



ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

Preparação e Análise Estrutural de Complexos de Samário

MARINA PEDRO SOARES

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica - Ramo Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Química e Biológica - Ramo de Bioprocessos

Orientadores:

Doutora Leonor Maria de Jesus Maria

Prof. Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria

Júri:

Presidente: Prof. António Gonçalves da Silva

Vogais:

Prof. Doutora Luísa Margarida Dias Ribeiro de Sousa Martins

Doutor Joaquim Marçalo de Almeida

Doutora Leonor Maria de Jesus Maria

19 de dezembro de 2014

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

Agradecimentos

À minha orientadora, Doutora Leonor Maria, o meu sincero agradecimento pelos conhecimentos transmitidos, o grande apoio na execução experimental e orientação científica prestada. Assim como as suas sugestões e disponibilidade para discutir resultados, sem os quais não era possível a realização do presente trabalho.

Agradeço à Professora Elisabete Alegria por ter aceite a co-orientação desta tese e por todas as sugestões ao longo do trabalho.

À Mestre Vânia Sousa agradeço a forma atenta e cuidadosa como efetuou as análises elementares de todos os compostos referidos nesta tese, pela ajuda laboratorial, nomeadamente na síntese do ligando e também ao seu grande incentivo e amizade.

Ao Doutor Joaquim Marçalo pelas caracterizações de alguns compostos por Espectrometria de Massa e também pelas suas sugestões ao longo da realização deste trabalho.

Agradeço à Doutora Isabel C. Santos pelo tempo dedicado na resolução de todas as estruturas de raios-X efetuadas no decorrer do trabalho experimental.

À Eng.^a Adelaide Cruz, pelo apoio laboratorial prestado na realização deste trabalho.

Aos meus pais e ao meu irmão pelo incondicional apoio, compreensão, carinho e pela leitura atenta da minha dissertação.

Ao Sérgio pela constante paciência, atenção, motivação, sugestões e encorajamento na realização desta tese.

À Catarina, ao André e à Vera pelo apoio e incentivo que sempre me deram durante esta etapa.

Por fim, agradeço ao Grupo de Química dos Elementos-*f* do Centro de Ciências e Tecnologias do Instituto Superior Técnico por me ter acolhido, ao Centro de Química Estrutural do IST e à Fundação para a Ciência e Tecnologia no âmbito do projeto *PTDC/QUI-QUI/109846/2009*.

Marina

Resumo

O trabalho apresentado nesta dissertação teve como objetivo estudar a química de coordenação do samário(II) com um ligando dianiónico bis(fenolato) dimetil ciclama e estudar a reatividade do complexo de Sm(II) isolado em reações de transferência eletrônica.

No Capítulo I foram apresentadas algumas propriedades dos lantanídeos e em particular do samário. Foi também apresentado um estudo de revisão de compostos de Sm(II) do tipo SmL_2 ou SmL , em que L é um ligando monoaniónico ou dianiónico, respetivamente, e a sua reatividade em reações de transferência eletrônica com os substratos estudados nesta tese. Foram também apresentados os objetivos do trabalho.

No Capítulo II descreveu-se a síntese e caracterização do complexo de Sm(II) $[Sm\{\text{}^tBu_2ArO\}_2Me_2\text{-cyclam}]$ (**3**) ($\{\text{}^tBu_2ArO\}Me_2\text{-cyclam}$ = 4,11-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-1,8-bis(metileno)-bis(2,4-di-t-butilfenolato), abreviado bis(fenolato) ciclama) e o seu comportamento em solução. Descreveu-se ainda os estudos de reatividade com os oxidantes tetrafenil borato de tálio ($TiBPh_4$), óxido de piridina, bipyridinas e azobenzeno, que permitiu isolar e caracterizar os complexos $[Sm(\kappa^6\text{-}\{\text{}^tBu_2ArO\}_2Me_2\text{-cyclam})][BPh_4]$ (**4**), $[(Sm(\kappa^5\text{-}\{\text{}^tBu_2ArO\}_2Me_2\text{-cyclam}))_2(\mu\text{-O})]$ (**6**), $[Sm(\kappa^4\text{-}\{\text{}^tBu_2ArO\}_2Me_2\text{-cyclam})(bipy)]$ (**7**), $[Sm(\kappa^4\text{-}\{\text{}^tBu_2ArO\}_2Me_2\text{-cyclam})(Me_2\text{-bipy})]$ (**8**) e $[Sm(\kappa^5\text{-}\{\text{}^tBu_2ArO\}_2Me_2\text{-cyclam})(\eta^2\text{-}N_2Ph_2)]$ (**9**), respetivamente. Também foi descrito o estudo da reação do complexo de samário divalente $[Sm\{\text{}^tBu_2ArO\}_2Me_2\text{-cyclam}]$ com 0,5 equivalentes de I_2 . Embora a sua estrutura molecular não tenha sido determinada, a caracterização realizada pareceu indicar que se formou uma espécie de fórmula $[Sm\{\text{}^tBu_2ArO\}_2Me_2\text{-cyclam}]I$ (**5**). Contudo, a natureza neutra ou iónica deste complexo permanece ainda por esclarecer.

Por último, no Capítulo III descreveu-se os procedimentos experimentais utilizados na preparação dos solventes e dos reagentes, assim como os procedimentos experimentais que estiveram envolvidos na síntese e na caracterização dos complexos de samário descritos nesta dissertação. Neste capítulo foram também apresentados os dados cristalográficos das estruturas moleculares determinadas.

Palavras-Chave: Bis(fenolato) ciclama; Samário(II); Reações de transferência eletrônica.

Abstract

The aim of this work was to study the coordination chemistry of samarium (II) with a dianionic ligand bis(phenolate) dimethyl cyclam and to study the reactivity of the isolated Sm(II) complex in electron transfer reactions.

In Chapter I some properties of lanthanides and samarium are presented. It is also presented an overview of the coordination chemistry of divalent samarium(II), specially with type of ligands that led to the formation of SmL₂ or SmL type complexes, where L is a monoanionic or dianionic ligand, respectively, and their reactivity in electron transfer reactions with substrates investigated in this thesis. The scope of this work is also presented in chapter I.

In Chapter II it is described the synthesis and characterization of the Sm(II) complex [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}] and its solution behavior. It is also described the reactivity of the bis(phenolate) cyclam complex with the oxidant substrates TIBPh₄, pyridine oxide, bipyridines and azobenzene that allowed to isolate and characterize the Sm(III) complexes Sm(κ⁶-{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam})][BPh₄], [(Sm(κ⁵-{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}))₂(μ-O)], [Sm(κ⁴-{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam})(bipy)], [Sm(κ⁴-{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam})(Me₂-bipy)] and [Sm(κ⁵-{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam})(η²-N₂Ph₂)], respectively. It is also described the reaction of the divalent samarium complex [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}] with 0,5 equivalents of I₂. Despite the molecular structure has not been determined, the characterization performed seems to indicate that a species of the formula [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}]⁺ was formed, however in neutral or ionic nature remains unclear.

Finally, in Chapter III it is described the experimental procedures used for the preparation and purification of solvents and reagents, as well the procedures involved in the synthesis and characterization of all samarium complexes reported in this thesis. This chapter also includes crystallographic data for the complexes that were structurally characterized.

Key-Words: Bis(phenolate) cyclam; Samarium(II); Electron transfer reactions.

Índice

Agradecimentos	V
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas.....	xv
Símbolos e abreviaturas	xvii
Capítulo I - Introdução	1
1.1 - Características gerais dos lantanídeos	1
1.1.1 - Elemento Samário: propriedades gerais	3
1.2 - Química de coordenação do samário divalente	4
1.2.1 - Propriedades químicas de Sm(II)	4
1.2.2 - Métodos de preparação.....	5
1.2.3 - Ligandos estabilizadores de Sm(II)	6
1.2.4 - Reações de transferência eletrônica	16
1.2.4.1 - Reações com substratos azotados	16
1.2.4.2 - Reações com substratos fornecedores de oxigênio	21
1.2.4.3 - Reações com substratos inorgânicos.....	22
1.3 - Objetivos do trabalho.....	24
Capítulo II - Resultados e Discussão.....	25
2.1 - Introdução.....	25
2.2 - Síntese e caracterização de $[\text{Sm}\{\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ (3).....	26
2.3 - Reatividade do complexo $[\text{Sm}\{\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ (3).....	36
2.3.1 - Reações de oxidação com substratos inorgânicos	36
2.3.1.1 - Reação com TIBPh_4 . Síntese e caracterização de $[\text{Sm}\{\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}][\text{BPh}_4]$ (4).....	36
2.3.1.2 - Reação com iodo.....	44
2.3.2 - Reação com óxido de piridina. Síntese e caracterização de $[(\text{Sm}(\kappa^5\text{-}\{\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam})_2(\mu\text{-O}))]$ (6).....	47
2.3.3 - Redução de substratos orgânicos contendo azoto	51
2.3.3.1 - Reação com bipyridinas: Síntese de $[\text{Sm}\{\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\{\text{R}_2\text{-bipy}\}]$ (R = H (7); R = CH_3 (8))	51
2.3.3.2 - Reação com azobenzeno.....	58
2.4 - Conclusões gerais e perspectivas.....	63
Capítulo III – Parte Experimental.....	65
3.1 - Generalidades	65
3.2 - Purificação de solventes e preparação de reagentes de partida	65
3.2.1 - Solventes	65
3.2.2 - Reagentes	65

3.2.3 - Reagentes preparados em laboratório	66
3.3 - Técnicas de caracterização	66
3.4 - Síntese e caracterização dos complexos de samário	68
3.4.1 - Síntese de $[\text{Sm}\{\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ (3)	68
3.4.2 - Síntese de $[\text{Sm}\{\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}][\text{BPh}_4]$ (4)	69
3.4.3 - Reação de $[\text{Sm}\{\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ com I_2 (5)	70
3.4.4 - Síntese de $[\text{Sm}\{\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]_2(\mu\text{-O})$ (6).....	71
3.4.5 - Síntese de $[\text{Sm}\{\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\{\text{bipy}\}]$ (7)	71
3.4.6 - Síntese de $[\text{Sm}\{\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\{\text{Me}_2\text{-bipy}\}]$ (8).....	72
3.4.7 - Reação de $[\text{Sm}\{\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ com azobenzeno. Síntese de $[\text{Sm}\{\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\{\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2\}]$ (9).....	73
3.5 - Dados de difração de raios-X de cristal único	74
Referências Bibliográficas	79

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação da Tabela Periódica. ¹	1
Figura 2 - Diagrama molecular de $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{THF})_2]$ (I) (a) ⁸ e de $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]$ (II) (b). ^{8,29}	8
Figura 3 - Estrutura molecular do $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]^{42b}$ e do complexo $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Pr}_2})_2]$. ⁴⁶	13
Figura 4 - Ligandos derivados de bis(fenolato).	15
Figura 5 - Diagrama molecular do composto $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\eta^2\text{-PhNNPh})(\text{THF})]$ (VI). ^{59b}	18
Figura 6 - Diagrama molecular do composto $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]_2(\mu\text{-PhNNPh})$ (VII). ^{59a}	18
Figura 7 - Diagrama molecular de $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$. ⁶¹	19
Figura 8 - Diagrama molecular do composto $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2(\text{PhNNPh})]$. ^{42b}	20
Figura 9 - Diagrama molecular do composto $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2][\text{BPh}_4]$. ⁷⁰	22
Figura 10 - Síntese do sal de potássio $\text{K}_2\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}$ (2).	26
Figura 11 - Diagrama ORTEP de $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3).	28
Figura 12 - (a) Poliedro de coordenação de $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) e (b) visualização da aproximada simetria C_2 de 3.	28
Figura 13 - Espectro de absorção UV-Vis do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) em tolueno (solução castanha) e em THF (solução verde).	30
Figura 14 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) a 25 °C em tolueno- d_8 (S = solvente deuterado).	31
Figura 15 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) a -50 °C em tolueno- d_8 (de 70 a -80 ppm e expansão do espectro para a observação da ressonância a 189,6 ppm) (S = solvente deuterado).	32
Figura 16 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) a 25 °C em THF- d_8 (S = Solvente deuterado).	33
Figura 17 - Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) em THF- d_8 a -40 °C (S = Solvente deuterado).	33
Figura 18 - Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) em tolueno- d_8 com adição de uma gota de THF- d_8 a 25 °C (S = solvente deuterado).	35
Figura 19 - Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) em tolueno- d_8 com adição de uma gota de THF- d_8 a -40 °C.	35
Figura 20 - Espectro de ESI-MS do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}][\text{BPh}_4]$ (4) no modo positivo.	37
Figura 21 - Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}][\text{BPh}_4]$ (4) em THF- d_8 a 25 °C (S = Solvente deuterado).	39
Figura 22 - Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}][\text{BPh}_4]$ (4) em THF- d_8 a -30 °C (S = Solvente deuterado).	39
Figura 23 - Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]\text{Cl}$ em acetonitrilo- d_3 . ⁷⁴ ..	41
Figura 24 - Diagrama da unidade assimétrica cristalográfica.	41
Figura 25 - Diagrama ORTEP do catião $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]^+$ (4a).	42
Figura 26 - Diagrama ORTEP do catião $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}_2}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (4b).	42

Figura 27 - Poliedro de coordenação de $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (4b).....	43
Figura 28 - Espetro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (5) em THF- d_6 a 25 °C (S = Solvente deuterado).	46
Figura 29 - Espetro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (5) em THF- d_6 a -30 °C (S = Solvente deuterado).	46
Figura 30 - Espetro de RMN de ^1H do composto 6 em benzeno- d_6 a 25 °C (S = Solvente deuterado).	48
Figura 31 - Diagrama ORTEP do complexo $[(\text{Sm}(\kappa^5\text{-}\{\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\})_2(\mu\text{-O})]$ (6) (os grupos $^{\text{tBu}}$ foram omitidos para clareza da figura).	50
Figura 32 - Espetro de absorção UV-Vis do complexo $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{bipy})]$ (7) e do complexo $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{Me}_2\text{-bipy})]$ (8) em tolueno.	53
Figura 33 - Espetro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{bipy})]$ (7) em tolueno- d_8 a 25 °C de 11 a -22 ppm.....	54
Figura 34 - Espetro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{Me}_2\text{-bipy})]$ (8) em tolueno- d_8 a 25 °C de 26 a -46 ppm (S = Solvente deuterado).	54
Figura 35 - Diagrama molecular do complexo $[\text{Sm}(\kappa^4\text{-}\{\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}) (\text{Me}_2\text{-bipy})]$ (8).	57
Figura 36 - Poliedro de coordenação de $[\text{Sm}(\kappa^4\text{-}\{\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}) (\text{Me}_2\text{-bipy})]$ (8).....	57
Figura 37 - Diagrama ORTEP de $[\text{Sm}(\kappa^5\text{-}\{\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}) (\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$ (9).....	60
Figura 38 - Poliedro de coordenação de 9. ângulos (°): $\text{C}_{\text{cent}}\text{-Sm-N1}$ 154,34; $\text{C}_{\text{cent}}\text{-Sm-O2}$ 98,24; $\text{C}_{\text{cent}}\text{-Sm-N3}$ 100,76; $\text{C}_{\text{cent}}\text{-Sm-N2}$ 103,63; $\text{C}_{\text{cent}}\text{-Sm-O1}$ 84,34.	60

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Algumas propriedades dos lantanídeos. Adaptado de ^{2,5}	2
Tabela 2 - Raio iônico vs. número de coordenação do íon Sm ²⁺ e Sm ³⁺ . Adaptado de ¹⁴	4
Tabela 3 - Comprimentos e ângulos de ligação mais significativos para o complexo [Sm{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}] (3).....	29
Tabela 4 - Desvios químicos das ressonâncias de RMN de ¹ H de [Sm{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}] (3) a baixa temperatura.	34
Tabela 5 - Desvios químicos de RMN de ¹ H de [Sm{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}][BPh ₄] (4) a 25 °C.....	38
Tabela 6 - Desvios químicos de RMN de ¹ H e ¹³ C extraídos do ¹ H- ¹³ C HSQC de [Sm{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}][BPh ₄] (4) em THF- <i>d</i> ₈ a -30 °C.....	40
Tabela 7 - Comprimentos e ângulos de ligação mais significativos para os catiões [Sm{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}] ⁺ (4a) e [Sm{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}(CH ₃ CN) ₂] ⁺ (4b).	44
Tabela 8 - Desvios químicos de RMN de ¹ H e ¹³ C de [(Sm{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}) ₂ (μ-O)] (6) em tolueno- <i>d</i> ₈ a 25 °C.	49
Tabela 9- Comprimentos e ângulos de ligação mais significativos para o complexo [(Sm(κ ⁵ -{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}) ₂ (μ-O)] (6).....	50
Tabela 10 - Desvios químicos das ressonâncias dos espectros de RMN de ¹ H dos compostos [Sm{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}(bipy)] (7) e [Sm{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}(Me ₂ -bipy)] (8) em tolueno- <i>d</i> ₈ a 25 °C.	55
Tabela 11 - Desvios químicos das ressonâncias de ¹³ C do ligando {(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam} ²⁻ nos complexos [Sm{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}(bipy)] (7) e [Sm{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam}(Me ₂ -bipy)] (8) em tolueno- <i>d</i> ₈ a 25 °C.	56
Tabela 12 - Comprimentos e ângulos de ligação mais significativos para o complexo [Sm(κ ⁴ -{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam})(Me ₂ bipy)] (8).	58
Tabela 13 - Comprimentos e ângulos de ligação mais significativos para o complexo [Sm(κ ⁵ -{(tBu ₂ ArO) ₂ Me ₂ -cyclam})(η ² -N ₂ Ph ₂)] (9).	61

Símbolos e abreviaturas

ν	Vibração de extensão
μ	Coordenação em ponte de um ligando
δ	Desvio químico (em ppm)
λ_{\max}	Comprimento de onda máximo
η^n	Hapticidade n de um ligando com átomos coordenantes adjacentes
κ^n	Hapticidade n de um ligando com átomos coordenantes não adjacentes
[NN]	[2-(2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃ N=CH)-5- ^t BuC ₄ H ₂ N] ⁻
°C	Graus Celsius
Å	Angstrom
Acetonitrilo- <i>d</i> ₃	Acetonitrilo deuterado
aq.	Aquosa
Ar	Anel aromatic
Benzeno- <i>d</i> ₆	Benzeno deuterado
Bipy	2,2'-bipiridina
C ² TN	Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares
Ce	Cério
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
Cp	Ciclopentadienilo (C ₅ H ₅) ⁻
Cp*	Pentametilciclopentadienilo (C ₅ Me ₅) ⁻
Cp ^{Naph}	C ₅ Me ₄ CH ₂ C ₁₀ H ₇
CQE	Centro de Química Estrutural
Diclorometano- <i>d</i> ₂	Diclorometano deuterado
DME	Dimetoxietano (C ₄ H ₁₀ O ₂)
DMF	Dimetilformamida
dsp	PC ₄ Me ₂ (SiMe ₃) ₂
dtp	PC ₄ Me ₂ ^t Bu ₂

Dy	Disprósio
Er	Érbio
ESI-MS	Espectrometria de massa com ionização “ <i>electrospray</i> ”
Et	Etilo
Eu	Európio
Exc.	Excesso
f	Fraca
F	Forte
Gd	Gadolínio
HMPA	Hexametilfosforamida
Ho	Hólmio
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
íPr	Grupo iso-propilo
IST	Instituto Superior Técnico
IV	Espectroscopia de infravermelho
J	Constante de acoplamento (em Hz) entre dois núcleos
L	Ligando
La	Lantânio
Ln	Lantanídeos
Lu	Lutécio
M	Média
<i>m/z</i>	Razão massa/carga
Me	Metilo
Me ₂ -bipy	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
Nd	Neodímio
NHE	Eléctrodo normal de hidrogénio
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
Ph	Fenilo

Pm	Promécio
ppm	Partes por milhão
Pr	Praseodímio
Py	Piridina
R	Alquilo ou arilo
RMN	Espetroscopia de ressonância magnética nuclear
RMN de ^{13}C	Espetroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN de ^1H	Espetroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
s	Singuleto
Sc	Escândio
SCE	Eléctrodo saturado de calomelano
Sm	Samário
t.a.	Temperatura ambiente
Tb	Térbio
t^{Bu}	Grupo <i>t</i> -butilo
THF	Tetra-hidrofurano
THF- d_8	Tetra-hidrofurano deuterado
Tm	Túlio
Tmp	Tetrametilfosfonilo ($\text{C}_4\text{Me}_4\text{P}$)
TMS	Trimetilsililo
Tolueno- d_8	Tolueno deuterado
Tp	Tris(pirazolil)borato
Tpy	Terpiridina
TR	Terras Raras
UV/Vis	Espetroscopia eletrónica de ultravioleta e visível
V	Volt
Xe	Xenon

Y

Yb

Z

Ítrio

Itérbio

Número atómico

Capítulo I - Introdução

1.1 - Características gerais dos lantanídeos

Os lantanídeos são os 14 elementos que se seguem ao lantânio na Tabela Periódica, elemento que dá o nome à serie, e nos quais os 14 eletrões 4f são sucessivamente adicionados à configuração eletrónica do La. Os lantanídeos (Ln) em conjunto com o escândio (Sc), ítrio (Y) e lantânio (La) são também designados de Terras Raras (TR) (Figura 1).^{1,2,3}

1 H	2 He											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 Sc	4 Ti	5 V	6 Cr	7 Mn	8 Fe	9 Co	10 Ni	11 Cu	12 Zn	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Figura 1 - Representação da Tabela Periódica.¹

Estes elementos denominam-se por TR porque foram extraídos a partir de óxidos, os quais eram bastante escassos. Hoje em dia, sabe-se que não são raros, e que a sua abundância na litosfera é relativamente elevada.^{2,4}

A principal característica dos Ln que os distingue dos restantes elementos, em especial dos metais de transição-d, é o fato dos eletrões de valência se encontrarem em orbitais f, as quais têm simetria, energia e extensão radial substancialmente diferentes das orbitais d.

Tabela 1 - Algumas propriedades dos lantanídeos. Adaptado de^{2,5}

Elemento	Z	Configuração Eletrônica				Estados de Oxidação	Raio Iônico (Ln ³⁺) - Å
		Ln ⁰	Ln ⁺²	Ln ⁺³	Ln ⁺⁴		
La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²		[Xe]		+3	1,15
Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ¹	[Xe]	+3, +4	1,11
Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²		[Xe]4f ²	[Xe]4f ¹	+3, +4	1,09
Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ⁴	[Xe]4f ³	[Xe]4f ²	+2, +3, +4	1,08
Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²		[Xe]4f ⁴		+3	1,06
Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁶	[Xe]4f ⁵		+2, +3	1,04
Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁶		+2, +3	1,03
Gd	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ⁷		+3	1,02
Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²		[Xe]4f ⁸	[Xe]4f ⁷	+3, +4	1,00
Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ⁸	+2, +3, +4	0,99
Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²		[Xe]4f ¹⁰		+3	0,97
Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²		[Xe]4f ¹¹		+3	0,96
Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹³	[Xe]4f ¹²		+2, +3	0,95
Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	[Xe]4f ¹³		+2, +3	0,94
Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ¹⁴		+3	0,93

Os valores relativamente baixos para as três primeiras energias de ionização conduzem a que o estado de oxidação +3 seja o mais estável e domine por completo a química dos lantanídeos (**Tabela 1**). Alguns elementos apresentam contudo outros estados de oxidação quando configurações f⁰, f⁷ ou f¹⁴ são atingidas ou aproximadas.

A ocorrência destes estados de oxidação não está apenas relacionada com as configurações eletrônicas, podendo ser melhor interpretada considerando, por exemplo, as entalpias de ionização e de sublimação e também através das energias de rede, em ciclos de *Born-Haber*.^{6,7}

As espécies Ce⁴⁺ (4f⁰), Sm²⁺ (4f⁶), Eu²⁺ (4f⁷) e Yb²⁺ (4f¹⁴) são também estados de oxidação estáveis.⁸

A semelhança das configurações eletrônicas dos elementos 4f leva a que estes elementos apresentem propriedades químicas muito semelhantes. As diferenças observadas na química dos Ln deve-se à variação gradual do raio iônico. Os Ln têm raios atômicos e iônicos elevados que decrescem com o aumento do número atômico, efeito que é denominado por contração

dos Ln (**Tabela 1**).⁶ Esta contração deve-se ao fato dos elétrons f serem ineficientes na blindagem do núcleo, daí resultando um aumento regular da carga nuclear efetiva ao longo da série.

Os elementos de menor raio iônico são mais fáceis de saturar estereoquimicamente e por isso têm sido os mais estudados. Para impedir reações de redistribuição e aumentar a estabilidade dos complexos são usados aniões orgânicos volumosos como ligandos, capazes de saturarem estereoquimicamente a esfera de coordenação do metal. Devido à sua natureza eletropositiva, os lantanídeos preferem bases de Lewis “duras”, especialmente ligandos doadores de oxigênio, pois são altamente oxofílicos.^{8,9}

As orbitais 4f não têm uma extensão radial significativa para além das orbitais preenchidas 5s e 5p e por isso não contribuem de uma forma relevante para a ligação química. A inexistência de interações significativas entre as orbitais 4f e as orbitais dos ligandos faz com que os efeitos de estabilização do campo dos ligandos sejam pequenos ou inexistentes, contribuindo muito pouco para a estabilidade cinética dos complexos, conduzindo assim a reações de redistribuição de ligandos que são comuns na química destes elementos.¹⁰

Os fatores eletrostáticos e as considerações estereoquímicas são mais importantes na estabilidade, na estrutura e na química dos complexos de lantanídeos do que as interações entre as orbitais do metal e do ligando.⁹

Os lantanídeos constituem portanto, uma série de elementos na tabela periódica com um forte potencial para uma química distinta e única, pois possuem propriedades químicas bastante semelhantes entre si, em que a variação gradual do raio iônico ao longo da série permite variar a reatividade por seleção apropriada do tamanho do metal.

1.1.1 - Elemento Samário: propriedades gerais

O samário (Sm) foi descoberto em 1879 em Paris, pelo químico francês *Paul Emile Lecoq de Boisbaudran*. O Sm é um elemento químico metálico, branco-prateado pertencente aos metais designados por Ln, ou elementos 4f. O nome samário deriva do nome do mineral *samarskita*. O samário não ocorre na natureza na sua forma elementar sendo encontrado em pequenas quantidades nos minerais monazita, *bastnasita* e *samarskita* dos quais ele é isolado. É extraído de forma relativamente pura através de processos de permuta iônica, técnicas de extração de solventes e deposição eletroquímica.

Existem 41 isótopos conhecidos de Sm, dos quais 7 ocorrem na natureza, com as seguintes abundâncias relativas: Sm-144 (3,1 %), Sm-147 (15,0 %), Sm-148 (11,3 %), Sm-149 (13,8 %), Sm-150 (7,4 %), Sm-152 (26,7%), Sm-154 (22,7 %).

Relativamente às aplicações, o Sm é utilizado como componente de ligas de cério (*miskmetal*) e utiliza-se para obter ligas apropriadas para ímanes permanentes e na dopagem de cristais nas técnicas de *laser* e *maser*. É ainda usado em vidros especiais, cerâmica e em catalisadores na forma de complexos ou sais.^{11,12}

O isótopo radioativo ¹⁵³Sm é o maior componente do fármaco leixidronam usado como analgésico em casos de dor aguda em doentes com cancro nos ossos.

Este metal apresenta dois estados de oxidação possíveis: +2 e +3.

1.2 - Química de coordenação do samário divalente

1.2.1 - Propriedades químicas de Sm(II)

Complexos de samário divalente são menos comuns que os complexos de samário trivalente devido principalmente às suas propriedades fortemente redutoras, resultantes do par redox $\text{Sm}^{\text{II}}/\text{Sm}^{\text{III}}$ (o potencial em solução aquosa é de 1,55 V vs NHE).¹³

O samário divalente tem raios iônicos elevados o que dá origem a números de coordenação elevados. Na **Tabela 2** estão indicados os raios iônicos em função do número de coordenação e do estado de oxidação do samário. Para o mesmo número de coordenação, o raio iônico irá diminuir se houver aumento do estado de oxidação.¹⁴

Tabela 2 - Raio iônico vs. número de coordenação do ião Sm^{2+} e Sm^{3+} . Adaptado de¹⁴

Ião	Nº de Coordenação	Raio Iônico (pm)
Sm^{2+}	7	122
	8	127
	9	132
Sm^{3+}	6	95,8
	7	102
	8	107,9
	9	113,2
	12	124

Como foi mencionado atrás, as orbitais 4f encontram-se menos expostas para estabelecer ligações químicas e como tal, as ligações metal-ligando são essencialmente de natureza eletrostática, tal como o observado para os metais alcalino-terrosos ou para os metais alcalinos, em que as ligações são de caráter iônico. A coordenação ao Sm(II) é essencialmente determinada por repulsões estereoquímicas.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é também uma técnica importante para estudar a estrutura molecular em solução de compostos de Sm(II) e Sm(III), bem como a composição de misturas reacionais. No caso concreto do Sm(II) e Sm(III), pelo fato de serem paramagnéticos, os espectros de RMN de ^1H de complexos deste iões apresentam ressonâncias relativamente largas, fortemente dependentes da temperatura e da geometria de coordenação dos compostos.

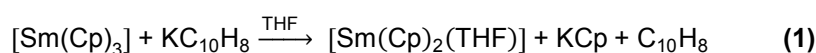
1.2.2 - Métodos de preparação

A síntese de compostos de Sm(II) e a exploração da sua reatividade requer métodos de síntese convenientes. Devido à elevada reatividade dos compostos de samário, principalmente no estado de oxidação +2, são necessárias condições de atmosfera inerte, solventes específicos, ligandos adequados para a estabilização do metal assim como materiais de partida adequados.

Os métodos mais usuais na síntese de complexos de Sm(II) incluem:

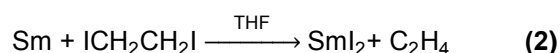
a. Reações de redução de compostos de samário trivalentes

O método de redução de compostos de samário trivalente tem sido usada ao longo dos anos como método de síntese de complexos de Sm(II). Este método é muito útil na síntese de complexos de Sm(II) análogos aos de Sm(III) como exemplificado na equação 1.¹⁵



b. Reações de metáteses do di-iodeto de samário com o sal do ligando

Este método consiste na síntese de complexos de samário divalente por reações de troca entre halogenetos de Sm(II) e o anião do ligando, e como tal o precursor de Sm(II) deve ser de fácil síntese e manuseamento. A descoberta de uma síntese conveniente para SmI₂ por *Kagan* veio contribuir para o desenvolvimento da química de coordenação e organometálica do samário no estado de oxidação +2. Este material de partida pode ser obtido facilmente por reação do Sm metálico com 1,2-diiodoetano em THF anidro (equação 2).¹⁶

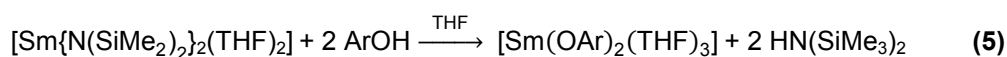


Os complexos [Sm(Cp)₂] e [Sm{N(SiMe₃)₂}(THF)₂] foram obtidos, por reações de metátese com bons rendimentos, por reação do SmI₂ com os sais de sódio do ciclopentadienilo e do amideto, respetivamente (equação 3 e 4).^{17,18}



c. Reações de protonólise

Outro precursor que também é utilizado na síntese de compostos de samário divalente é o amideto de Sm(II) $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2]$. Os ligandos amideto são facilmente protonados e como tal, a via de síntese por protonólise de amidetos foi utilizada com sucesso na síntese de arilóxidos de Sm(II), $[\text{Sm}(\text{OAr})_2(\text{THF})_2]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\text{-2,6-Me-4}$) com rendimentos elevados (equação 5).^{19,20}

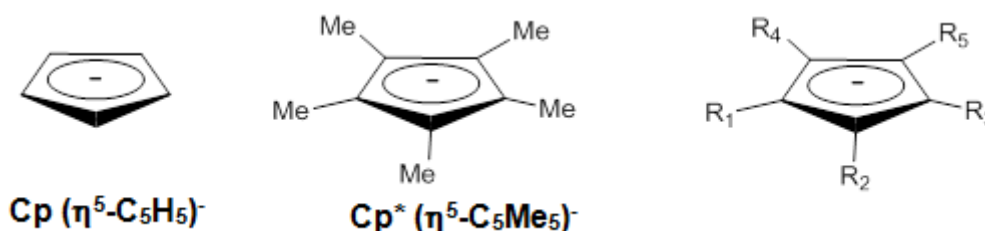


Resumindo, os complexos de samário divalente podem ser obtidos por diferentes métodos. Contudo, o método de escolha depende geralmente das condições reacionais e do ligando de suporte escolhido.

