, M. Copper Coordination Complexes for Energy-Relevant Applications. **Energies**, [S.L.], v. 13, n. 9, p. 2198-2217, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/en13092198>.
- [2] HOGUE, R. W.; TOGHILL, K. E. Metal coordination complexes in nonaqueous redox flow batteries. **Current Opinion In Electrochemistry**, [S.L.], v. 18, p. 37-45, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coelec.2019.08.006>.
- [3] SHARMA, R.; KUMARI, A. Potential Applications of Biorenewable Nanocomposite Materials for Electrocatalysis, Energy Storage, and Wastewater Treatment. In: PATHANIA, D.; SINGH, L. **Biorenewable Nanocomposite Materials, Vol. 1: electrocatalysts and energy storage**. Washington, DC: ACS Publications, 2022. Cap. 2. p. 25-46. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2022-1410.ch002>
- [4] DUTTA, M.; BORA, J.; CHETIA, B. Overview on recent advances of magnetic metal–organic framework (MMOF) composites in removal of heavy metals from aqueous system. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 30, n. 6, p. 13867-13908, 2022. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-022-24692-0>.
- [5] ELATTAR, R. H.; EL-MALLA, S. F.; KAMAL, A. H.; MANSOUR, F. R. Applications of metal complexes in analytical chemistry: a review article. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 501, n. 215568, p. 1-22, 2024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215568>.
- [6] KUMAR, S.; JAIN, S.; NEHRA, M.; DILBAGHI, N.; MARRAZZA, G.; KIM, K.-H. Green synthesis of metal–organic frameworks: a state-of-the-art review of potential environmental and medical applications. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 420, n. 213407, p. 1-27, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213407>.
- [7] CHIPMAN, J. A.; BERRY, J. F. Paramagnetic Metal–Metal Bonded Heterometallic Complexes. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 120, n. 5, p. 2409-2447, 2020. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00540>.
- [8] AHMED, M. Recent advancement in bimetallic metal organic frameworks (M'MOFs): synthetic challenges and applications. **Inorganic Chemistry Frontiers**, [S.L.], v. 9, n. 12, p. 3003-3033, 2022. <http://dx.doi.org/10.1039/d2qi00382a>.
- [9] MONDAL, R.; GUIN, A. K.; CHAKRABORTY, G.; PAUL, N. D. Metal–ligand cooperative approaches in homogeneous catalysis using transition metal complex catalysts of redox noninnocent ligands. **Organic & Biomolecular Chemistry**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 296-328, 2022. <http://dx.doi.org/10.1039/d1ob01153g>.
- [10] LAI, C.; SHI, X.; LI, L.; CHENG, M.; LIU, X.; LIU, S.; LI, B.; YI, H.; QIN, L.; ZHANG, M. Enhancing iron redox cycling for promoting heterogeneous Fenton performance: a review. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 775, n. 145850, p. 1-17, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145850>.
- [11] VERMA, C.; VERMA, D. K.; BERDIMURODOV, E.; BARSOUM, I.; ALFANTAZI, A.; HUSSAIN, C. M. Green magnetic nanoparticles: a comprehensive review of recent progress in biomedical and environmental applications. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 59, n. 2, p. 325-358, 2023. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-023-08914-5>.

- [12] JANET, J. P. Data-Driven Mapping of Inorganic Chemical Space for the Design of Transition Metal Complexes and Metal-Organic Frameworks. In: AN, Y. **Machine Learning in Materials Informatics: Methods and Applications**. 1st ed. Washington, Dc: Acs Symposium Series, 2022. Cap. 7. p. 127-179. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2022-1416.ch007>.
- [13] DARARI, M.; FRANCÉS-MONERRIS, A.; MAREKHA, B.; DOUDOUH, A.; WENGER, E.; MONARI, A.; HAACKE, S.; GROS, P. C. Towards Iron(II) Complexes with Octahedral Geometry: synthesis, structure and photophysical properties. **Molecules**, [S.L.], v. 25, n. 24, p. 5991-6011, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25245991>.
- [14] MOSHER, M.; KELTER, P. Coordination Complexes. In: MOSHER, M.; KELTER, P. (Eds.) **An Introduction to Chemistry**, 2nd Ed, London: Springer Nature, 937 pp., 2023. https://doi.org/10.1007/978-3-030-90267-4_19.
- [15] MOHAN, B.; SHANMUGARAJU, S. Supramolecular coordination self-assembly - A general introduction. In: SHANMUGARAJU, S. (Ed.) **Supramolecular Coordination Complexes: Design, Synthesis, and Applications**, [S.L.], p. 1-25, 2023. London: Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-323-90582-4.00012-9>.
- [16] KARA, D. D.; RATHNANAND, M. Cocrystals and Drug–Drug Cocrystals of Anticancer Drugs: A Perception towards Screening Techniques, Preparation, and Enhancement of Drug Properties. **Crystals**, v. 12, n. 10, p. 1337-1364. <https://doi.org/10.3390/cryst12101337>.
- [17] SAHA, M. K.; DEY, D. K.; CHOUDHURY, C. R.; DEY, S. K.; MITRA, S.; LEHMANN, C. W. Isolation of a Novel Singly Oxo-bridged Low-spin Fe(II) Dimeric Complex: Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Study. **Chemistry Letters**, v. 32, n. 12, p. 1136-1137, 2003. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.1136>.
- [18] LUTTEROTTI, L. Maud: a Rietveld analysis program designed for the internet and experiment integration. **Acta Crystallographica Section A Foundations Of Crystallography**, [S.L.], v. 56, n. 1, p. 54-55, 2000. <http://dx.doi.org/10.1107/s0108767300021954>.
- [19] Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [20] ZHURKO, G. A.; ZHURKO, D. A. **ChemCraft: Tool for Treatment of the Chemical Data** (Version 1.8, Build 165) <http://www.chemcraftprog.com>.
- [21] ERNZERHOF, M.; SCUSERIA, G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional. **The Journal Of Chemical Physics** [S.L.]: v. 110, n. 11, p. 5029-5036, 1999. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478401>.

- [22] ALMLÖF, J.; GROPEN, O. Relativistic Effects in Chemistry. **Reviews In Computational Chemistry** [S. L.]: p. 203-244, 1996. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470125854.ch4>.
- [23] GRIMME, S.; EHRlich, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal Of Computational Chemistry**, [S.L.], v. 32, n. 7, p. 1456-1465, 2011. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- [24] SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 97, n. 4, p. 2571-2577, 1992. <http://dx.doi.org/10.1063/1.463096>.
- [25] SCHÄFER, A.; HUBER, C.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.]: v. 100, n. 8, p. 5829-5835, 1994. <http://dx.doi.org/10.1063/1.467146>.
- [26] BURSCH, M.; MEWES, J.-M.; HANSEN, A.; GRIMME, S. Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 61, n. 42, p. 1-27, 2022. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.202205735>.
- [27] MARTIN, J. M. L.; SANTRA, G. Empirical Double-Hybrid Density Functional Theory: a “third way” in between WFT and DFT. **Israel Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 60, n. 8-9, p. 787-804, 2019. <http://dx.doi.org/10.1002/ijch.201900114>.
- [28] COSSI, M.; REGA, N.; SCALMANI, G.; BARONE, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. **Journal Of Computational Chemistry**, [S.L.], v. 24, n. 6, p. 669-681, 2003. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.10189>.
- [29] SONI, P. L.; SONI, V. Stability of Complex Ion. Em: SONI, P. L.; SONI, V. (Eds.) **The Chemistry of Coordination Complexes and Transition Metals**, [S. L.], 1^a Ed., p. 1 – 5, 2021, CRC Press.
- [30] SONI, P. L.; SONI, V. General Characteristics of d-block Elements. Em: SONI, P. L.; SONI, V. (Eds.) **The Chemistry of Coordination Complexes and Transition Metals**, [S. L.], 1^a Ed., p. 1 – 26, 2021, CRC Press.
- [31] GENOUX, A.; PAULY, M.; ROONEY, C. L.; CHOI, C.; SHANG, B.; MCGUIGAN, S.; FATAFTAH, M. S.; KAYSER, Y.; SUHR, S. C. B.; DEBEER, S. Well-Defined Iron Sites in Crystalline Carbon Nitride. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 145, n. 38, p. 20739-20744, 2023. <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.3c05417>.
- [32] TEIXEIRA, F.; CORDEIRO, M. N. D. S. Improving Vibrational Mode Interpretation Using Bayesian Regression. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 456-470, 2018. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00439>.
- [33] SPACKMAN, P. R.; TURNER, M. J.; MCKINNON, J. J.; WOLFF, S. K.; GRIMWOOD, D. J.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. CrystalExplorer: a program for hirshfeld surface analysis, visualization, and quantitative analysis of molecular crystals. **Journal Of Applied Crystallography**, [S.L.], v. 54, n. 3, p. 1006-1011, 2021. <http://dx.doi.org/10.1107/s1600576721002910>.
- [34] CHAKRABORTY, D.; CHATTARAJ, P. K. Conceptual density functional theory based electronic structure principles. **Chemical Science**, [S.L.], v. 12, n. 18, p. 6264-6279, 2021. <http://dx.doi.org/10.1039/d0sc07017c>.

- [35] MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal Of Physical Chemistry Letters**, [S.L.], v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- [36] TAN, H. L.; ABDI, F. F.; NG, Y. H. Heterogeneous photocatalysts: an overview of classic and modern approaches for optical, electronic, and charge dynamics evaluation. **Chemical Society Reviews**, [S.L.]: v. 48, n. 5, p. 1255-1271, 2019. <http://dx.doi.org/10.1039/c8cs00882e>.
- [37] RAMEZANPOUR, B.; MIRZAEI, M.; JODAIAN, V.; SHAHRAK, M. N.; FRONTERA, A.; MOLINS, E. Seven and eight-coordinate Fe(III) complexes containing pre-organized ligand 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid: solvent effects, supramolecular interactions and DFT calculations. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.]: v. 484, p. 264-275, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.048>.
- [38] VLASENKO, V. G.; KUBRIN, S. P.; GARNOVSKII, D. A.; GUDA, A. A.; PANKIN, I. A.; TRIGUB, A. L. Spin-crossover in the iron(II) complex based on dihydro-bis(pyrazolyl)borate and 1,10-phenanthroline-5,6-dione. **Chemical Physics Letters**, [S.L.], v. 739, p. 136970, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136970>.
- [39] DIMIZA, F.; BARMPA, A.; CHRONAKIS, A.; HATZIDIMITRIOU, A. G.; SANAKIS, Y.; PAPADOPOULOS, A. N.; PSOMAS, G. Iron(III) Complexes with Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs: structure, antioxidant and anticholinergic activity, and interaction with biomolecules. **International Journal Of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 24, n. 7, p. 6391, 2023. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms24076391>.
- [40] ADEBESIN, T. T E.-O. N.; ALEEM, A.O; AYENI, F. Synthesis, characterisation, and antimicrobial studies of mixed ligands metal (II) complexes of sulfamethoxazole and n,n-donors heterocycles. **Fudma Journal Of Sciences**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 217-232, 2020. <http://dx.doi.org/10.33003/fjs-2020-0402-179>.
- [41] ROMANČZYK, P. P.; KUREK, S. S. Molecular Electrochemistry of Coordination Compounds - A Correlation Between Quantum Chemical Calculations and Experiment. Em: BROCLAWIK, E.; BOROWSKI, T.; RADON, M. Transition Metals in Coordination Environments – Computational Chemistry and Catalysis Viewpoints. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, v. 29. **Springer**, Cham, p. 409–438, 2019. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11714-6_13.
- [42] SPACKMAN, M. A.; JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. **Crystengcomm**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 19-32, 2009. <http://dx.doi.org/10.1039/b818330a>.
- [43] KOENDERINK, J. J.; VAN DOORN, A. J. Surface shape and curvature scales. **Image And Vision Computing**, [S.L.], v. 10, n. 8, p. 557-564, 1992. [http://dx.doi.org/10.1016/0262-8856\(92\)90076-f](http://dx.doi.org/10.1016/0262-8856(92)90076-f).
- [44] SETIFI, Z.; LANDEROS-RIVERA, B.; CORFIELD, P. W. R.; GIL, D. M.; CONTRERAS-GARCIA, J.; SETIFI, F.; STOECKLI-EVANS, H. Importance of non-covalent interactions in a nitrile anion metal-complex based on pyridine ligands: a theoretical and experimental approach. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1261, n. 132885, p. 1-9, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132885>.
- [45] SETIFI, Z.; GEIGER, D.; JELSCH, C.; MARIS, T.; GLIDEWELL, C.; MIRZAEI, M.; AREFIAN, M.; SETIFI, F. The first Fe(II) complex bearing end-to-end dicyanamide as a double bridging ligand: crystallography study and hirshfeld surface analysis; completed with a csd survey. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1173, p. 697-706, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.049>.