1.2.3 - Ligandos estabilizadores de Sm(II)

Apesar da química de coordenação do Sm(II) ser menos explorada que a química do Sm(III) devido ao elevado poder redutor deste estado de oxidação, ao longo dos tempos vários sistemas de ligandos têm surgido para estabilizar este metal neste estado de valência e alguns progressos têm sido feitos. A revisão a seguir foca-se essencialmente em ligandos monoaniônicos e dianiônicos que permitiram estabilizar espécies de Sm(II) do tipo SmL_2 e SmL bem definidas.

Tal como na química organometálica dos metais de transição-d os ligandos ciclopentadienilo e ciclopentadienilos substituídos (**Esquema 1**) têm sido utilizados como ligandos de suporte na química dos lantanídeos, incluindo na química do samário. Os ligandos ciclopentadienilo são ligandos monoaniônicos, doadores de 6 eletrões- π . Os Cp são bons ligandos de suporte, facilitando a química organometálica destes metais, e como tal a química organometálica do Sm tem-se baseado essencialmente em ligandos ciclopentadienilo.^{21,22,23}



Esquema 1

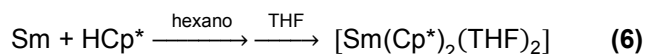
O composto insolúvel $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ foi pela primeira vez isolado na forma de mono-aduto de THF em 1969 por *Watt* e *Gillow*.^{15a} O complexo divalente $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}]$ foi preparado por

redução de $[(CH_3C_5H_4)_2SmCl]_2$, mas à semelhança do seu análogo não substituído, era também insolúvel nos solventes mais comuns (ex: THF, tolueno) o que impossibilitou a sua caracterização estrutural.⁸

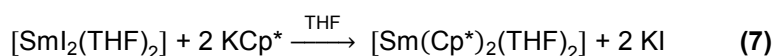
O Cp com substituintes trimetilsililo (TMS) permitiu a preparação do complexo de Sm(II) solúvel $[Sm\{(TMS-)_2C_5H_3\}_2]$, preparado por reação do di-iodeto de samário com dois equivalentes de $K\{(TMS-)_2C_5H_3\}$ e isolado após sublimação.²⁴

Os complexos $[Sm(Cp^R)_2(THF)_2]$, $[Sm(Cp^I)_2(THF)_2]$, $[Sm(C_5Me_4^iPr)_2(THF)]$, $Sm(Cp^R)_2$ e $Sm(Cp^I)_2$ ($Cp^R = \eta^5-C_5H_4-\{CH(SiMe_3)_2\}$ e $Cp^I = \eta^5-C_5H_3(SiMe_2^iBu)_2-1,3$) foram também preparados por reação de metátese entre o SmI_2 e o sal de sódio ou de potássio do ligando.^{25,26}

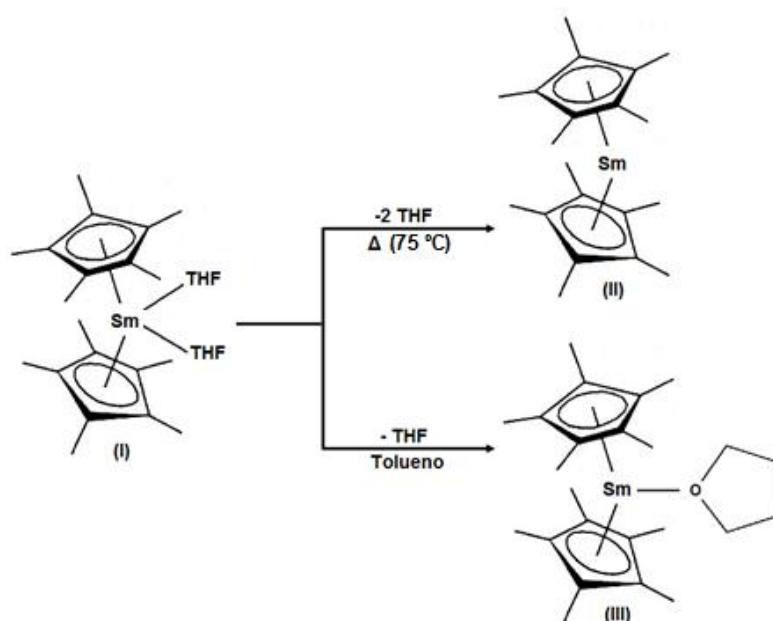
O ligando substituído pentametilciclopentadienilo ($\eta^5-C_5Me_5^-$), vulgarmente denominado por Cp^* , é um doador eletrónico mais forte e estereoquimicamente mais exigente do que o ciclopentadienilo não substituído. Este ligando permitiu isolar o primeiro complexo organometálico solúvel de Sm(II), $[Sm(Cp^*)_2(THF)_2]$.²⁷ Até há década de 80, só tinham sido sintetizados os complexos insolúveis $[Sm(C_5H_5)_2]$ ^{15a} e $[Sm(MeC_5H_4)_2]$.²⁸ O $[Sm(Cp^*)_2(THF)_2]$ foi obtido por reação de Sm metálico com uma mistura de pentametilciclopentadieno e hexano, pela técnica de vapores metálicos. O composto foi isolado da mistura por extração com THF (equação 6).²⁷



Mais tarde, *Evans* e colaboradores preparam o complexo $[Sm(Cp^*)_2(THF)_2]$ em solução de THF, por reação do di-iodeto de samário(II) com o sal de potássio do ligando pentametilciclopentadienilo (equação 7).²⁷



A sublimação a 75°C em vácuo do composto $[Sm(Cp^*)_2(THF)_2]$ (I) origina o composto livre de solvente $[Sm(Cp^*)_2]$ (II).²⁹ A dissolução de I em tolueno origina o composto monosolvado $[Sm(Cp^*)_2(THF)]$ (Esquema 2).^{27,30}



Esquema 2

A análise das estruturas cristalinas e moleculares dos compostos **I** (Figura 2-a) e **II** (Figura 2-b) revelou que as moléculas no estado sólido adotam uma estrutura de metalloceno dobrado, análoga à encontrada para outros bis-ciclopentadienilos de Sm(II).

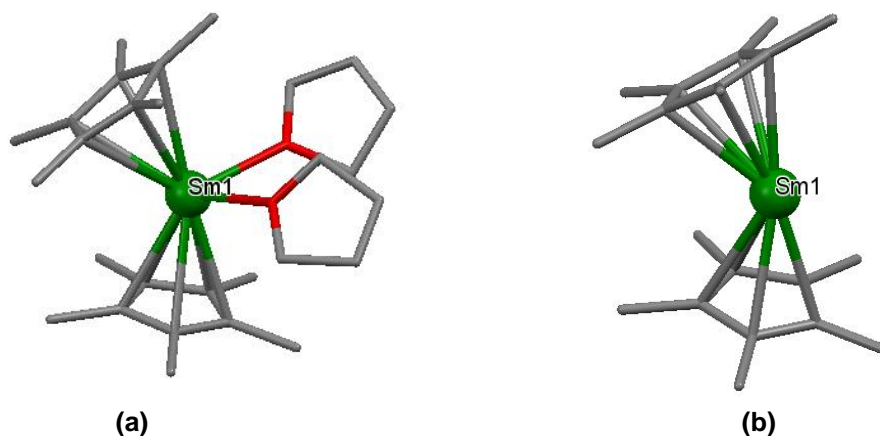
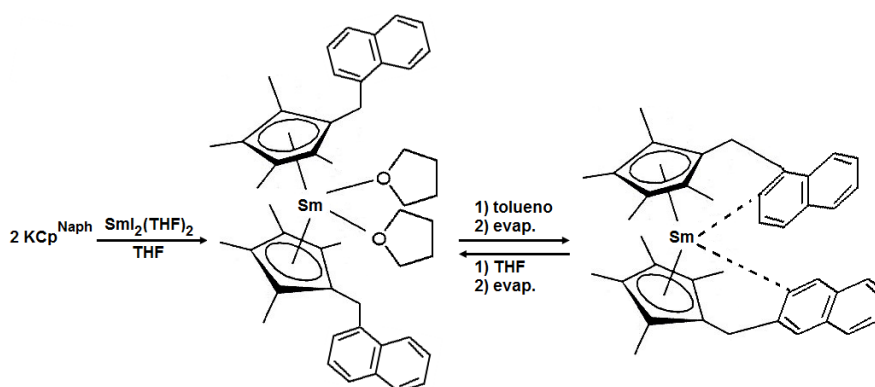


Figura 2 - Diagrama molecular de $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{THF})_2]$ (**I**) **(a)**⁸ e de $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]$ (**II**) **(b)**.^{8,29}

Ciclopentadienilos com substituintes contendo átomos doadores mostraram também ser úteis na estabilização de bis-ciclopentadienilos de Sm(II). Compostos deste tipo foram preparados por reação do di-iodeto de samário com os sais de metais alcalinos dos respectivos ligandos, encontram-se descritos na literatura tais como $[\text{Sm}(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2]$, $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$.^{31,32}

Recentemente, *Nakai* e colaboradores, demonstraram que o ligando Cp* substituído com um grupo naftilo permitia estabilizar e isolar o complexo di-solvatado $[\text{Sm}(\text{Cp}^{\text{Naph}})_2(\text{THF})_2]$ e complexo livre de solvente $[\text{Sm}(\text{Cp}^{\text{Naph}})_2]$ (**Esquema 3**).³³

Ambos os complexos foram estruturalmente caracterizados no estado sólido, verificando-se que em ambos os casos os complexos adotam uma estrutura metaloceno dobrado. No entanto, no caso do complexo divalente $[\text{Sm}(\text{Cp}^{\text{Naph}})_2]$ os grupos naftilo encontram-se dirigidos para o íon Sm^{2+} , completando a esfera de coordenação. Além disso, existe uma conversão reversível entre o composto solvatado (cor púrpura) e não-solvatado (cor verde) induzida pelo solvente (**Esquema 3**).³³

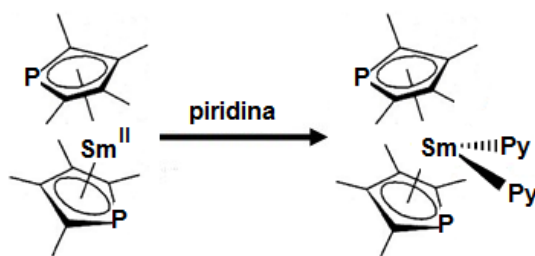


Esquema 3

Apesar do sucesso que o ligando pentametilciclopentadienilo teve na química de organometálica do Sm(II) e na sua reatividade, ligandos análogos foram surgindo como ligandos de suporte deste metal no estado de oxidação +2.

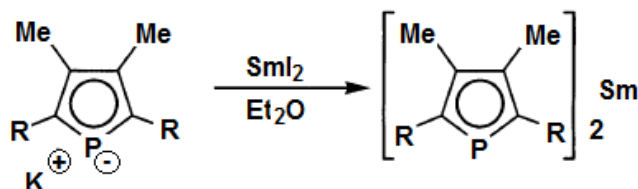
O ligando indenilo e fluorenilo são derivados aromáticos do ciclopentadienilo e conferiram a proteção estereoquímica necessária para a síntese dos complexos de Sm(II) solúveis $[\text{Sm}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{THF})_3]$ e $[\text{Sm}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2(\text{THF})_2]$ a partir da reação de $[\text{SmI}_2(\text{THF})_2]$ com os sais de potássio do ligando.³⁴

O ligando Tmp, considerado um doador mais fraco mas estereoquimicamente semelhante ao ligando $\{\text{C}_5\text{Me}_5\}^-$, foi introduzido na química do Sm(II) por *Nief*. Este ligando permitiu a síntese do complexo homoléptico $[\text{Sm}(\text{Tmp})_2]$.³⁵ A reação deste complexo com piridina deu origem ao aduto de Sm(II) $[\text{Sm}(\text{Tmp})_2(\text{Py})_2]$ (**Esquema 4**).³⁶



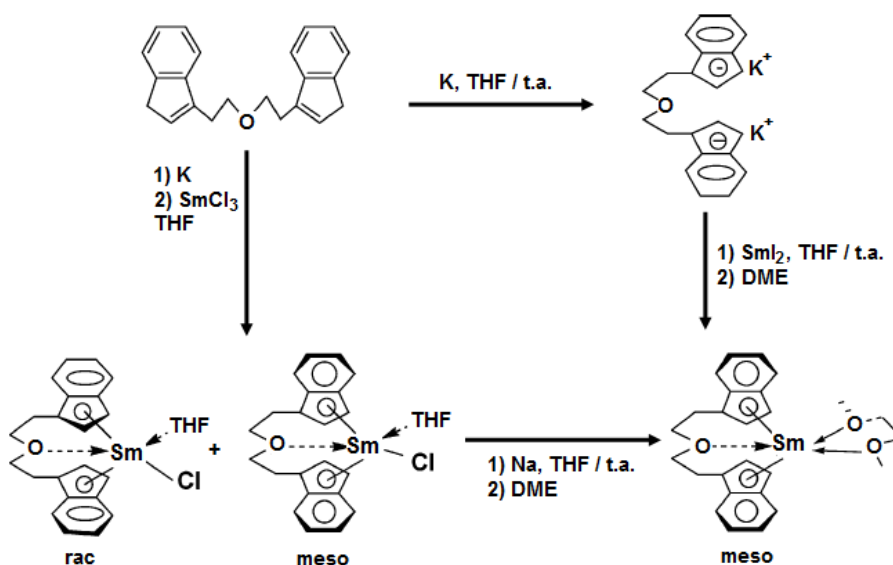
Esquema 4

O uso de outros substituintes no anel fosforilo, como R = SiMe₃ ou R = ^tBu, permitiram isolar e caracterizar os complexos [Sm(dsp)₂] e [Sm(dtp)₂], que foram obtidos por reação dos sais de potássio com SmI₂ em éter dietílico (**Esquema 5**).³⁷ A caracterização estrutural destes complexos por difração de raios-X de cristal único mostrou que as estruturas moleculares são diméricas.



Esquema 5

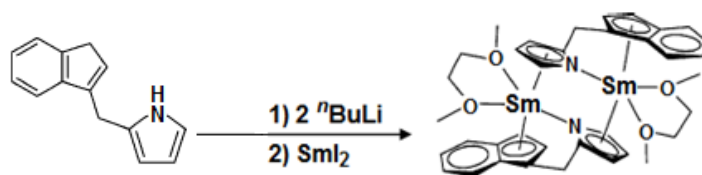
O ligando dianiônico derivado de indenilo, ansa-1,1'-(3-oxopentametileno)-bis-indenilo, permitiu estabilizar o complexo de Sm(II) do tipo SmL, *meso*-[O(CH₂CH₂C₉H₆)₂]Sm(DME)]. Este complexo foi obtido por dois métodos de síntese: **i**) redução da mistura de complexos *rac/meso* -[O(CH₂CH₂C₉H₆)₂]SmCl(THF)] e **ii**) por reação de metátese entre o di-iodeto de samário e o sal de potássio do ligando em dimetoxietano (**Esquema 6**). Os dois procedimentos de síntese mostraram estereoseletividade para a formação do isômero *meso* de Sm(II).³⁸



Esquema 6

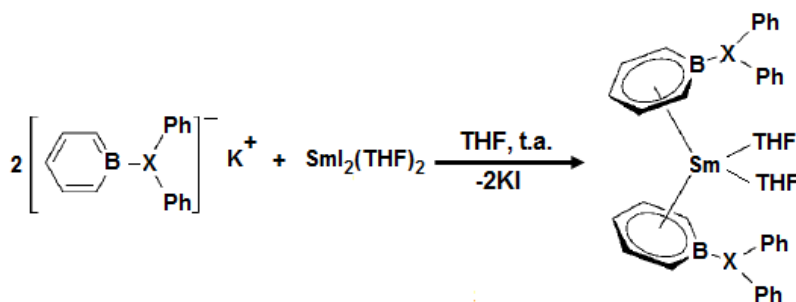
Um dímero de Sm(II) suportado por um ligando dianiônico assimétrico, também derivado do indenilo e contendo na sua estrutura um anel de pirrolilo, foi também descrito.³⁹ O complexo [((η^5 -C₉H₆)CH₂[μ - η^1 : η^5 -(α -C₄H₃N)]Sm(DME))₂] foi obtido por reação do sal de lítio do ligando, preparado "in situ" por reação de (C₉H₇)CH₂(α -C₄H₃NH) com dois equivalentes de *n*-butil de lítio e SmI₂ em THF, seguido de tratamento com DME (**Esquema 7**).³⁹ A estrutura molecular

determinada por difração de raios-X mostra que os dois íons Sm^{2+} estão ligados em ponte através do anel pirrolilo.



Esquema 7

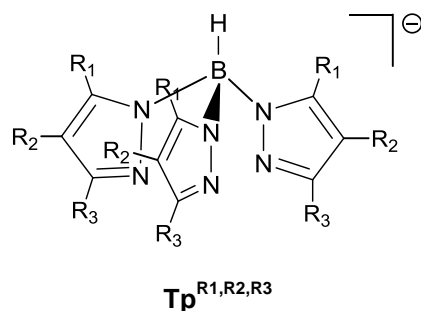
Os ligandos boratabenzenos são heterocíclicos monoaniônicos, doadores de seis elétrons. As suas propriedades de coordenação são análogas às dos ciclopentadienilos em termos das suas contribuições eletrônicas, e podem ser moduladas por escolha do substituinte exocíclico em boro. Porém, os boratabenzenos são doadores geralmente mais fracos do que ligandos ciclopentadienilo e, portanto, podem gerar centros metálicos mais eletrofílicos. Exemplos de derivados de boratabenzeno de lantanídeos são muito raros, e as suas reações permanecem pouco exploradas.⁴⁰ A reação de $[\text{SmI}_2(\text{THF})_2]$, com dois equivalentes dos sais de potássio dos ligandos boratabenzeno, em THF e à temperatura ambiente resultou na formação dos complexos $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{BXPh}_2)_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ ($X = \text{N}, \text{P}$) (**Esquema 8**).⁴⁰



Esquema 8

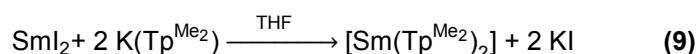
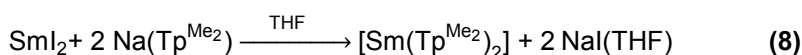
Apesar do sucesso dos ligandos ciclopentadienilo e análogos, a procura de ligandos mais resistentes com átomos doadores de azoto e/ou oxigénio tem vindo a aumentar e vários destes ligandos têm mostrado ser adequados para formar complexos de samário divalente do tipo SmL_2 e SmL .

Os tris(pirazolil)boratos (**Esquema 9**) são ligandos quelantes, monoaniônicos que coordenam ao centro metálico por átomos de azoto e que foram introduzidos por *Trofimenko* na química de coordenação dos metais de transição nos anos 60.⁴¹



Esquema 9

Por serem uninegativos, doadores de seis elétrons e ocuparem três posições de coordenação, os ligandos Tp^{R1,R2,R3} têm sido considerados análogos aos Cp e Cp*. A característica mais importante nestes ligandos está relacionada com a possibilidade de alterar-se o tamanho e as suas propriedades eletrônicas através de uma escolha criteriosa dos substituintes dos anéis. *Marques* demonstrou pela primeira vez em 1993 que o ligando Tp^{Me2} ([HB(3,5-dimetilpirazolilo)₃]) permitia estabilizar o complexo livre de solvente [Sm(Tp^{Me2})₂].^{42a} Este complexo foi obtido por reação do di-iodeto de samário(II) com o sal de sódio ou de potássio do ligando Tp^{Me2} em solução de THF (equação 8 e equação 9, respetivamente).^{42b} O complexo precipitava sob a forma de um sólido púrpura, o que facilitava a sua separação do NaI formado na reação por este ser solúvel em THF. No caso da reação efetuada com o sal de potássio, o composto [Sm(Tp^{Me2})₂] precipitava conjuntamente com o KI e era purificado por sublimação em vácuo.



Os ligandos Tp^{Me2,4Et} ([HB(3,5-dimetil-4-etilpirazolilo)₃]), Tp^{Ph} ([HB(3-fenilpirazolilo)₃]), Tp^{Tn} ([HB(3-tienilpirazolilo)₃]) e Tp^{tBu,Me} ([HB(3-*t*-butil-5-metilpirazolilo)₃]) permitiram sintetizar os respetivos compostos de Sm(II) [Sm(Tp^{R1,R2,R3})₂] usando o mesmo método de síntese. Estes compostos, ao contrário do [Sm(Tp^{Me2})₂] eram solúveis em THF, permitindo facilmente a separação do KI formado durante a reação em THF.^{43,44,45} As estruturas cristalinas e moleculares de [Sm(Tp^{Me2})₂], [Sm(Tp^{tBu2})₂], [Sm(Tp^{Me2,4-Et})₂], e [Sm(Tp^{Ph})₂] foram determinadas.

No presente ano (2014), *Takats* e colaboradores, descreveram a síntese e a caracterização do complexo solúvel [Sm(Tp^{iPr2})₂] (Tp^{iPr2} ≡ HB(3,5-diisopropilpirazolilo), incluindo a sua estrutura cristalina e molecular. Ao contrário do complexo [Sm(Tp^{Me2})₂] que apresenta uma estrutura do tipo “sandwich”, o complexo apresenta uma estrutura mais dobrada (**Figura 3**).

O ângulo B1–Sm–B2 difere de 180° e é significativamente reduzido para 150,1°, devido ao congestionamento estereoquímico provocado pela introdução dos grupos isopropilo nas posições 3 e 5 dos anéis pirazolilo.⁴⁶

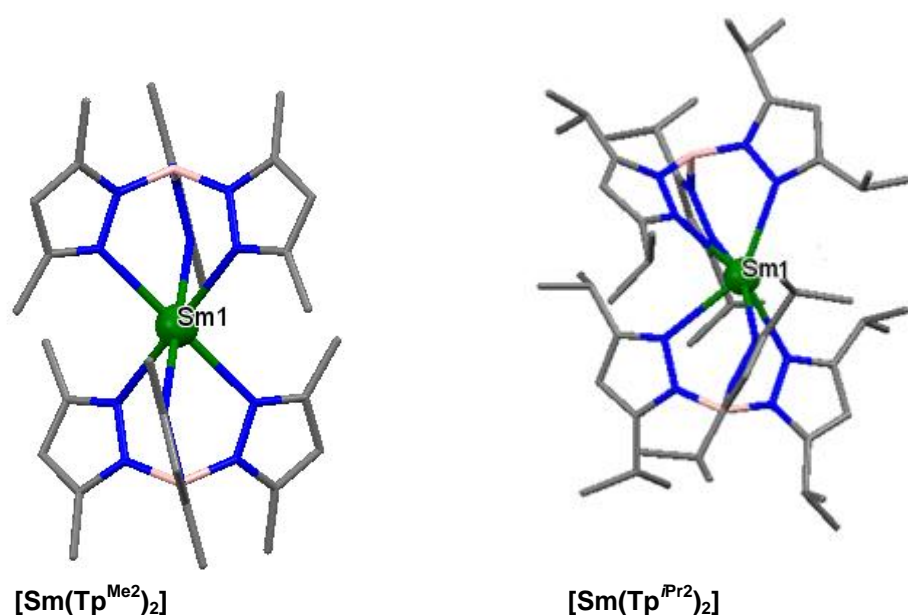
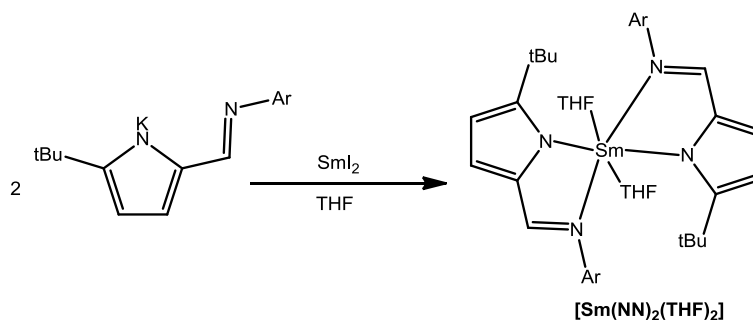


Figura 3 - Estrutura molecular do $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]^{42b}$ e do complexo $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{iPr}_2})_2]$.⁴⁶

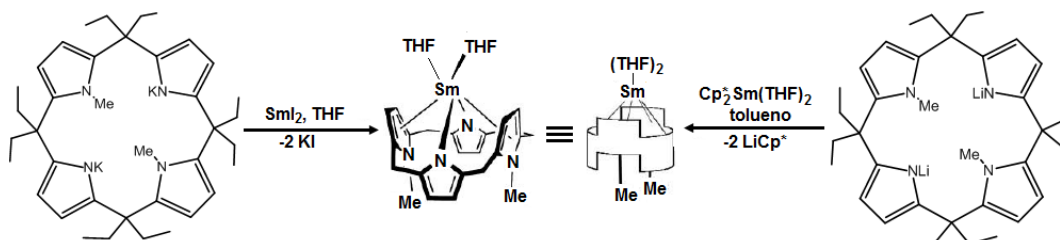
Usando o ligando monoaniônico e bidentado 2-(N-arilimino)pirróliido também foi possível isolar um complexo de Sm(II) do tipo SmL_2 , $[\text{Sm}(\text{NN})_2(\text{THF})_2]$ (**Esquema 10**).⁴⁷



Esquema 10

Ligandos porfirinogênicos, também designados por calix[4]-pirróle, são quelatos com uma estrutura macrocíclica formada por quatro anéis pirróliido ligados por ligações metilênicas, que formam uma cavidade apropriada para acomodar um íon metálico através da coordenação dos 4 átomos de azoto ao centro metálico. O primeiro complexo porfirinogênico de Sm(II) foi descrito em 1994 por *Jubb* e *Gambarotta* como um complexo misto de lítio e samário capaz de reduzir duplamente o N_2 .⁴⁸

Gardiner e colaboradores demonstraram que o ligando dianiônico $\{\text{Et}_8\text{Me}_2\text{N}_4\}^{2-}$ permitiu estabilizar e caracterizar estruturalmente o complexo solvatado $[\text{Sm}(\text{Et}_8\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{THF})_2]$, do tipo $\text{Sm}^{\text{II}}\text{L}$, a partir de duas vias de síntese (**Esquema 11** - os grupos etilo no complexo foram omitidos para clarificação do esquema).⁴⁹



Esquema 11

Os arilóxidos são ligandos atrativos para os Ln, uma vez que formam ligações metal-ligando fortes com estes metais com características muito oxofílicas. Por outro lado as suas propriedades estereoquímicas e eletrônicas podem ser alteradas através da seleção de uma variedade de precursores de álcool facilmente disponíveis, incluindo ligandos bidentados.¹⁹ Alcóxidos e arilóxidos volumosos permitiram a síntese de compostos $\text{Sm}(\text{II})$, cuja caracterização estrutural mostrou que os compostos eram do tipo $[\{\text{SmL}(\mu\text{-L})\}_2]$ ($\text{L} = \text{OAr}$, OC^tBu_3 ; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\text{-2,6-Me-4}$).⁵⁰ A coordenação adicional de moléculas de solvente resultou na formação de complexos mononucleares: $[\text{Sm}(\text{OAr})_2(\text{THF})_3]$.^{19,20}

Os ligandos derivados de bis(fenolatos) (ou derivados de bis(arilóxido)) são ligandos dianiônicos que contêm na sua estrutura dois grupos fenolato (**Figura 4**), podendo ou não conter na sua estrutura, além dos átomos de oxigénio coordenantes outros átomos doadores, tal como o ligando utilizado no trabalho que deu origem a esta tese (**Capítulo II**). As propriedades eletrônicas e estereoquímicas destes ligandos podem ser alteradas usando diferentes substituintes nos anéis arilóxido, e tem sido usados com sucesso na química de coordenação e organometálica dos metais de transição-d e de Ln(III). Mais recentemente foram introduzidos na química dos Ln(II), incluindo na química do Sm(II).

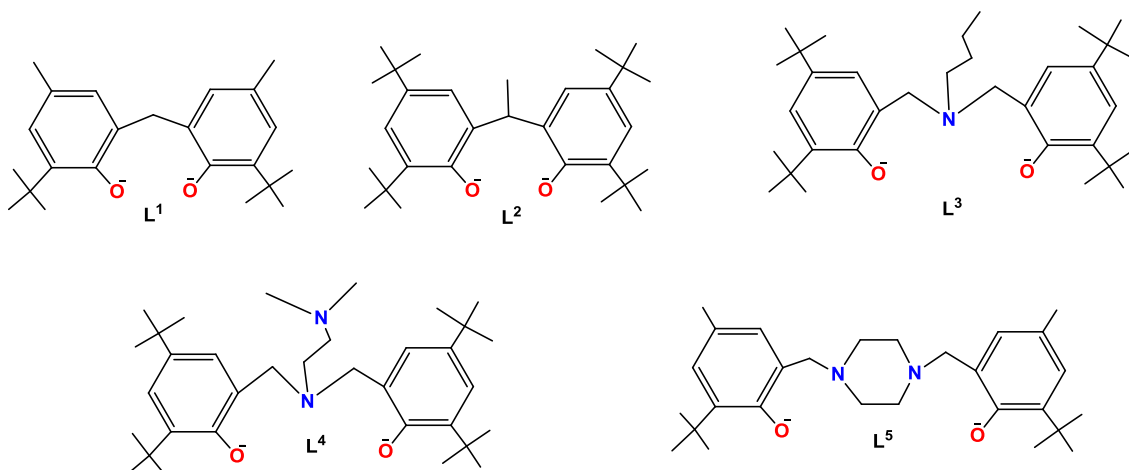
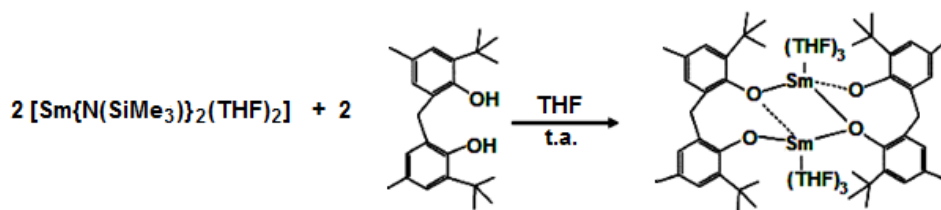
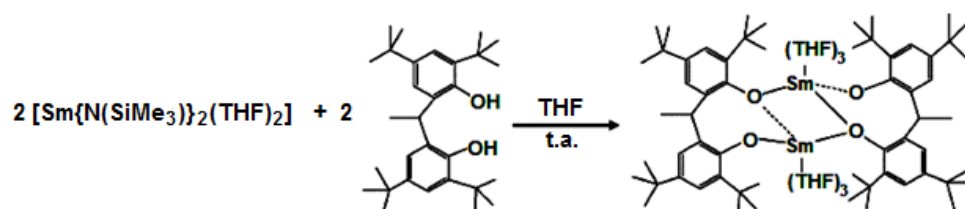


Figura 4 - Ligandos derivados de bis(fenolato).

Os complexos diméricos $[\{\text{SmL}^1(\text{THF})_3\}_2]$ e $[\{\text{SmL}^2(\text{THF})_3\}_2]$ foram obtidos por reação de dois equivalentes de $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{THF})_2]$ com dois equivalentes do diálcool correspondente H_2L^1 e H_2L^2 , respetivamente, em THF (**Esquema 12** e **Esquema 13**).⁵¹



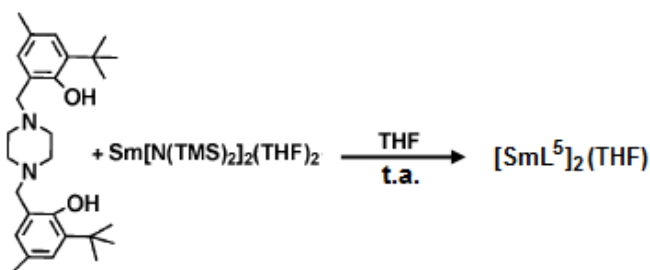
Esquema 12



Esquema 13

Shen e colaboradores, numa tentativa de estabilizar um complexo de Sm(II) do tipo SmL , usando como ligando de suporte uma amina bis(fenolato) (**Figura 4** - ligando L^3), isolaram e caracterizaram estruturalmente o complexo trinuclear de valência mista $(\text{Sm}^{\text{III}}\text{L}^3)_2\text{Sm}^{\text{II}}$, em que que o Sm(II) se encontra coordenado em ponte através de quatro oxigénios dos quatro ligandos bis(fenolato). Verificaram também que o ligando diamino bis(fenolato) (**Figura 4** - ligando L^4) por reação com o bis-amideto de Sm(II) apenas conduzia a espécies de Sm(III),⁵² ao contrário do observado com o Yb(II), cujo o potencial de oxidação do par $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ (1,05 V) é inferior ao do par $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ (1,55 V), e em que foi possível isolar e caracterizar estruturalmente o complexo $[\text{YbL}^4(\text{THF})_2]$.⁵³

Em 2011, *Shen* e colaboradores sintetizaram um dímero de Sm(II) $[\text{SmL}^5]_2(\text{THF})$ suportado por um ligando piperazina-bis(fenolato) (**Figura 4** - ligando L^5) por protonólise do amideto de Sm(II) com o diálcool (**Esquema 14**).⁵⁴ Tratamento com HMPA resultou na formação de cristais cujo a estrutura molecular mostrou tratar-se de uma estrutura tetrametálica de Sm(II) $[\text{SmL}^5(\text{HMPA})_2]_4$.



Esquema 14

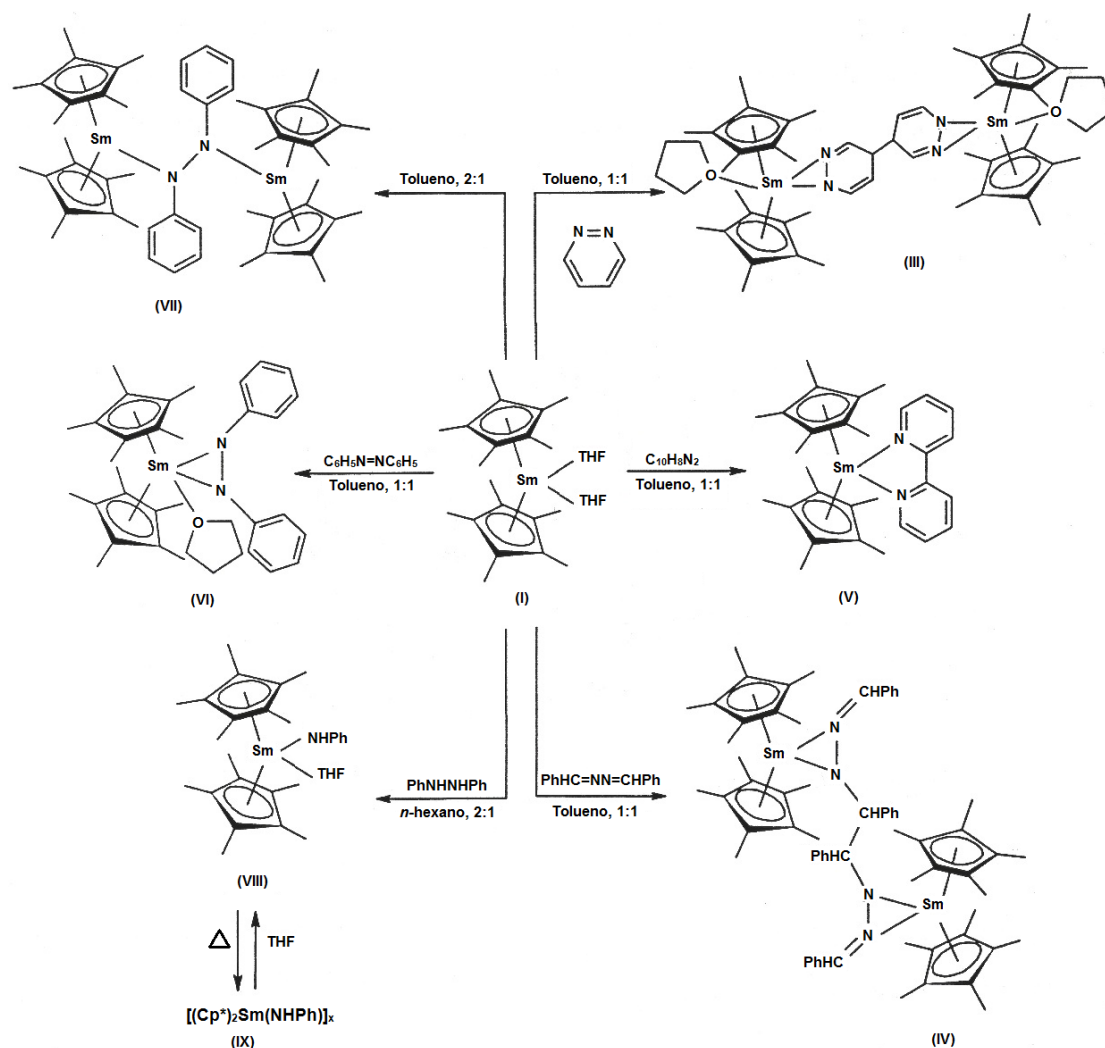
1.2.4 - Reações de transferência eletrônica

A descoberta do primeiro organometálico solúvel de Sm(II), $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{THF})_2]$ (I),²⁸ em 1981 deu um grande impulso na química organometálica do samário baseada especialmente na química redutiva do íon Sm(II). Esta química é ativada pelo elétron do par redox $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$, com o valor de potencial de oxidação em solução aquosa como sendo 1,55 V relativamente a NHE,¹³ mas que varia em função dos ligandos coordenados ao samário.⁵⁶ Como tal, a reatividade deste complexo e do não-solvatado $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]$ (II) tem sido extensivamente explorada por *Evans* e colaboradores em reações de transferência eletrônica, mostrando muitas vezes reatividades diferentes.

As reações destes metallocenos com os substratos estudados (e relacionados) no decorrer do trabalho desta tese serão descritas a seguir de modo a fazer um estudo comparativo. Serão também mencionadas as reações dos complexos de Sm(II) descritas no ponto 1.2.3 com estes mesmos substratos.

1.2.4.1 - Reações com substratos azotados

O complexo I reduz substratos azotados como a piridazina, a benzaldeídazina, a 2,2'-bipiridina, a difenilhidrazina e o azobenzeno, dando origem a espécies de Sm(III) bem definidas tal como representado no **Esquema 15**.



Esquema 15

As reações com piridazina e benzaldeídazina conduzem à formação de espécies radiculares intermediárias, que por acoplamento C-C originam os compostos $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{THF})_2][\mu, \eta^4\text{-(CH=NNCH=CHCH-)}_2]$ (III) e $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]_2[\mu, \eta^4\text{-(PhHC=NNCHPh-)}_2]$ (IV). Nestas reações a cor púrpura da solução do complexo do metalloceno de Sm(II) muda rapidamente para cores laranja ou laranja acastanhado, consistente com a oxidação do Sm(II) a Sm(III).⁵⁷

Na reação com 2,2'-bipiridina forma-se o composto monomérico de Sm(III) $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]_2(\eta^2\text{-N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)$ (V), em que o elétron do Sm(II) é transferido para a bipiridina formando um radical aniônico bipy^{•-} coordenado ao centro metálico.⁵⁷ O complexo V constitui o único complexo de samário com uma bipiridina aniônica caracterizado no estado sólido até à data.

A reação de I com 1 equivalente de 2,2':6',2''-terpiridina (tpy) em tolueno também conduziu à formação do complexo de Sm(III) $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{tpy})]$, com redução de um elétron da terpiridina, formando-se o radical monoaniônico tpy^{•-} coordenado ao centro metálico.⁵⁸

As reações do composto **I** com azobenzeno, em tolueno na razão molar 1:1 e 2:1, conduziram à formação do complexo $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\eta^2\text{-PhNNPh})(\text{THF})]$ (**VI**) com azobenzeno coordenado ao centro metálico na forma radicalar monoaniônica $\{\text{PhNNPh}\}^-$ e ao complexo $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]_2(\mu\text{-PhNNPh})$ (**VII**) com o azobenzeno coordenado a dois centros metálicos na forma dianiônica $\{\text{PhNNPh}\}^{2-}$, respectivamente.⁵⁹ Na **Figura 5** e na **Figura 6** encontram-se representados os diagramas moleculares das estruturas cristalinas dos compostos de azobenzeno de Sm(III).

O composto $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\eta^2\text{-PhNNPh})]$ pode também ser isolado por reação do composto trivalente $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_3]$ com azobenzeno por redução estereoquimicamente induzida (*Sterically Induced Reduction* = SRI). A reação de redução do substrato azobenzeno, é melhor explicada com base na formação do intermediário $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}]^+[\text{C}_5\text{Me}_5]^-$ em que o anião $[\text{C}_5\text{Me}_5]^-$ atua como um agente redutor de um elétron.^{59c}

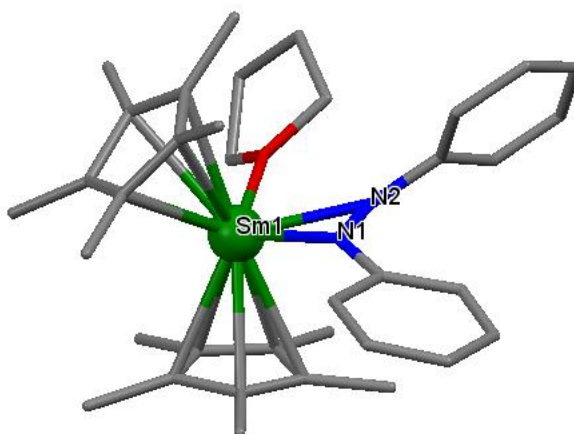


Figura 5 - Diagrama molecular do composto $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\eta^2\text{-PhNNPh})](\text{THF})$ (**VI**).^{59b}

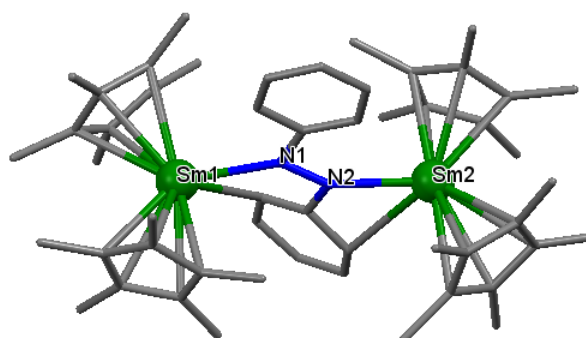
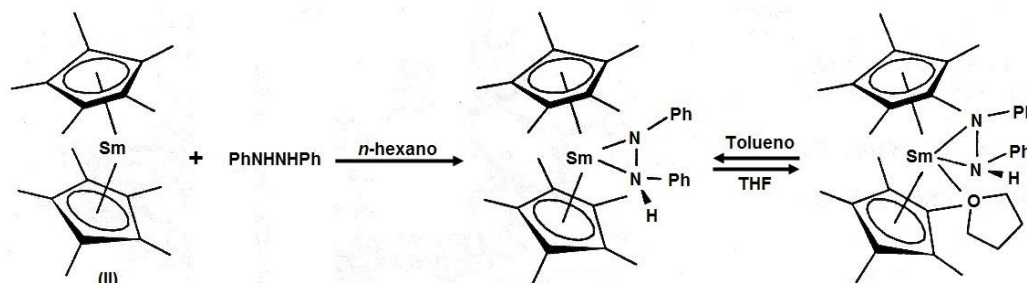


Figura 6 - Diagrama molecular do composto $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]_2(\mu\text{-PhNNPh})$ (**VII**).^{59a}

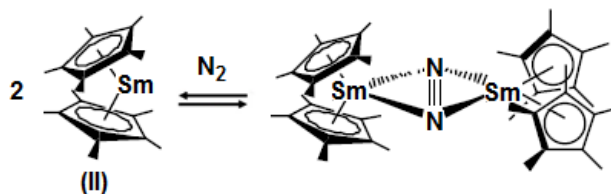
O composto **I** reage com difenilhidrazina na razão molar 2:1 e origina o complexo o amideto $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{NHPH})(\text{THF})]$ (**VIII**) por clivagem da ligação N=N (**Esquema 15**). O aquecimento do complexo **VIII** a 90°C em vazio, origina $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{NHPH})]_x$ (**IX**), que por adição de THF regenera o complexo **VIII**.⁶⁰

O composto não solvatado **II** também reage com a difenilhidrazina, contudo, e contrariamente ao esperado por ser uma espécie mais reativa, não se verificou a clivagem da ligação N=N mas a formação da hidrazina de Sm(III) $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]_2(\eta^2\text{-PhNHNPh})$ (**Esquema 16**). A adição de THF a este composto conduziu à formação do aduto $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]_2(\eta^2\text{-PhNHNPh})(\text{THF})$.⁶⁰



Esquema 16

A reação de **II** com N_2 (**Esquema 17**) conduziu à formação do primeiro complexo de diazoto dos elementos-f, $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ (**Figura 7**), ocorrendo redução da ligação tripla NN e a oxidação do centro metálico. O comprimento da ligação NN (1,25(1) Å) apresenta um valor semelhante ao observado na ligação N=N no *trans*-azobenzeno (1,247 Å) e é superior ao comprimento desta ligação na molécula N_2 livre (1,088(12) Å). Neste complexo, a molécula de N_2 encontra-se em ponte entre dois centros de Sm, coordenada de um modo bidentado a cada centro metálico.⁶¹



Esquema 17

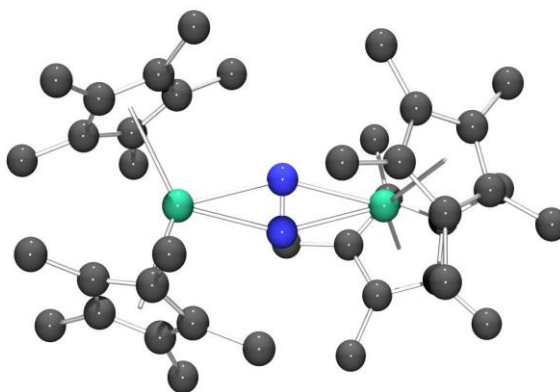
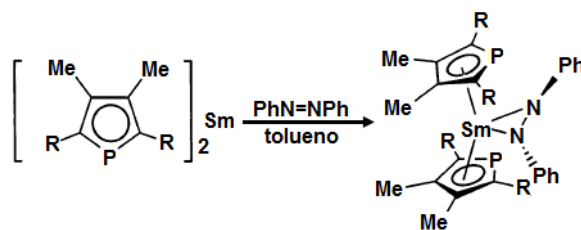


Figura 7 - Diagrama molecular de $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$.⁶¹

Outro exemplo de redução do diazoto com um complexo de Sm(II) consiste na reação de $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ com potássio metálico em THF sob uma atmosfera de N_2 .⁶²

Os complexos $[\text{Sm}(\text{dsp})_2]$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) e $[\text{Sm}(\text{dtp})_2]$ ($\text{R} = \text{tBu}$) reagem com azobenzeno em tolueno, obtendo-se respectivamente os complexos $[\text{Sm}(\text{dsp})_2(\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$ e $[\text{Sm}(\text{dtp})_2(\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$ (**Esquema 18**).³⁷ As suas estruturas moleculares e cristalinas foram determinadas demonstrando que o modo de coordenação do ligando reduzido $\{\text{N}_2\text{Ph}_2\}^-$ e os parâmetros estruturais são comparáveis com os observados no complexo $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)(\text{THF})]$,^{59b} nomeadamente o ângulo diedro $\text{C}(\text{Ph})\text{-NN-C}(\text{Ph})$ (41° , 39° e 36° para $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)(\text{THF})]$) e os comprimentos da ligação NN ($1,35 \text{ \AA}$ para os três complexos).



Esquema 18

Apesar da sua natureza insolúvel, o complexo $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ reage rapidamente com azobenzeno para dar origem ao complexo solúvel e verde, $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2(\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$ (equação **10**, **Figura 8**).^{42b} Mais se verifica que a reação na relação molar de 2:1 (complexo: azobenzeno), também conduz unicamente à formação do complexo $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2(\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$, ao contrário do observado com a reação de 2 equivalentes de $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{THF})_2]$ (**I**) com 1 equivalente de azobenzeno, em que se obteve o complexo $[\{\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2\}_2(\mu\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$.

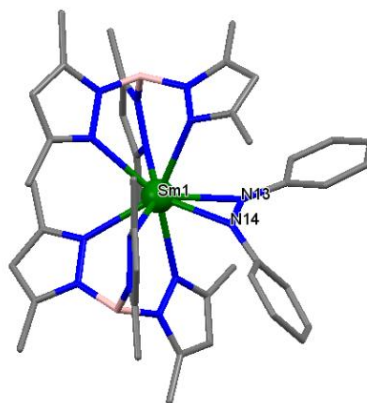
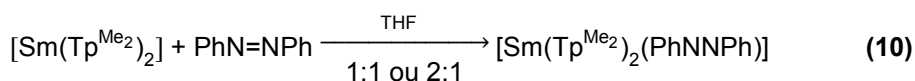
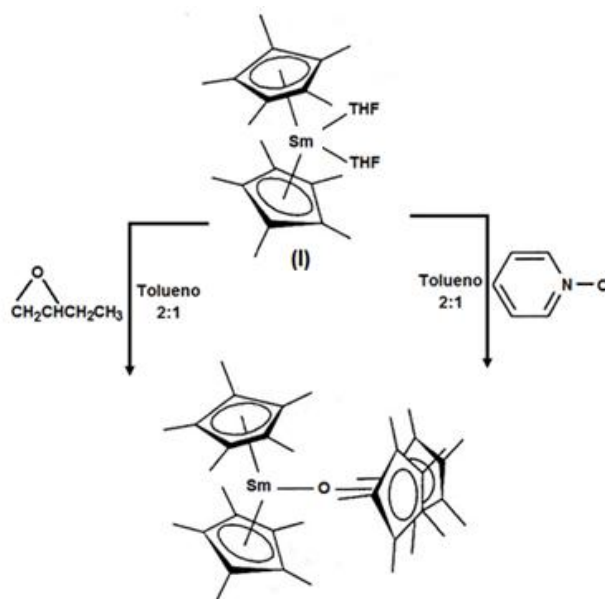


Figura 8 - Diagrama molecular do composto $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2(\text{PhNNPh})]$.^{42b}

1.2.4.2 - Reações com substratos fornecedores de oxigénio

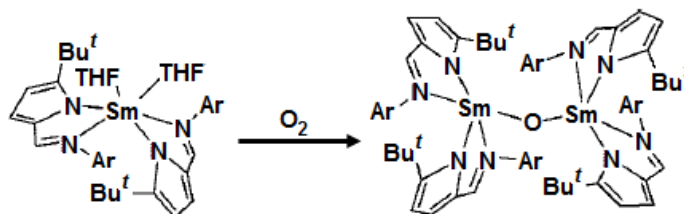
Devido à sua elevada oxofilicidade, I reage facilmente com substratos contendo oxigénio, como por exemplo 1,2-epoxibutano e óxido de piridina (**Esquema 19**).



Esquema 19

As reações com 1,2-epoxibutano e óxido de piridina conduziram à formação do composto dinuclear $[\{\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2\}_2(\mu\text{-O})]$.⁶³ A determinação da estrutura cristalina e molecular de complexo obtido, mostrou que o átomo de oxigénio encontra-se coordenado em ponte entre duas unidades de $\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2$, sendo o valor do ângulo Sm-O-Sm de 180° . Há evidência para a formação da espécie $[\{\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2\}_2(\text{THF})(\mu\text{-O})]$ usado como reagente o 1,2-epoxibutano em tolueno, apesar dessa espécie não ter sido caracterizada por difração de raios-X. A mesma reação feita em tolueno na presença de um acetonitrilo permitiu determinar a estrutura $[\{\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2\}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-O})]$.⁶⁴

O oxo-complexo $[\text{NN}]_2\text{Sm}(\mu\text{-O})\text{Sm}[\text{NN}]_2$ foi obtido através da agitação de uma solução de $[\text{Sm}[\text{NN}]_2(\text{THF})_2]$ em tolueno sob uma atmosfera de O_2 purificada (**Esquema 20**).⁴⁷



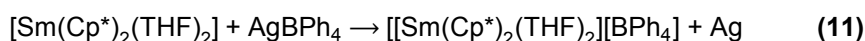
Esquema 20

A reação de $[\text{Sm}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{THF})]$ com oxigênio molecular também conduziu à formação do oxo-complexo em ponte $[\text{Sm}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{THF})_2(\mu\text{-O})]$.⁶⁵ O superoxo-complexo $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2(\eta^2\text{-O}_2)]$ é obtido por adição de O_2 ao composto $\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2$ em tolueno e a uma temperatura de $-78\text{ }^\circ\text{C}$.⁶⁶ A reação de $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ com óxido de piridina origina o complexo $[\{\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-O}_2)]$ e outras espécies resultantes da degradação do ligando (Tp^{Me_2}).⁶⁷

A reação de $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2]$ com nitrobenzeno em tolueno conduziu à formação de $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2(\mu\text{-O})]$.⁶⁸

1.2.4.3 - Reações com substratos inorgânicos

Por reação de I com um ligeiro excesso de AgBPh_4 , em THF, forma-se o complexo catiónico solvatado $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (equação 11).⁶⁹



O complexo $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2][\text{BPh}_4]$ é formado a partir da reação do composto não-solvatado II com AgBPh_4 em tolueno.⁷⁰ Ao contrário do complexo catiónico solvatado a estrutura molecular do composto $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2][\text{BPh}_4]$ mostra que existe uma interação entre dois dos anéis aromáticos do anião $[\text{BPh}_4]^-$ e o ião Sm^{3+} (Figura 9).

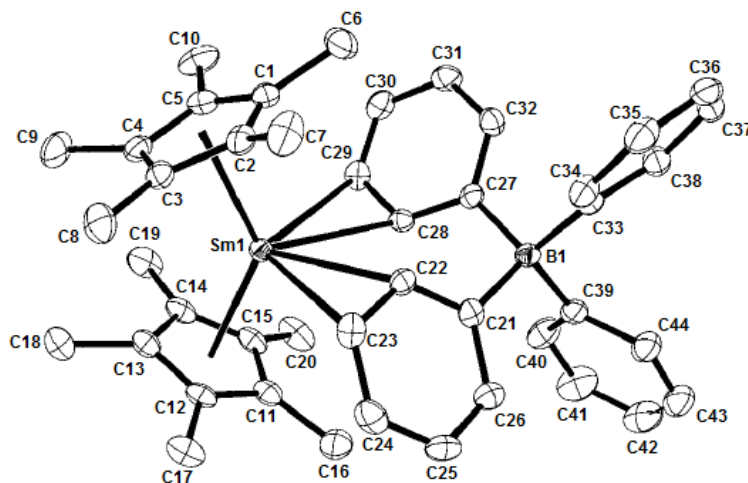
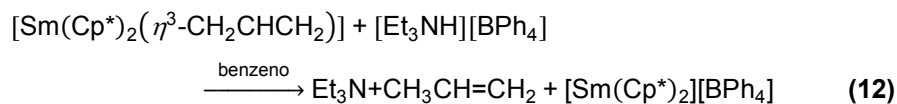
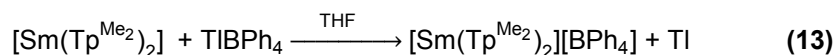


Figura 9 - Diagrama molecular do composto $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2][\text{BPh}_4]$.⁷⁰

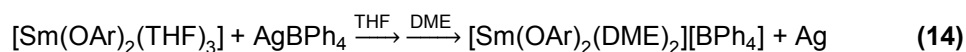
O catião não-solvatado pode ser obtido alternativamente por reação de um alilo de $\text{Sm}(\text{III})$ com $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{BPh}_4]$ em benzeno como representado na equação 12.⁷⁰



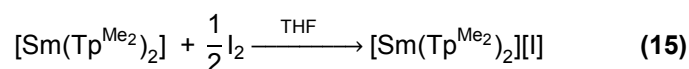
Por reação de transmetalização de $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ com TIBPh_4 obteve-se o composto iônico $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2][\text{BPh}_4]$ (equação 13).⁷¹



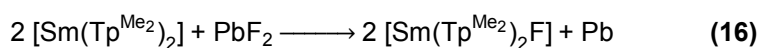
O composto iônico $[\text{Sm}(\text{OAr})_2(\text{DME})_2][\text{BPh}_4]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\text{-2,6-Me-4}$) foi também obtido por reação de transmetalização com AgBPh_4 (equação 14).⁷²



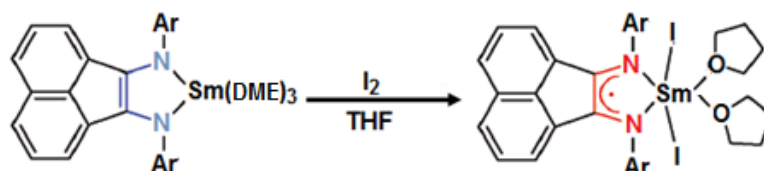
Apesar da insolubilidade de $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ nos solventes usuais, a sua reação com a quantidade estequiométrica de I_2 originou um composto solúvel em CH_2Cl_2 , cuja estrutura cristalina e molecular mostrou tratar-se do composto iônico $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]\text{I}$ (equação 15).^{42a,43}



A reação de $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ com o PbF_2 conduziu à formação do fluoreto de Sm(III) $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2\text{F}]$ (equação 16).^{43,44}



O complexo $[(\text{dpp-Bian})\text{SmI}_2(\text{THF})_2]$, pode ser preparado por transferência de dois elétrons de $(\text{dpp-Bian})\text{Sm}(\text{DME})_3$ por reação com uma quantidade equimolar de diiodo em THF (Esquema 21).⁷³



Esquema 21

1.3 - Objetivos do trabalho

O trabalho apresentado nesta tese foi realizado no Grupo de Química dos Elementos-*f* (QEf) do Centro de Ciências e Tecnologias do Instituto Superior Técnico, e enquadra-se nas atividades de investigação desenvolvidas no grupo. Entre outras áreas de investigação, o grupo tem-se dedicado ao estudo da química de coordenação e organometálica dos lantanídeos e dos actinídeos, com o objetivo de compreender a influência das propriedades eletrónicas e estereoquímicas dos ligandos estabilizadores na reatividade dos complexos destes metais e estudar possíveis aplicações para os complexos, nomeadamente em processos catalíticos.

Como se pode ver pelo **Capítulo I**, a introdução do ligando pentametilciclopentadienilo na química do samário(II), conduziu a uma nova etapa na química de coordenação e organometálica do samário. No entanto, o reconhecimento de que as propriedades dos compostos dos elementos *f*, como o potencial de redução, a afinidade para bases de *Lewis* ou a labilidade dos co-ligandos, dependem fortemente dos ligandos estabilizadores, conduziu a uma procura de outros ligandos para o desenvolvimento da química destes elementos.

Recentemente, o interesse na química do samário(II), conhecido pela sua elevada capacidade de redução, tem progredido no sentido de incluir ligandos estabilizadores com um carácter Ln-ligando menos organometálico, tendo surgido ligandos com átomos doadores como N e/ou O (ex: amidetos, bis(fenolatos), Tp^{Me2}). A motivação para este progresso deve-se principalmente à capacidade destes ligandos em conferirem uma maior estabilidade para os sistemas catalíticos sem perderem a sua versatilidade.

Mais recentemente, o grupo começou a explorar química do samário com ligandos poliamina bis(fenolato), e os últimos resultados mostraram que um novo ligando derivado de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, bis(fenolato)dimetilamina ciclama, é adequado para estabilizar complexos de lantanídeos(III), incluindo o samário(III). Contudo, a química com este tipo de ligandos e com o samário no estado de oxidação +2 ainda não tinha sido explorada.

Assim, constituía um dos objetivos deste trabalho avaliar a capacidade deste ligando dianiónico, doador de oxigénio e azoto {ON₂N'₂O}²⁻, em estabilizar espécies de Sm(II) bem definidas e reativas. Um outro objetivo deste trabalho consistia em avaliar as capacidades redutoras do(s) sistema(s) de Sm(II) isolado(s). Para tal, numa primeira abordagem seriam estudadas as reações de transferência eletrónica com substratos orgânicos insaturados e reagentes inorgânicos também explorados com o complexo [Sm(Cp*)₂(THF)₂] (I) e análogos.

Capítulo II - Resultados e Discussão

2.1 - Introdução

Como se poderá ver no estudo de revisão apresentado no **Capítulo I**, verifica-se que a maior parte dos estudos com samário(II) publicados envolveram ligandos ciclopentadienilo e seus derivados, sendo a natureza dos complexos isolados, assim como a sua reatividade, fortemente dependente das características eletrónicas e/ou estereoquímicas dos mesmos.

No entanto, ao longo dos tempos, tal como na química dos metais de transição-d, vários grupos têm procurado ligandos de suporte alternativos para os lantanídeos, nomeadamente ligandos doadores de azoto e/ou oxigénio, mantendo o objetivo comum quer de perceber a química fundamental destes elementos, como o de identificar novas espécies catalíticas e novas transformações orgânicas envolvendo estes metais da tabela periódica.