- [46] SELMI, W.; HOSNI, N.; MARCHIVIE, M.; NACEUR, J. B.; MAGHRAOUI-MEHERZI, H.; ZID, M.F. Electrochemical, vibrational, optical and Hirshfeld surface studies of 3D-bis[di(1,10-phenanthroline) (1,10-phenanthroline)] hexacyanoferrate ethanol trihydrate. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1254, n. 132320, p. 1-8, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132320>.
- [47] AVDEEVA, V. V.; KUBASOV, A. S.; KOROLENKO, S. E.; PRIVALOV, V. I.; MALININA, E. A.; KUZNETSOV, N. T. Iron(II), cobalt(II), and nickel(II) complexes with 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridyl and the macropolyhedral borane cluster [trans-B20H18]2- as counterion. **Polyhedron**, [S.L.], v. 217, n. 115740, p. 1-8, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2022.115740>.
- [48] CASANOVA, D.; KRYLOV, A. I. Spin-flip methods in quantum chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 22, n. 8, p. 4326-4342, 2020. <http://dx.doi.org/10.1039/c9cp06507e>.
- [49] SMITH, Gideon L.; REUTOVICH, Aliaksandra A.; SRIVASTAVA, Ayush K.; REICHARD, Ruth E.; WELSH, Cass H.; MELMAN, Artem; BOU-ABDALLAH, Fadi. Complexation of ferrous ions by ferrozine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline: implication for the quantification of iron in biological systems. **Journal Of Inorganic Biochemistry**, [S.L.], v. 220, p. 111460, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111460>.
- [50] HASSAN, Zainab M.; ALATTAR, Rawaa A.; ABASS, Suhad Kareem; MIHSEN, Hayder Hamied; ABBAS, Zainab Fadhil; HUSSAIN, Khalid A.. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Mixed Ligand (Imine of Benzidine and 1,10-Phenanthroline) Complexes with Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) Ions. **Chemistry & Chemical Technology**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 15-24, 2022. <http://dx.doi.org/10.23939/chcht16.01.015>.
- [51] LIU, Xiao-Lin; LI, Dong; ZHAO, Hai-Xia; DONG, Xin-Wei; LONG, La-Sheng; ZHENG, Lan-Sun. Inorganic–Organic Hybrid Molecular Materials: from multiferroic to magnetoelectric. **Advanced Materials**, [S.L.], v. 33, n. 50, p. 2004542, 2021. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.202004542>.
- [52] U-WANG, O.; SINGH, Rajkumar Bhupon; DEVI, Wahengbam Bembee; SINGH, Usham Ibotomba; DEVI, Rajkumari Bindiya; DEVI, Oinam Bijeta; SHAHANI, Ramina; SWU, Toka. New dinuclear Schiff base complexes of iron(II/III) and copper(II) ions: synthesis, crystal structure, and dna-binding studies. **Inorganic And Nano-Metal Chemistry**, [S.L.], v. 49, n. 11, p. 363-374, 2019. <http://dx.doi.org/10.1080/24701556.2019.1661457>.
- [53] WANG, Jia-Jun; CHEN, Xue; ZHANG, Bao-Sheng; LI, Chuan-Bi; WANG, Yin-Feng. Experimental (X-ray, TGA) and computation (NBO, AIM) studies of Iron(II) complex with thiabendazole and 5-aminoisophthalate. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1245, p. 131100, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131100>.
- [54] KABADAGI, Anand; CHIKKAMATH, Santosh; MANJANNA, Jayappa; KOBAYASHI, Satoru. In-situ complexation of o-phenanthroline in the interlayer of Fe(II)–montmorillonite. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 165, p. 148-154, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2018.08.014>.
- [55] KRULL, Cornelius; CASTELLI, Marina; HAPALA, Prokop; KUMAR, Dhaneesh; TADICH, Anton; CAPSONI, Martina; EDMONDS, Mark T.; HELLERSTEDT, Jack; BURKE, Sarah A.; JELINEK, Pavel. Iron-based trinuclear metal-organic nanostructures on a surface with local charge accumulation. **Nature Communications**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 3211, 2018. <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-05543-4>.

- [56] ZHANG, Kenneth; WALLIS, Matthew J.; CRAZE, Alexander R.; HAYAMI, Shinya; MIN, Hyunsung; FANNA, Daniel J.; BHADBHADE, Mohan M.; TIAN, Ruoming; MARJO, Christopher E.; LINDOY, Leonard F.. Spin crossover of a Fe(ii) mononuclear complex induced by intermolecular factors involving chloride and solvent ordering. **Dalton Transactions**, [S.L.], p. 706, 2024. <http://dx.doi.org/10.1039/d4dt00706a>.
- [57] KUZNETSOV, Aleksey E. Using conceptual DFT for studies of metal complexes: some interesting examples. **Chemical Reactivity**, [S.L.], p. 383-397, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-32-390259-5.00020-2>.
- [58] SAHOO, S.; ADHIKARI, C.; KUANAR, M.; MISHRA, B. A Short Review of the Generation of Molecular Descriptors and Their Applications in Quantitative Structure Property/Activity Relationships. **Current Computer Aided-Drug Design**, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 181-205, 2016. <http://dx.doi.org/10.2174/1573409912666160525112114>.
- [59] EL-SHWINIY, W. H.; GAMIL, M. A.; SADEEK, S. A.; ZORDOK, W. A.; EL-FARARGY, A. F. Ligational, DFT modeling and biological properties of some new metal complexes with 3-(bromoacetyl)coumarin and 1,10-phenanthroline. **Applied Organometallic Chemistry**, [S.L.], v. 34, n. 8, p. 1-12, 2020. <http://dx.doi.org/10.1002/aoc.5696>.
- [60] SHUKLA, S. N.; GAUR, P.; VAIDYA, P.; CHAURASIA, B.; JHARIYA, S. Biomimetic complexes of Mn(II), Fe(III), Co(II), and Ni(II) with 1,10-phenanthroline and a salen type ligand: tailored synthesis, characterization, DFT, enzyme kinetics, and antibacterial screening. **Journal Of Coordination Chemistry**, [S.L.], v. 71, n. 23, p. 3912-3933, 2018. <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2018.1536267>.
- [61] SADEEK, S. A.; MOHAMED, A.; ZORDOK, W.; AWAD, H.; EL-HAMID, S. A. Spectroscopic characterization, thermogravimetric, DFT and biological studies of some transition metals complexes with mixed ligands of meloxicam and 1,10 phenanthroline. **Egyptian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 64, p. 4197-4208, 2021. <http://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2021.56086.3211>.
- [62] FUKUZUMI, S.; LEE, Y.-M.; NAM, W. Structure and reactivity of the first-row d-block metal-superoxo complexes. **Dalton Transactions**, [S.L.], v. 48, n. 26, p. 9469-9489, 2019. <http://dx.doi.org/10.1039/c9dt01402k>.
- [63] ELSBY, M. R.; BAKER, R. T. Strategies and mechanisms of metal–ligand cooperativity in first-row transition metal complex catalysts. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 49, n. 24, p. 8933-8987, 2020. <http://dx.doi.org/10.1039/d0cs00509f>.
- [64] KUZNETSOV, A. E. Using conceptual DFT for studies of metal complexes: some interesting examples. **Chemical Reactivity**, [S.L.], p. 383-397, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-32-390259-5.00020-2.B>.
- [65] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 253-290, 1981. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250100152>.
- [66] ZONG, L.-P.; LI, J.; SHU, G.; LIU, X.; MARKS, R. S.; ZHANG, X.-J.; COSNIER, S.; SHAN, D. Rational Design of a Highly Dispersed Fe–N–C Nanosheet with 1,10-Phenanthroline-2,9-Dicarboxylic Acid as a Preorganized Ligand: boosted electrochemiluminescence detection of tetracycline. **Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 94, n. 2, p. 1325-1332, 2021. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.1c04558>.

- [67] SELMI, W.; ABDELHAK, J.; MARCHIVIE, M.; ZID, M. F. A comparative structural, spectroscopic, optical and photoluminescence studies by DFT of Fe(II) difluoro(oxalato)borate complex. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 352, p. 43-54, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.10.029>.
- [68] LADA, Z. G. The Investigation of Spin-Crossover Systems by Raman Spectroscopy: a review. **Magnetochemistry**, [S.L.], v. 8, n. 9, p. 108-137, 2022. <http://dx.doi.org/10.3390/magnetochemistry8090108>.
- [69] MOLNÁR, G.; MIKOLASEK, M.; RIDIER, K.; FAHS, A.; NICOLAZZI, W.; BOUSSEKSOU, A. Molecular Spin Crossover Materials: review of the lattice dynamical properties. **Annalen Der Physik**, [S.L.], v. 531, n. 10, p. 1-21, 2019. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.201900076>.
- [70] SINHA, N.; WENGER, O. S. Photoactive Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited States in 3d6 Complexes with Cr0, MnI, FeII, and CoIII. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 145, n. 9, p. 4903-4920, 2023. <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.2c13432>.
- [71] SINGH, J.; SRIVASTAV, A. N.; SINGH, N.; SINGH, A. **Stability Constants of Metal Complexes in Solution**. Em: SRIVASTVA, A. N. (Ed.) *Stability and Applications of Coordination Compounds*, IntechOpen, p. 41-58, 2020. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.90183>.
- [72] ARIGA, Katsuhiko; SHIONOYA, Mitsuhiko. Nanoarchitectonics for Coordination Asymmetry and Related Chemistry. **Bulletin Of The Chemical Society Of Japan**, [S.L.], v. 94, n. 3, p. 839-859, 2020. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20200362>.
- [73] PALMER, J.H. (2011). Transition Metal Corrole Coordination Chemistry. In: MINGOS, D., DAY, P., DAHL, J. (eds) *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes: I. Structure and Bonding*, vol 142. **Springer**, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/430_2011_52.
- [74] DISSADO, L. Dielectric Response. Em: KASAP, S.; CAPPER, P. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, **Spring Nature**, p. 187–212, 2006. https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7_10.
- [75] PECHENYUK, S. I.; DOMONOV, D. P.; GOSTEVA, A. N.. Thermal Decomposition of Cationic, Anionic, and Double Complex Compounds of 3d-Metals. **Russian Journal Of General Chemistry**, [S.L.], v. 91, n. 9, p. 1834-1861, 2021. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363221090310>.
- [76] BRAUN, D. E.; SCHNEEBERGER, A.; GRIESSER, U. J. Understanding the role of water in 1,10-phenanthroline monohydrate. **Crystengcomm**, [S.L.], v. 19, n. 41, p. 6133-6145, 2017. <http://dx.doi.org/10.1039/c7ce01371j>.

ANEXO I

MATERIAIS SUPLEMENTARES

CAPÍTULO III

Figuras, Quadros e Tabelas

Quadro S3.1. Cálculos necessários para a equação de Wood e Tauc com dados de absorbância UV-Vis para determinação da energia do bandgap e natureza das transições eletrônicas no cristal SUCFENFe

Comparando a equação de Wood e Tauc com a equação de uma linha reta em um plano XY onde E_g são plotados contra $(\alpha h\nu)^n$, a inclinação da curva conforme E_g aumenta faz com que a linha reta encontre a abscissa (eixo x) de modo que a interceptação pode ser definida como zero:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \Leftrightarrow y = m(x) \therefore 0 = A(h\nu - E_g)$$

Resolvendo para E_g (gap óptico) encontramos como um produto da constante de Planck e a frequência do fóton:

$$h\nu = E_g$$

A partir desta última relação, a extrapolação da região linear da plotagem de E_g contra $(\alpha h\nu)^n$ para cada valor de n (2 e 1/2 para transições permitidas e 2/3 e 1/3 para transições proibidas) define um valor de referência em E_g referindo-se ao bandgap óptico observado para cada caso, conforme visto nos gráficos mostrados na Fig. S3.6 das figuras suplementares ao capítulo III desse trabalho. Seguindo, da Lei de Beer-Lambert a determinação do coeficiente de absorção (α) toma o x como o caminho óptico em experimentos UV-Vis (l) para configurar:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} = I_0 e^{-\alpha l} \Leftrightarrow \left(\frac{I}{I_0}\right) = e^{-\alpha l}$$

Aplicando log em ambos os lados, bem como o fato de que $\log(e) = 0,4343$ e $\log(m^n) = n \log(m)$, obtemos o seguinte:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log(e^{-\alpha l}) = -\alpha l \log(e) = -\alpha l(0,4343)$$

Aplicando a propriedade $\log(m/n) = -\log(n/m)$ eliminamos o sinal negativo e estabelecemos a relação abaixo, onde A é a absorbância UV-Vis:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = A = \alpha l(0,4343)$$

Resolvendo a última relação para α tomando l como 1 cm (dimensão interna padrão para uma cubeta de quartzo), obtemos o seguinte:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = A = \alpha l(0,4343) \Rightarrow \alpha = 2,302 \frac{A}{l} \Rightarrow \alpha = 2,302 A \text{ cm}^{-1}$$

Portanto, usando os dados experimentais de absorbância (A) encontramos o coeficiente de absorção em termos de cm^{-1} .