Quando se iniciou o trabalho descrito nesta tese, o grupo de Química dos Elementos-*f* do Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C²TN-IST) tinha recentemente introduzido um novo ligando poliamina bis(fenolato), derivado de um tetraazamacrociclo, na química dos lantanídeos(III).⁷⁴ O precursor deste ligando, 1,8-bis(2-hidroxi-3,5-di-*t*-butilbenzil)-4,11-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (**1**) (abreviado bisfenol ciclama - $H_2\{(H_2\{(^{tBu}_2ArO)_2Me_2-cyclam)\}$), é facilmente sintetizado em quatro passos a partir do macrociclo ciclama (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) disponível comercialmente. Dois grupos metilo são introduzidos seletivamente em átomos de azoto em posições *trans* do macrociclo através da alquilação do derivado bis-aminal da ciclama com iodeto de metilo, seguido de hidrólise básica (**Figura 10**). A subsequente N-alquilação com 2-hidroxi-3,5-di-*t*-butilbenzil segue um procedimento típico de *Mannich*, e é efetuada por reação de um 1,8-dimetil-ciclama com formaldeído aquoso e 2,4-di-*t*-butilfenol em refluxo de metanol. O composto $H_2\{(^{tBu}_2ArO)_2Me_2-cyclam\}$ (**1**) precipita da solução sob a forma de um sólido branco com rendimento elevado.

O sal de potássio do ligando $K_2\{(^{tBu}_2ArO)_2Me_2-cyclam\}$ (**2**) é obtido por desprotonação com excesso de hidreto de potássio em tetra-hidrofurano (**Figura 10**).

O ligando bis(fenolato) ciclama $\{(^{tBu}_2ArO)_2Me_2-cyclam\}^{2-}$ é um ligando dianiónico, com simetria C_2 , doador de azoto e oxigénio ($O_2N_2N'_2$) que pode coordenar ao centro metálico através dos quatro átomos de azoto da tetraamina cíclica e dos dois átomos de oxigénio dos grupos fenolato. Este quelato é também um potencial doador de 12 eletrões. As propriedades eletrónicas e estereoquímicas deste ligando podem ainda ser alteradas através da introdução de diferentes substituintes nos anéis fenolato ou pela substituição dos grupos metilo nas aminas NCH_3 por outros grupos.

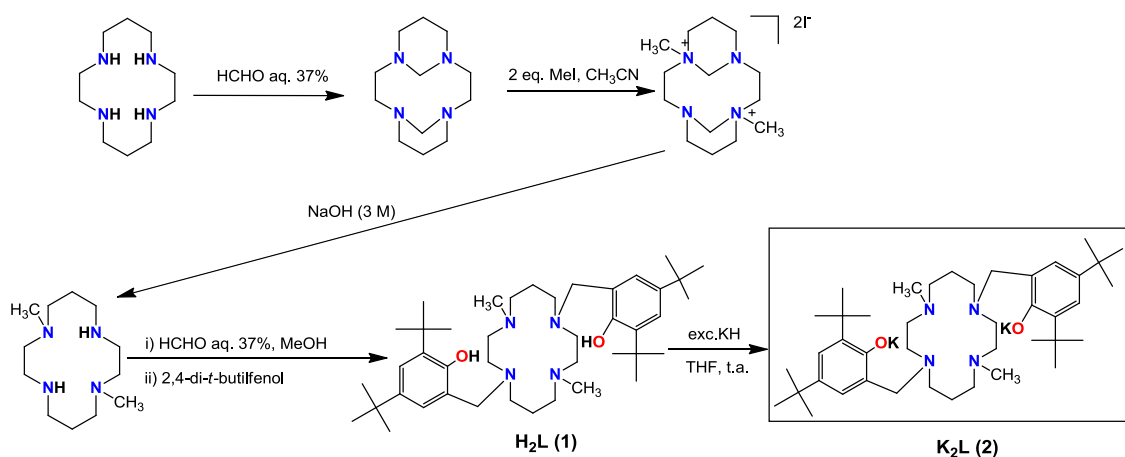


Figura 10 - Síntese do sal de potássio $K_2\{({}^{tBu_2}ArO)_2Me_2\text{-cyclam}\}^{2-}$ (**2**).

O elevado volume estereoquímico, as propriedades eletrônicas, a elevada hapticidade do ligando $\{({}^{tBu_2}ArO)_2Me_2\text{-cyclam}\}^{2-}$, assim como a eficiente proteção estereoquímica providenciada pela unidade macrocíclica, permitiram estabilizar monocloretos das TR, $[Ln\{({}^{tBu_2}ArO)_2Me_2\text{-cyclam}\}Cl]$ ($Ln = Y, La, Sm, Yb$). As suas estruturas monoméricas foram confirmadas por difração de raios-X de cristal único, incluindo a estrutura do complexo de samário(III), $[Sm\{({}^{tBu_2}ArO)_2Me_2\text{-cyclam}\}Cl]$.⁷⁴ O derivado dianiónico da ciclama mostrou também possuir um comportamento semi-lábil. No caso dos complexos com metais de raio iónico mais pequenos, como $Y(III)$ e o $Yb(III)$ o ligando adota um modo de coordenação $\kappa^5\text{-O}_2\text{N}_2\text{N}'$ em que um dos grupos amina NCH_3 não coordena ao centro metálico, em contraste com os iões mais volumosos $La(III)$ e $Sm(III)$, em que os seis átomos doadores coordenam ao centro metálico.⁷⁴

Complexos de lantanídeos divalentes estabilizados com ligandos amina bis(fenolato) são raros, apesar da sua síntese ser conceitualmente semelhante aos dos seus homólogos trivalentes. O fundamental para a estabilização de iões de elevados raios iónicos, como por exemplo de $Sm(II)$, assenta na versatilidade, volume e maior hapticidade de coordenação dos ligandos, e como tal, pensou-se que o ligando dianiónico bis(fenolato) ciclama poderia ser adequado para estabilização do samário no estado de oxidação +2.

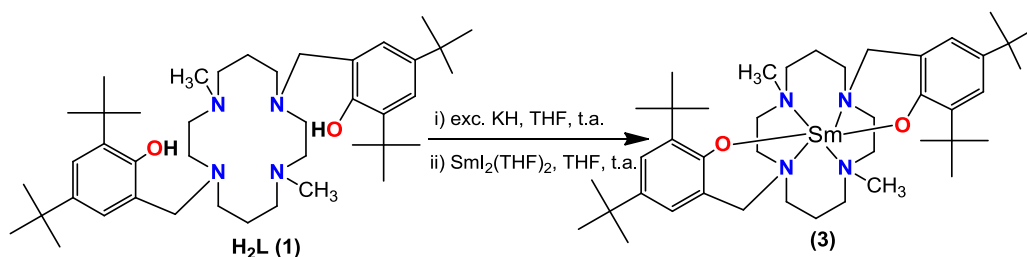
Neste capítulo apresentam-se os estudos realizados com o ligando $\{({}^{tBu_2}ArO)_2Me_2\text{-cyclam}\}^{2-}$ que permitiram isolar e caracterizar o complexo de $Sm(II)$, nomeadamente o primeiro complexo monomérico de samário estabilizado com um ligando poliamina bis(fenolato) e com um ligando bis(fenolato) derivado de uma amina cíclica. Os estudos de reatividade do bis(fenolato) ciclama de samário(II) com substratos oxidantes inorgânicos e orgânicos serão também apresentados e discutidos neste capítulo.

2.2 - Síntese e caracterização de $[Sm\{({}^{tBu_2}ArO)_2Me_2\text{-cyclam}\}]^{2-}$ (**3**)

A adição de uma solução do sal de potássio $K_2\{({}^{tBu_2}ArO)_2Me_2\text{-cyclam}\}^{2-}$ (**2**), preparado “*in situ*”,⁷⁴ a uma solução de $[SmI_2(THF)_2]$ em THF, na relação molar de 1:1, e a agitação da

mistura reacional durante a noite à temperatura ambiente, resultou na alteração da cor azul da solução inicial para verde e na formação de um precipitado branco (KI) (**Esquema 22**). A evaporação da solução verde levou à formação de um sólido verde-castanho que após recristalização em tolueno/*n*-hexano, permitiu isolar com um rendimento de 73% o complexo [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}] (**3**) na forma de um sólido castanho microcristalino.

O complexo é solúvel em THF, apresenta uma solubilidade limitada em solventes aromáticos, como o tolueno e benzeno, é insolúvel em *n*-hexano e reage com piridina.



Esquema 22

O complexo **3** foi caracterizado por RMN de ¹H, análise elementar de C, H, e N e por espectroscopia de absorção UV-Vis. Foi ainda possível obter cristais castanhos de **3** adequados à difração de raios-X de cristal único, a partir de uma solução diluída de THF/*n*-hexano.

O composto **3** cristaliza num sistema monoclinico e a sua estrutura molecular encontra-se representada na **Figura 11** e na **Tabela 3** apresentam-se os parâmetros estruturais mais significativos. A estrutura determinada no estado sólido mostra que o complexo **3** é monomérico e o samário é hexacoordenado pelos dois átomos de oxigénio dos grupos fenolato e pelos quatro átomos de azoto do ligando bis(fenolato) ciclama. De salientar, que a utilização de um ligando derivado de bis(fenolato) contendo na sua estrutura um tetraazamacrociclo permitiu caracterizar estruturalmente o primeiro exemplo de um complexo monomérico de Sm(II) estabilizado com uma poliamina bis(fenolato). *Shen* e colaboradores, têm vindo a estudar reações de ligandos amina bis(fenolatos) com Sm(II). Até à data só foi conseguido caracterizar estruturalmente a espécie tetramérica [SmL(HMPA)₂]₄ com o ligando piperazina bis(fenolato) e a estrutura trinuclear de valência mista [(Sm^{III})₂Sm^{II}(L)₄] com o ligando alquilo-amina-bis(fenolato) (CH₃(CH₂)₂N(CH₂-2-OC₆H₂-3,5-tBu₂)₂).^{52,54}

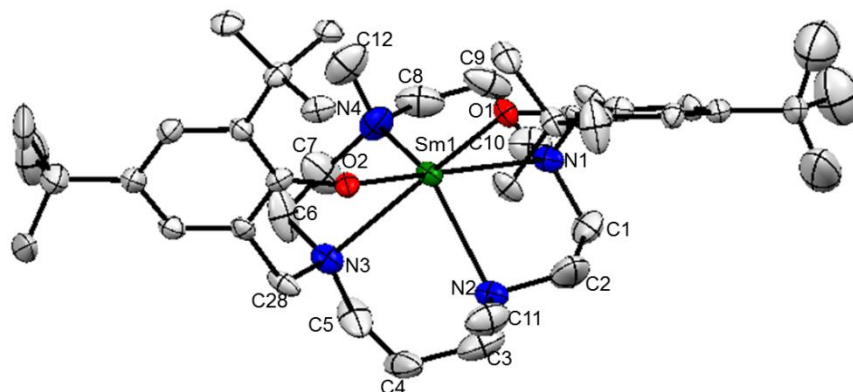


Figura 11 - Diagrama ORTEP de $[\text{Sm}\{(\text{tBu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}}]$ (**3**).

A geometria de coordenação em torno do metal é muito distorcida, sendo relativamente difícil ajustá-la a uma das geometrias de coordenação normalmente encontradas em complexos hexacoordenados: octaédrica ou prisma trigonal. Contudo, uma análise mais atenta dos parâmetros estruturais levou a considerar que a geometria em torno do Sm pode ser considerada como geometria tetraédrica distorcida com duas faces encapuzadas (“capped”) (**Figura 12-a**). As aminas N(4) e N(2) e os dois átomos de oxigênio definem o tetraedro em que os ângulos de ligação variam entre $92,6(2)$ e $124,4(3)^\circ$.

A estrutura cristalina do composto de Sm(II) apresenta ainda aproximadamente um eixo de simetria C_2 que passa pelo átomo de samário e pelo ponto médio da distância entre os átomos de oxigênio O(1) e O(2) dos grupos fenolato do ligando (**Figura 12**).

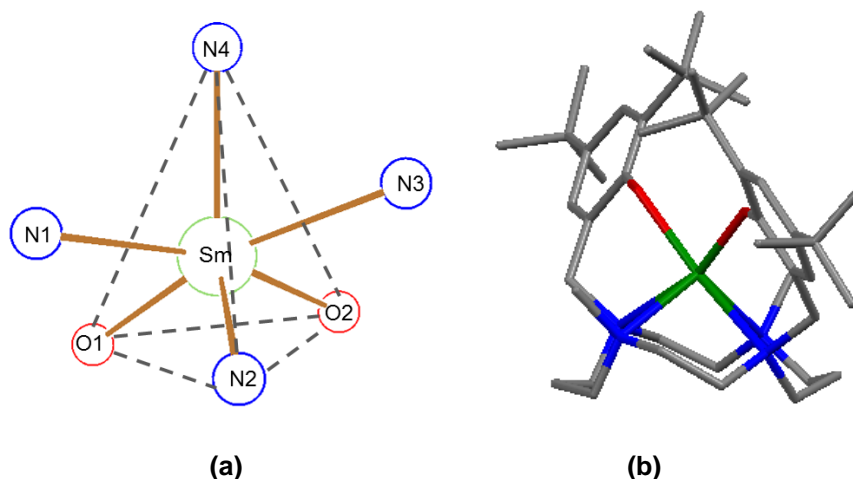


Figura 12 - (a) Poliedro de coordenação de $[\text{Sm}\{(\text{tBu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}}]$ (**3**) e (b) visualização da aproximada simetria C_2 de **3**.

O tamanho da cavidade do macrociclo força o samário a localizar-se acima do plano definido pelos quatro átomos de azoto a uma distância de $1,394 \text{ \AA}$. Os oxigênios dos grupos arilóxido encontram-se dispostos em posições *cis*, com um valor do ângulo de ligação O-Sm-O ($92,7(6)^\circ$) comparável com os valores encontrados nas estruturas $[\text{Sm}\{(\text{tBu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}}]\text{Cl}$

(média 95,7(9)°).⁷⁴ O ângulo diedro entre os dois anéis fenolato é de 55,7°. Os comprimentos das ligações Sm-O(Ar) são comparáveis com os valores encontrados nos complexos bis(fenolato) de Sm(II) [SmL(HMPA)₂]₄ (média 2,355(6) Å; L = 1,4-bis(2-oxo-3-*t*-butilo-5-metilo-benzil)-piperazina),⁵⁴ com comprimento de ligação Sm-O(Ar) terminal em [SmL(HMPA)₂]₂ (L = 2,2-etilenol-bis(4,6-di-*t*-butilo-oxo),⁵¹ 2,332(4) Å) e com os comprimentos Sm-O(Ar) nos complexos [(KSm(OC₆H₂^{*t*}Bu-2,6-Me-4)₃(THF))_n] (média 2,339(9) Å)²⁰ e [Sm(OC₆H₂^{*t*}Bu-2,6-Me-4)₂(THF)₃] (média 2,339(12) Å).¹⁹ Tal como esperado, e considerando as diferenças entre os raios iônicos dos íons Sm²⁺ e Sm³⁺, os comprimentos das ligações Sm-O(Ar) do complexo **3** são superiores às encontradas para o comprimento dessas ligações nas estruturas dos complexos de Sm(III) [Sm{(^{*t*}Bu)₂ArO)₂Me₂-cyclam}Cl] (médias 2,194(2) e 2,170(2) Å).⁷⁴

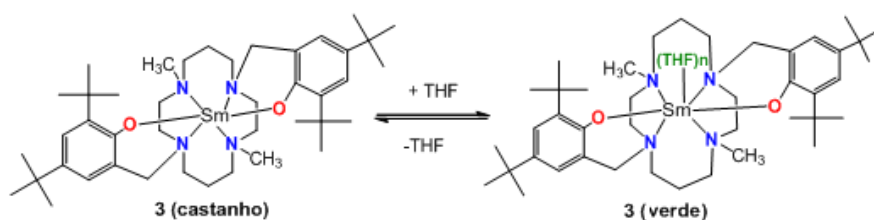
Os comprimentos das ligações Sm-N variam entre 2,625(9) e 2,771(11) Å, com um valor médio de 2,710(9) Å, valores que estão dentro da gama de valores para ligações dativas entre aminas e o samário. Estes comprimentos de ligação são também comparáveis com os valores observados para o complexo de Sm(II) suportado por um ligando derivado do triazociclononano [C₅Me₄SiMe₂(^{*i*}Pr₂-tacn)]SmI] (2,663(10) - 2,773(10) Å).⁷⁵

Tabela 3 - Comprimentos e ângulos de ligação mais significativos para o complexo [Sm{(^{*t*}Bu)₂ArO)₂Me₂-cyclam}] (**3**).

Comprimentos de ligação (Å)			
Sm-O(1)	2,345(6)	Sm-N(2)	2,625(9)
Sm-O(2)	2,341(6)	Sm-N(3)	2,771(8)
Sm-N(1)	2,723(8)	Sm-N(4)	2,719(11)
Ângulos de ligação (°)			
O(1)-Sm-O(2)	92,6(2)	O(2)-Sm-N(4)	113,2(3)
O(1)-Sm-N(2)	99,8(3)	O(2)-Sm-N(2)	104,4(3)
O(1)-Sm(1)-N(4)	124,4(3)	O(2)-Sm(1)-N(1)	165,1(2)
O(1)-Sm(1)-N(1)	74,1(2)	O(2)-Sm(1)-N(3)	74,4(2)
O(1)-Sm(1)-N(3)	165,6(2)	N(2)-Sm(1)-N(4)	118,3(3)
N(1)-Sm(1)-N(2)	72,2(3)	N(2)-Sm(1)-N(3)	78,0(3)
N(1)-Sm(1)-N(3)	117,9(2)	N(4)-Sm(1)-N(1)	80,4(3)
		N(4)-Sm(1)-N(3)	68,0(3)

Em contraste com o metalloceno de Sm(II) [Sm(Cp*)₂(THF)_x] (x = 2, 1), em que o complexo livre de solvente [Sm(Cp*)₂], só é obtido por aquecimento até 75 °C em vácuo (~10⁻⁵ Torr),^{27,28,29a,30} o complexo **3** cristaliza com facilidade sem moléculas de THF coordenadas ao íon Sm²⁺. Contudo, o complexo bis(fenolato) ciclama de Sm(II) tem um comportamento diferente em solução de tolueno e em solução de THF. A solução de **3** em tolueno apresenta

uma tonalidade castanha, no entanto, quando o complexo de Sm(II) é dissolvido em THF a solução fica com uma tonalidade verde escura. Os espectros de absorção UV-Vis do composto foram traçados em tolueno e THF (**Figura 13**). Os espectros apresentam bandas de absorção características de Sm(II),^{33,76} contudo, apresentam perfis diferentes, o que pode ser indicativo da coordenação de moléculas de THF ao metal na presença deste solvente. A extração e lavagem do composto com solventes não-polares, como o tolueno e *n*-hexano, durante o tratamento experimental da reação elimina qualquer possibilidade de coordenação de moléculas de THF ao centro metálico Sm(II), mostrando assim que a ligação metal-ligando THF é bastante fraca. A dissolução do composto castanho novamente em THF deverá resultar novamente na formação de um complexo solvatado $[\text{Sm}\{\text{}^t\text{Bu}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}](\text{THF})_n$. O complexo **3** parece exibir um comportamento de solvatocromismo reversível (**Esquema 23**), tal como o observado para os complexos $[\text{Sm}(\text{Cp}^{\text{Naph}})_2]$ e $[\text{Sm}(\text{Cp}^{\text{Naph}})_2(\text{THF})_2]$.³³



Esquema 23

Foram feitas várias tentativas de obter cristais do complexo solvatado com THF, adequados para a caracterização estrutural por difração de raios-X de cristal único, partir de soluções de **3** em THF, contudo, a não foram bem sucedidas.

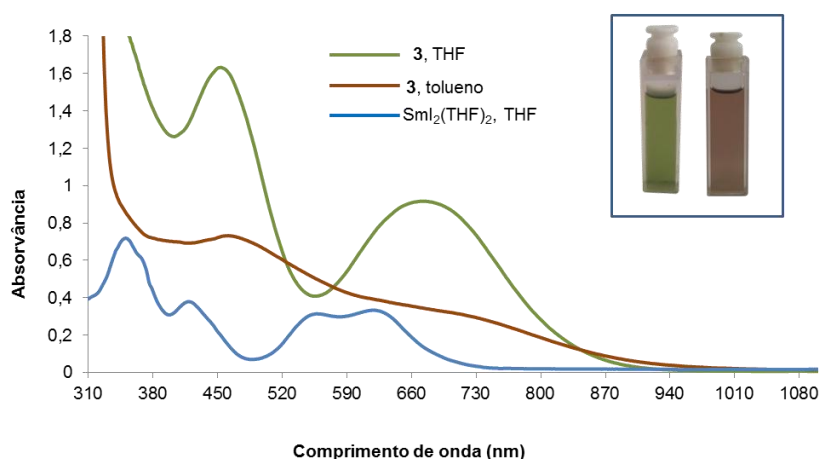


Figura 13 - Espectro de absorção UV-Vis do composto $[\text{Sm}\{\text{}^t\text{Bu}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ (**3**) em tolueno (solução castanha) e em THF (solução verde).

O espectro de RMN de ^1H do complexo **3** em tolueno- d_8 registado à temperatura ambiente (**Figura 14**), mostra que este composto tem um comportamento fluxional em solução uma vez que não é possível observar todas as ressonâncias correspondentes ao ligando bis(fenolato) ciclama coordenado ao metal. Este espectro mostra duas ressonâncias bem definidas e de igual intensidade centradas a -0,34, -6,02 ppm e que foram atribuídas aos prótons dos grupos ^tBu do ligando e alguns sinais alargados.

Com o objetivo de compreender melhor o comportamento dinâmico de **3** em solução de tolueno- d_8 realizaram-se estudos de RMN de ^1H a temperatura variável. Baixando a temperatura da amostra até $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 15**) foi possível observar uma ressonância integrando 6H a 189,6 ppm atribuída aos grupos metilo NCH_3 , duas ressonâncias a -1,61 e -14,15 ppm, integrando cada uma 18H e atribuídas a dois grupos ^tBu não equivalentes, e 11 ressonâncias, entre 64 e -72 ppm integrando num total de 28 prótons correspondentes aos prótons aromáticos, metilénicos do macrociclo e benzílicos (**Tabela 4**).

O padrão de desdobramento obtido para os prótons do ligando $\{({}^t\text{Bu}_2\text{O})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}^{2-}$ a baixa temperatura mostra que os dois anéis fenolato e os dois grupos NCH_3 são magneticamente equivalentes de acordo com a aproximada simetria C_2 encontrada no estado sólido para o complexo **3**. O processo fluxional em solução poderá estar relacionado com a inversão das cadeias [C2] e [C3] do macrociclo.

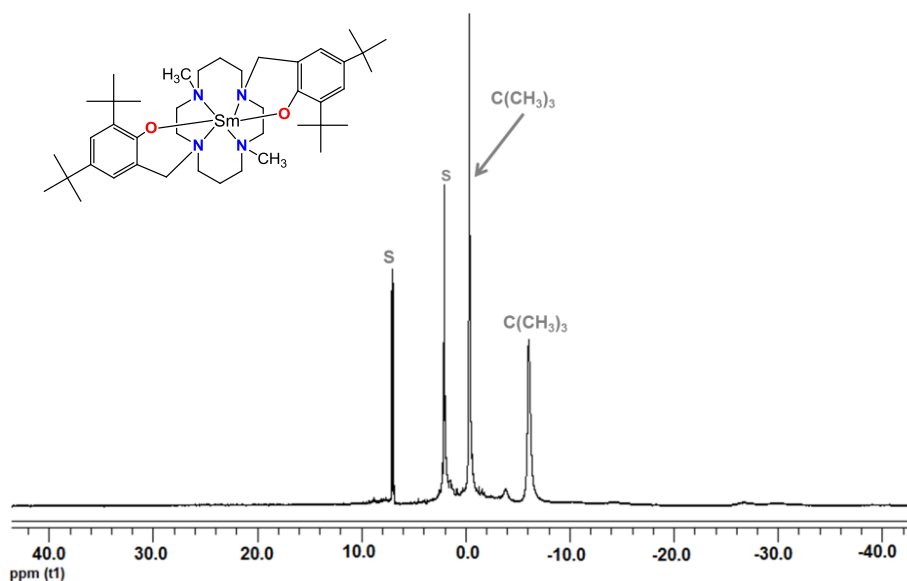


Figura 14 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Sm}\{({}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (**3**) a $25\text{ }^\circ\text{C}$ em tolueno- d_8 (S = solvente deuterado).

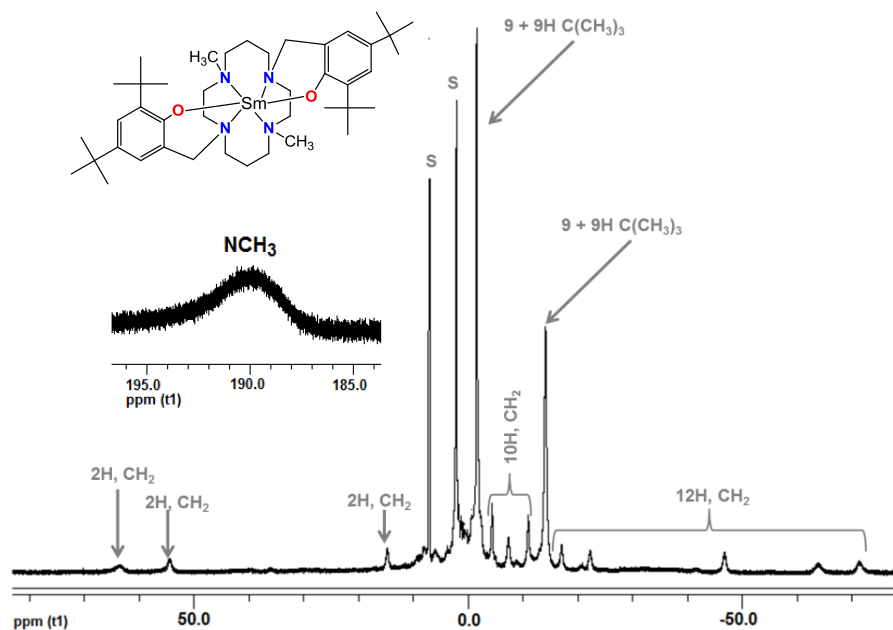


Figura 15 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (**3**) a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ em tolueno- d_8 (de 70 a -80 ppm e expansão do espectro para a observação da ressonância a 189,6 ppm) (S = solvente deuterado).

O espectro de RMN de ^1H de **3** em THF- d_8 registado à temperatura ambiente apresenta um perfil muito semelhante ao observado em tolueno- d_8 (**Figura 16**) e é concordante com a existência de um comportamento fluxional em solução. Contudo, quando se baixa a temperatura desta solução verde é possível obter um espectro limite a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 17**) em que se observam 4 ressonâncias a 1,34 (9H), $-0,78$ (9H), $-1,49$ (9H) e $-2,36$ (9H) ppm para os 4 grupos ^tBu dos anéis fenolato do ligando, 2 ressonâncias paramagneticamente desviadas para campo baixo (112,6 e 86,6 ppm) para os dois grupos NCH_3 e 28 ressonâncias para os prótons aromáticos, metilénicos e benzílicos do ligando. Este padrão de desdobramento do RMN de ^1H do ligando está de acordo com uma simetria C_1 que torna os dois anéis fenolato magneticamente não equivalentes em solução. Este comportamento deve ser devido à coordenação de moléculas de THF com a formação de uma espécie do tipo $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{OAr})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{THF})_n]$, fato também evidenciado por espectroscopia de absorção de UV-Vis.

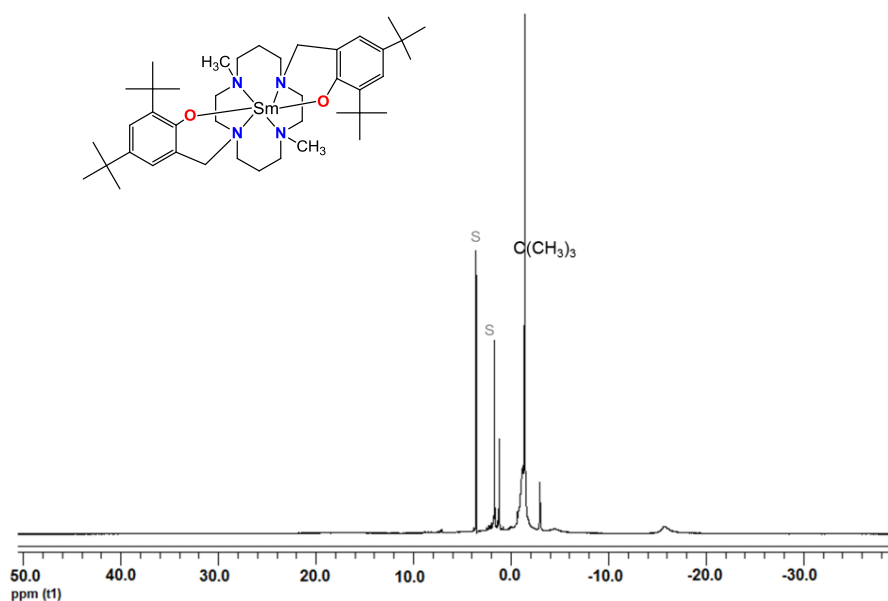


Figura 16 - Espetro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) a 25 °C em $\text{THF-}d_6$ (S = Solvente deuterado).

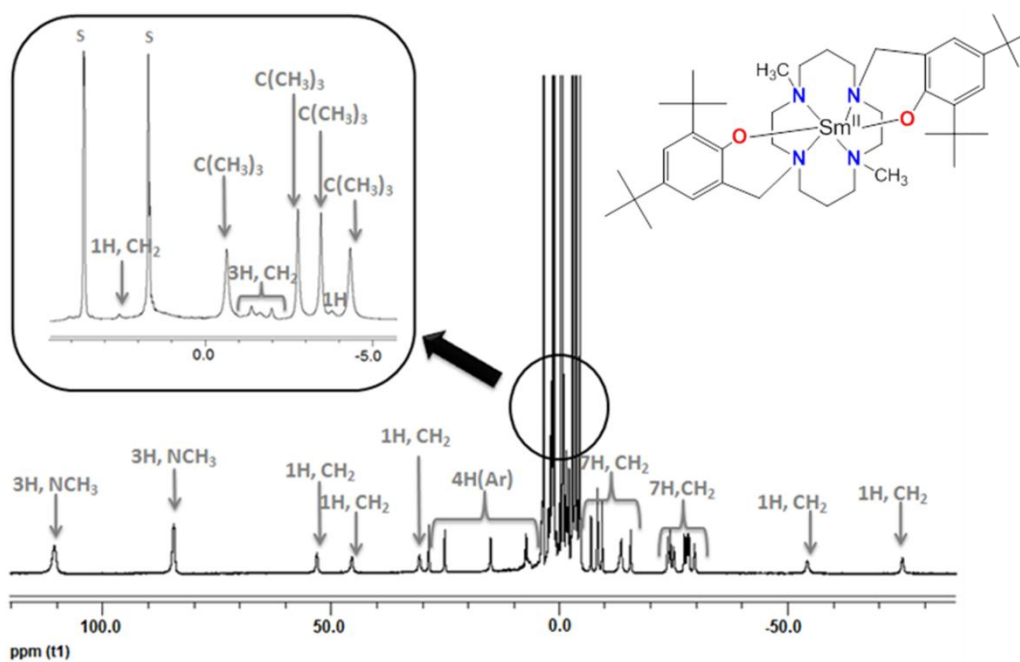


Figura 17 - Espetro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) em $\text{THF-}d_6$ a -40 °C (S = Solvente deuterado).

Tabela 4 - Desvios químicos das ressonâncias de RMN de ^1H de $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{Ar}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ (**3**) a baixa temperatura.

Desvios químicos (δ) (ppm)		
	tolueno- d_8 (-50 °C)	THF- d_8 (-40 °C)
NCH₃	189,65 (6H)	112,63 (3H); 86,57 (3H)
	63,61 (2H)	55,34 (1H); 47,68 (1H)
	54,29 (2H)	32,89 (1H); 30,86 (1H)
	14,72 (2H)	27,38 (1H); 17,41 (1H)
	-4,39 (4H)	9,59 (1H); 6,02 (1H)
	-7,47 (2H)	0,60 (1H); 0,34 (1H)
CH₂ + Ar-H	-11,06 (4H)	-0,005 (1H); -1,82 (1H)
	-17,03 (2H)	-4,79 (1H); -6,15 (2H)
	-22,31 (2H)	-7,23 (1H); -11,41 (2H)
	-46,90 (4H)	-13,45 (1H); -21,58 (1H)
	-64,14 (2H)	-22,12 (1H); -22,87 (1H)
	-71,71 (2H)	-25,18 (1H); -25,78 (1H)
		-26,18 (1H); -27,39 (1H)
		-52,06 (1H); -72,82 (1H)
C(CH₃)₃	-1,61 (18H)	1,34 (9H), -0,78 (9H)
	-14,15 (18H)	-1,49 (9H); -2,36 (9H)

A uma solução de **3** em tolueno- d_8 foi adicionada uma gota de THF- d_8 com a finalidade de verificar se o comportamento em solução de THF- d_8 era devido a um processo de coordenação do solvente ao Sm^{2+} . O espectro de ^1H traçado à temperatura ambiente desta amostra tem um padrão idêntico ao observado em tolueno- d_8 (**Figura 18**), contudo baixando a temperatura até -40 °C é possível observar um espectro com um padrão de desdobramento de acordo com uma simetria C_1 , em contraste com a simetria C_2 observada para o composto **3** só em tolueno- d_8 (**Figura 19**), o que mostra que solvente coordenante influencia o processo fluxional em solução devido à coordenação de moléculas de TDF. Estudos de RMN a temperatura variável mais sistematizados, como por exemplo, a adição de uma quantidade controlada de THF (1 equivalente, 2 equivalentes,...) a uma solução de tolueno- d_8 do composto serão necessários para perceber qual o número de moléculas de THF coordenadas ao Sm quando se atinge o espectro de RMN estático.

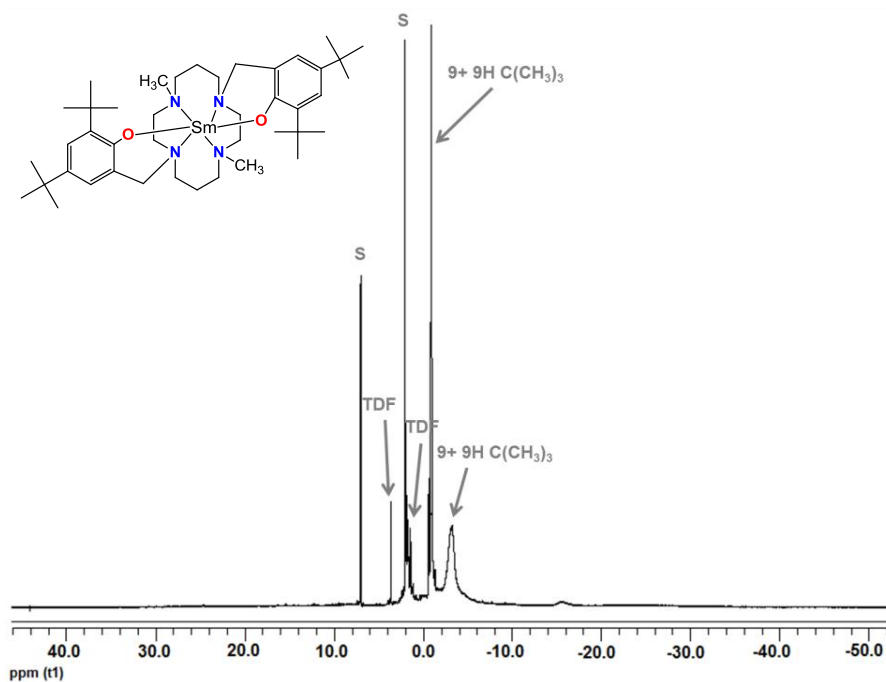


Figura 18 - Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}^2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) em tolueno- d_8 com adição de uma gota de THF- d_8 a 25 °C (S = solvente deuterado).

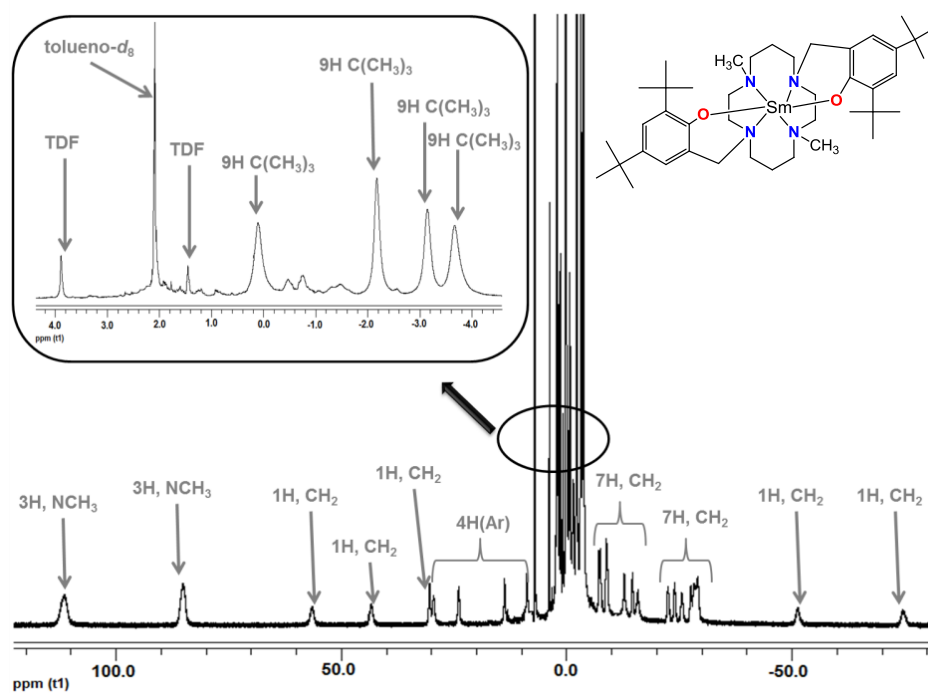


Figura 19 - Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}^2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3) em tolueno- d_8 com adição de uma gota de THF- d_8 a -40 °C.

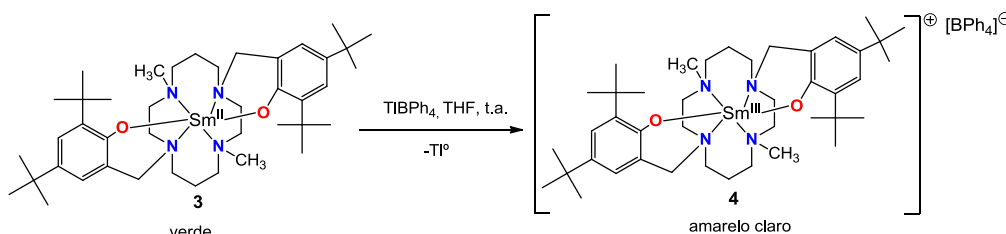
2.3 - Reatividade do complexo $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ (**3**)

Dado o elevado potencial de oxidação do par $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ foram realizadas algumas reações para avaliar o caráter doador do complexo de $\text{Sm}(\text{II})$, $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ (**3**), e consequentemente a sua facilidade em transferir um elétron para substratos orgânicos e inorgânicos e formar espécies de Sm^{3+} .

2.3.1 - Reações de oxidação com substratos inorgânicos

2.3.1.1 - Reação com TIBPh_4 . Síntese e caracterização de $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}][\text{BPh}_4]$ (**4**)

Tendo em conta que espécies catiónicas de $\text{Sm}(\text{III})$ podem ser preparadas convenientemente por oxidação do correspondente complexo divalente na presença de AgBPh_4 (Ag/Ag^+ 0,41 V vs SCE (THF/ $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$)) ou de TIBPh_4 (Ti/Ti^+ -0,34 V vs SCE (THF/ $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$)) (ver **Capítulo I**),^{77,78} o método de oxidação foi testado com o complexo **3**. Assim, a adição de TIBPh_4 a uma solução verde de $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ (**3**) em THF, na proporção molar de 1:1, e à temperatura ambiente, resultou na formação de um sólido cinzento (tálio metálico) e de uma solução levemente amarela (cor característica de espécies de Sm^{3+}). Após tratamento adequado da solução amarela e lavagem com *n*-hexano, obteve-se um sólido levemente amarelo cuja caracterização por análise elementar de C, H e N e ESI-MS permitiram formular o complexo como sendo $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}][\text{BPh}_4]$ (**4**) (**Esquema 24**). O composto **4** foi obtido com um rendimento de 58,4 %. A sua natureza catiónica foi também confirmada por difração de raios-X de cristal único.



Esquema 24

Tal como esperado para compostos catiónicos, o composto **4** é solúvel em solventes polares como o THF e o acetonitrilo e insolúvel em solventes aromáticos e *n*-hexano.

O espectro de massa ESI de **4** no modo positivo apresenta um pico com valor m/z correspondente ao ião molecular $[\text{SmL}]^+$ (814,2) e com um perfil de distribuição isotópica característico do samário, como exemplificado na **Figura 20**. No espectro de massa obtido no modo negativo foi também possível observar o pico com valor de m/z correspondente ao anião $[\text{BPh}_4]^-$ (319,2).

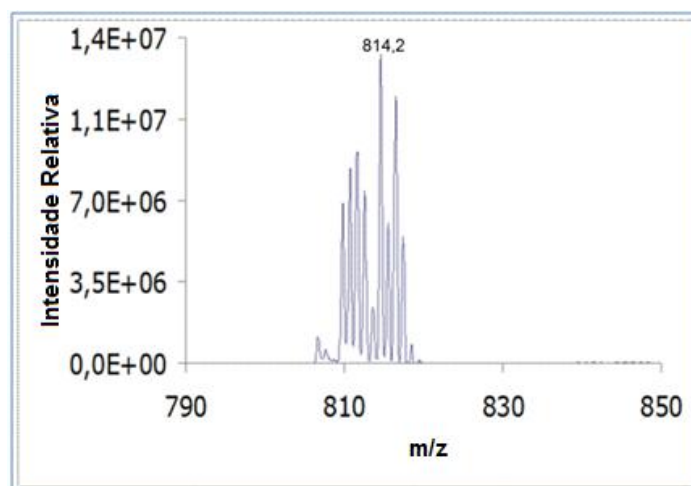


Figura 20 - Espectro de ESI-MS do composto $[\text{Sm}(\{\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO}\})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}][\text{BPh}_4]$ (**4**) no modo positivo.

Como se pode ver pelos dados da **Tabela 5** e pela **Figura 21**, como exemplo, os espectros de RMN de ^1H à temperatura ambiente do composto **4** em THF- d_8 ou acetonitrilo- d_3 apresentam algumas ressonâncias alargadas e só é possível atribuir duas ressonâncias aos grupos ^tBu e duas ressonâncias a campo baixo aos prótons aromáticos dos grupos fenolato do ligando bis(fenolato) ciclama. É ainda possível observar nos espectros três ressonâncias com uma relação de intensidades de 2:2:1 na zona diamagnética e que foram facilmente atribuídas aos prótons *meta*, *para* e *orto* dos grupos fenilo do anião $[\text{BPh}_4]^-$, devido à sua intensidade relativa e multiplicidade. Salienta-se ainda que a esta temperatura o espectro do sólido **3** em acetonitrilo- d_3 não apresenta evidência de coordenação ou de THF livre. O comportamento observado em solução em ambos os solventes só pode ser explicado pela existência de um processo fluxional em solução. Baixando a temperatura até perto do ponto de congelação do acetonitrilo- d_3 verificou-se que as ressonâncias alargaram e não foi possível obter um espectro estático capaz de permitir tirar informação sobre a estrutura do complexo **4** em solução.

Tabela 5 - Desvios químicos de RMN de ^1H de $[\text{Sm}\{\text{ArO}(\text{tBu})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}][\text{BPh}_4]$ (**4**) a 25 °C.

Desvios químicos (δ) (ppm)		
	THF- d_8	acetonitrilo- d_3
$[\text{Sm}\{\text{ArO}(\text{tBu})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]^+$		
Ar-H	8,98 (2H)	9,05 (2H)
	7,71 (2H)	7,96 (2H)
CH ₂ (ressonâncias alargadas)	-0,88	5,74
	-1,50	4,36
	-5,41	0,65
		-0,42
		-1,71
		-3,16
C(CH ₃) ₃	1,84 (18H)	1,92 (18H)
	1,12 (18H)	1,33 (18H)
$[\text{BPh}_4]^-$		
<i>m</i> -Ph-BPh ₄	7,23 (8H)	7,26 (8H)
<i>o</i> -Ph-BPh ₄	6,83 (8H)	6,83 (8H)
<i>p</i> -Ph-BPh ₄	6,70 (4H)	6,98 (4H)

Contudo, tal como no precursor neutro **3**, baixando a temperatura em solução de THF- d_8 foi possível parar o processo de fluxionalidade e a -30 °C obteve-se um espectro de ^1H com desvios químicos na zona paramagnética e com um padrão de desdobramento de acordo com uma simetria C_1 (**Figura 22**): duas ressonâncias para os grupos metilos NCH_3 a -4,48 e -6,85 ppm, três ressonâncias a 1,87, 1,82 e 1,01 ppm para os prótons dos 4 grupos ^tBu não equivalentes do ligando $[(\text{tBu})_2\text{ArO}]_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]^{2-}$ (as ressonâncias dos prótons de dois grupos ^tBu estão sobrepostas), 4 ressonâncias desviadas para frequências elevadas (12,08, 9,00, 7,41 e 5,94 ppm) atribuídas aos prótons diastereotópicos dos dois grupos benzílicos NCH_2Ar , 4 ressonâncias para os prótons aromáticos dos anéis fenolato e 20 ressonâncias diferentes para os prótons metilénicos da unidade tetraazamacrocíclica (**Tabela 6**). Esta atribuição foi feita com base em experiências ^1H - ^1H COSY e ^1H - ^{13}C HSQC a -30 °C. Foi ainda possível através da experiência de HSQC identificar os desvios químicos de ^{13}C dos carbonos primários e secundários do composto $[\text{Sm}\{\text{ArO}(\text{tBu})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}][\text{BPh}_4]$ (**4**) em solução de THF- d_8 (**Tabela 6**).

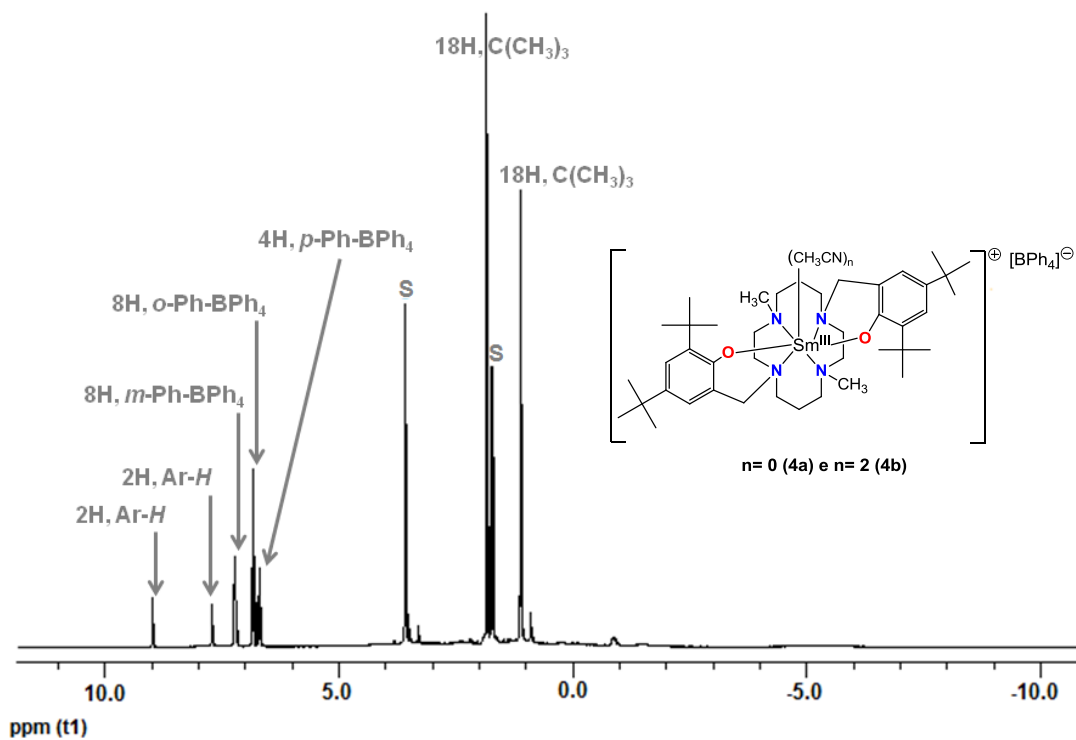


Figura 21 - Espetro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}][\text{BPh}_4]$ (4) em $\text{THF-}d_8$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (S = Solvente deuterado).

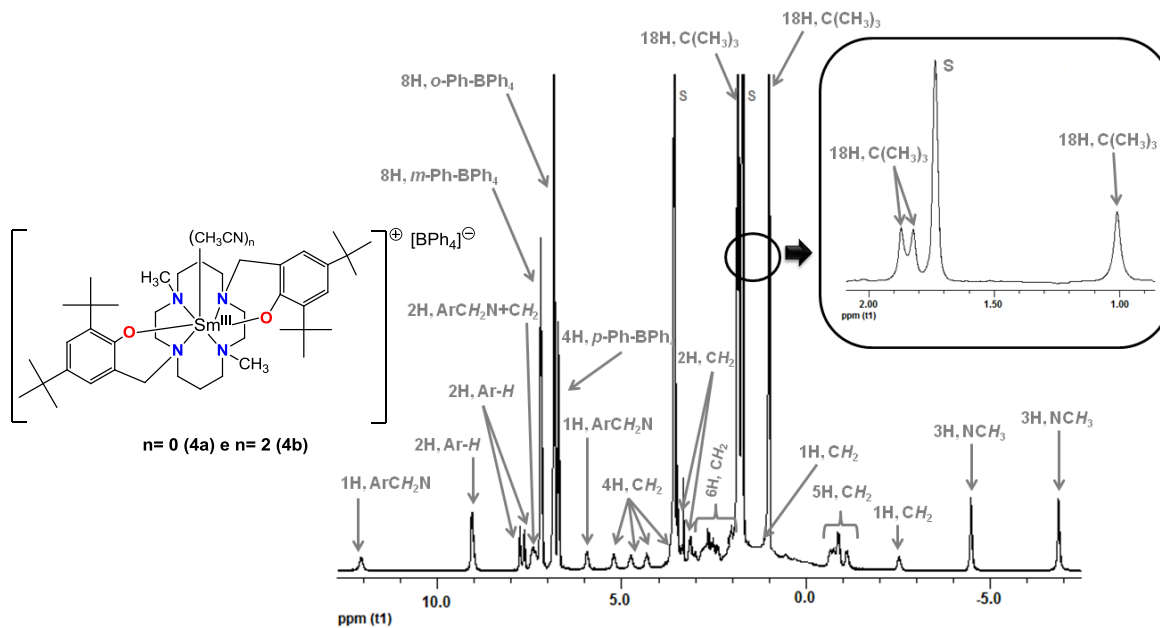


Figura 22 - Espetro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}][\text{BPh}_4]$ (4) em $\text{THF-}d_8$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$ (S = Solvente deuterado).

Tabela 6 - Desvios químicos de RMN de ^1H e ^{13}C extraídos do ^1H - ^{13}C HSQC de $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}][\text{BPh}_4]$ (**4**) em THF- d_8 a $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

Desvios químicos (δ) (ppm)		
	^1H	^{13}C
ArC-H	9,08	129,91
ArC-H	9,04	129,91
ArC-H	7,76	125,48
ArC-H	7,65	125,12
ArCH ₂ N	12,08; 7,41	75,95
ArCH ₂ N	9,00; 5,94	75,20
CH ₂	5,21; 3,50	66,84
CH ₂	7,35; 3,63	64,18
CH ₂	4,33; 2,43	62,14
CH ₂	-0,70 (2H)	62,08
CH ₂	2,03; -0,88	59,88
CH ₂	2,20; -0,88	55,87
CH ₂	-1,11; -2,53	54,72
CH ₂	4,75; 3,14	57,38
CH ₂	2,55; 2,17	25,46
CH ₂	2,84; 1,91	22,04
NCH ₃	-4,48	40,03
NCH ₃	-6,85	38,67
C(CH ₃) ₃	1,87 (9H); 1,82 (9H)	32,43
C(CH ₃) ₃	1,01 (18H)	31,81
[BPh₄]⁻		
<i>m</i> -Ph-BPh ₄	7,20	137,00
<i>o</i> -Ph-BPh ₄	6,84	125,65
<i>p</i> -Ph-BPh ₄	6,72	121,79

O processo dinâmico que ocorre em THF- d_8 , tal como no complexo neutro **3**, deverá ser devido à coordenação de moléculas de solvente ao catião $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]^+$. Mais ainda, o padrão de desdobramento observado no espectro de RMN de ^1H em solução de TDF a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ é muito semelhante ao padrão observado no espectro do complexo heptacoordenado de Sm(III) $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]\text{Cl}$ (**Figura 23**),⁷⁴ o que poderá ser indicativo de que a espécie formada, quando o processo dinâmico pára, é uma espécie catiónica heptacoordenada do tipo $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}(\text{THF})]^+$.

Contudo, não se exclui a hipótese de existir, além de um processo intermolecular entre espécies de Sm(III) com um número diferente de moléculas de THF, simultaneamente ocorrer um processo de rearranjo intramolecular envolvendo descoordenação de algumas das aminas do tetraazamacrociclo. Como se verá mais à frente, é possível formar complexos de Sm(III) com o ligando $\{({}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}^{2-}$ exibindo diferentes modos de coordenação.

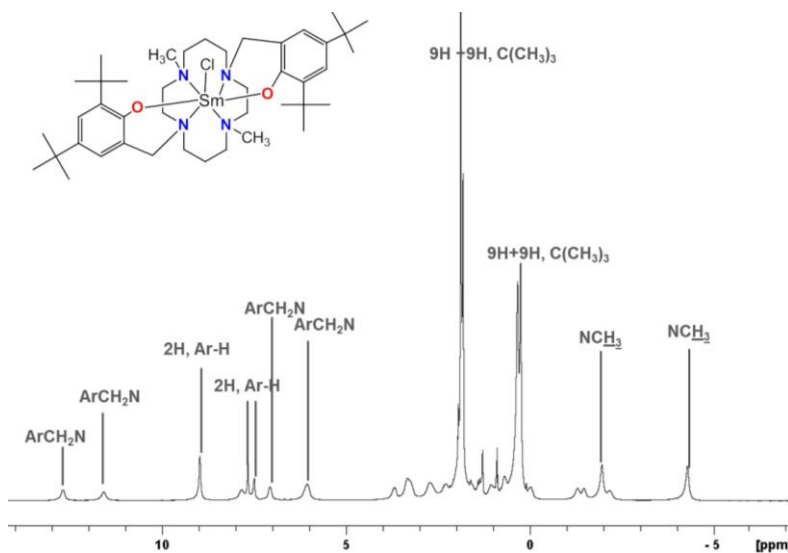


Figura 23 - Espetro de RMN de ^1H de $[\text{Sm}\{({}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]\text{Cl}$ em acetonitrilo- d_3 .⁷⁴

Foram feitas várias tentativas de obter cristais a partir de soluções de **3** em THF com o objetivo de confirmar as nossas hipóteses, contudo, não foram bem sucedidas.

A evaporação lenta de uma solução saturada do complexo $[\text{Sm}\{({}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}][\text{BPh}_4]$ (**4**) em acetonitrilo permitiu obter cristais incolores adequados à análise por difração de raios-X de cristal único. O composto **4** cristalizou num sistema monoclinico com duas unidades monoméricas catiónicas diferentes, $[\text{Sm}\{({}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]^+$ (**4a**) e $[\text{Sm}\{({}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (**4b**), com dois aniões $[\text{BPh}_4]^-$ e com uma molécula de acetonitrilo na unidade assimétrica, confirmando a natureza iônica do composto formado (**Figura 24**).

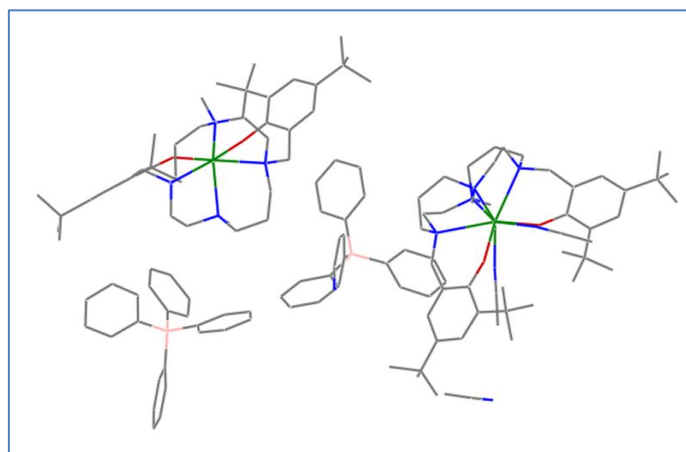


Figura 24 - Diagrama da unidade assimétrica cristalográfica.

A estrutura molecular do cátion **4a** representada na **Figura 25** mostra que o samário é hexacoordenado pelos dois átomos de oxigênio dos grupos fenolato e pelos quatro átomos de azoto do macrociclo. A geometria de coordenação em torno do samário pode ser definida como octaédrica distorcida em que o plano equatorial é definido pelos átomos N(1), N(2), O(1) e N(4) e as posições axiais pelos átomos O(2) e N(3) com ângulo de ligação O-Sm-N de 174,11(13)°. Os ângulos de ligação entre os átomos equatoriais e os átomos axiais variam entre 69,52(13) e 114,19(14)°. O ângulo de ligação O-Sm-O (97,17(13)°) é comparável ao valor observado no complexo de Sm(II) **3**.

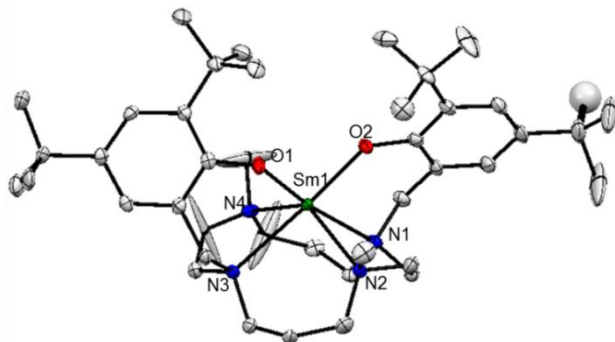


Figura 25 - Diagrama ORTEP do cátion $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]^+$ (**4a**).

Na estrutura catiónica **4b** (**Figura 26**) o samário é octacoordenado pelos seis átomos do ligando bis(fenolato) ciclama $\text{ON}_2\text{N}_2'\text{O}$ e pelos dois átomos de azoto das duas moléculas de acetonitrilo. Entre as geometrias de coordenação habitualmente adotadas por complexos com número de coordenação oito (antiprismática quadrangular, dodecaédrica e prismática trigonal “*bicapped*”) a geometria antiprismática quadrangular é a que melhor descreve a coordenação em torno do samário (**Figura 27**). O poliedro de coordenação apresenta alguma distorção, em que as duas faces quadrangulares definidas pelos átomos do macrociclo N5, N6, N7, N8 e por O3, N9, O4, N10 são aproximadamente paralelas, com um ângulo diedro de 1,55°.

O ângulo de ligação O-Sm2-O de 111,02(13)° é ligeiramente superior ao observado em **4a**.

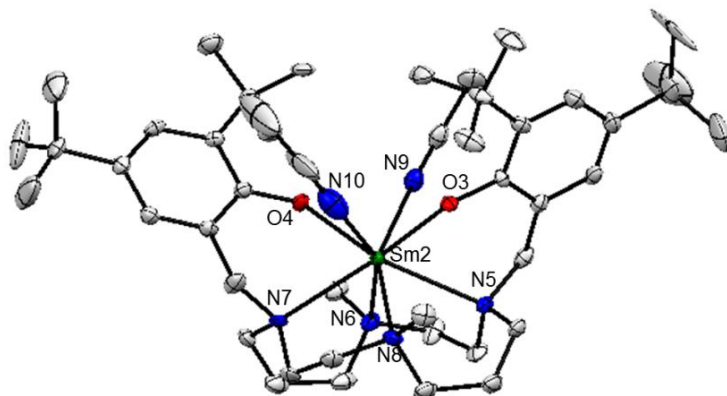


Figura 26 - Diagrama ORTEP do cátion $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (**4b**).

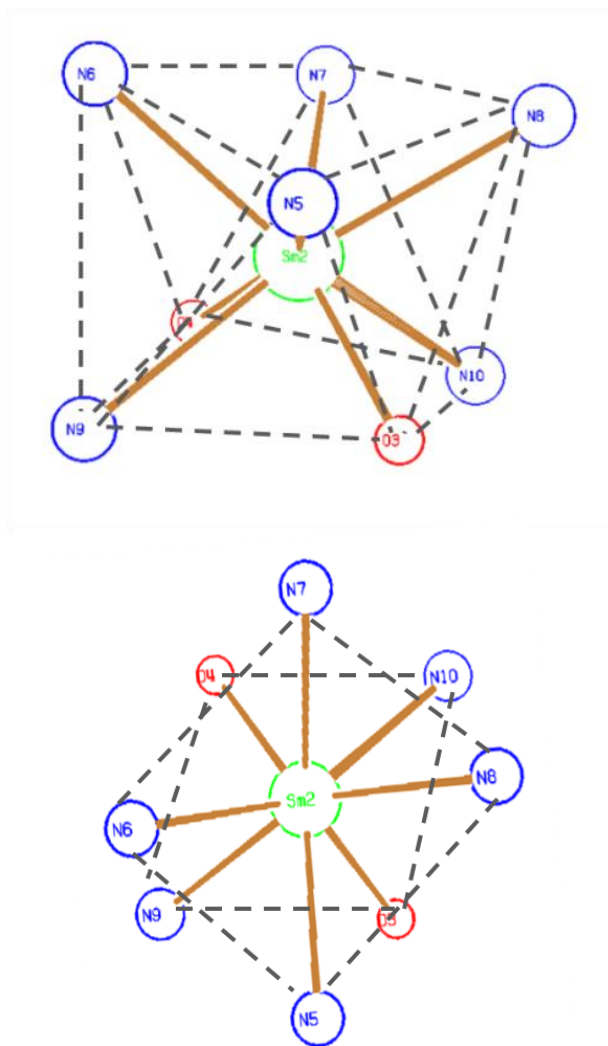


Figura 27 - Poliedro de coordenação de $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (**4b**).