Quadro S3.2. Continuação dos cálculos necessários para a equação de Wood e Tauc com dados de absorbância UV-Vis para determinação da energia do bandgap e natureza das transições eletrônicas no cristal SUCFENFe

O tratamento da energia incidente em unidades factíveis (eV) considerou a seguinte relação:

$$E = h\nu$$

Substituindo ν como a razão entre a constante de Planck e a constante de velocidade da luz de Webber (c), obtemos:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Assumindo $h = 6,625 \times 10^{-34} \text{ J}$, $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$ e λ medido em m estabelece:

$$E = \frac{6,625 \times 10^{-34} (\text{Js}) * 2,998 \times 10^8 (\text{m/s})}{\lambda (\text{m})}$$

Tomando também $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ simplifica a última relação para:

$$E = \frac{1,986 \times 10^{-25} * (\text{eV m})}{\lambda (\text{m}) * 1,602 \times 10^{-19}} = \frac{1,240 \times 10^{-6} * (\text{eV m})}{\lambda (\text{m})}$$

Agora, tomando $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, reescrevemos e simplificamos a última relação para:

$$E = \frac{1240 \times 10^{-9} * (\text{eV m})}{\lambda (\text{m})} = \frac{1240 * (\text{eV } 10^{-9} \text{ m})}{\lambda (\text{m})} = \frac{1240 * (\text{eV nm})}{\lambda (\text{m})}$$

Portanto, em unidades factíveis de eV, a energia incidente pode ser calculada a partir dos dados de absorbância da seguinte relação:

$$E = \frac{1240}{\lambda} (\text{eV})$$

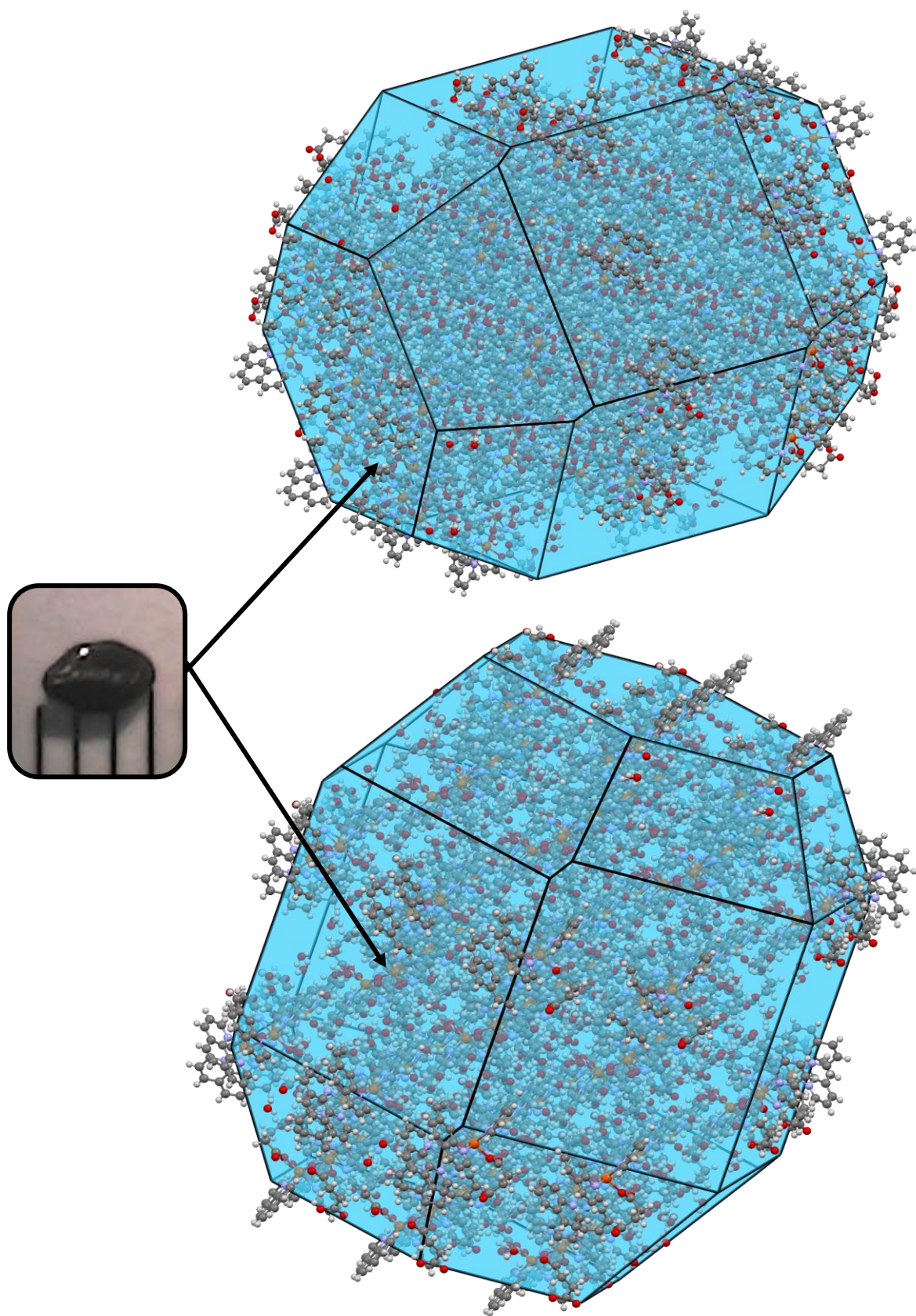


Figura S3.1. Geometria do cristal formado pelo complexo SUCFENFe

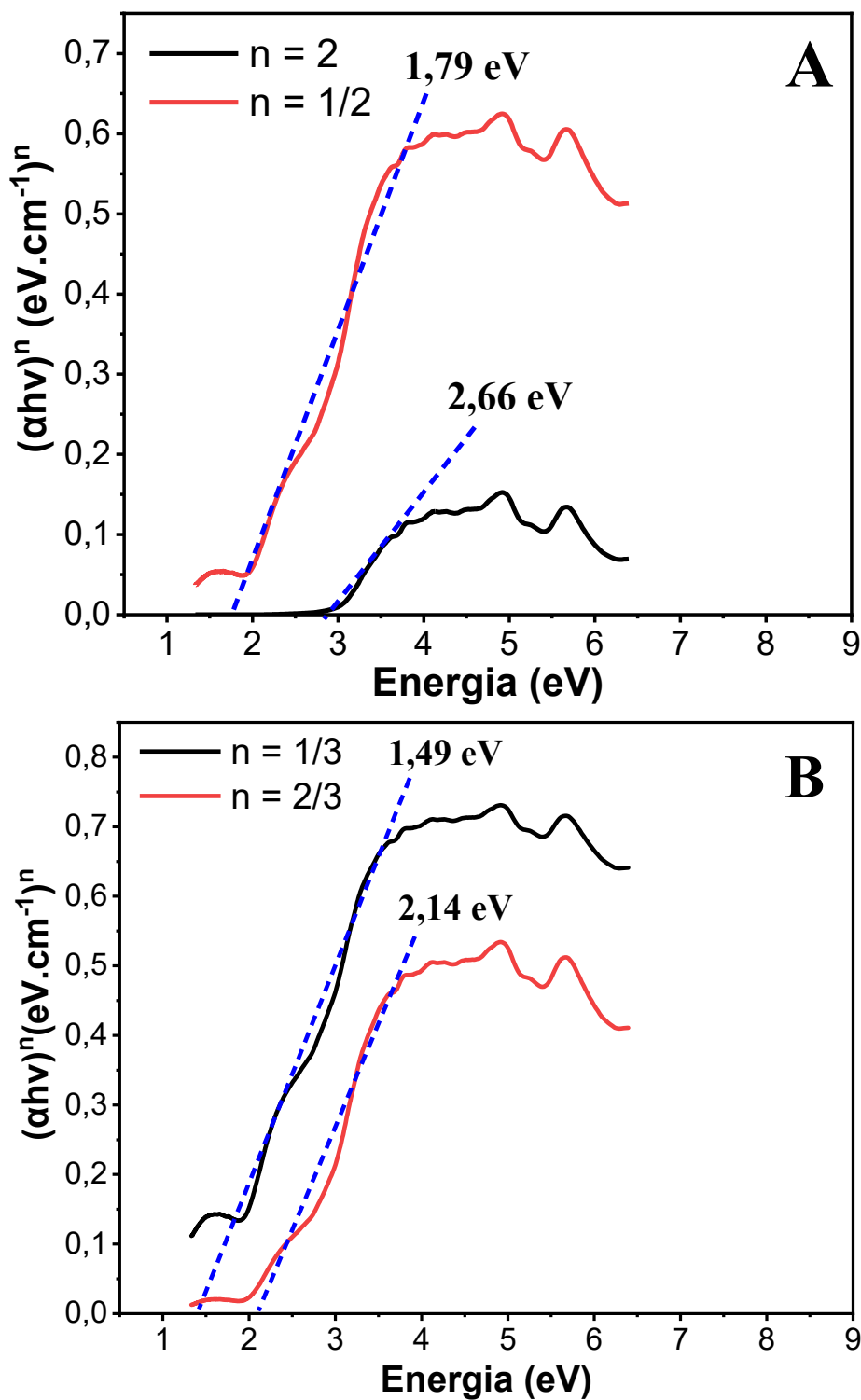


Figura S3.2. Gráficos de Wood e Tauc para medição do intervalo de banda óptica por meio da equação de Tauc $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ em diferentes valores de γ (2, 1/2, 2/3 e 1/3) para determinar a natureza das transições eletrônicas do complexo SUCFENFe, em que 2 e 1/2 são para transições permitidas diretas e indiretas (a) e 2/3 e 1/3 denotam transições proibidas diretas e indiretas (b).

ANEXO II

MATERIAIS SUPLEMENTARES

CAPÍTULO IV

Figuras, Quadros e Tabelas

Quadro S4.1. Cálculos necessários para a equação de Wood e Tauc com dados de absorbância UV-Vis para determinação da energia do bandgap e natureza das transições eletrônicas no cristal CLOFENFe

Comparando a equação de Wood e Tauc com a equação de uma linha reta em um plano XY onde E_g são plotados contra $(\alpha h\nu)^n$, a inclinação da curva conforme E_g aumenta faz com que a linha reta encontre a abcissa (eixo x) de modo que a interceptação pode ser definida como zero:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \Leftrightarrow y = m(x) \therefore 0 = A(h\nu - E_g)$$

Resolvendo para E_g (gap óptico) encontramos como um produto da constante de Planck e a frequência do fóton:

$$h\nu = E_g$$

A partir desta última relação, a extrapolação da região linear da plotagem de E_g contra $(\alpha h\nu)^n$ para cada valor de n (2 e 1/2 para transições permitidas e 2/3 e 1/3 para transições proibidas) define um valor de referência em E_g referindo-se ao bandgap óptico observado para cada caso, conforme visto nos gráficos mostrados na Fig. S3.6 das figuras suplementares ao capítulo III desse trabalho. Seguindo, da Lei de Beer-Lambert a determinação do coeficiente de absorção (α) toma o x como o caminho óptico em experimentos UV-Vis (l) para configurar:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} = I_0 e^{-\alpha l} \Leftrightarrow \left(\frac{I}{I_0}\right) = e^{-\alpha l}$$

Aplicando log em ambos os lados, bem como o fato de que $\log(e) = 0,4343$ e $\log(m^n) = n \log(m)$, obtemos o seguinte:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log(e^{-\alpha l}) = -\alpha l \log(e) = -\alpha l(0,4343)$$

Aplicando a propriedade $\log(m/n) = -\log(n/m)$ eliminamos o sinal negativo e estabelecemos a relação abaixo, onde A é a absorbância UV-Vis:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = A = \alpha l(0,4343)$$

Resolvendo a última relação para α tomando l como 1 cm (dimensão interna padrão para uma cubeta de quartzo), obtemos o seguinte:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = A = \alpha l(0,4343) \Rightarrow \alpha = 2,302 \frac{A}{l} \Rightarrow \alpha = 2,302 A \text{ cm}^{-1}$$

Portanto, usando os dados experimentais de absorbância (A) encontramos o coeficiente de absorção em termos de cm^{-1} .

Quadro S4.2. Continuação dos cálculos necessários para a equação de Wood e Tauc com dados de absorbância UV-Vis para determinação da energia do bandgap e natureza das transições eletrônicas no cristal SUCFENFe

O tratamento da energia incidente em unidades factíveis (eV) considerou a seguinte relação:

$$E = h\nu$$

Substituindo ν como a razão entre a constante de Planck e a constante de velocidade da luz de Webber (c), obtemos:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Assumindo $h = 6,625 \times 10^{-34} \text{ J}$, $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$ e λ medido em m estabelece:

$$E = \frac{6,625 \times 10^{-34} (\text{Js}) * 2,998 \times 10^8 (\text{m/s})}{\lambda (\text{m})}$$

Tomando também $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ simplifica a última relação para:

$$E = \frac{1,986 \times 10^{-25} * (\text{eV m})}{\lambda (\text{m}) * 1,602 \times 10^{-19}} = \frac{1,240 \times 10^{-6} * (\text{eV m})}{\lambda (\text{m})}$$

Agora, tomando $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, reescrevemos e simplificamos a última relação para:

$$E = \frac{1240 \times 10^{-9} * (\text{eV m})}{\lambda (\text{m})} = \frac{1240 * (\text{eV } 10^{-9} \text{ m})}{\lambda (\text{m})} = \frac{1240 * (\text{eV nm})}{\lambda (\text{m})}$$

Portanto, em unidades factíveis de eV, a energia incidente pode ser calculada a partir dos dados de absorbância da seguinte relação:

$$E = \frac{1240}{\lambda} (\text{eV})$$

Tabela S4.1. Comprimentos de ligação da estrutura do complexo CLOFENFe obtidos experimentalmente e teoricamente mostrados de acordo com a rotulagem dos átomos nas informações cristalográficas