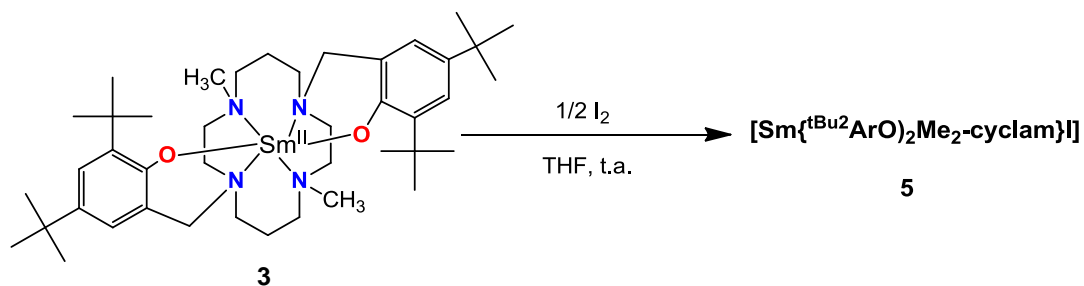
Tal como esperado o valor médio dos comprimentos das ligações Sm-O(Ar) em **4a** (2,158(3) Å) e **4b** (2,189(3) Å), são inferiores ao valor encontrado no precursor neutro de Sm(II) **3**, devido ao aumento do estado de oxidação do metal, e como tal, podem ser explicadas tendo em conta a diferença dos raios iónicos do Sm^{2+} e Sm^{3+} (para número de coordenação 6: $\text{Sm}^{2+} = 1,17$ Å; $\text{Sm}^{3+} = 0,958$ Å).^{79,80} Os valores destes comprimentos de ligação em **4a** são comparáveis com os valores encontrados para as mesmas ligações para o complexo catiónico hexacoordenado $[(\text{}^t\text{Bu}_2,\text{Me}\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{DME})_2][\text{BPh}_4]$ (2,147(3) e 2,114(3) Å).⁷² A estrutura **4b** apresenta valores para os comprimentos de ligação Sm-O ligeiramente superiores aos de **4a** uma vez que, apresenta um número de coordenação superior. Estes valores são comparáveis com os comprimentos observados para as ligações Sm-O no complexo trivalente $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}\text{Cl}]$ (média 2,182(2) Å).

Tabela 7 - Comprimentos e ângulos de ligação mais significativos para os catiões $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]^+$ (**4a**) e $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}\text{(CH}_3\text{CN)}_2]^+$ (**4b**).

Comprimentos de ligação (Å)			
4a		4b	
Sm-O(1)	2,147(3)	Sm-O(3)	2,179(3)
Sm-O(2)	2,169(3)	Sm-O(4)	2,199(3)
Sm-N(1)	2,624(4)	Sm-N(5)	2,685(4)
Sm-N(2)	2,507(4)	Sm-N(6)	2,640(4)
Sm-N(3)	2,661(4)	Sm-N(7)	2,647(4)
Sm-N(4)	2,546(4)	Sm-N(8)	2,689(4)
		Sm-N _{acet} (9)	2,689(5)
		Sm-N _{acet} (10)	2,762(7)
Ângulos de ligação (°)			
O(1)-Sm(1)-O(2)	97,17(13)	O(3)-Sm(2)-O(4)	111,02(13)
O(1)-Sm(1)-N(2)	109,83(14)	O(3)-Sm(2)-N(6)	132,79(13)
O(1)-Sm(1)-N(1)	172,48(13)	O(3)-Sm(2)-N(5)	69,95(12)
O(1)-Sm(1)-N(4)	102,06(14)	O(3)-Sm(2)-N(8)	88,25(12)
O(1)-Sm(1)-N(3)	77,36(13)	O(3)-Sm(2)-N(7)	146,36(13)
O(2)-Sm(1)-N(2)	97,41(13)	O(4)-Sm(2)-N(6)	93,01(13)
O(2)-Sm(1)-N(1)	75,31(13)	O(4)-Sm(2)-N(5)	149,52(12)
O(2)-Sm(1)-N(3)	174,11(13)	O(4)-Sm(2)-N(7)	71,77(12)
O(2)-Sm(1)-N(4)	114,19(14)	O(4)-Sm(2)-N(8)	131,26(13)
N(1)-Sm(1)-N(3)	110,15(13)	N(5)-Sm(2)-N(7)	125,29(13)
N(4)-Sm(1)-N(3)	69,52(13)	N(8)-Sm(2)-Sm(7)	68,78(13)
N(2)-Sm(1)-N(3)	82,59(13)	N(6)-Sm(2)-Sm(7)	78,79(14)
		N(9)-Sm(2)-N(10)	114,05(16)

2.3.1.2 - Reação com iodo

A adição de uma solução de I₂ em THF a uma solução de **3** no mesmo solvente, na relação molar de ½:1, à temperatura ambiente, resultou na formação imediata de uma solução amarela (**Esquema 25**). Após remoção do solvente e lavagem do sólido com *n*-hexano e secagem em vácuo obteve-se um sólido amarelo, cor característica de compostos de Sm(III). A análise deste sólido por análise elementar de C, H e N e por espectrometria de massa (ESI-MS) estão de acordo com a formulação do composto como sendo $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]^+$ (**5**). Este sólido é solúvel em THF, acetonitrilo, ligeiramente solúvel em solventes aromáticos e insolúvel em *n*-hexano.



Esquema 25

O espectro de massa ESI de **5** no modo positivo apresenta um pico com valor m/z correspondente ao íon molecular $[\text{SmL}]^+$ (814,5) e com um perfil de distribuição isotópico característico do samário. No espectro de massa obtido no modo negativo foi também possível observar o pico com valor de m/z 1068,5 correspondente ao íon molecular $[\text{SmLI}_2]^-$. Contudo, por esta técnica de análise não podemos tirar qualquer conclusão sobre natureza iônica ou neutra da estrutura do composto no estado sólido, ou mesmo em solução.

O espectro de RMN de ^1H de **5** em THF- d_8 , registado à temperatura ambiente (**Figura 28**), é característico de um complexo com um processo dinâmico em solução, tal como o observado para o complexo $[\text{Sm}\{\text{tBu}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}][\text{BPh}_4]$ (**4**).

Com o objetivo de compreender melhor o comportamento dinâmico de **5** com este solvente, foram realizados estudos de RMN de ^1H com temperatura variável. Baixando a temperatura da amostra da solução de **5** as ressonâncias começam a emergir da linha de base e a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se um espectro muito complexo mas com as ressonâncias mais definidas (**Figura 29**). Uma observação mais atenta deste espectro leva-nos a concluir que a esta temperatura estamos em presença de duas espécies de Sm(III). Na **Figura 29** podemos observar dois conjuntos de sinais para os grupos NCH_3 de acordo com a presença de dois complexos bis(fenolato) ciclama de Sm(III) com simetria C_1 em solução. De acordo com esta simetria são também observados dois conjuntos de ressonâncias para os prótons dos grupos de ^tBu entre 2,0 e 0,50 ppm, com intensidades relativas 9:9:9:9 e 18:9:9 (neste caso duas das ressonâncias encontram-se sobrepostas). Contudo, será necessário fazer mais experiências de RMN, nomeadamente experiências bidimensionais a baixa temperatura, para identificar no espectro de RMN completamente as duas espécies, e experiências em solventes não coordenantes. Foram feitas várias tentativas de obter cristais adequados à difração de raios-X de cristal único, contudo, sem sucesso.

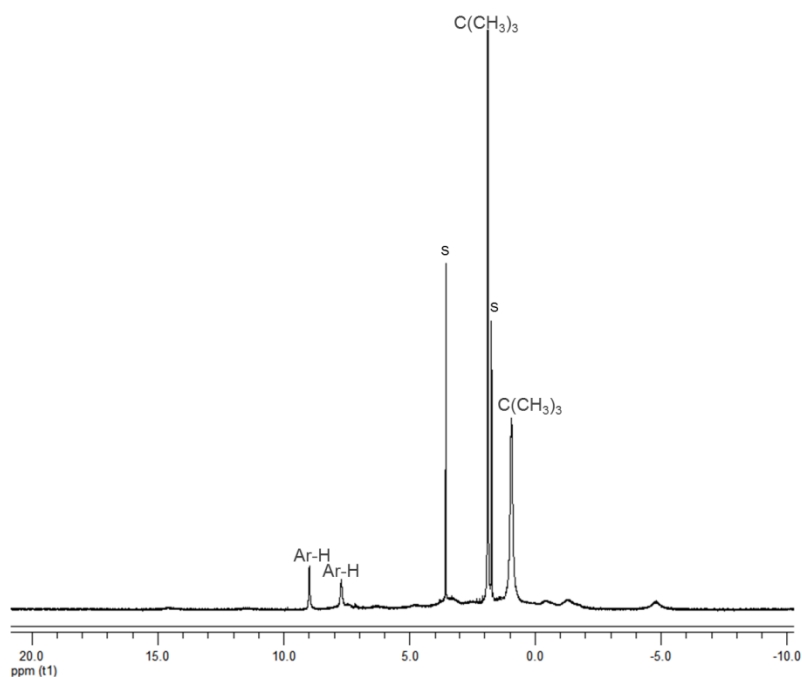


Figura 28 - Espetro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (**5**) em $\text{THF-}d_8$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (S = Solvente deuterado).

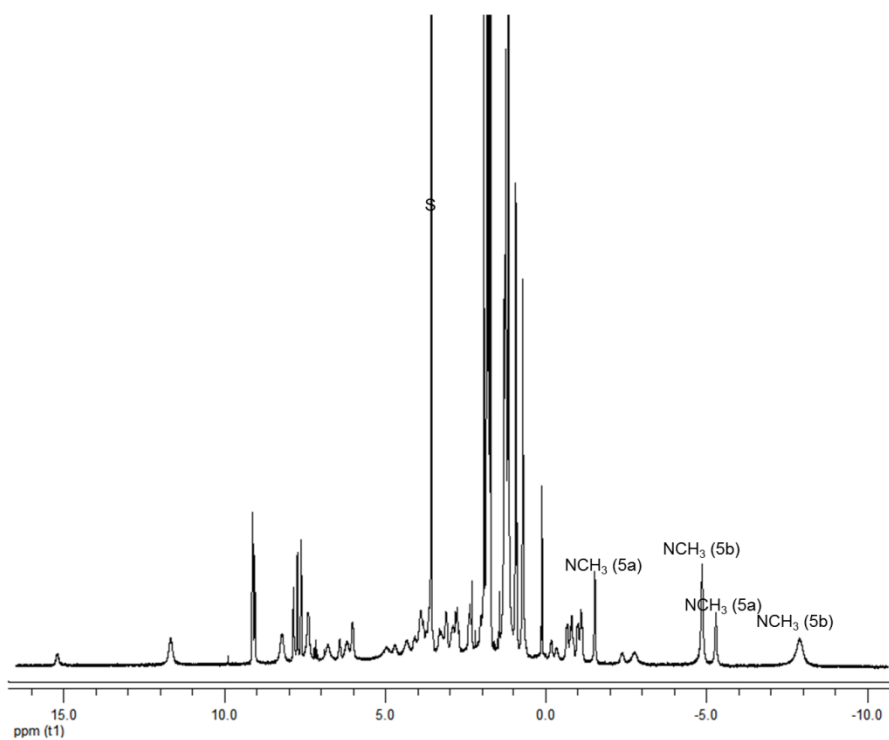
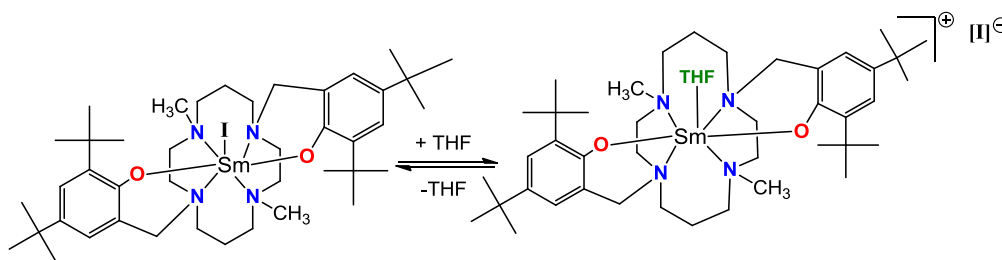


Figura 29 - Espetro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (**5**) em $\text{THF-}d_8$ a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (S = Solvente deuterado).

Foi observado por *Takats* e colaboradores que a reação de $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ com oxidantes contendo halogenetos conduzia a espécies do tipo $[\text{Sm}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2\text{X}]$.⁴⁴ Os autores verificaram

também que a natureza dos halogenetos de samário eram dependentes do tamanho do anião. No caso dos aniões F^- e Cl^- , os halogenetos coordenam ao centro metálico formando complexos heptacoordenados. Em contraste, o maior anião I^- dá origem a um complexo iônico $[Sm(Tp^{Me_2})_2]I$. No caso do complexo $[Sm\{(t^{Bu}ArO)_2Me_2\text{-cyclam}\}Cl]$, o cloreto ocupa a sétima posição de coordenação do complexo. Tendo em conta o comportamento observado para o complexo $[[Sm\{(t^{Bu}ArO)_2Me_2\text{-cyclam}\}][BPh_4]$ (**4**) descrito nesta tese, a possibilidade de existir em solução um equilíbrio entre uma espécie neutra e uma espécie catiónica de Sm(III) heptacoordenadas (**Esquema 26**) não é colocada de parte. Para confirmar esta hipótese é necessário fazer mais estudos de RMN e obter uma estrutura molecular.

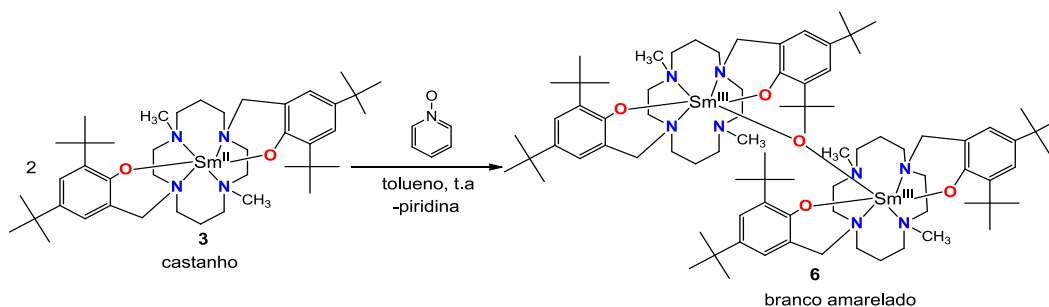


Esquema 26

2.3.2 - Reação com óxido de piridina. Síntese e caracterização de $[(Sm(\kappa^5\text{-}\{(t^{Bu}ArO)_2Me_2\text{-cyclam}\})_2(\mu-O)]$ (**6**)

Fez-se reagir o complexo **3** com óxido de piridina em tolueno, na relação molar de 2:1 e à temperatura ambiente. Após tratamento adequado da mistura reacional e recristalização em THF/éter dietílico obteve-se um sólido branco amarelado formulado como $[(Sm\{(t^{Bu}ArO)_2Me_2\text{-cyclam}\})_2(\mu-O)]$ (**6**) e com um rendimento de 40 % (**Esquema 27**). O complexo **6** é solúvel em solventes aromáticos (tolueno e benzeno), em THF e apresenta uma solubilidade limitada em éter dietílico e *n*-hexano. O composto **6** foi caracterizado por análise elementar de C, H, e N, por RMN de 1H e de ^{13}C e por difração de raios-X de cristal único.

Tal como no caso do complexo $[Sm(Cp^*)_2(THF)_2]$,⁶³ verificou-se que o óxido de piridina é um reagente adequado para a síntese do oxo de samário(III). Estudos por RMN de 1H , em benzeno- d_6 , da reação do composto **3** com óxido de piridina mostraram que se forma o composto **6** e piridina como subproduto.



Esquema 27

O espectro de RMN de ^1H de **6** em tolueno- d_6 , registado à temperatura ambiente (**Figura 30**), apresenta 5 ressonâncias centradas a 2,12, 2,02, -0,47, -0,53 e -0,13 ppm com uma relação de intensidades 9:9:9:9:6 atribuídas, respetivamente, aos prótons de quatro grupos ^tBu não equivalentes e a seis prótons dos grupos NCH_3 do ligando $\{({}^{t\text{Bu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}^{2-}$ (**Figura 30 e Tabela 8**). Neste espectro, e com ajuda de uma experiência de ^1H - ^{13}C HSQC foram também identificadas 4 ressonâncias, com uma relação de intensidades 1:1:1:1, a campo baixo, atribuíveis aos prótons aromáticos e 4 ressonâncias, com relação de intensidades 1:1:1:1, atribuíveis aos prótons benzílicos NCH_2Ar . Ainda com ajuda da experiência ^1H - ^{13}C HSQC, uma vez que alguns dos sinais se encontram sobrepostos, foram também identificadas as 20 ressonâncias correspondentes aos 20 prótons metilénicos da unidade macrocíclica do ligando bis(fenolato) ciclama. O padrão de desdobramento observado indica que os ligandos coordenados aos dois átomos de samário são magneticamente equivalentes, uma vez que o espectro apresenta um conjunto único de sinais para o ligando, o que é compatível com a simetria C_2 encontrada no estado sólido para oxo-complexo $[(\text{Sm}\{({}^{t\text{Bu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\})_2(\mu\text{-O})]$ (**6**). Este padrão de desdobramento mostra também que em cada unidade do dímero $[\text{Sm}\{({}^{t\text{Bu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ os dois anéis fenolato do ligando não são magneticamente equivalentes em solução, tal como o observado na estrutura no estado sólido, e daí a observação de 4 ressonâncias para os prótons dos grupos ^tBu . Para além disso, a observação no espectro de RMN de ^{13}C de duas ressonâncias centradas a 172,0 e 171,9 ppm, atribuídas aos carbonos ArC-O dos anéis fenolato suporta as conclusões obtidas pelo RMN de ^1H . Os desvios químicos do RMN de ^{13}C do ligando são muito pouco desviados paramagneticamente tal como o observado para o complexo $[\text{Sm}\{({}^{t\text{Bu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}\text{Cl}]$.

Na **Tabela 8** estão indicados os desvios químicos de RMN de ^1H e de ^{13}C do composto **6**, assim como a atribuição que foi possível efetuar com as experiências de RMN realizadas.

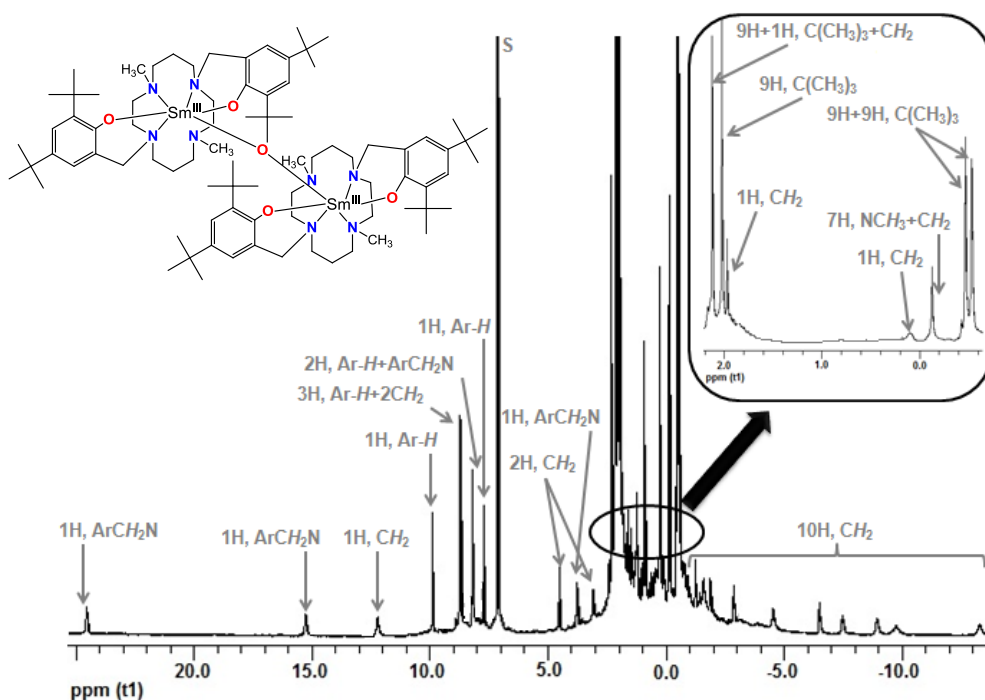


Figura 30 - Espectro de RMN de ^1H do composto **6** em benzeno- d_6 a 25 °C (S = Solvente deuterado).

Tabela 8 - Desvios químicos de RMN de ^1H e ^{13}C de $[(\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]_2(\mu\text{-O})$ (**6**) em tolueno- d_8 a 25 °C.

Desvios químicos (δ) (ppm)		
	^1H	^{13}C
ArC-O	-	172,01
		171,85
ArC		136,93; 136,73
		134,06; 132,99
		132,77; 132,48
ArC-H	8,72	131,39
	9,90	130,28
	8,21	124,99
	7,74	124,65
ArCH₂N	24,56; 8,21	82,67
	15,28; 3,77	77,18
CH₂	12,23; 3,09	62,55
	8,72	59,46
	0,10; -6,50	58,23
	-0,13	56,32
	4,53	52,84
	1,80	46,48
	-4,55	45,20
	2,12; -1,59	22,88
-7,49; -8,97	18,35	
NCH₃	-0,13	41,66
<u>C</u>(CH₃)₃		35,33
		35,13
		34,93
		34,82
<u>C</u>(CH₃)₃	2,12	33,01
	2,02	32,92
	-0,53	29,30
	-0,47	28,75

Monocristais transparentes do complexo **6** adequados à difração de raios-X foram obtidos por evaporação lenta de uma solução de **6** em THF/Et₂O. O composto cristalizou num sistema monoclinico com duas moléculas de THF. A estrutura molecular determinada mostra que o complexo **6** é um dímero, no qual duas unidades $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ se encontram ligadas em ponte por um átomo de oxigénio (**Figura 31**). O dímero possui um eixo de simetria C_2 imposto cristalograficamente, em que oxigénio O3 está centrado no eixo de rotação.

Na **Tabela 9** estão indicados os parâmetros mais significativos da estrutura cristalina de **6**.

Em cada unidade, o átomo de samário é hexacoordenado pelos dois átomos de oxigénio dos anéis fenolato do ligando dianiónico $\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}^{2-}$, por três átomos de azoto da

unidade macrocíclica e pelo átomo de oxigênio em ponte definindo um octaedro distorcido; uma das aminas do ligando bis(fenolato) ciclama não se encontra coordenada ao átomo de samário, atuando o ligando de modo pentadentado. Os átomos N1 e O2 ocupam as posições axiais do poliedro com um ângulo de 162,4(1)° e os átomos N3, N4, O1 e O3 definem o plano equatorial.

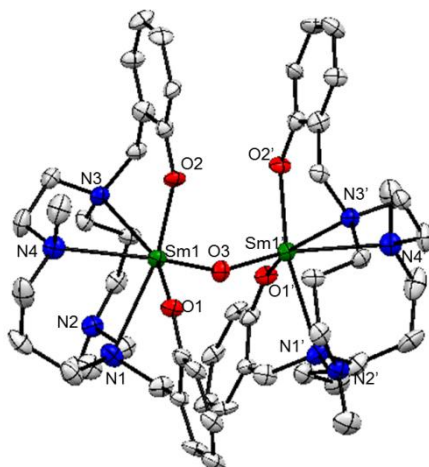


Figura 31 - Diagrama ORTEP do complexo $[(\text{Sm}(\kappa^5\text{-}(\text{tBu}^2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}))_2(\mu\text{-O})]$ (**6**) (os grupos $t\text{Bu}$ foram omitidos para clareza da figura).

Tabela 9- Comprimentos e ângulos de ligação mais significativos para o complexo $[(\text{Sm}(\kappa^5\text{-}(\text{tBu}^2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}))_2(\mu\text{-O})]$ (**6**).

Comprimentos de ligação (Å)			
Sm-O(1)	2,201(4)	Sm-N(1)	2,729(5)
Sm-O(2)	2,222(3)	Sm-N(3)	2,649(4)
Sm-O(3)	2,1379(11)	Sm-N(4)	2,776(5)
Ângulos de ligação (°)			
O(1)-Sm(1)-O(2)	101,84(16)	O(2)-Sm(1)-N(4)	89,12(14)
O(1)-Sm(1)-N(4)	87,46(13)	O(2)-Sm(1)-N(1)	162,43(13)
O(1)-Sm(1)-N(1)	70,87(13)	O(2)-Sm(1)-N(3)	76,36(13)
O(1)-Sm(1)-N(3)	154,84(14)	O(3)-Sm(1)-O(1)	107,37(12)
N(1)-Sm(1)-N(3)	103,56(14)	O(3)-Sm(1)-O(2)	101,84(16)
N(4)-Sm(1)-N(1)	74,97(15)	O(3)-Sm(1)-N(4)	159,07(10)
N(4)-Sm(1)-N(3)	67,53(13)	O(3)-Sm(1)-N(1)	95,61(17)
Sm(1)-O(3)-Sm(1)'	157,80	O(3)-Sm(1)-N(3)	97,51(11)

Os oxigênios dos grupos arilóxido encontram-se dispostos em posições *cis*, com um valor do ângulo de ligação O(Ar)-Sm-O(Ar) (101,8(2)°) ligeiramente superior ao valor encontrado na estrutura hexacoordenada **4a** (97,2(1°)).

Os comprimentos das ligações Sm-O(Ar) (2,201(4) e 2,222(3) Å) em **6** são ligeiramente superiores aos valores encontrados em **4a** e para o complexo de heptacoordenado

[Sm{(tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam}Cl] mas inferiores aos valores dos comprimentos destas ligações no complexo de Sm(II) **3**, tal como esperado. Estes valores estão também dentro da gama dos comprimentos de ligação Sm-O(Ar) encontrados para complexos de Sm(III) hexacoordenados derivados de aminas acíclicas bis(fenolato) (2,168(2)-2,242(3) Å).^{81,82,83}

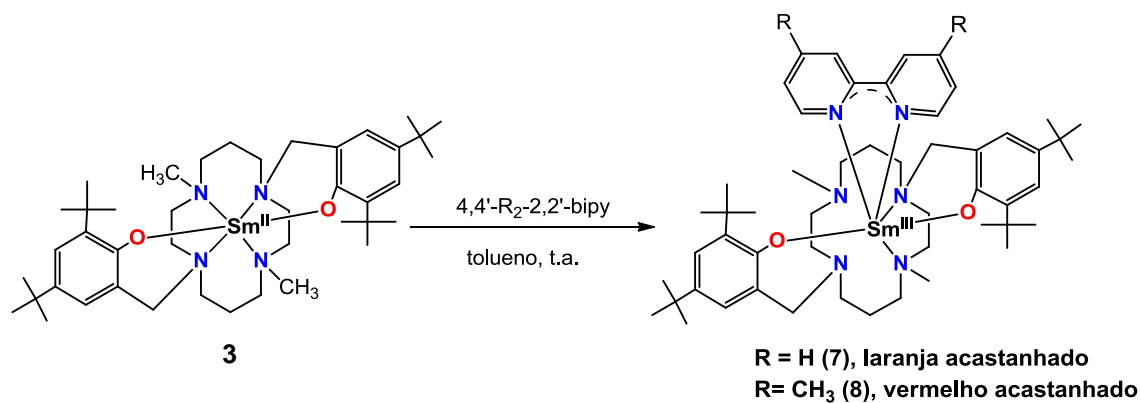
O ângulo Sm-O3-Sm de 157,80° em **6** é bastante mais dobrado que o encontrado nas estruturas [(Cp*)₂Sm(μ-O)]₂ (180°),⁶⁸ [(C₅Me₄Pr)₂Sm]₂(μ-O) (173,64(17)°) e [(Cp*)₂Sm(NC₅H₅)₂(μ-O)] (173,42(15)°) e [Sm[N(SiMe₃)₂]₂(THF)]₂(μ-O) (180°),⁶⁸ o que pode ser devido a um efeito estereoquímico provocado pelo volume do ligando bis(fenolato) ciclama assim como pelas restrições impostas pela estrutura macrocíclica do ligando {(tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam}²⁻. Evans e colaboradores fizeram uma análise estrutural de diferentes oxo complexos de lantanídeos suportados com diferentes ligandos ciclopentadienilo e verificaram que a simetria do ligando, assim como o seu volume influenciavam o ângulo Sm-O-Sm.⁸⁵ O comprimento da ligação Sm-O(3) de 2,138(1) Å é comparável com os valores encontrados para [(C₅Me₄Pr)₂Sm]₂(μ-O) (2,116(3) Å) e [(Cp*)₂Sm(NC₅H₅)₂(μ-O)] (2,151(2) Å).⁸⁴

2.3.3 - Redução de substratos orgânicos contendo azoto

2.3.3.1 - Reação com bipyridinas: Síntese de [Sm{(tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam}(R₂-bipy)] (R = H (**7**); R = CH₃ (**8**))

O complexo [Sm(Cp*)₂(THF)₂] (**I**) mostrou ser capaz de reduzir o ligando bipyridina dando origem a um complexo de Sm(III) com monoanião bipyridilo.⁵⁷ De modo a estudar a influência do novo ligando bis(fenolato) ciclama na reatividade do centro metálico Sm²⁺, foram estudadas as reações com duas bipyridinas. Os potenciais de redução para a 2,2'-bipyridina e 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina, usadas neste trabalho, são respetivamente, -2,10 V e -2,15 V (medidas em DMF anidro e referenciado relativamente a SCE).⁸⁵

A adição de uma solução de 2,2'-bipyridina ou de 4,4'-Me₂-2,2'-bipyridina em tolueno a uma solução de **3** no mesmo solvente, na relação molar 1:1 e à temperatura ambiente conduziu, após 2 horas de agitação, à formação dos complexos [Sm{(tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam}(bipy)] (**7**) e [Sm{(tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam}(Me₂-bipy)] (**8**), respetivamente (**Esquema 28**). Após tratamento adequado das misturas reacionais, os compostos **7** e **8** foram isolados na forma de sólidos laranja acastanhado e vermelho acastanhado com rendimentos de 73,4% e 77,1%, respetivamente.



Esquema 28

Os complexos **7** e **8** são solúveis em solventes aromáticos, THF, éter dietílico e apresentam uma solubilidade limitada em *n*-hexano. Os compostos foram caracterizados por análise de C, H e N, por espectroscopia de infravermelho e de absorção UV-Vis e por espectroscopia de RMN de ¹H e de ¹³C.

Consistente com a oxidação do samário, os espectros de IV dos compostos **7** e **8** exibem bandas de absorção características da formação do anião biperidilo. Em particular, o espectro apresenta bandas de absorção relativamente intensas centradas, a 943 e 955 cm⁻¹, respectivamente, e bandas de intensidade média entre 1490 e 1600 cm⁻¹, e que são características da transferência de um elétron do samário(II) para o ligando biperidina, e que foram também observadas no caso da reação de oxidação de [Sm(Cp*)₂(THF)₂] (**I**) com 2,2'-biperidina.⁵⁷ Nakamoto e colaboradores concluíram que quando a biperidina coordena ao centro metálico na forma radicalar origina no espectro de IV uma banda forte na zona dos 900-1000 cm⁻¹, devida à deformação dos anéis, e apresenta também uma outra entre 1475 e 1625 cm⁻¹, devida às vibrações de extensão ν(C=C) e ν(C=N).⁸⁶

Os complexos **7** e **8** são fortemente coloridos e os seus espectros de absorção de UV-Vis foram traçados. Os espectros dos compostos **7** e **8** exibem três regiões diferentes de absorção (**Figura 32**) características do monoanião biperidilo e de complexos de lantanídeos com o monoanião biperidilo, suportando assim os dados de IV observados.⁸⁷ Os espectros de **7** e **8** são caracterizados pela presença de máximos de absorção (λ_{max}) a 906, 806, 528, 497 e 396 nm e 874, 779, 545, 511 e 402 nm, respectivamente.

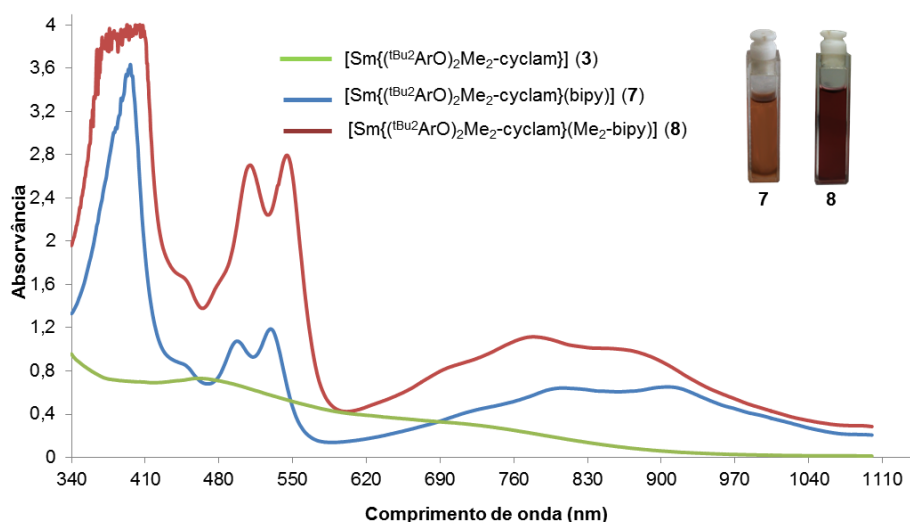


Figura 32 - Espectro de absorção UV-Vis do complexo $[\text{Sm}\{(\text{tBu}^2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{bipy})]$ (**7**) e do complexo $[\text{Sm}\{(\text{tBu}^2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{Me}_2\text{-bipy})]$ (**8**) em tolueno.

Os espectros de RMN de ^1H dos complexos **7** e **8**, à temperatura ambiente, em solução de tolueno- d_8 , apresentam um padrão de desdobramento consistente com uma simetria C_1 em solução e de acordo com a estrutura determinada para **8** no estado sólido. Em ambos os espectros (**Figura 33**, **Figura 34** e **Tabela 10**) é possível observar 4 ressonâncias para os prótons dos grupos ^tBu e 4 para os prótons aromáticos dos anéis fenolato, uma ressonância para os 6 prótons NCH_3 . Foi ainda possível identificar 24 ressonâncias atribuíveis aos prótons metilênicos do macrociclo e para os prótons benzílicos NCH_2Ar do ligando $\{(\text{tBu}^2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}^{2-}$ com ajuda de uma experiência de RMN ^1H - ^{13}C HSQC (algumas das ressonâncias de RMN de ^1H estão sobrepostas). Observam-se ainda sete e oito ressonâncias para o ligando bipy nos espectros de **7** e **8**, respectivamente, de acordo com a simetria C_1 . As ressonâncias são alargadas e com desvios químicos de sinal alternado para campo alto e campo baixo, apresentando-se algumas delas bastante desviadas paramagneticamente, com ressonâncias e com desvios químicos para campo alto até -242 ppm. Isto sugere que os grandes desvios químicos dos ligandos bipyridina deverão estar associados a um maior efeito do ligando bipyridina radical do que à presença do íon paramagnético Sm^{3+} .⁵⁸

O padrão de desdobramento e os desvios químicos observados para o ligando bis(fenolato) ciclama nos complexos **7** e **8** são muito semelhante nos dois complexos, dando-nos a evidência de se tratarem de complexos de samário isoestruturais.

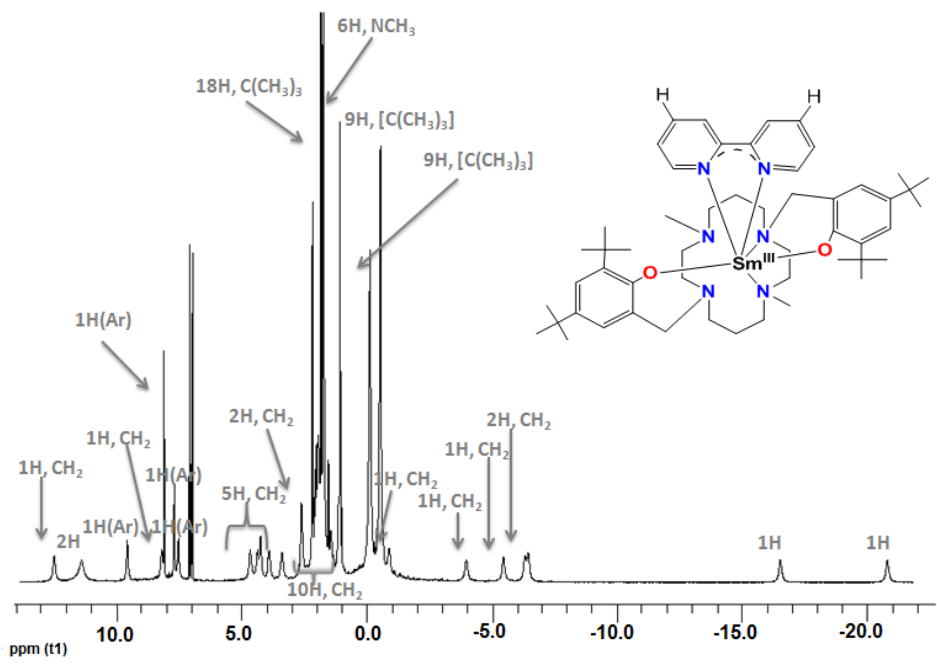


Figura 33 - Espetro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}^2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{bipy})]$ (**7**) em tolueno- d_8 a 25 °C de 11 a -22 ppm.

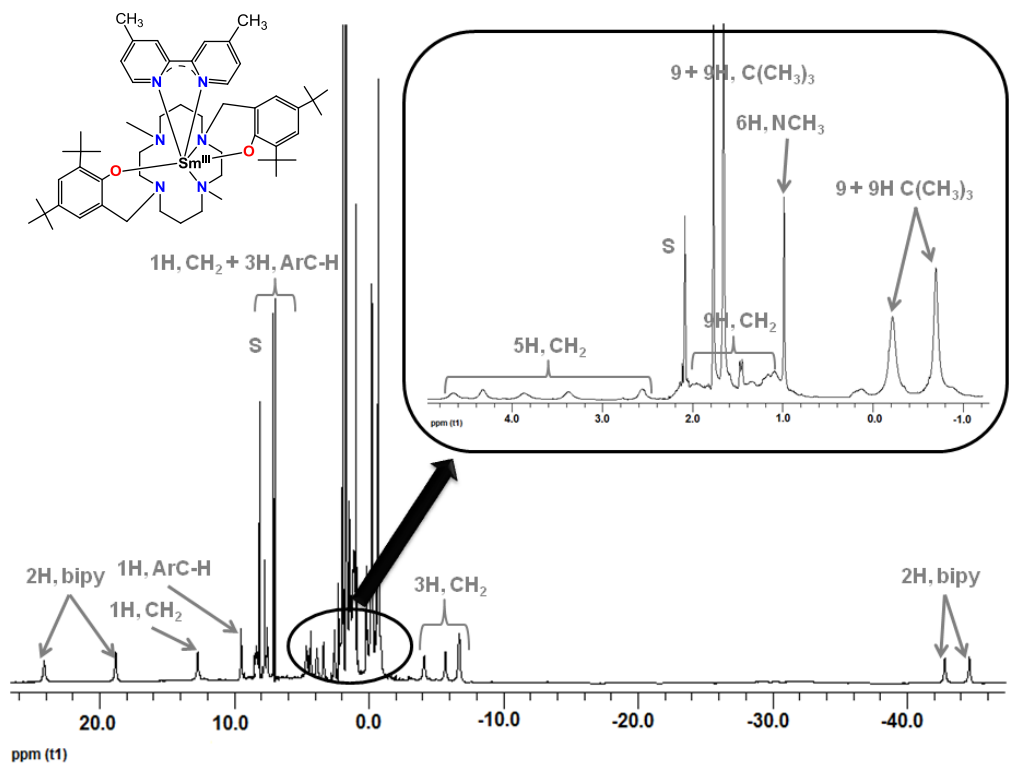


Figura 34 - Espetro de RMN de ^1H do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^t\text{Bu}^2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{Me}_2\text{-bipy})]$ (**8**) em tolueno- d_6 a 25 °C de 26 a -46 ppm (S = Solvente deuterado).

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos complexos **7** e **8** (Tabela 11) só foram observadas as ressonâncias correspondentes ao ligando $\{({}^{\text{tBu}}_2\text{ArO})_2\text{Me-cyclam}\}^{2-}$, e apresentam desvios comparáveis com os observados para o composto trivalente $[\text{Sm}\{({}^{\text{tBu}}_2\text{ArO})_2\text{Me-cyclam}\}\text{Cl}]$. *Evans* e colaboradores, também referem que não observaram as ressonâncias correspondentes ao radical bipyridilo no complexo $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{bpy})]$. Mais recentemente, *John* e colaboradores também referiram não terem observado as ressonâncias dos carbonos no anião terpiridil do complexo $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{tpy})]$.⁵⁸

Tabela 10 - Desvios químicos das ressonâncias dos espectros de RMN de ^1H dos compostos $[\text{Sm}\{({}^{\text{tBu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{bipy})]$ (**7**) e $[\text{Sm}\{({}^{\text{tBu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{Me}_2\text{-bipy})]$ (**8**) em tolueno- d_8 a 25 °C.

Desvios químicos (δ) (ppm)		
	7	8
Ligando $\{({}^{\text{tBu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}^{2-}$		
NCH₃	0,98 (6H)	0,98 (6H)
C(CH₃)₃	1,74 (9H), 1,64 (9H) -0,21 (9H), -0,66 (9H)	1,77 (9H), 1,66 (9H) -0,22 (9H), -0,69 (9H)
ArC-H	9,59, 8,12, 7,72, 7,54,	9,49, 8,15, 7,74, 7,56
ArCH₂N+CH₂	12,54, 8,23, 4,62, 4,46, 4,22, 3,85, 3,32, 2,53 (2H), 2,00-1,10 (8H), 1,10-0,80 (2H), -1,00, -4,16 -5,68, -6,56, -6,69	12,73, 8,35, 4,65, 4,32, 3,87, 3,38, 2,56 2,15-1,10 (9H), -0,90, -4,11, -5,68, -6,71
4,4'-R₂-2,2'-bipy		
Ar-H	11,48 (2H), -16,83, -20,79, -164,6, -170,1, -233,8, -239,8	24,13, 18,82, -42,82, -44,64, -235,9, -242,0
Ar-CH₃	-	160,6 (3H), 159,6 (3H)

Tabela 11 - Desvios químicos das ressonâncias de ^{13}C do ligando $\{({}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}^{2-}$ nos complexos $[\text{Sm}\{({}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{bipy})]$ (**7**) e $[\text{Sm}\{({}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{Me}_2\text{-bipy})]$ (**8**) em tolueno- d_8 a 25 °C.

Desvios químicos (δ) (ppm)		
	7	8
	Ligando $\{({}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}^{2-}$	
ArC-O	166,66	168,41
	157,58	158,55
ArC	138,53	138,65
	137,27	137,44
	136,83	137,07
	135,58	135,73
	132,97	133,21
ArC-H	130,13	130,02
	127,90	128,99
	124,64	124,81
	123,30	123,28
CH₂ + NCH₂Ar	75,60	75,99
	72,29	70,17
	69,51	69,67
	61,95	59,93
	54,27	54,45
	53,64	53,77
	51,17	51,37
	43,50	43,61
	22,85	23,08
17,91	17,09	
NCH₃	42,67	42,81
C(CH₃)₃	35,58	35,59,
	33,92	34,52
	33,33	33,57
	31,91	32,02
C(CH₃)₃	34,51	34,72
	34,31	34,64
	34,15	34,38

Cristais vermelhos de **8** foram obtidos por evaporação lenta de uma solução em *n*-hexano/tolueno e a sua estrutura molecular e cristalina foi determinada por difração de raios-X de cristal único. O complexo cristalizou num sistema monoclinico. Devido à fraca qualidade do cristal analisado, que apresentou um baixo poder de difração, os dados estruturais obtidos não são de boa qualidade (só foi lida até $\Theta = 12,91^\circ$). Como tal, uma análise detalhada dos parâmetros estruturais tem de ser considerada com alguma reserva. Na **Figura 35** encontra-se representado um diagrama molecular da estrutura e na **Tabela 12** os principais ângulos e comprimentos de ligação.

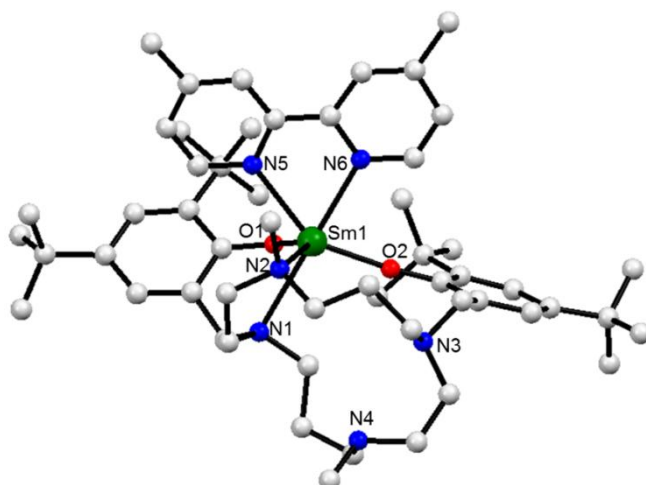


Figura 35 - Diagrama molecular do complexo $[\text{Sm}(\kappa^4\text{-}(\text{tBu})_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}](\text{Me}_2\text{-bipy})$ (**8**).

A estrutura molecular de **8** mostra que neste complexo o samário é hexacoordenado pelos dois oxigénios dos grupos fenolato e dois dos átomos de azoto do tetraazamacrociclo do ligando e pelos dois átomos de azoto do ligando $\text{Me}_2\text{-bipy}$, descrevendo uma geometria trigonal prismática distorcida (**Figura 36**). Os planos definidos por O1, O2 e N1 e por N2, N5 e N6 formam um ângulo de $11,4^\circ$.

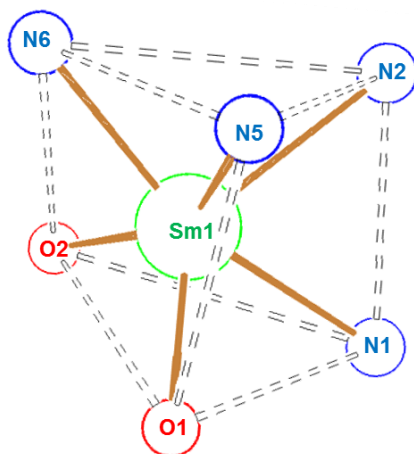


Figura 36 - Poliedro de coordenação de $[\text{Sm}(\kappa^4\text{-}(\text{tBu})_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}](\text{Me}_2\text{-bipy})$ (**8**).

Os comprimentos das ligações Sm-O em **8**, com um valor médio de $2,18(3)$ Å, e o ângulo O-Sm-O de $98,3(8)^\circ$ são semelhantes aos observados nos complexos de Sm(III) **4a** e **6** descritos nesta tese.

A análise por difração de raios-X suporta as observações obtidas pelas espectroscopias de infravermelho e de absorção de UV-Vis de que a espécie radical aniónica reduzida $\text{Me}_2\text{bipy}^{\cdot-}$ está presente na estrutura. Estudos de análise estrutural focados na distância da ligação C-C entre os dois anéis piridil, e também nos comprimentos das ligações N-C e nos outros

comprimentos C-C dos anéis piridil, foram realizados mostrando a transferência de densidade eletrônica para estes ligandos causavam uma alteração sistemática nos comprimentos dessas ligações.^{86,87,88} Na bipyridina livre, o comprimento desta distância é de 1,490(3) Å,⁸⁹ e na bipyridina aniônica esta distância é mais curta, como por exemplo acontece no complexo [(Cp*)₂Sm(bipy)] em que a distância C-C é de 1,429(3) Å e para complexo [(Cp*)₂Yb(Me₂bipy)] em que é de 1,464(4) Å.^{57,90} No caso de **8** o comprimento da ligação C-C é de 1,40(4) Å de acordo com a coordenação do anião radical Me₂-bipy* ao centro metálico. Complexos com bipyridinas coordenadas na forma neutra ao centro metálico apresentam valores para esta ligação mais próximo do valor encontrado para a bipyridina livre.⁸⁷ O comprimento das ligações Sm-N_{bipy} de 2,50(3) é inferior ao valor das distâncias Sm←:NR₃ do samário às aminas do macrociclo coordenadas (2,62(2) e 2,71(3) Å), estando de acordo com a coordenação do radical Me₂-bipy* ao centro metálico. Apesar das evidências da coordenação da 4,4'-Me₂-bipy na forma radicalar monoaniônica, não podemos esquecer que a qualidade da estrutura molecular precisa de ser melhorada.

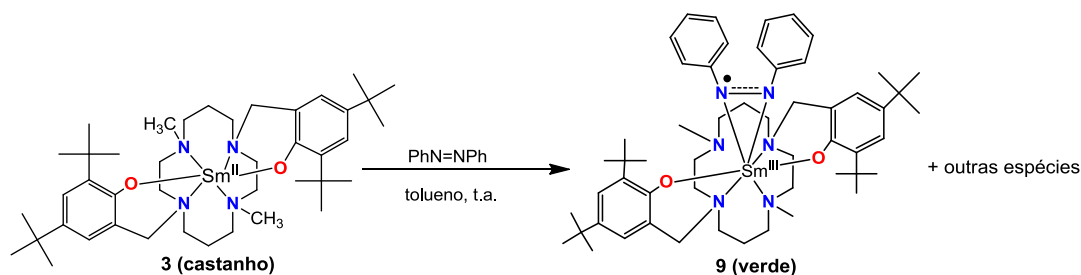
Tabela 12 - Comprimentos e ângulos de ligação mais significativos para o complexo [Sm(κ^4 -{(^tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam})(Me₂bipy)] (**8**).

Comprimentos de ligação (Å)			
Sm-O(1)	2,15(2)	Sm-N(2)	2,71(3)
Sm-O(2)	2,20(2)	Sm-N(5)	2,50(3)
Sm-N(1)	2,62(2)	Sm-N(6)	2,50(3)
Ângulos de ligação (°)			
O(1)-Sm-O(2)	98,3(8)	O(2)-Sm(1)-N(6)	84,3(8)
O(1)-Sm(1)-N(6)	120,2(8)	N(1)-Sm(1)-N(2)	67,2(8)
O(1)-Sm(1)-N(5)	88,9(8)	N(6)-Sm(1)-N(5)	65,4(9)
O(1)-Sm(1)-N(1)	77,0(8)	N(5)-Sm(1)-N(1)	110,9(9)
O(1)-Sm(1)-N(2)	133,8(9)	N(6)-Sm(1)-N(1)	161,7(9)
O(2)-Sm(1)-N(1)	101,1(8)	N(5)-Sm(1)-N(2)	78,3(8)
O(2)-Sm(1)-N(2)	116,0(8)	N(6)-Sm(1)-N(2)	94,4(8)
O(2)-Sm(1)-N(5)	148,0(8)		

2.3.3.2 - Reação com azobenzeno

A reação de Sm{(^tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam}] (**3**) com azobenzeno, em tolueno, à temperatura ambiente, na razão molar de 1:1, resultou na alteração da cor inicial castanha da solução para verde escura. Após evaporação do solvente obteve-se um sólido verde. A análise deste sólido por espectroscopia de RMN de ¹H, em benzeno-d₆, mostrou tratar-se de uma mistura de espécies e ainda não foi possível até à data identificar nos espectros RMN as ressonâncias correspondentes à espécie de samário(III) com o ligando azobenzeno reduzido. No entanto, evaporação lenta de uma solução deste sólido em éter dietílico permitiu a formação de

monocristais verdes adequados à difração de raios-X cristal único e identificar uma das espécies como sendo o composto de Sm(III) esperado $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$ (**9**).



Esquema 29

O composto $[\text{Sm}(\kappa^5\text{-}\{(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\})(\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$ (**9**) cristalizou num sistema monoclinico com meia molécula de éter dietílico. A estrutura molecular determinada mostra que o ligando bis(fenolato) ciclama coordena ao samário de modo pentadentado através dos dois átomos de oxigénio do grupo fenolato e de três átomos de azoto do macrociclo, e que a unidade N_2Ph_2 coordena de modo bidentado $\eta^2\text{-N,N'}$ (**Figura 37**). O samário é formalmente heptacoordenado, no entanto, se considerarmos o ponto médio da distância entre os dois átomos N5 e N6 do azobenzeno, o composto pode ser considerado como um octaedro distorcido em que o centróide N5-N6 e o átomo de azoto N1 definem a posição axial com um ângulo de $154,34^\circ$ (

Figura 38). Os ângulos entre as posições axiais e as posições equatoriais variam de $68,04^\circ$ a $103,63^\circ$. Esta estrutura mostra que a descoordenação de uma das aminas ao centro metálico permitiu a coordenação do ligando bidentado $\{\text{N}_2\text{Ph}_2\}^-$. Mais se pode verificar que o ângulo O1-Sm-O2 ($106,07(7)^\circ$) é superior ao observado para estruturas **3**, **4a**, **4b** e **6**. Os comprimentos das ligações do samário aos dois átomos de oxigénio (média $2,195(2)$ Å) são inferiores aos valores observados para precursor de Sm(II) **3**, apresentando valores mais comparáveis com o composto de Sm(III) $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]\text{Cl}^{74}$ com os valores observados para os complexos de Sm(III) **4a** e **6** descritos nesta tese.

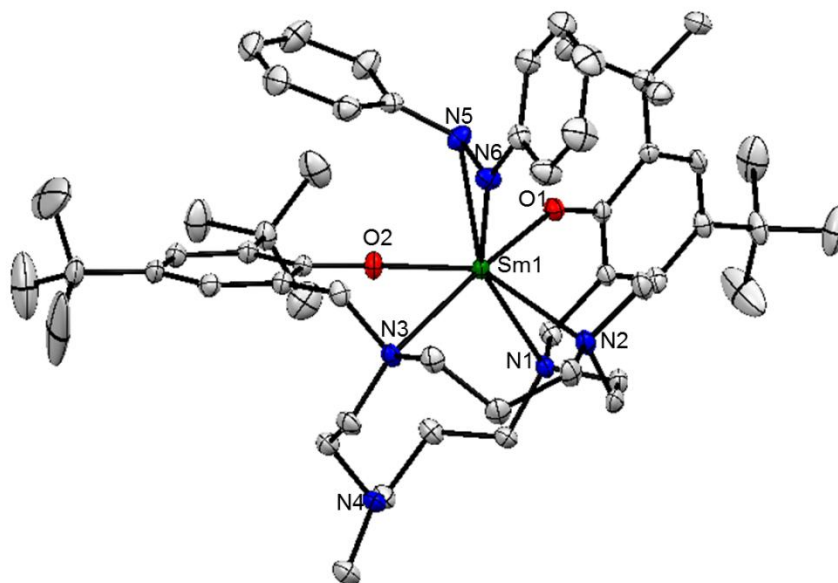


Figura 37 - Diagrama ORTEP de $[\text{Sm}(\kappa^5\text{-}\text{tBu}_2\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}](\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)$ (**9**).

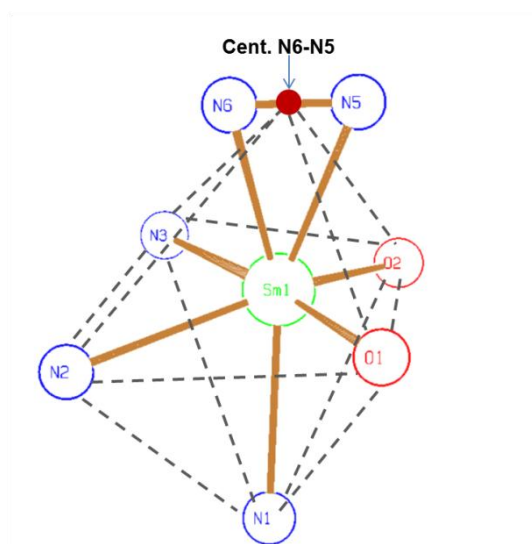


Figura 38 - Poliedro de coordenação de **9**. ângulos ($^\circ$): $C_{\text{cent}}\text{-Sm-N1}$ 154,34; $C_{\text{cent}}\text{-Sm-O2}$ 98,24; $C_{\text{cent}}\text{-Sm-N3}$ 100,76; $C_{\text{cent}}\text{-Sm-N2}$ 103,63; $C_{\text{cent}}\text{-Sm-O1}$ 84,34.

Tabela 13 - Comprimentos e ângulos de ligação mais significativos para o complexo [Sm(κ^5 - $\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\})(\text{17}^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$ (9).

Comprimentos de ligação (Å)			
Sm(1)-O(1)	2,1918(18)	Sm(1)-N(3)	2,776(2)
Sm(1)-O(2)	2,1985(18)	Sm(1)-N(5)	2,517(2)
Sm-N(1)	2,671(2)	Sm(1)-N(6)	2,389(3)
Sm-N(2)	2,700(2)		
Ângulos de ligação (°)			
O(1)-Sm(1)-O(2)	106,07(7)	N(1)-Sm(1)-N(2)	68,04(7)
O(1)-Sm(1)-N(1)	72,90(7)	N(1)-Sm(1)-N(3)	101,95(7)
O(1)-Sm(1)-N(2)	95,91(7)	N(2)-Sm(1)-N(3)	82,19(7)
O(1)-Sm(1)-N(3)	174,84(7)	N(6)-Sm(1)-N(1)	149,93(8)
O(2)-Sm(1)-N(1)	99,31(7)	N(5)-Sm(1)-N(1)	149,14(7)
O(2)-Sm(1)-N(2)	150,34(7)	N(5)-Sm(1)-N(2)	118,50(8)
O(2)-Sm(1)-N(3)	74,16(7)	N(6)-Sm(1)-N(2)	87,71(8)
O(1)-Sm(1)-N(5)	76,36(7)	N(5)-Sm(1)-N(3)	108,77(7)
O(1)-Sm(1)-N(6)	93,14(7)	N(6)-Sm(1)-N(3)	91,57(7)
O(2)-Sm(1)-N(5)	86,47(8)		
O(2)-Sm(1)-N(6)	110,24(8)		

Quando comparado com a estrutura do azobenzeno livre verifica-se que a unidade N_2Ph_2 se alterou após coordenação ao samário. Os anéis aromáticos deixaram de ser co-planares e *trans*, dispondo-se em posições *cis* com um ângulo diedro Ph-N-N-Ph de $86,13(8)^\circ$. O comprimento da ligação N-N aumenta ($1,443(3)$ Å) comparativamente com o valor observado para a ligação dupla $\text{N}=\text{N}$ ($1,25$ Å) observada no azobenzeno livre,⁹¹ apresentando um valor mais próximo de uma ligação simples N-N ($1,45$ Å) e observada tipicamente em hidrazinas. Estes dados estruturais estão de acordo com a formação de um ligando monoaniônico $\{\text{PhNNPh}\}^-$, tal como o observado para o complexo $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)(\text{BPh}_4)(\text{17}^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$ (N-N $1,435(5)$ Å) e $(\text{Ph})\text{C-N-N-C}(\text{Ph})$ $78,4^\circ$.⁹² A unidade $\{\text{PhNNPh}\}^-$ coordena ao centro metálico de modo assimétrico, tal como se pode verificar pelos comprimentos das ligações Sm-N5 e Sm-N6 de $2,517(2)$ e de $2,389(3)$ Å, respetivamente, sendo consistente com a presença de um radical localizado em N6. Os comprimentos das ligações apresentam valores comparáveis com a estrutura $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)(\text{BPh}_4)(\text{17}^2\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$ ($2,530(4)$ e $2,249(4)$ Å) e valores inferiores aos de uma ligação $\text{R}_3\text{N}:\rightarrow\text{Sm}^{3+}$ ($\sim 2,53$ - $2,850$ Å). Como tal, os valores destas distâncias são também inferiores aos comprimentos das ligações entre o átomo de samário e os átomos de azoto das aminas do ligando bis(fenolato) ciclama coordenadas ao centro metálico (média $2,716(2)$ Å).

A determinação da estrutura molecular do composto **9** leva a concluir que o composto **3** reduz o azobenzeno ao ligando monoaniônico com a formação do complexo de Sm(III), ocorrendo a transferência de um elétron. Contudo, a mistura de espécies observadas no espectro de RMN de ^1H , leva-nos a concluir que a reação, à temperatura ambiente, não é seletiva, e que é possível que dois equivalentes do complexo de samário(II) sejam capazes de reduzir o azobenzeno ao ligando dianiônico, formando $[(\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam})_2(\mu\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$, tal como observado com a reação de $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{THF})_2]$ com azobenzeno na relação molar de 2:1. A formação de um dímero de Sm(III) com dois ligandos azobenzeno monoaniônicos em ponte entre os dois metais, $[(\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam})_2(\mu\text{-N}_2\text{Ph}_2)_2]$, é também outra possibilidade. Estudos experimentais mais sistematizados necessitam de ser feitos para perceber a reação do complexo **3** com o azobenzeno.

2.4 - Conclusões gerais e perspectivas

Como foi referido no **Capítulo I** desta dissertação, o objetivo deste trabalho era estudar a possibilidade de sintetizar um complexo de Sm(II) com o ligando dianiónico, doador de azoto e oxigénio bis(fenolato)dimetil ciclama, e avaliar a sua reatividade em reações de transferência eletrónica.

Como resultado destes estudos foi possível sintetizar e caracterizar o primeiro complexo de Sm(II) estabilizado por um único ligando bis(fenolato) derivado da ciclama [Sm{(tBu²ArO)₂Me-cyclam}] (**3**) e também o primeiro complexo monomérico estabilizado por uma poliamina bis(fenolato).

No estado sólido este composto é hexacoordenado e apresenta aproximadamente uma simetria C₂. No entanto, em solução apresenta um comportamento fluxional que varia consoante a capacidade de coordenação do solvente. Estudos de RMN de ¹H a temperatura variável mostraram que os processos responsáveis por essa fluxionalidade podem ser do tipo intermolecular e/ou intramolecular.