Comprimentos de Ligação (Å)											
Ligações	DRX	DFTv	Δv^*	DFTm	Δm^*	Ligações	DRX	DFTv	Δv^*	DFTm	Δm^*
<i>C1 – H1</i>	0,930	1,093	-0,163	1,093	-0,163	<i>O1 – Fe2</i>	1,778	1,862	-0,084	1,892	-0,114
<i>C1 – C2</i>	1,394	1,390	0,004	1,392	0,002	<i>C25 – H17</i>	0,930	1,094	- 0,164	1,093	- 0,163
<i>C1 – N1</i>	1,343	1,345	- 0,002	1,333	0,010	<i>C25 – C26</i>	1,394	1,396	- 0,002	1,396	- 0,002
<i>C2 – H2</i>	0,930	1,092	- 0,162	1,091	- 0,161	<i>C25 – N5</i>	1,343	1,338	0,005	1,333	0,011
<i>C2 – C3</i>	1,357	1,397	- 0,040	1,405	- 0,048	<i>C26 – H18</i>	0,930	1,092	- 0,162	1,091	- 0,161
<i>C3 – H3</i>	0,928	1,092	- 0,164	1,093	- 0,165	<i>C26 – C27</i>	1,357	1,390	- 0,033	1,393	- 0,036
<i>C3 – C4</i>	1,403	1,417	- 0,014	1,396	0,007	<i>C27 – H19</i>	0,928	1,092	- 0,164	1,092	- 0,164
<i>C4 – C5</i>	1,436	1,426	0,010	1,439	- 0,003	<i>C27 – C28</i>	1,403	1,415	- 0,012	1,406	- 0,003
<i>C4 – C12</i>	1,414	1,416	- 0,002	1,423	- 0,009	<i>C28 – C29</i>	1,436	1,427	0,009	1,437	- 0,001
<i>C5 – H4</i>	0,930	1,092	- 0,162	1,093	- 0,163	<i>C28 – C36</i>	1,414	1,415	- 0,001	1,415	- 0,001
<i>C5 – C6</i>	1,326	1,384	- 0,058	1,363	- 0,037	<i>C29 – H20</i>	0,930	1,092	- 0,162	1,093	- 0,163
<i>C6 – H5</i>	0,928	1,092	- 0,164	1,093	- 0,165	<i>C29 – C30</i>	1,326	1,379	- 0,053	1,364	- 0,038
<i>C6 – C7</i>	1,430	1,418	0,012	1,437	- 0,007	<i>C30 – H21</i>	0,928	1,092	- 0,164	1,092	- 0,164
<i>C7 – C8</i>	1,416	1,416	0,000	1,398	0,019	<i>C30 – C31</i>	1,430	1,424	0,006	1,432	- 0,002
<i>C7 – C11</i>	1,411	1,420	- 0,009	1,422	- 0,011	<i>C31 – C32</i>	1,416	1,413	0,003	1,406	0,010
<i>C8 – H6</i>	0,931	1,093	- 0,162	1,093	- 0,162	<i>C31 – C35</i>	1,411	1,416	- 0,005	1,415	- 0,004
<i>C8 – C9</i>	1,343	1,378	- 0,035	1,399	- 0,056	<i>C32 – H22</i>	0,931	1,093	- 0,162	1,093	- 0,162
<i>C9 – H7</i>	0,930	1,091	- 0,161	1,091	- 0,161	<i>C32 – C33</i>	1,343	1,381	- 0,038	1,384	- 0,041
<i>C9 – C10</i>	1,394	1,409	- 0,015	1,398	- 0,004	<i>C33 – H23</i>	0,930	1,092	- 0,162	1,091	- 0,161
<i>C10 – H8</i>	0,931	1,090	- 0,159	1,092	- 0,161	<i>C33 – C34</i>	1,394	1,403	- 0,009	1,405	- 0,011
<i>C10 – N2</i>	1,319	1,322	- 0,002	1,327	- 0,008	<i>C34 – H24</i>	0,931	1,090	- 0,159	1,092	- 0,161
<i>C11 – C12</i>	1,427	1,428	- 0,001	1,405	0,022	<i>C34 – N6</i>	1,319	1,327	- 0,008	1,322	- 0,003
<i>C11 – N2</i>	1,351	1,350	0,001	1,368	- 0,017	<i>C35 – C36</i>	1,427	1,431	- 0,004	1,423	0,004
<i>C2 – N1</i>	1,356	1,348	0,008	1,370	- 0,014	<i>C35 – N6</i>	1,351	1,350	0,001	1,358	- 0,007
<i>C13 – H9</i>	0,930	1,092	- 0,162	1,092	- 0,162	<i>C36 – N5</i>	1,356	1,347	0,009	1,357	- 0,001

<i>C13 – C14</i>	1,400	1,405	- 0,005	1,406	- 0,006	<i>C37 – H25</i>	0,930	1,092	- 0,162	1,092	- 0,162
<i>C13 – N3</i>	1,317	1,321	- 0,004	1,321	- 0,004	<i>C37 – C38</i>	1,400	1,404	- 0,004	1,405	- 0,005
<i>C14 – H10</i>	0,929	1,091	- 0,162	1,091	- 0,162	<i>C37 – N7</i>	1,317	1,324	- 0,007	1,324	- 0,007
<i>C14 – C15</i>	1,382	1,381	0,001	1,381	0,001	<i>C38 – H26</i>	0,929	1,091	- 0,162	1,091	- 0,162
<i>C15 – H11</i>	0,930	1,093	- 0,163	1,093	- 0,163	<i>C38 – C39</i>	1,382	1,381	0,001	1,381	0,001
<i>C15 – C16</i>	1,426	1,410	0,016	1,411	0,015	<i>C39 – H27</i>	0,930	1,093	- 0,163	1,092	- 0,162
<i>C16 – C17</i>	1,457	1,434	0,023	1,435	0,023	<i>C39 – C40</i>	1,426	1,410	0,017	1,411	0,015
<i>C16 – C24</i>	1,404	1,411	- 0,007	1,412	- 0,008	<i>C40 – C41</i>	1,457	1,435	0,022	1,435	0,022
<i>C17 – H12</i>	0,931	1,093	- 0,162	1,092	- 0,161	<i>C40 – C48</i>	1,404	1,411	- 0,007	1,411	- 0,007
<i>C17 – C18</i>	1,307	1,364	- 0,057	1,365	- 0,058	<i>C41 – H28</i>	0,931	1,093	- 0,162	1,092	- 0,161
<i>C18 – H13</i>	0,929	1,093	- 0,164	1,092	- 0,163	<i>C41 – C42</i>	1,307	1,365	- 0,058	1,365	- 0,058
<i>C18 – C19</i>	1,427	1,434	- 0,007	1,434	- 0,007	<i>C42 – H29</i>	0,929	1,093	- 0,164	1,092	- 0,163
<i>C19 – C20</i>	1,407	1,412	- 0,005	1,412	- 0,005	<i>C42 – C43</i>	1,427	1,434	- 0,007	1,435	- 0,008
<i>C19 – C23</i>	1,437	1,410	0,028	1,411	0,026	<i>C43 – C44</i>	1,407	1,411	- 0,004	1,411	- 0,004
<i>C20 – H14</i>	0,929	1,093	- 0,164	1,093	- 0,164	<i>C43 – C47</i>	1,437	1,410	0,027	1,411	0,027
<i>C20 – C21</i>	1,338	1,380	- 0,042	1,381	- 0,043	<i>C44 – H30</i>	0,929	1,093	- 0,164	1,093	- 0,164
<i>C21 – H15</i>	0,930	1,091	- 0,161	1,091	- 0,161	<i>C44 – C45</i>	1,338	1,382	- 0,044	1,382	- 0,044
<i>C21 – C22</i>	1,386	1,408	- 0,022	1,407	- 0,021	<i>C45 – H31</i>	0,930	1,092	- 0,162	1,091	- 0,161
<i>C22 – H16</i>	0,929	1,099	- 0,170	1,099	- 0,170	<i>C45 – C46</i>	1,386	1,408	- 0,022	1,407	- 0,021
<i>C22 – N4</i>	1,338	1,322	0,016	1,322	0,016	<i>C46 – H32</i>	0,929	1,099	- 0,170	1,097	- 0,168
<i>C23 – C24</i>	1,414	1,430	- 0,016	1,431	- 0,017	<i>C46 – N8</i>	1,338	1,325	0,013	1,325	0,013
<i>C23 – N4</i>	1,348	1,347	0,001	1,348	0,000	<i>C47 – C48</i>	1,414	1,428	- 0,014	1,429	- 0,015
<i>C24 – N3</i>	1,367	1,350	0,017	1,349	0,018	<i>C47 – N8</i>	1,348	1,348	0,000	1,351	- 0,002
<i>N1 – Fe1</i>	2,158	1,969	0,189	1,981	0,177	<i>C48 – N7</i>	1,367	1,354	0,013	1,353	0,014
<i>N2 – Fe1</i>	2,220	1,972	0,249	2,001	0,220	<i>N5 – Fe2</i>	2,158	1,975	0,184	1,982	0,176
<i>N3 – Fe1</i>	2,248	2,063	0,185	2,098	0,150	<i>N6 – Fe2</i>	2,220	1,962	0,258	2,012	0,208
<i>N4 – Fe1</i>	2,136	1,993	0,143	2,008	0,128	<i>N7 – Fe2</i>	2,248	1,996	0,252	2,025	0,223
<i>Fe1 – Cl1</i>	2,318	2,340	- 0,022	2,404	- 0,086	<i>N8 – Fe2</i>	2,136	1,977	0,159	1,980	0,156
<i>Fe1 – O1</i>	1,778	1,734	0,045	1,725	0,054	<i>Fe2 – Cl2</i>	2,318	2,354	- 0,036	2,444	- 0,126

* Δv e Δm representam a diferença entre os comprimentos de ligação experimentais e teóricos no vácuo e em metanol, respectivamente.

Tabela S4.2. Ângulos de ligação do complexo CLOFENFe obtidos experimentalmente e teoricamente mostrados de acordo com a rotulagem dos átomos nas informações cristalográficas

Ângulos de Ligação (°)																	
Ângulos	DRX	DFTv	Δv	DFTm	Δm	Ângulos	DRX	DFTv	Δv	DFTm	Δm	Ângulos	DRX	DFTv	Δv	DFTm	Δm
H1 – C1 – C2	118,95	123,78	-4,83	122,22	-3,27	C19 – C23 – C24	122,33	120,43	1,90	120,33	2,00	C35 – C36 – N5	117,41	115,82	1,59	116,49	0,92
H1 – C1 – N1	118,89	114,85	4,04	114,90	3,99	C19 – C23 – N4	120,90	123,27	-2,37	123,08	-2,18	H25 – C37 – C38	117,63	120,80	-3,17	120,71	-3,08
C2 – C1 – N1	122,26	121,36	0,90	122,87	-0,61	C24 – C23 – N4	116,75	116,30	0,45	116,58	0,17	H25 – C37 – N7	117,77	116,61	1,16	116,71	1,06
C1 – C2 – H2	119,95	118,83	1,12	119,37	0,58	C16 – C24 – C23	118,39	120,02	-1,63	119,91	-1,52	C38 – C37 – N7	124,60	122,59	2,01	122,58	2,02
C1 – C2 – C3	119,93	120,54	-0,61	119,49	0,44	C16 – C24 – N3	123,65	123,48	0,17	123,38	0,27	C37 – C38 – H26	121,65	119,11	2,54	119,25	2,40
H2 – C2 – C3	120,11	120,62	-0,51	121,14	-1,03	C23 – C24 – N3	117,92	116,50	1,42	116,71	1,21	C37 – C38 – C39	116,79	119,80	-3,01	119,65	-2,86
C2 – C3 – H3	119,94	121,18	-1,24	120,96	-1,02	C1 – N1 – C12	118,12	118,89	-0,77	118,33	-0,21	H26 – C38 – C39	121,56	121,09	0,47	121,10	0,46
C2 – C3 – C4	120,03	118,95	1,08	119,08	0,95	C1 – N1 – Fe1	126,35	128,30	-1,95	129,02	-2,67	C38 – C39 – H27	119,26	121,13	-1,87	121,07	-1,81
H3 – C3 – C4	120,03	119,84	0,19	119,96	0,07	C12 – N1 – Fe1	115,5	112,57	2,93	112,15	3,35	C38 – C39 – C40	121,85	118,88	2,97	118,98	2,87
C3 – C4 – C5	124,60	125,59	-0,99	124,93	-0,33	C10 – N2 – C11	118,51	119,54	-1,03	118,41	0,10	H27 – C39 – C40	119,09	120,00	-0,91	119,96	-0,87
C3 – C4 – C12	116,89	116,23	0,66	117,63	-0,74	C10 – N2 – Fe1	127,89	127,85	0,04	129,70	-1,81	C39 – C40 – C41	126,40	124,54	1,86	124,37	2,03
C5 – C4 – C12	118,51	118,17	0,34	117,43	1,08	C11 – N2 – Fe1	113,24	112,60	0,64	111,63	1,61	C39 – C40 – C48	115,28	116,94	-1,66	116,95	-1,67
C4 – C5 – H4	119,27	118,09	1,18	118,13	1,14	C13 – N3 – C24	117,9	118,66	-0,76	118,74	-0,84	C41 – C40 – C48	118,25	118,51	-0,26	118,68	-0,43
C4 – C5 – C6	121,54	121,91	-0,37	121,72	-0,18	C13 – N3 – Fe1	129,3	129,37	-0,07	129,48	-0,18	C40 – C41 – H28	118,78	118,38	0,40	118,41	0,37
H4 – C5 – C6	119,19	120,00	-0,81	120,16	-0,97	C24 – N3 – Fe1	112,68	111,77	0,91	111,78	0,90	C40 – C41 – C42	122,50	121,28	1,22	121,19	1,31
C5 – C6 – H5	119,19	120,40	-1,21	120,28	-1,09	C22 – N4 – C23	117,96	119,70	-1,74	119,64	-1,68	H28 – C41 – C42	118,72	120,33	-1,61	120,40	-1,68
C5 – C6 – C7	121,67	120,74	0,93	121,41	0,26	C22 – N4 – Fe1	124,18	125,87	-1,69	125,46	-1,28	C41 – C42 – H29	118,92	120,29	-1,37	120,38	-1,46
H5 – C6 – C7	119,15	118,86	0,29	118,31	0,84	C23 – N4 – Fe1	117,86	114,33	3,53	114,89	2,97	C41 – C42 – C43	122,21	121,19	1,02	121,12	1,09
C6 – C7 – C8	124,52	125,72	-1,20	124,83	-0,31	N1 – Fe1 – N2	75,64	82,80	-7,16	82,53	-6,89	H29 – C42 – C43	118,87	118,53	0,34	118,50	0,37
C6 – C7 – C11	118,77	118,41	0,36	117,52	1,25	N1 – Fe1 – N3	89,2	91,21	-2,01	91,02	-1,82	C42 – C43 – C44	125,67	125,02	0,65	124,63	1,04
C8 – C7 – C11	116,72	115,86	0,86	117,65	-0,93	N1 – Fe1 – Cl1	94,8	93,99	0,81	93,18	1,62	C42 – C43 – C47	116,30	118,35	-2,05	118,56	-2,26
C7 – C8 – H6	119,94	119,50	0,44	119,95	-0,01	N1 – Fe1 – O1	99,98	99,78	0,20	99,81	0,17	C44 – C43 – C47	118,02	116,64	1,38	116,81	1,21
C7 – C8 – C9	119,97	119,76	0,21	119,09	0,88	N2 – Fe1 – N3	84,41	89,15	-4,74	83,96	0,45	C43 – C44 – H30	120,14	119,82	0,32	119,87	0,27
H6 – C8 – C9	120,09	120,73	-0,64	120,95	-0,86	N2 – Fe1 – N4	89,09	95,04	-5,95	92,95	-3,86	C43 – C44 – C45	119,67	119,06	0,61	119,01	0,66
C8 – C9 – H7	120,28	120,99	-0,71	121,30	-1,02	N2 – Fe1 – O1	89,99	93,53	-3,54	97,78	-7,79	H30 – C44 – C45	120,19	121,13	-0,94	121,12	-0,93
C8 – C9 – C10	119,46	120,00	-0,54	119,37	0,09	N3 – Fe1 – N4	74,67	80,77	-6,10	80,03	-5,36	C44 – C45 – H31	120,33	121,22	-0,89	120,97	-0,64
H7 – C9 – C10	120,26	119,00	1,26	119,32	0,94	N3 – Fe1 – Cl1	87,5	85,23	2,27	84,65	2,85	C44 – C45 – C46	119,35	120,22	-0,87	120,05	-0,70
C9 – C10 – H8	118,51	121,47	-2,96	120,48	-1,97	N4 – Fe1 – Cl1	97,93	87,34	10,59	89,51	8,42	H31 – C45 – C46	120,32	118,56	1,76	118,98	1,34
C9 – C10 – N2	122,99	121,34	1,65	122,92	0,07	N4 – Fe1 – O1	94,41	88,29	6,12	89,19	5,22	C45 – C46 – H32	117,99	123,21	-5,22	123,08	-5,09
H8 – C10 – N2	118,50	117,15	1,35	116,60	1,91	Cl1 – Fe1 – O1	99,7	92,62	7,08	94,26	5,44	C45 – C46 – N8	124,07	121,24	2,83	121,64	2,43
C7 – C11 – C12	119,72	120,86	-1,14	121,13	-1,41	Fe1 – O1 – Fe2	168,59	151,58	17,01	146,48	22,11	H32 – C46 – N8	117,94	115,54	2,40	115,26	2,68

<i>C7 – C11 – N2</i>	122,33	123,46	-1,13	122,49	-0,16	<i>H17 – C25 – C26</i>	118,95	123,71	-4,76	122,75	-3,80	<i>C43 – C47 – C48</i>	122,33	120,62	1,71	120,42	1,91
<i>C12 – C11 – N2</i>	117,95	115,67	2,28	116,37	1,58	<i>H17 – C25 – N5</i>	118,89	114,71	4,18	114,72	4,17	<i>C43 – C47 – N8</i>	120,90	123,55	-2,65	123,45	-2,55
<i>C4 – C12 – C11</i>	119,75	119,90	-0,15	120,78	-1,03	<i>C26 – C25 – N5</i>	122,16	121,57	0,59	122,52	-0,36	<i>C48 – C47 – N8</i>	116,75	115,83	0,92	116,13	0,62
<i>C4 – C12 – N1</i>	122,83	124,01	-1,18	122,58	0,25	<i>C25 – C26 – H18</i>	119,95	118,87	1,08	119,25	0,70	<i>C40 – C48 – C47</i>	118,39	120,05	-1,66	120,03	-1,64
<i>C11 – C12 – N1</i>	117,41	116,09	1,32	116,57	0,84	<i>C25 – C26 – C27</i>	119,93	120,39	-0,46	119,73	0,20	<i>C40 – C48 – N7</i>	123,65	123,78	-0,13	123,61	0,04
<i>H9 – C13 – C14</i>	117,63	121,01	-3,38	120,84	-3,21	<i>H18 – C26 – C27</i>	120,11	120,73	-0,62	121,02	-0,91	<i>C47 – C48 – N7</i>	117,92	116,17	1,75	116,36	1,56
<i>H9 – C13 – N3</i>	117,77	116,66	1,11	116,82	0,95	<i>C26 – C27 – H19</i>	119,94	121,21	-1,27	121,14	-1,20	<i>C25 – N5 – C36</i>	118,12	118,66	-0,54	118,34	-0,22
<i>C14 – C13 – N3</i>	124,60	122,33	2,27	122,35	2,25	<i>C26 – C27 – C28</i>	120,03	118,98	1,05	118,91	1,12	<i>C25 – N5 – Fe2</i>	126,35	128,57	-2,22	128,76	-2,41
<i>C13 – C14 – H10</i>	121,65	119,26	2,39	119,33	2,32	<i>H19 – C27 – C28</i>	120,03	119,80	0,23	119,94	0,09	<i>C36 – N5 – Fe2</i>	115,5	112,60	2,90	112,72	2,78
<i>C13 – C14 – C15</i>	116,79	119,58	-2,79	119,51	-2,72	<i>C27 – C28 – C29</i>	124,60	125,35	-0,75	124,56	0,04	<i>C34 – N6 – C35</i>	118,51	118,81	-0,30	118,42	0,09
<i>H10 – C14 – C15</i>	121,56	121,16	0,40	121,15	0,41	<i>C27 – C28 – C36</i>	116,89	116,27	0,62	117,23	-0,34	<i>C34 – N6 – Fe2</i>	127,89	128,21	-0,32	129,51	-1,62
<i>C14 – C15 – H11</i>	119,26	120,99	-1,73	120,98	-1,72	<i>C29 – C28 – C36</i>	118,51	118,38	0,13	118,21	0,30	<i>C35 – N6 – Fe2</i>	113,24	112,98	0,26	111,71	1,53
<i>C14 – C15 – C16</i>	121,85	119,16	2,69	119,17	2,68	<i>C28 – C29 – H20</i>	119,27	118,26	1,01	118,18	1,09	<i>C37 – N7 – C48</i>	117,9	118,01	-0,11	118,22	-0,32
<i>H11 – C15 – C16</i>	119,09	119,85	-0,76	119,86	-0,77	<i>C28 – C29 – C30</i>	121,54	121,52	0,02	121,56	-0,02	<i>C37 – N7 – Fe2</i>	129,3	129,65	-0,35	129,81	-0,51
<i>C15 – C16 – C17</i>	126,40	124,53	1,87	124,31	2,09	<i>H20 – C29 – C30</i>	119,19	120,22	-1,03	120,27	-1,08	<i>C48 – N7 – Fe2</i>	112,68	112,20	0,48	111,97	0,71
<i>C15 – C16 – C24</i>	115,28	116,80	-1,52	116,85	-1,57	<i>C29 – C30 – H21</i>	119,19	120,42	-1,23	120,47	-1,28	<i>C46 – N8 – C47</i>	117,96	119,29	-1,33	119,03	-1,07
<i>C17 – C16 – C24</i>	118,25	118,67	-0,42	118,84	-0,59	<i>C29 – C30 – C31</i>	121,67	120,98	0,69	121,05	0,62	<i>C46 – N8 – Fe2</i>	124,18	127,42	-3,24	127,29	-3,11
<i>C16 – C17 – H12</i>	118,78	118,46	0,32	118,43	0,35	<i>H21 – C30 – C31</i>	119,15	118,60	0,55	118,48	0,67	<i>C47 – N8 – Fe2</i>	117,86	113,21	4,65	113,68	4,18
<i>C16 – C17 – C18</i>	122,50	121,16	1,34	121,15	1,35	<i>C30 – C31 – C32</i>	124,52	125,31	-0,79	124,41	0,11	<i>O1 – Fe2 – N5</i>	75,64	100,20	-24,56	97,42	-21,78
<i>H12 – C17 – C18</i>	118,72	120,38	-1,66	120,42	-1,70	<i>C30 – C31 – C35</i>	118,77	118,54	0,23	118,37	0,40	<i>O1 – Fe2 – N6</i>	89,2	91,68	-2,48	98,45	-9,25
<i>C17 – C18 – H13</i>	118,92	120,29	-1,37	120,42	-1,50	<i>C32 – C31 – C35</i>	116,72	116,14	0,58	117,21	-0,49	<i>O1 – Fe2 – N8</i>	94,8	85,44	9,36	88,13	6,67
<i>C17 – C18 – C19</i>	122,21	121,21	1,00	121,08	1,13	<i>C31 – C32 – H22</i>	119,94	119,68	0,26	119,82	0,12	<i>O1 – Fe2 – Cl2</i>	99,98	89,47	10,51	88,86	11,12
<i>H13 – C18 – C19</i>	118,87	118,50	0,37	118,50	0,37	<i>C31 – C32 – C33</i>	119,97	119,42	0,55	119,14	0,83	<i>N5 – Fe2 – N6</i>	84,41	82,82	1,59	82,41	2,00
<i>C18 – C19 – C20</i>	125,67	124,86	0,81	124,54	1,13	<i>H22 – C32 – C33</i>	120,09	120,90	-0,81	121,03	-0,94	<i>N5 – Fe2 – N7</i>	89,09	92,29	-3,20	92,88	-3,79
<i>C18 – C19 – C23</i>	116,30	118,51	-2,21	118,69	-2,39	<i>C32 – C33 – H23</i>	120,28	120,94	-0,66	121,26	-0,98	<i>N5 – Fe2 – Cl2</i>	89,99	93,17	-3,18	93,33	-3,34
<i>C20 – C19 – C23</i>	118,02	116,63	1,39	116,77	1,25	<i>C32 – C33 – C34</i>	119,46	120,01	-0,55	119,44	0,02	<i>N6 – Fe2 – N7</i>	74,67	92,83	-18,16	86,94	-12,27
<i>C19 – C20 – H14</i>	120,14	119,73	0,41	119,76	0,38	<i>H23 – C33 – C34</i>	120,26	119,05	1,21	119,29	0,97	<i>N6 – Fe2 – N8</i>	87,5	95,05	-7,55	93,26	-5,76
<i>C19 – C20 – C21</i>	119,67	119,19	0,48	119,20	0,47	<i>C33 – C34 – H24</i>	118,51	121,28	-2,77	120,49	-1,98	<i>N7 – Fe2 – N8</i>	97,93	82,20	15,73	81,86	16,07
<i>H14 – C20 – C21</i>	120,19	121,09	-0,90	121,04	-0,85	<i>C33 – C34 – N6</i>	122,99	121,79	1,20	122,72	0,27	<i>N7 – Fe2 – Cl2</i>	94,41	86,86	7,55	86,44	7,97
<i>C20 – C21 – H15</i>	120,33	121,30	-0,97	121,00	-0,67	<i>H24 – C34 – N6</i>	118,50	116,91	1,59	116,78	1,72	<i>N8 – Fe2 – Cl2</i>	99,7	88,90	10,80	90,34	9,36
<i>C20 – C21 – C22</i>	119,35	120,10	-0,75	119,93	-0,58	<i>C31 – C35 – C36</i>	119,72	120,45	-0,73	120,59	-0,87						
<i>H15 – C21 – C22</i>	120,32	118,60	1,72	119,07	1,25	<i>C31 – C35 – N6</i>	122,33	123,82	-1,49	123,05	-0,72						
<i>C21 – C22 – H16</i>	117,99	123,21	-5,22	123,52	-5,53	<i>C36 – C35 – N6</i>	117,95	115,74	2,21	116,35	1,60						
<i>C21 – C22 – N4</i>	124,07	121,11	2,96	121,37	2,70	<i>C28 – C36 – C35</i>	119,75	120,09	-0,34	120,20	-0,45						
<i>H16 – C22 – N4</i>	117,94	115,63	2,31	115,09	2,85	<i>C28 – C36 – N5</i>	122,83	124,09	-1,26	123,25	-0,42						

* Δv e Δm representam a diferença entre os comprimentos de ligação experimentais e teóricos no vácuo e em metanol, respectivamente.

Tabela S4.3. Coordenadas XYZ do complexo CLOFENFe otimizadas no vácuo e em metanol

N.º	Símbolo Atômico	Coordenadas (Å) (Vácuo)			Coordenadas (Å) (Metanol)		
		X	Y	Z	X	Y	Z
1	C	1,260612	1,536945	2,603159	0,744447	1,087761	2,818746
2	H	1,16532	0,646897	3,229437	0,553831	0,131537	3,312357
3	C	1,239721	2,835772	3,097759	0,618353	2,304592	3,483754
4	H	1,104681	2,988583	4,17007	0,283334	2,314702	4,521464
5	C	1,363966	3,926495	2,233601	0,918065	3,497859	2,80531
6	H	1,346477	4,950998	2,610367	0,835165	4,465325	3,306279
7	C	1,556834	3,687085	0,850608	1,3433	3,434787	1,477405
8	C	1,713936	4,689712	-0,1514	1,715628	4,570763	0,676628
9	H	1,694372	5,73632	0,160805	1,649022	5,563699	1,128423
10	C	1,904051	4,368617	-1,48391	2,141569	4,431382	-0,61057
11	H	2,029895	5,156562	-2,2298	2,416841	5,310802	-1,19818
12	C	1,94423	3,015497	-1,90464	2,229818	3,139987	-1,23447
13	C	2,105954	2,569185	-3,23814	2,655165	2,914833	-2,54647
14	H	2,224663	3,302164	-4,04046	2,945761	3,757832	-3,17785
15	C	2,089342	1,218953	-3,51447	2,682239	1,605545	-3,03735
16	H	2,189675	0,853484	-4,53792	2,993611	1,390193	-4,06015
17	C	1,937762	0,287607	-2,46831	2,329067	0,549495	-2,19276
18	H	1,891215	-0,78372	-2,66257	2,362097	-0,48183	-2,55149
19	C	1,785795	1,998606	-0,92598	1,864238	2,008075	-0,45617
20	C	1,578551	2,329761	0,447361	1,420303	2,150696	0,869406
21	C	4,436666	0,574348	1,21768	4,222179	0,546245	1,690842
22	H	3,907512	1,451438	1,596507	3,572823	1,273971	2,182235
23	C	5,826918	0,442923	1,37633	5,615172	0,580439	1,879129
24	H	6,383923	1,236296	1,877209	6,049387	1,350971	2,51771
25	C	6,463296	-0,68642	0,901038	6,409197	-0,36093	1,254997
26	H	7,542817	-0,81384	1,014364	7,493918	-0,35683	1,384904
27	C	5,701285	-1,6885	0,266013	5,80292	-1,34043	0,43958
28	C	6,240452	-2,90881	-0,26076	6,519858	-2,36893	-0,25759
29	H	7,315501	-3,08332	-0,17373	7,606645	-2,4057	-0,15555
30	C	5,436757	-3,83667	-0,8563	5,867455	-3,28158	-1,03452
31	H	5,86262	-4,76187	-1,25219	6,425551	-4,0579	-1,5626
32	C	4,023718	-3,6268	-0,97865	4,441288	-3,24335	-1,18232
33	C	3,123737	-4,52858	-1,58649	3,695066	-4,13725	-1,98054
34	H	3,496175	-5,46838	-2,00256	4,207336	-4,93059	-2,53007
35	C	1,784556	-4,20056	-1,65355	2,324674	-3,98466	-2,06224
36	H	1,062051	-4,86254	-2,13385	1,721314	-4,64822	-2,68396
37	C	1,326239	-2,98724	-1,10491	1,688912	-2,95509	-1,34409
38	H	0,278954	-2,65848	-1,16157	0,609141	-2,75886	-1,3928
39	C	3,473738	-2,43458	-0,46592	3,7162	-2,24425	-0,49977
40	C	4,313429	-1,45844	0,155722	4,398118	-1,28517	0,314201
41	N	1,429478	1,296	1,291818	1,132732	0,995238	1,547018
42	N	1,804604	0,679297	-1,21325	1,943851	0,729117	-0,9362
43	N	3,703707	-0,34769	0,62041	3,633833	-0,35881	0,929082
44	N	2,161119	-2,1404	-0,52702	2,376215	-2,12275	-0,58047
45	Fe	1,654966	-0,44879	0,396716	1,597414	-0,62023	0,499559
46	Cl	1,692147	-1,6589	2,398829	1,601567	-2,04027	2,439519

47	O	-0,00625	-0,84309	0,096657	0,022203	-1,10338	-0,00951
48	C	-1,23699	1,554765	-2,5854	-0,79242	1,085164	-2,84755
49	H	-1,20176	0,646581	-3,19367	-0,70144	0,111682	-3,33687
50	C	-1,11877	2,843425	-3,10941	-0,54266	2,288745	-3,50849
51	H	-0,97832	2,964025	-4,18511	-0,21609	2,26758	-4,54904
52	C	-1,14973	3,949829	-2,26875	-0,70404	3,495314	-2,83119
53	H	-1,04681	4,963	-2,66285	-0,51851	4,450661	-3,32707
54	C	-1,34655	3,751549	-0,88167	-1,13502	3,471253	-1,49338
55	C	-1,40847	4,785809	0,0995	-1,3833	4,640079	-0,69612
56	H	-1,29613	5,820321	-0,23197	-1,20511	5,619227	-1,1467
57	C	-1,61471	4,502932	1,433111	-1,83949	4,545988	0,58632
58	H	-1,66554	5,309214	2,168022	-2,0299	5,446934	1,174044
59	C	-1,78643	3,161639	1,879854	-2,06978	3,270894	1,196844
60	C	-1,99766	2,768007	3,220634	-2,55246	3,091915	2,505581
61	H	-2,04151	3,526058	4,0066	-2,77082	3,962873	3,128051
62	C	-2,13908	1,427339	3,519734	-2,72716	1,807645	2,989457
63	H	-2,29358	1,095003	4,547827	-3,09062	1,628883	4,002323
64	C	-2,07725	0,469397	2,495972	-2,43854	0,711598	2,159255
65	H	-2,16926	-0,59514	2,71072	-2,57307	-0,30941	2,522664
66	C	-1,72472	2,117591	0,925501	-1,80492	2,10487	0,439526
67	C	-1,48299	2,409713	-0,45402	-1,34514	2,202757	-0,90383
68	C	-4,40749	0,644053	-1,35874	-4,26717	0,557928	-1,75256
69	H	-3,85388	1,51007	-1,72596	-3,61779	1,273848	-2,26071
70	C	-5,78413	0,513962	-1,60347	-5,65708	0,577705	-1,95877
71	H	-6,30065	1,29722	-2,16081	-6,08572	1,32292	-2,63051
72	C	-6,46098	-0,59886	-1,14356	-6,45726	-0,34322	-1,31078
73	H	-7,53123	-0,72413	-1,32518	-7,54023	-0,34867	-1,45403
74	C	-5,7473	-1,58309	-0,43035	-5,85568	-1,28644	-0,45164
75	C	-6,32731	-2,78203	0,103322	-6,57485	-2,28915	0,281111
76	H	-7,39461	-2,95672	-0,05256	-7,6605	-2,33536	0,170084
77	C	-5,57426	-3,68756	0,79241	-5,92667	-3,16546	1,102216
78	H	-6,03347	-4,59419	1,194162	-6,48765	-3,92113	1,656805
79	C	-4,17307	-3,47512	1,010564	-4,50179	-3,116	1,262649
80	C	-3,32443	-4,34466	1,727681	-3,75918	-3,97304	2,102695
81	H	-3,72761	-5,26509	2,158097	-4,2713	-4,74516	2,681739
82	C	-1,99345	-4,0073	1,881835	-2,38901	-3,81104	2,182674
83	H	-1,30948	-4,6456	2,44402	-1,78506	-4,44811	2,831205
84	C	-1,49341	-2,82002	1,31505	-1,7528	-2,80942	1,427224
85	H	-0,44895	-2,49495	1,422539	-0,67221	-2,62409	1,467904
86	C	-3,58307	-2,30809	0,483965	-3,7758	-2,14222	0,545503
87	C	-4,36844	-1,35736	-0,23533	-4,45261	-1,22177	-0,3127
88	N	-1,41805	1,344655	-1,27669	-1,18341	1,034665	-1,57471
89	N	-1,8787	0,811575	1,229802	-1,99332	0,849809	0,922002
90	N	-3,71251	-0,26519	-0,69277	-3,67759	-0,31692	-0,95326
91	N	-2,27828	-2,00271	0,62847	-2,435	-2,00326	0,627326
92	Fe	-1,75076	-0,36041	-0,33819	-1,7164	-0,54448	-0,50198
93	Cl	-1,58669	-1,63018	-2,31319	-1,60836	-2,05983	-2,41649

Tabela S4.4. Lista de comprimentos de onda calculados no vácuo e solvatados em metanol (ω_{DFT}), bandas Raman experimentais (ω_{Raman}), bandas IR experimentais (ω_{IR}), e atribuições prováveis de modos de vibração para o complexo CLOFENFe

ω_{DFT} Vácuo (cm^{-1})	ω_{DFT} Metanol (cm^{-1})	ω_{Raman} (cm^{-1})	ω_{IR} (cm^{-1})	Atribuições*
-	-	-	3598,89	v(OH)
3256,21	3247,55	-	3247,87	$\nu_a(\text{C17H18})(53) + \nu_a(\text{C15H16})(15)$
3254,35	3246,18	-	-	$\nu_a(\text{C64H65})(60) + \nu_a(\text{C62H63})(18)$
3243,39	3243,81	-	-	$\nu_s(\text{C68H69})(39) + \nu_s(\text{C70H71})(34) + \nu_s(\text{C72H73})(9)$
3242,84	3242,4	-	-	$\nu_s(\text{C23H24})(35) + \nu_s(\text{C21H22})(23) + \nu_s(\text{C25H26})(9)$
3238,76	3241,28	-	-	$\nu_a(\text{C35H36})(70) + \nu_a(\text{C33H34})(19)$
3236,17	3240,81	-	-	$\nu_a(\text{C82H83})(59) + \nu_a(\text{C80H81})(18)$
3232,92	3240,37	-	-	$\nu_s(\text{C3H4})(24) + \nu_s(\text{C1H2})(14) + \nu_s(\text{C5H6})(13)$
3232,22	3238,2	-	-	$\nu_s(\text{C15H16})(21) + \nu_a(\text{C50H51})(11)$
3231,58	3231,61	-	-	$\nu_s(\text{C70H71})(14) + \nu_a(\text{C68H69})(14) + \nu_a(\text{C50H51})(9)$
3231,34	3231,2	-	-	$\nu_a(\text{C50H51})(14)$
3231,19	3230,54	-	-	$\nu_a(\text{C62H63})(27) + \nu_a(\text{C60H61})(11)$
3229,76	3230,01	-	-	$\nu_s(\text{C21H22})(40) + \nu_s(\text{C23H24})(21) + \nu_a(\text{C25H26})(12)$
3223,42	3226,43	-	-	$\nu_s(\text{C28H29})(39) + \nu_s(\text{C30H31})(37)$
3223,05	3224,91	-	-	$\nu_s(\text{C57H58})(20) + \nu_s(\text{C55H56})(19)$
3222,11	3223,11	-	-	$\nu_s(\text{C75H76})(41) + \nu_s(\text{C77H78})(39)$
3221,45	3222,66	-	-	$\nu_a(\text{C1H2})(27) + \nu_a(\text{C5H6})(21)$
3219,68	3221,05	-	-	$\nu_s(\text{C10H11})(27) + \nu_s(\text{C8H9})(25) + \nu_s(\text{C1H2})(9)$
3215,01	3220,88	-	-	$\nu_a(\text{C52H53})(34) + \nu_a(\text{C50H51})(16) + \nu_a(\text{C48H49})(15)$
3213,16	3219,76	-	-	$\nu_a(\text{C72H73})(45) + \nu_a(\text{C70H71})(17)$
3213,04	3219,07	-	-	$\nu_a(\text{C25H26})(51) + \nu_a(\text{C23H24})(17)$
3212,21	3218,57	-	-	$\nu_s(\text{C5H6})(24) + \nu_s(\text{C3H4})(23) + \nu_s(\text{C1H2})(16)$

3209,71	3216,96	-	-	$v_a(C33H34)(54) + v_a(C35H36)(14)$
3208,86	3216,89	-	-	$v_a(C60H61)(31) + v_a(C62H63)(13)$
3208,79	3216,4	-	-	$v_a(C80H81)(33) + v_a(C82H83)(10)$
3206,69	3215,19	-	-	$v_a(C30H31)(27) + v_a(C28H29)(24)$
3206,25	3213,5	-	-	$v_a(C57H58)(17) + v_a(C55H56)(15)$
3205,67	3211,5	-	-	$v_a(C13H14)(42) + v_a(C15H16)(14)$
3205,19	3209,2	-	-	$v_a(C77H78)(40) + v_a(C75H76)(38)$
3204,74	3208,17	-	-	$v_a(C48H49)(25) + v_a(C50H51)(9)$
3203,14	3202,76	-	-	$v_a(C8H9)(24) + v_a(C10H11)(22)$
3144,32	3163,17	-	-	$v_a(C84H85)(54) + v_a(C37H38)(21)$
3142,97	3150,33	-	-	$v_s(C37H38)(53) + v_s(C84H85)(21)$
1707,99	1706,41	-	1774,37	$\rho(C75C77)(15) + \rho(C86C87)(9)$
1707,32	1705,18	-	1724,23	$\rho(C28C30)(15)$
1693,45	1690,49	-	-	$\rho(C23C25)(10) + \rho(C33C35)(10)$
1689,52	1680,81	-	-	$\rho(C80C82)(9)$
1670,43	1668,95	-	-	$\rho(C23C25)(11) + \rho(C21N43)(11) + \rho(C33C35)(10)$
1664,47	1664,78	-	-	$\rho(C70C72)(10) + \rho(C68N90)(9)$
1663,44	1663,02	-	-	$\rho(C37N44)(12)$
1656,99	1658,72	-	-	$\rho(C84N91)(10)$
1650,04	1523,69	-	-	$\rho(C13C15)(12) + \rho(C8C10)(9)$
1525,7	1523,51	-	1535,22	$\rho(C28C30)(14) + \rho(C39C40)(13)$
1525,16	1444,32	-	-	$\rho(C75C77)(15) + \rho(C86C87)(13)$
1422,45	1419,67	1426,78	1425,28	$\rho(C37N44)(11)$
1420,27	1418,36	-	-	$\rho(C84N91)(12)$
1393,65	1392,32	-	-	$\rho(C21N43)(11)$
1386,58	1386,24	-	1365,49	$\rho(C68N90)(14) + \rho(C84N91)(10)$
1261,46	-	-	1272,92	$\gamma(C77C79)(9) + \gamma(C74C75)(9)$

1155,75	1155,63	1144,46	1143,70	$\gamma(\text{C28C30})(10) + \gamma(\text{C23C25})(10)$
1154,95	1154,59	-	-	$\gamma(\text{H71C70C72})(10)$
1153,1	1151,94	-	-	$\rho(\text{C33C35})(10) + \rho(\text{C33C35H36})(9)$
1129,08	-	-	1114,77	$\gamma(\text{C1C3})(13) + \gamma(\text{C1N41C20})(9)$
1088,93	1087,25	1055,23	1062,69	$\gamma(\text{C21C23})(9)$
-	1026,25	-	1026,05	$\omega(\text{C87C86N91Fe92})(12) + \omega_f(\text{C70C68N90Fe92})(11)$
1017,87	1017,54	-	-	$\tau(\text{C23C21N43C40})(12) + \tau(\text{C25C27C40N43})(11)$
1014,25	-	-	-	$\tau(\text{C75C77C79C86})(10)$
1008,23	1009,93	-	1010,62	$\tau(\text{C82C84N91C86})(14) + \tau(\text{C86C79C80C82})(13)$
1006,61	1007,66	-	-	$\tau(\text{C70C72C74C75})(10)$
1001,41	1001,24	-	-	$\tau(\text{C10C12C19N42})(11) + \tau(\text{C10C12C13C15})(10) + \tau(\text{C13C12C19N42})(10)$
972,1	977,01	-	993,26	$\tau(\text{C21N43C40C39})(19) + \tau(\text{C25C27C40C39})(16) + \tau(\text{H22C21N43C40})(9) + \tau(\text{C21C23C25H26})(9)$
962,78	966,90	-	-	$\tau(\text{H69C68C70C72})(11) + \tau(\text{C68N90Fe92N91})(10) + \tau(\text{C68C70C72H73})(10)$
884,03	885,79	-	892,97	$\tau(\text{C32C39C40N44})(9)$
883,16	885,58	-	-	$\tau(\text{C79C86C87N91})(12) + \tau(\text{C74C87C86N90})(10)$
-	877,18	874,82	-	$\omega_f(\text{C84N91Fe92N90})(13) + \omega_f(\text{C84N91C86C87})(12)$
851,28	854,72	-	852,47	$\tau(\text{C7C20C19N41})(11)$
842,46	846,82	-	835,11	$\omega_f(\text{C52C54C67N88})(11)$
820,65	820,93	-	-	$\omega_f(\text{C86C79C80C82})(10)$
739,64	738,91	732,78	746,39	$\gamma(\text{C27C28C40})(9)$
687,49	-	-	661,53	$\gamma(\text{Fe45O47})(11)$
627,51	625,38	-	626,82	$\tau(\text{C57C59C66N89})(10)$
-	550,60	557,82	549,67	$\tau(\text{C15C17N42Fe45})(9) + \tau(\text{C3C1N41Fe45})(9)$
225,02	-	-	-	$\gamma(\text{Fe45Cl46})(14) + \gamma(\text{Fe92Cl93})(13)$
216,19	-	-	-	$\gamma(\text{Fe92Cl93})(11) + \gamma(\text{Fe45Cl46})(11)$
142,88	141,38	147,98	-	Rede

*Nota: v – estiramento; v_s – estiramento simétrico; v_a – estiramento assimétrico; ρ - rotação; γ - tesoura; ω – balanço no plano; ω_f – balanço fora do plano; τ - torsão.

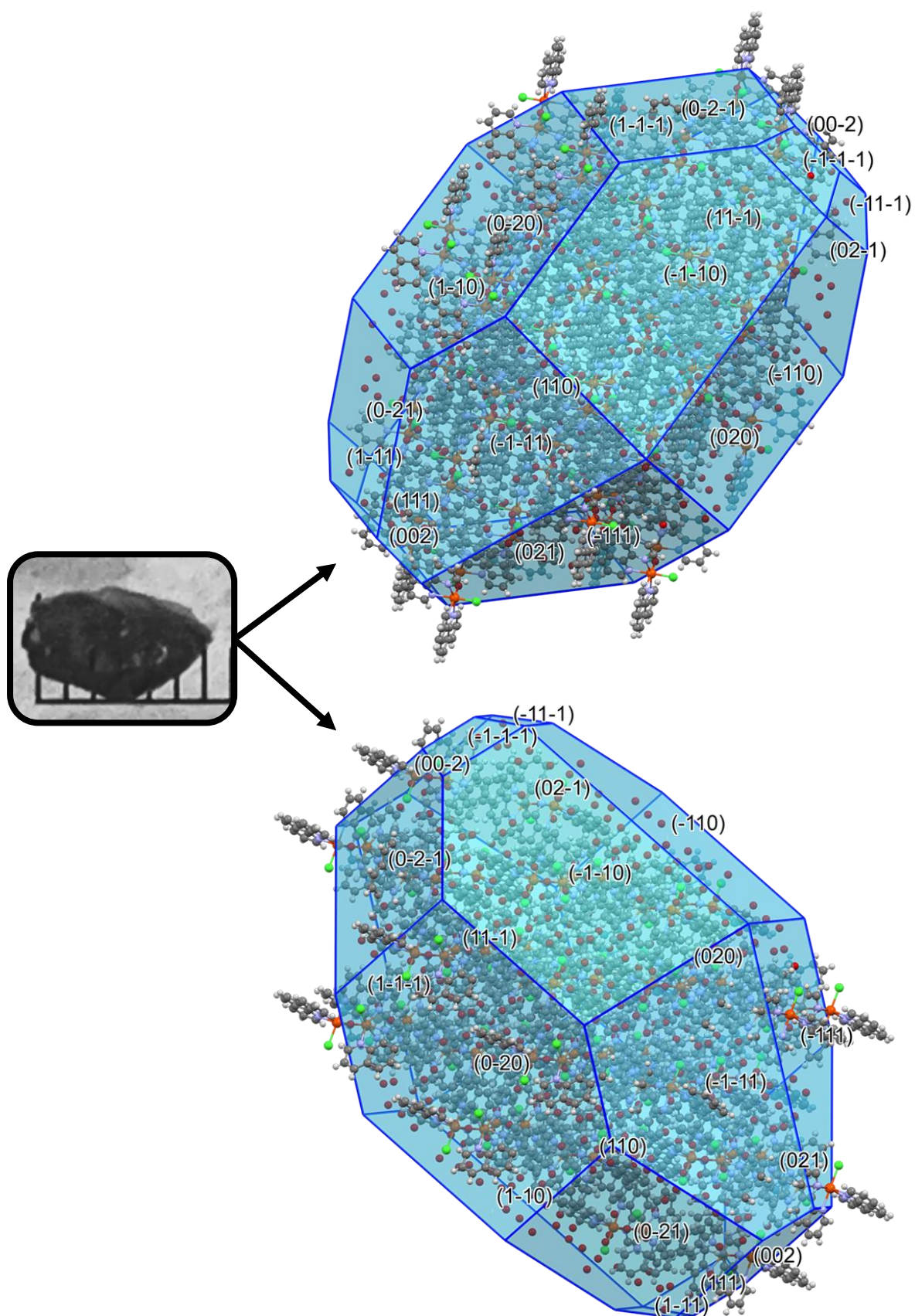


Figura S4.1. Geometria do cristal formado pelo complexo CLOFENFe

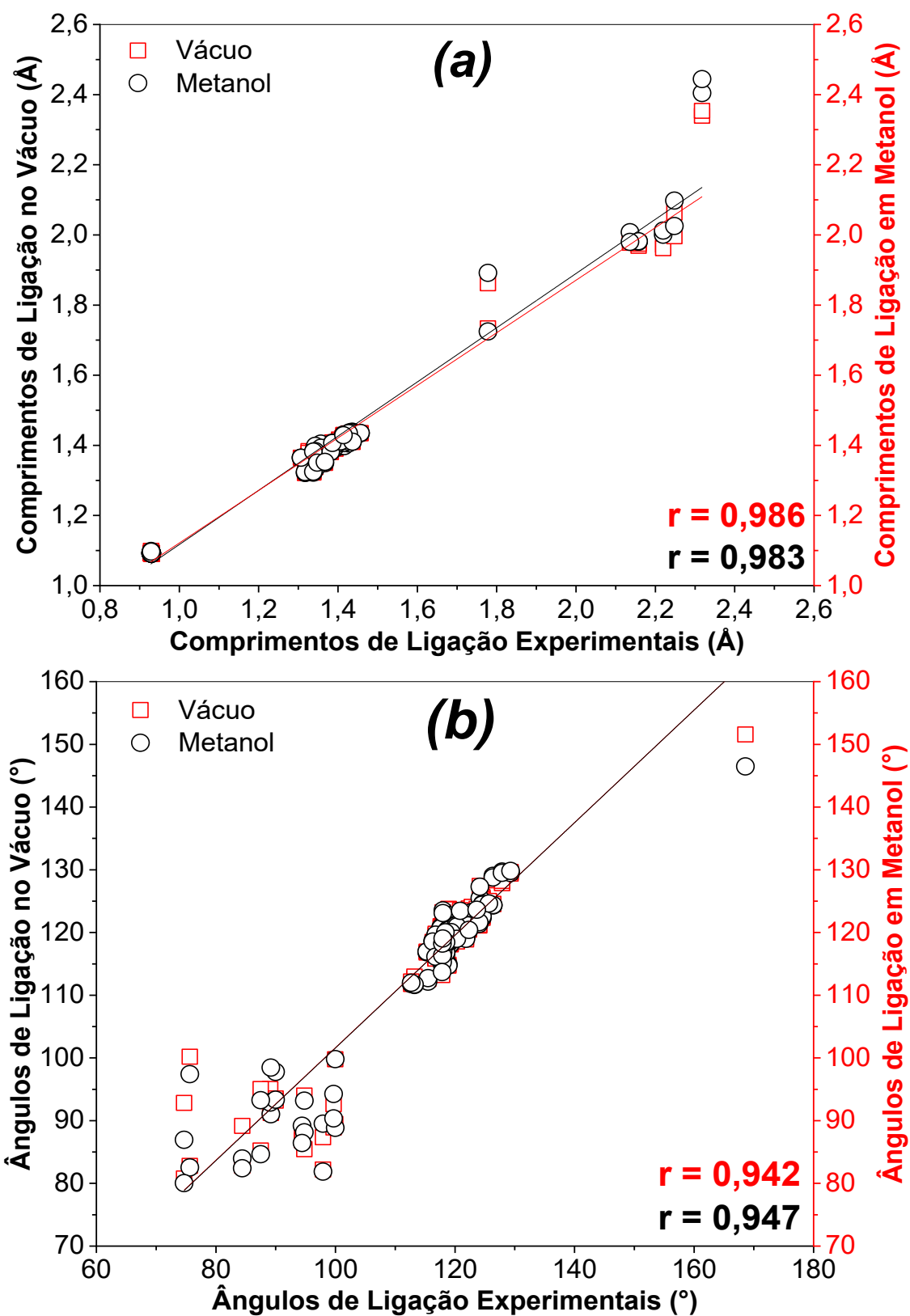


Figura S4.2. Correlação entre os comprimentos de ligação (a) e ângulos de ligação (b) experimentais e teóricos no vácuo e em metanol para o complexo CLOFENFe obtida ao nível de teoria proposto

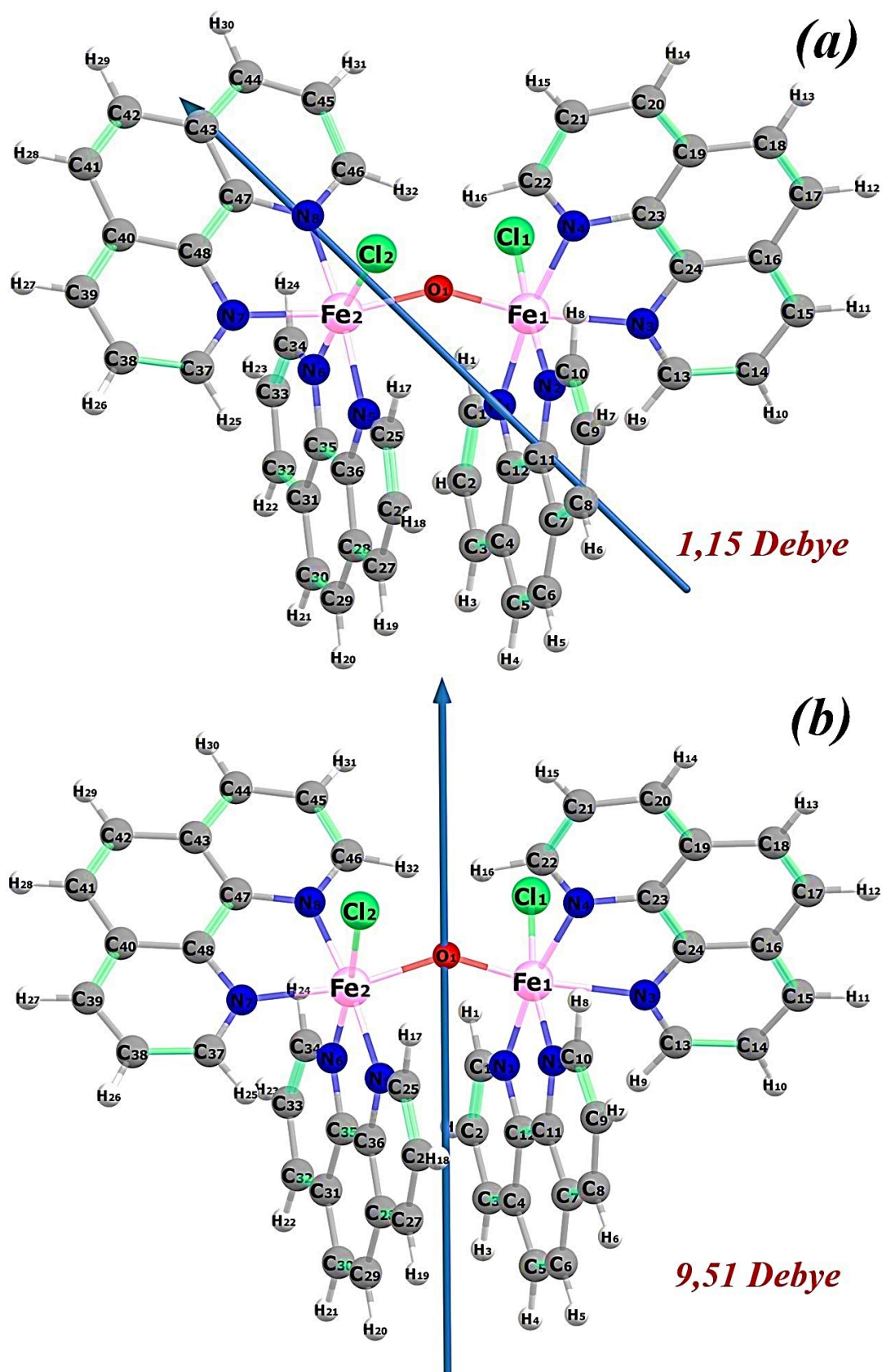


Figura S4.3. Momento dipolo de CLOFENFe obtido no vácuo (a) e sob solvatação de metanol (b) ao nível de teoria proposto

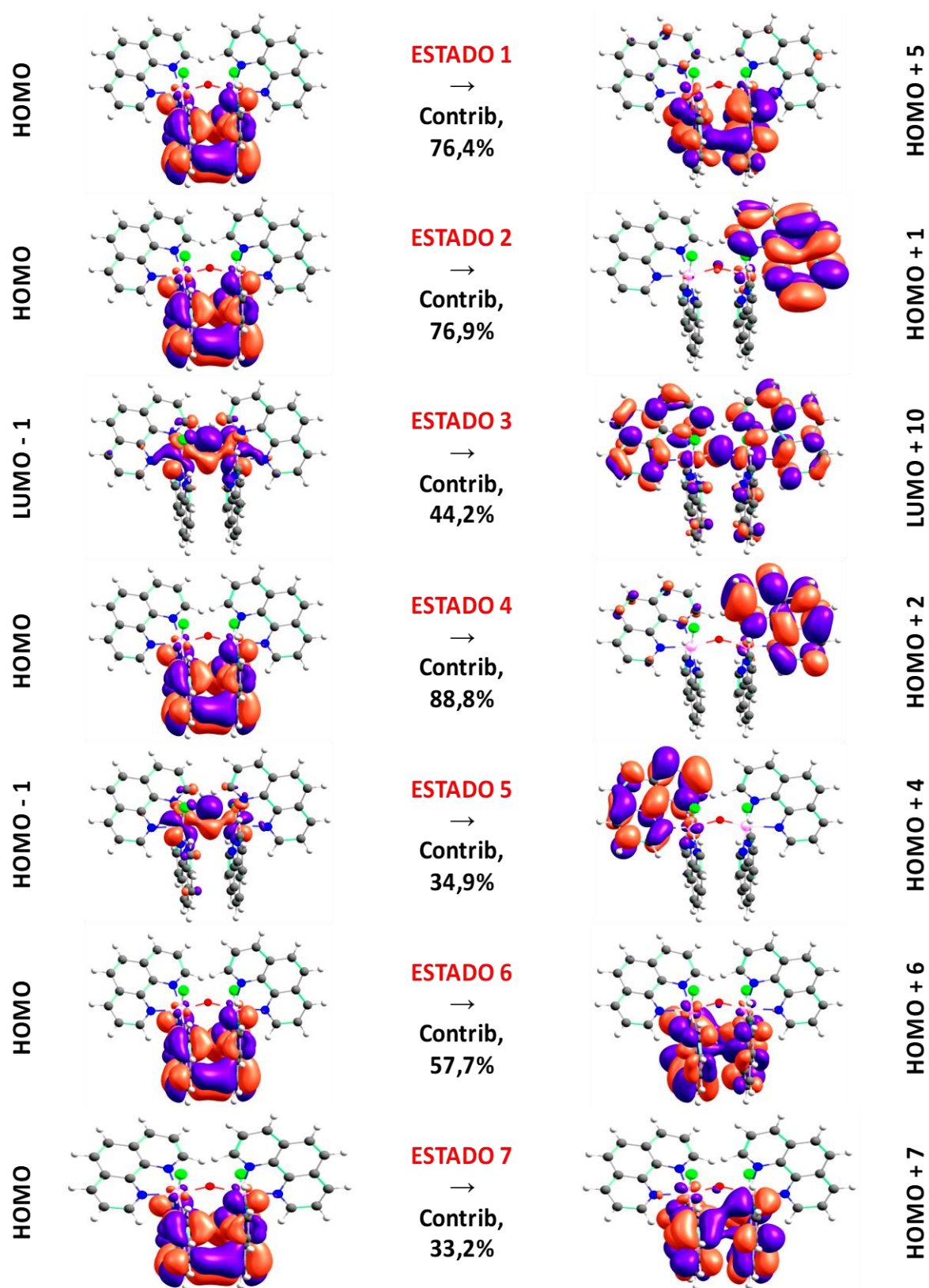


Figura S4.4. Principais estados de transição e seus % de contribuição de energia nas dez primeiras energias de excitação UV-Vis no vácuo para o complexo CLOFENFe

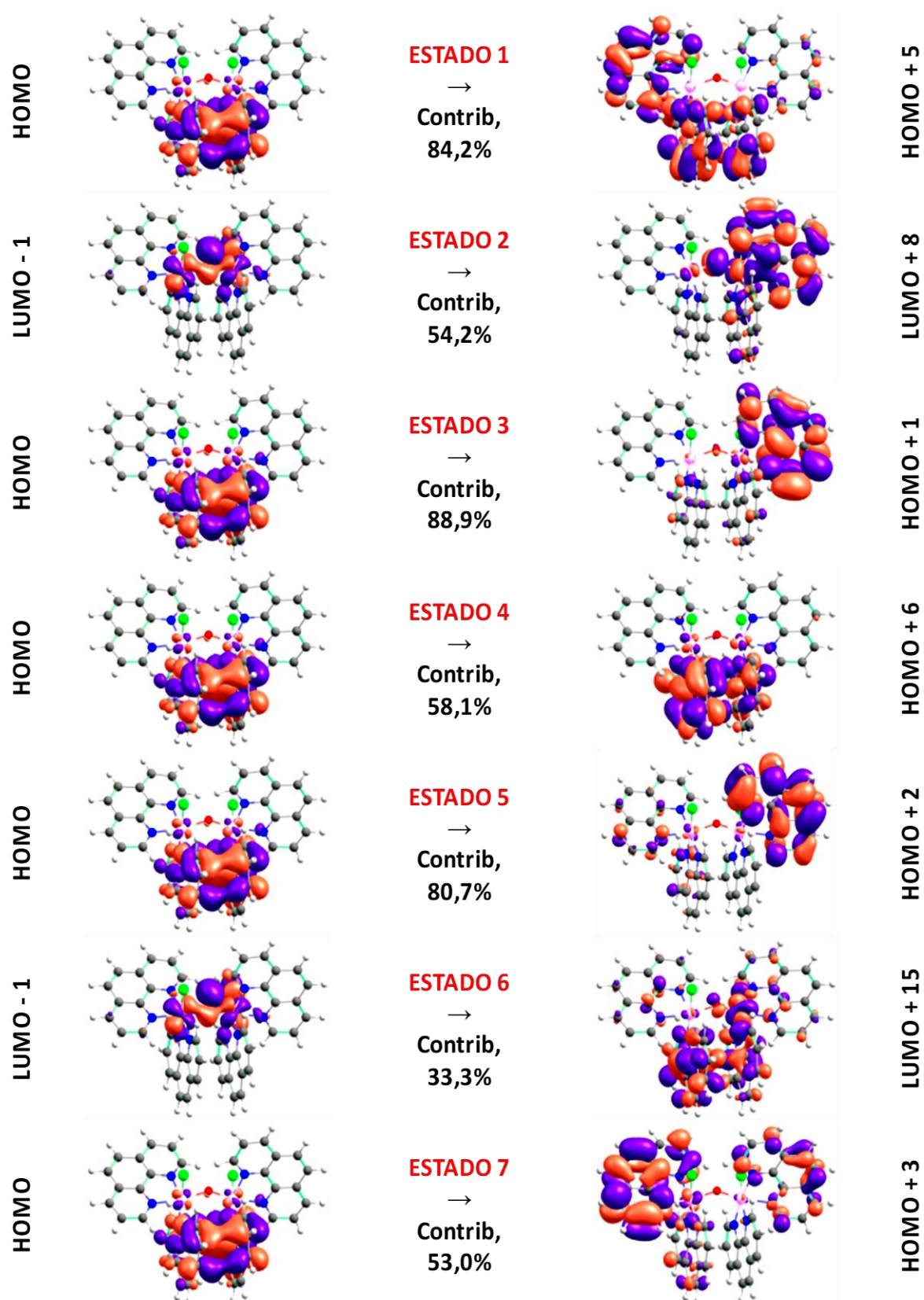


Figura S4.5. Principais estados de transição e suas % de contribuição de energia nas dez primeiras energias de excitação UV-Vis em metanol para o complexo CLOFENFe

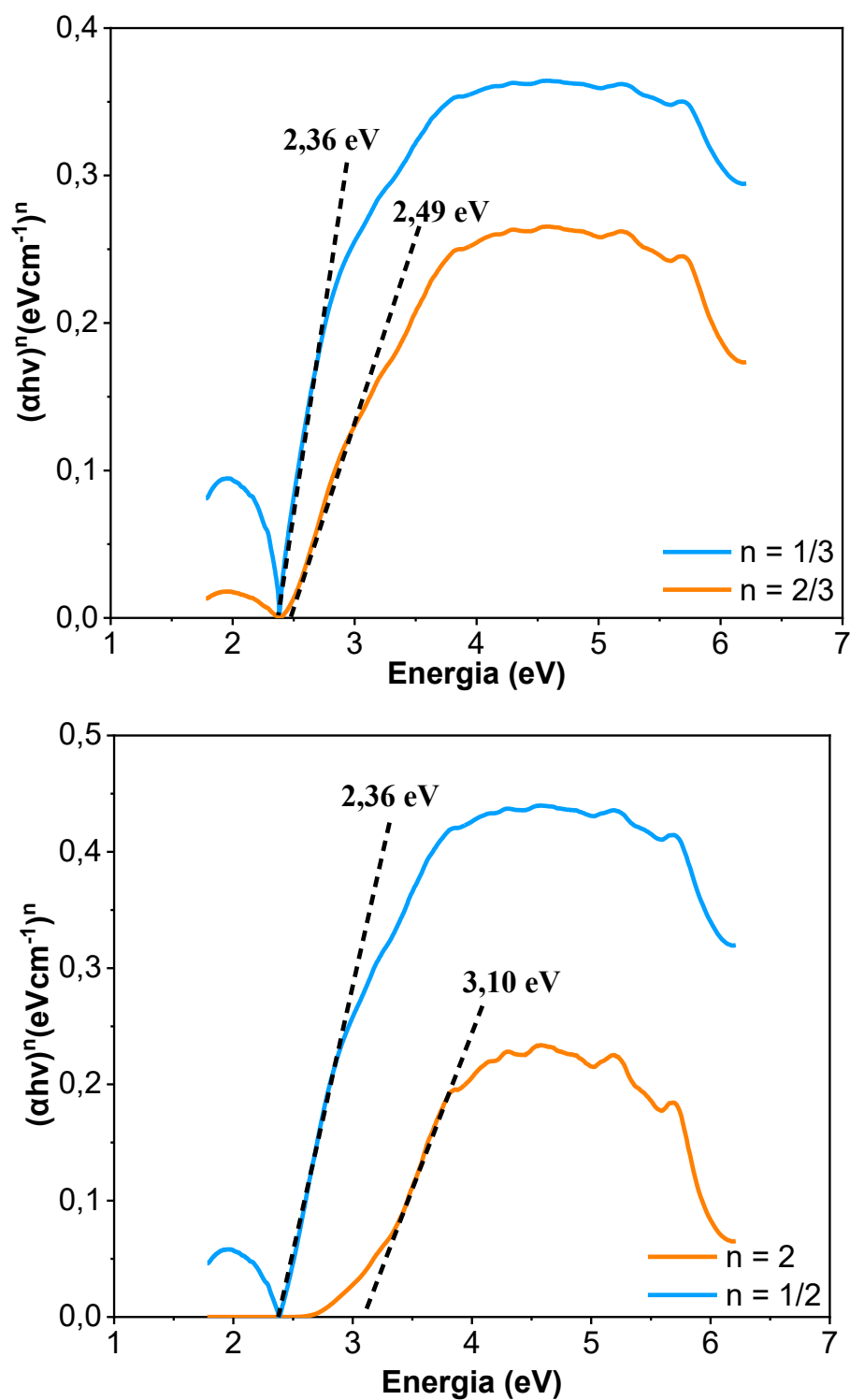


Figura S4.6. Gráficos de Wood e Tauc para medição do intervalo de banda óptica por meio da equação de Tauc $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ em diferentes valores de n (2, 1/2, 2/3 e 1/3) para determinar a natureza das transições eletrônicas do complexo CLOFENFe, em que 2 e 1/2 são para transições permitidas diretas e indiretas (a) e 2/3 e 1/3 denotam transições proibidas diretas e indiretas (b)