Estudos de reações de transferência eletrónica do complexo **3** com TIBPh₄, diiodo, óxido de piridina, bipyridinas e azobenzeno levaram à formação de novos complexos de Sm(III), nomeadamente [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}][BPh₄] (**4a**), [(Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam})] (**5**) [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam})(CH₃CN)][BPh₄] (**4b**), [(Sm(κ⁵-(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam))₂(μ-O)] (**6**), [Sm(κ⁴-(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam})(R₂-bipy)] (R= H (**7**), CH₃ (**8**)) e [(Sm(κ⁵-(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam))₂(η²-N₂Ph₂)] (**9**), respetivamente, mostrando um padrão de reatividade muito semelhante ao observado com o metalloceno [Sm(Cp*)₂(THF)₂]. O ligando dianiónico bis(fenolato) ciclama mostrou ser um bom ligando de suporte para o Sm(II) e Sm(III), apresentando um comportamento semi-lábil que permite disponibilizar posições de coordenação ao centro metálico para a coordenação de outros ligandos/substratos. Mais ainda, a flexibilidade conformacional do ligando {(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}²⁻ permite que este se adapte a diferentes ambientes de coordenação em torno do metal.

Infelizmente, o tempo limitado para a realização desta tese não permitiu caracterizar completamente todos os compostos sintetizados, explorar a reatividade de **3** com outros substratos possíveis de serem reduzidos, fazer estudos de eletroquímica ou mesmo avaliar as propriedades catalíticas deste sistema. Contudo, estes estudos mostram que o novo complexo [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}] (**3**) tem propriedades redutoras semelhantes às dos metallocenos de Sm(II) e é um precursor adequado para a entrada na química do samário(III).

Capítulo III – Parte Experimental

3.1 - Generalidades

Considerando a elevada sensibilidade dos compostos de samário ao oxigênio e humidade, todos os procedimentos experimentais descritos, métodos de síntese e caracterização foram realizados utilizando técnicas de *Schlenk* e caixa de luvas com atmosfera inerte (N₂).

3.2 - Purificação de solventes e preparação de reagentes de partida

3.2.1 - Solventes

Todos os solventes utilizados foram previamente destilados sob atmosfera de dióxido de carbono e degaseificados em linha de vácuo. Os solventes deuterados foram destilados sob atmosfera de argônio.

- **Acetonitrilo** foi pré-seco com peneiros 3 Å e destilado de pentóxido de fósforo (P₂O₅) com refluxo e sob dióxido de carbono. Foi colocado em contato prolongado com peneiros moleculares 3 Å, dentro da caixa de luvas, antes da sua utilização.
- **Acetonitrilo-d₃** foi destilado de P₂O₅ com refluxo.
- **Benzeno-d₆**, **tolueno-d₆** foram destilados de sódio/benzofenona com refluxo sob argônio.
- **Tetra-hidrofurano-d₈** foi pré-seco com peneiros 4 Å e destilado de sódio na linha de vácuo.
- **n-hexano**, **tetra-hidrofurano**, **tolueno** foram pré-secos com peneiros moleculares 4 Å e destilados de sódio/benzofenona com refluxo.
- **Éter dietílico** foi pré-seco com cloreto de cálcio, destilado de sódio/benzofenona com refluxo, e destilado novamente na linha de vácuo.
- **Diclorometano-d₂** foi destilado de P₂O₅ e guardado em contato com moleculares 4 Å em frasco escuro.
- **Óleo para cristais, Fomblin Y LVAC 25/6 (Aldrich)** foi seco e degaseificado sob vácuo.

3.2.2 - Reagentes

Os reagentes que foram adquiridos comercialmente foram purificados antes da sua utilização.

- **Azobenzeno** foi sublimado sob vácuo.
- **2,2'-bipiridina** foi sublimada sob vácuo.
- **4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina** foi sublimada sob vácuo.

- **Iodo** foi sublimado sob vácuo.

3.2.3 - Reagentes preparados em laboratório

- **TIBPh₄** foi preparado por reação de TISO₄ com NaBPh₄ em solução aquosa e seco na linha de vácuo durante 1 dia.
- **[SmI₂(THF)₂]** foi preparado por reação de samário metálico com di-iodoetano na razão molar de 2:1 em THF, de acordo com a técnica descrita na literatura.¹⁶ O número de moléculas de THF coordenadas foi determinado por análise elementar de C, H e N.
- **1,8-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano** foi preparado de acordo com o método descrito na literatura.⁹³
- **H₂{(^tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam} (H₂L) (1)**⁷⁴ foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura: A uma solução de 1,8-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (2,249 g, 9,85 mmol) em metanol (40 mL) adicionou-se uma solução aquosa a 37% de formaldeído (1,98 mL) e a mistura foi mantida com agitação, refluxo e em atmosfera de N₂ durante 2h. A esta mistura foi adicionada uma solução de 2,4-di-*t*-butilfenol (4,169 g, 20,21 mmol) em metanol (32,9 mL). Após refluxo durante a noite formou-se um sólido branco, que foi isolado por filtração, lavado com metanol, *n*-hexano e seco na linha de vácuo durante várias horas.
- **K₂{(^tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam} (K₂L) (2)**⁷⁴ foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura: A uma solução de H₂{(^tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam} (500 mg, 0,751 mmol) em THF (20 mL) adicionou-se hidreto de potássio (105 mg; 2,63 mmol). Após agitação durante a noite, à temperatura ambiente, centrifugou-se e evaporou-se a solução até à secura na linha de vácuo, obtendo-se o sal de potássio K₂{(^tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam} com um rendimento quantitativo.

3.3 - Técnicas de caracterização

Espetroscopia de Infravermelho (IV):

Os espectros de radiação infravermelha foram traçados num espectrofotómetro *Bruker Tensor 27* (gama de frequências 4000 - 400 cm⁻¹), utilizando matriz de Nujol em células de CSI. As amostras foram preparadas dentro da caixa de luvas. O Nujol utilizado foi previamente desgaseificado e mantido em contato com fio de sódio no interior da caixa de luvas.

Espetroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN):

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C e experiências de RMN a duas dimensões foram registados em quatro espectrofotómetros distintos: *Varian VXR 300* (CTN -

IST), Bruker "AVANCEII+" 300 MHz, Bruker "AVANCEII+" 400 MHz e Bruker "AVANCEII+" 500 MHz (CQE - IST), à temperatura ambiente (exceto quando referido em contrário).

Os desvios químicos são expressos em ppm, usando como referência o sinal residual do pico de solvente deuterado para o qual se conhecem os desvios químicos relativamente ao tetrametilsilano (TMS) (benzeno- d_6 : 7,15 ppm; tolueno- d_8 : 2,09 ppm; acetonitrilo- d_3 : 1,94 ppm; tetra-hidrofurano- d_8 (TDF): 3,58 e 1,73 ppm).

Análises elementares de C, H, N:

A determinação do teor de carbono, hidrogénio e azoto das amostras foi efetuada num analisador automático: *EA 1110 CE Instruments*. As amostras foram seladas no interior da caixa de luvas em cápsulas de estanho com pentóxido de vanádio, previamente pesados. O pentóxido de vanádio foi guardado num exsiccador sob sílica-gel e usado tal e qual como recebido. As análises foram efetuadas pela Mestre Vânia Sousa (C²TN).

Espetroscopia de Massa (MS):

Os espetros de massa foram obtidos num espetrómetro *Bruker HCT* com trapa de iões quadrupolar e ionização por eletronebulização ("electrospray"-ESI). As amostras foram preparadas no interior da caixa de luvas em tetra-hidrofurano ou acetonitrilo secos. As análises foram efetuadas pelo Doutor Joaquim Marçalo (C²TN-IST).

Espetroscopia de UV-Vis:

Os espetros de UV-Vis foram traçados num espectrofotómetro *Shimadzu UV 1800*.

As amostras foram preparadas no interior da caixa de luvas e colocadas nas células de *quartzo*. Numa das células colocou-se a amostra a analisar e na outra o solvente (branco).

O varrimento de comprimento de onda foi realizado na gama 1100-200 nm.

Difração de Raios-X de Cristal Único:

A caracterização estrutural dos complexos **3**, **4**, **6**, **8** e **9** foi efetuada num difratómetro com detetor de área *Bruker APEX CCD* com radiação monocromática de molibdénio ($\lambda = 0,71069$ Å). Os cristais foram imersos em óleo Fomblin Y LVAC 25/6 (*Aldrich*) e montados diretamente na cabeça do goniómetro e os dados foram recolhidos a 150 K.

As reflexões foram refinadas utilizando programas *Bruker SAINT*⁹⁴ e as correções de absorção foram feitas com o *SADABS*.⁹⁵ As estruturas foram resolvidas utilizando métodos diretos com o *SIR97*⁹⁶ e refinadas utilizando os programas *SHELXL-97*.⁹⁷ Todos os programas pertencem ao pacote de *software WINGX*.⁹⁸

Todos os átomos, com exceção dos átomos de hidrogénio, foram refinados anisotropicamente, exceto na estrutura **8**. Os átomos de hidrogénio foram colocados em

posições calculadas, de acordo com as geometrias dos átomos aos quais estão ligados, exceto na estrutura **8**. A representação gráfica das estruturas foi efetuada com auxílio do programa ORTEP-3.⁹⁹ Os dados cristalográficos utilizados na resolução e refinamento de todas as estruturas apresentam-se na secção **3.5**. A resolução e o refinamento das estruturas foram efetuados pela Doutora Isabel Cordeiro dos Santos (C²TN-IST).

3.4 - Síntese e caracterização dos complexos de samário

3.4.1 - Síntese de [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}] (**3**)

A uma solução de H₂{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam} (500 mg, 0,751 mmol) em THF (20 mL) adicionou-se um excesso de KH (0,105 g, 2,62 mmol) e deixou-se agitar durante a noite à temperatura ambiente. Centrifugou-se a mistura reacional e a solução incolor do sal K₂[(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam] foi adicionado lentamente a uma solução azul escura de [SmI₂(THF)₂] (412 mg, 0,751 mmol) em THF (15 mL). Após agitação durante a noite, à temperatura ambiente, o KI formado foi separado por centrifugação de uma solução verde escura. Evaporou-se a solução até à secura na linha de vazio. Extraiu-se o composto com tolueno (20 mL) e evaporou-se o solvente sob vácuo obtendo-se um sólido castanho. Difusão de *n*-hexano (20 mL) numa solução de tolueno (10 mL), de um dia para o outro, conduziu à formação de um sólido castanho-escuro microcristalino. O sólido foi separado por centrifugação, lavado 3 vezes com *n*-hexano e seco na linha de vácuo. Rendimento: 73,5 % (449 mg, 0,552 mmol). Cristais de **3** adequados à difração de raios-X de cristal único foram obtidos por evaporação lenta de uma solução diluída de *n*-hexano/THF (~98/2).

Análise elementar (%) para C₄₂H₇₀N₄O₂Sm (813,39 g/mol):

- ✓ **Calculada:** C 62,02; H 8,67; N 6,89;
- ✓ **Experimental:** C 61,88; H 9,71; N 6,86;

IV (Csl, nujol, ν cm⁻¹): 1602 (m), 1415 (F), 1377 (F), 1316 (F), 1201 (f), 917 (f), 880 (m), (M), 829 (m), 737 (m), 517 (f).

UV-Vis (THF, λ nm): 672, 453.

UV-Vis (tolueno, λ nm): 461.

RMN de ¹H (benzeno-*d*₆, 300 MHz, 25 °C, δ ppm): -0,41 (s, C(CH₃)₃), -3,74 (larga), -5,87 (s, C(CH₃)₃), -10,67, -14,88, -26,41, -29,06 (muito largas).

RMN de ^1H (tolueno- d_6 , 300 MHz, 20 °C, δ ppm): -0,34 (s, C(CH₃)₃), -3,77 (larga), -6,02 (s, C(CH₃)₃), -10,65, -14,47, -27,04, -29,91 (muito largas).

RMN de ^1H (tolueno- d_6 , 300 MHz, -50 °C, δ ppm): 189,65 (6H, NCH₃), 63,61 (2H), 54,29 (2H) 14,72 (2H), -1,61 (18H, C(CH₃)₃), -4,39 (4H), -7,47 (2H), -11,06 (4H), -14,15 (18H, C(CH₃)₃), -17,03 (2H), -22,31 (2H), -46,90 (4H), -64,14 (2H), -71,71 (2H).

RMN de ^1H (THF- d_8 , 300 MHz, 25 °C, δ ppm): 1,22, -1,19 (larga), -1,40 (C(CH₃)₃), -2,96 (larga), -15,77 (larga).

RMN de ^1H (THF- d_8 , 300 MHz, -40 °C, δ ppm): 112,63 (3H, NCH₃), 86,57 (3H, NCH₃), 55,34 (1H), 47,68 (1H), 32,89 (1H), 30,86 (1H), 27,38 (1H), 17,41 (1H), 9,59 (1H), 6,02 (1H), 1,34 (C(CH₃)₃), 0,60 (1H), 0,34 (1H), -0,005 (1H), -0,78 (C(CH₃)₃), -1,49 (C(CH₃)₃), -1,82 (1H), -2,36 (C(CH₃)₃), -4,79 (1H), -6,15 (2H), -7,23 (1H), -11,41 (2H), -13,45 (1H), -21,58 (1H), -22,12 (1H), -22,87 (1H), -25,18 (1H), -25,78 (1H), -26,18 (1H), -27,39 (1H), -52,06 (1H), -72,82 (1H).

3.4.2 - Síntese de [Sm{(^tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam}][BPh₄] (**4**)

A uma solução verde de [Sm{(^tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam}] (150 mg, 0,184 mmol) em THF (20 mL) adicionou-se lentamente TIBPh₄ em sólido (97 mg, 0,185 mmol). A mistura reacional foi mantida em agitação durante a noite, à temperatura ambiente, período durante o qual se formou uma suspensão cinzenta. A centrifugação da mistura resultou numa solução levemente amarela e num depósito cinzento de tálio. À solução do composto foi adicionado *n*-hexano e deixada em repouso durante 3 dias. O precipitado formado foi isolado por centrifugação, lavado com *n*-hexano e seco sob vácuo obtendo-se um sólido branco amarelado. Rendimento: 58,4% (122 mg, 0,108 mmol).

Recristalização de uma solução de **4** em acetonitrilo, por evaporação lenta, conduziu à formação de cristais. Análise por difração de raios-X de cristal único mostrou a formação de [Sm{(^tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam}(CH₃CN)]BPh₄ (**4-a**) e [Sm{(^tBu₂ArO)₂Me₂-cyclam}][BPh₄] (**4-b**).

Análise elementar (%) para C₆₆H₉₀BN₄O₂Sm (1132,62 g/mol):

- ✓ **Calculada:** C 69,99; H 8,01; N 4,95;
- ✓ **Experimental:** C 68,29; H 8,34; N 4,67;

ESI-MS (*m/z*): 814,2 [SmL]⁺ (calc. 814,47); 319,2 [BPh₄]⁻ (calc. 319,17).

UV-Vis (THF, λ nm): 331.

RMN de ^1H ($\text{CH}_3\text{CN-}d_3$, 300 MHz, 25 °C, δ ppm): 9,05 (2H, Ar-*H*), 7,96 (2H, Ar-*H*), 7,26 (8H, largo, *m*-Ph-BPh₄), 6,98 (8H, t, *o*-Ph-BPh₄), 6,83 (4H, t, *p*-Ph-BPh₄), 5,74 (larga), 4,36 (larga), 1,92 (18H, s, C(CH₃)₃), 1,33 (18H, s, C(CH₃)₃), 0,65 (larga), -0,42 (larga), -1,71 (larga), -3,16 (larga).

RMN de ^1H (THF-*d*₈, 300 MHz, 25 °C, δ ppm): 8,98 (2H, Ar-*H*), 7,71 (2H, Ar-*H*), 7,23 (8H, largo, *m*-Ph-BPh₄), 6,83 (8H, t, *o*-Ph-BPh₄), 6,70 (4H, t, *p*-Ph-BPh₄), 1,84 (18H, s, C(CH₃)₃), 1,12 (18H, s, C(CH₃)₃), -0,88 (larga), -1,50 (larga), -5,41 (larga).

RMN de ^1H (THF-*d*₈, 300 MHz, -30 °C, δ ppm): 12,08 (1H, larga, ArCH₂N), 9,08 (1H, s, Ar-*H*), 9,04 (1H, s, Ar-*H*), 9,00 (larga, 1H, ArCH₂N), 7,77 (1H, s, Ar-*H*), 7,64 (1H, s, Ar-*H*), 7,51-7,28 (2H, largas, ArCH₂N+CH₂), 7,20 (8H, largo, *m*-Ph-BPh₄), 6,84 (8H, t, 7,3 Hz, *o*-Ph-BPh₄), 6,72 (4H, t, 7,1 Hz, *p*-Ph-BPh₄), 5,94 (1H, larga, ArCH₂N), 5,21 (1H, CH₂), 4,75 (1H, CH₂), 4,33 (1H, CH₂), 3,63 (1H, larga, CH₂), 3,50 (1H, larga, CH₂), 3,14 (1H, larga, CH₂), 2,90-1,90 (6H, largas, CH₂), 1,87 (9H, s, C(CH₃)₃), 1,82 (9H, s, C(CH₃)₃), 1,15 (1H, larga, CH₂), 1,01 (18H, s, C(CH₃)₃), -0,55(-0,98) (4H, largas, CH₂), -1,11 (1H, d, CH₂), -2,53 (1H, CH₂), -4,48 (3H, s, NCH₃), -6,85 (3H, s, NCH₃).

3.4.3 - Reação de [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}] com I₂ (5)

A uma solução de [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}] (190 mg, 0,234 mmol) em THF (15 mL) adicionou-se lentamente uma solução de diiodo (29 mg, 0,117 mmol) no mesmo solvente (2 mL). Deixou-se em agitação durante 1h30 min, à temperatura ambiente, período durante o qual a solução passou de verde a amarela claro. Centrifugou-se e evaporou-se o solvente na linha de vácuo. Lavou-se o resíduo sólido obtido com *n*-hexano e secou-se na linha de vácuo durante algumas horas obtendo-se um sólido amarelo claro formulado como Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}I (5). Rendimento: 59 % (130 mg, 0,138 mmol).

Análise elementar (%) para C₄₂H₇₀N₄O₂ISm (940,30 g/mol):

- ✓ **Calculada:** C 53,65; H 7,50; N 5,96;
- ✓ **Experimental:** C 54,78; H 8,06; N 5,45;

ESI-MS (*m/z*): 814,5 [SmL]⁺ (calc. 814,47); 1068,5 [SmLI₂]⁻ (calc. 1068,28).

UV-Vis (THF, λ nm): 348.

RMN ¹H (THF-*d*₈, 300 MHz, 25 °C, δ ppm): 14,55 (larga), 11,49 (larga), 8,90 (2H, Ar-H), 7,73 (2H, Ar-H), 6,30 (larga), 4,81 (larga), 1,87 (18H, C(CH₃)₃), 0,95 (18H, C(CH₃)₃), -0,49 (larga), -1,37 (larga), -4,86 (larga).

3.4.4 - Síntese de [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}]₂(μ-O) (6)

A uma solução castanha de [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}] (200 mg, 0,246 mmol) em tolueno (15 mL) adicionou-se lentamente uma solução óxido de piridina (12 mg, 0,123 mmol) no mesmo solvente (1 mL). Deixou-se em agitação durante a noite, à temperatura ambiente, período durante o qual se tornou amarela-acastanhada. Centrifugou-se e evaporou-se o solvente na linha de vácuo. Dissolveu-se o resíduo sólido em THF e éter dietílico (1/1), evaporou-se lentamente obtendo-se um sólido branco levemente amarelo microcristalino após secagem na linha de vácuo. Rendimento: 40 % (80 mg, 0,049 mmol).

Cristais de **6** adequados à análise por difração de raios-X de cristal único foram obtidos usando o mesmo método de recristalização.

Análise elementar (%) para C₈₄H₁₄₀N₈O₅Sm₂ (1642,78 g/mol):

- ✓ **Calculada:** C 61,41; H 8,59; N 6,82;
- ✓ **Experimental:** C 60,72; H 8,54; N 6,74;

RMN de ¹H (benzeno-*d*₆, 400 MHz, 25 °C, δ ppm): 24,56 (1H, NCH₂Ar), 15,28 (1H, NCH₂Ar), 12,23 (1H, CH₂), 9,90 (1H, Ar-H), 8,72 (3H, Ar-H+2CH₂), 8,21 (2H, Ar-H+NCH₂Ar), 7,74 (1H, Ar-H), 4,53 (1H, CH₂), 3,77 (1H, NCH₂Ar), 3,09 (1H, CH₂), 2,12 (9H+1H, C(CH₃)₃+CH₂), 2,02 (9H, C(CH₃)₃), 1,80 (2H, CH₂), 0,10 (1H, CH₂), -0,13 (7H, s, NCH₃ + CH₂), -0,47 (9H, s, C(CH₃)₃), -0,53 (9H, s, C(CH₃)₃), -1,24 (1H, CH₂), -1,59 (1H, CH₂), -1,87 (1H, CH₂), -2,87 (1H, CH₂), -4,55 (1H, CH₂), -6,50 (1H, CH₂), -7,49 (1H, CH₂), -8,97 (1H, CH₂), -9,75 (1H, CH₂), -13,29 (1H, CH₂).

RMN de ¹³C (benzeno-*d*₆, 100 MHz, 25 °C, δ ppm): 172,01 (ArC-O), 171,85 (ArC-O), 136,93 (ArC), 136,73 (ArC), 134,06 (ArC), 132,99 (ArC), 132,77 (ArC), 132,48 (ArC), 131,39 (ArC-H), 130,28 (ArC-H), 124,99 (ArC-H), 124,65 (ArC-H), 82,67 (ArCH₂N), 77,18 (ArCH₂N), 62,55 (CH₂), 59,46 (CH₂), 58,23 (CH₂), 56,32 (CH₂), 52,84 (CH₂), 46,48 (2C, CH₂), 45,20 (CH₂), 41,66 (2C, NCH₃), 35,33 (C(CH₃)₃), 35,13 (C(CH₃)₃), 34,93 (C(CH₃)₃), 34,82 (C(CH₃)₃), 33,01 (C(CH₃)₃), 32,92 (C(CH₃)₃), 29,30 (C(CH₃)₃), 28,75 (C(CH₃)₃), 22,88 (CH₂), 18,35 (CH₂).

3.4.5 - Síntese de [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}(bipy)] (7)

A uma solução castanha de [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}] (203 mg, 0,250 mmol) em tolueno (15 mL) foi adicionada lentamente, à temperatura ambiente, uma solução equimolar de 2,2'-bipiridina (0,039 g, 0,250 mmol) no mesmo solvente (2 mL). Observou-se de imediato uma alteração da cor castanha para castanho-alaranjado. Manteve-se a agitação, à temperatura

ambiente, durante 2h. Centrifugou-se, evaporou-se o solvente na linha de vácuo e lavou-se o sólido com *n*-hexano. Após secagem na linha de vácuo isolou-se um sólido castanho-alaranjado. Rendimento: 73 % (177 mg, 0,183 mmol).

Análise elementar (%) para $C_{52}H_{78}N_6O_2Sm$ (969,57 g/mol):

- ✓ **Calculada:** C 64,42; H 8,11; N 8,67;
- ✓ **Experimental:** C 63,38; H 9,36; N 7,95;

ESI-MS (*m/z*): 815,0 [SmL]⁺ (calc. 814,47); 971,1 [SmLbipy]⁺ (calc. 970,54).

IV (Csl, nujol, ν cm^{-1}): 1600 (m), 1493 (f), 1414 (m), 1377 (F), 1360 (F), 1292 (F), 1239 (m), 943 (m), 877 (m), 746 (f), 724 (M), 641 (f), 524 (f).

UV-Vis (tolueno, λ nm): 906, 806, 528, 497 e 396.

RMN de ¹H (tolueno-*d*₈, 500 MHz, 25 °C, δ ppm): 12,54 (1H, ArCH₂N), 11,48 (2H, bipy), 9,59 (1H, ArC-H), 8,23 (1H, CH₂), 8,12 (1H, ArC-H), 7,72 (1H, ArC-H), 7,54 (1H, ArC-H), 4,62 (1H, CH₂), 4,46 (1H, CH₂), 4,22 (1H, CH₂), 3,85 (1H, CH₂), 3,32 (1H, CH₂), 2,53 (2H, CH₂), 2,00-1,10 (8H), 1,74 (9H, C(CH₃)₃), 1,64 (9H, C(CH₃)₃), 1,10-0,80 (2H, CH₂), 0,98 (6H, NCH₃), -0,21 (9H, C(CH₃)₃), -0,66 (9H, C(CH₃)₃), -1,00 (1H, CH₂), -4,16 (1H, CH₂), -5,68 (1H, CH₂), -6,56 (1H, CH₂), -6,69 (1H, CH₂), -16,83 (1H, bipy), -20,79 (1H, bipy), -164,6 (1H, bipy), -170,1 (1H, bipy), -233,8 (1H, bipy), -239,8 (1H, bipy).

RMN de ¹³C {¹H} (tolueno-*d*₈, 125 MHz, 25 °C, δ ppm): 166,66 (ArC-O), 157,58, (ArC-O), 138,53 (ArC), 137,27 (ArC), 136,83 (ArC), 135,58 (ArC), 132,97 (ArC), 130,13 (ArC-H), 127,90 (ArC-H), 124,64 (ArC-H), 123,30 (ArC-H), 75,60 (CH₂), 72,29 (CH₂), 69,51 (CH₂), 61,95 (CH₂), 54,27 (CH₂), 53,64 (CH₂), 51,17 (3C, CH₂), 43,50 (CH₂), 42,67 (NCH₃), 35,58 (C(CH₃)₃), 34,51 (C(CH₃)₃), 34,31 (C(CH₃)₃), 34,15 (C(CH₃)₃), 33,92 (C(CH₃)₃), 33,33 (C(CH₃)₃), 31,91 (C(CH₃)₃), 22,85 (CH₂), 17,91 (CH₂).

3.4.6 - Síntese de [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}(Me₂-bipy)] (8)

A uma solução castanha de [Sm{(tBu²ArO)₂Me₂-cyclam}] (0,198 g, 0,244 mmol) em tolueno (15 mL) adicionou-se lentamente uma solução equimolar de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (0,045 g, 0,244 mmol) no mesmo solvente (1 mL). De imediato, observou-se alteração da cor castanha da solução para castanho-avermelhado intenso. Deixou-se em agitação, à temperatura ambiente, durante 2 h. Centrifugou-se, evaporou-se o solvente na linha de vácuo, lavou-se o sólido com uma pequena porção de *n*-hexano e secou-se na linha de vácuo. Após secagem na

linha de vácuo obteve-se um sólido castanho-avermelhado. Rendimento: 69 % (169 mg, 0,0169 mmol).

Foram obtidos cristais vermelho escuro de $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}\{\text{Me}_2\text{-bipy}\}]$ (**8**) por evaporação lenta de uma solução do composto em *n*-hexano/tolueno.

Análise elementar (%) para $\text{C}_{54}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_2\text{Sm}$ (997,63 g/mol):

- ✓ **Calculada:** C 65,01; H 8,28; N 8,42;
- ✓ **Experimental:** C 62,21; H 7,56; N 6,78;

ESI-MS (m/z): 814,2 $[\text{SmL}]^+$ (calc. 814,47); 998,7 $[\text{SmLMe}_2\text{bipy}]^+$ (calc. 998,57).

IV (Csl, nujol, ν cm^{-1}): 1598 (m), 1566 (m), 1377 (F), 1297 (F), 1262 (F), 1211 (F), 954 (F), 877 (F), 744 (m), 527 (m).

UV-Vis (tolueno, λ nm): 874, 779, 545, 511 e 402.

RMN de ^1H (tolueno- d_8 , 500 MHz, 25 °C, δ ppm): 160,6 (3H, $\text{CH}_3\text{-bipy}$), 159,6 (3H, $\text{CH}_3\text{-bipy}$), 24,13 (1H, bipy), 18,82 (1H, bipy), 12,73 (1H, CH_2), 9,49 (1H, ArC-H), 8,35 (1H, CH_2), 8,15 (1H, ArC-H), 7,74 (1H, ArC-H), 7,56 (1H, ArC-H), 4,65 (1H, CH_2), 4,32 (1H, CH_2), 3,87 (1H, CH_2), 3,38 (1H, CH_2), 2,56 (1H, CH_2), 2,15-1,10 (9H, CH_2), 1,77 (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,66 (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0,98 (6H, NCH_3), -0,22 (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -0,69 (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -0,90 (1H, CH_2), -4,11 (1H, CH_2), -5,68 (1H, CH_2), -6,71 (1H, CH_2), -42,82 (1H, bipy), -44,64 (1H, bipy), -235,9 (1H, bipy), -242,0 (1H, bipy).

RMN de ^{13}C {1H} (tolueno- d_8 , 125 MHz, 25 °C, δ ppm): 168,41 (ArC-O), 158,55 (ArC-O), 138,65 (ArC), 137,44 (ArC), 137,07 (ArC), 135,73 (ArC), 133,21 (ArC), 130,02 (ArC-H), 128,99 (ArC-H), 124,81 (ArC-H), 123,28 (ArC-H), 75,99 (CH_2), 70,17 (CH_2), 69,67 (CH_2), 59,93 (CH_2), 54,45 (CH_2), 53,77 (CH_2), 51,37 (3C, CH_2), 43,61 (CH_2), 42,81 (NCH_3), 35,59 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,72 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,64 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,52 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,38 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33,57 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32,02 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 23,08 (CH_2), 17,09 (CH_2).

3.4.7 - Reação de $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ com azobenzeno. Síntese de $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}\{\eta^2\text{-N}_2\text{Ph}_2\}]$ (**9**)

A uma solução de $[\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam}]$ (120 mg, 0,136 mmol) em tolueno (15 mL) adicionou-se lentamente, à temperatura ambiente, uma solução equimolar de azobenzeno (25 mg, 0,136 mmol) no mesmo solvente (1 mL), resultando numa solução verde-escuro.

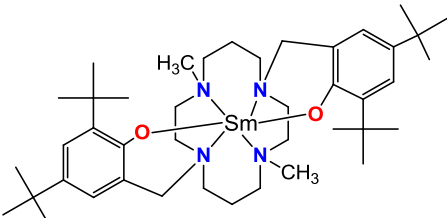
Deixou-se em agitação durante 2 h à temperatura ambiente. Centrifugou-se, evaporou-se o solvente na linha de vácuo e dissolveu-se o sólido obtido em éter dietílico. Evaporação lenta desta solução levou à formação de cristais verde-esmeralda cuja análise por difração de raios-X mostrou tratar-se do composto $[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}(\text{}^{\text{t}}\text{-N}_2\text{Ph}_2)]$ (9).

Análise elementar (%) para $\text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_2\text{Sm}\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (1069,73 g/mol):

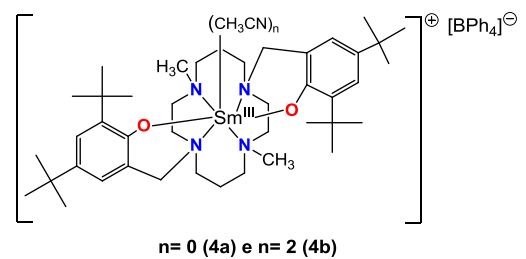
- ✓ **Calculada:** C 65,12; H 8,48; N 7,86;
- ✓ **Experimental:** C 62,55; H 8,83; N 7,75 (análise dos cristais);

3.5 - Dados de difração de raios-X de cristal único

$[\text{Sm}\{(\text{}^{\text{tBu}}\text{ArO})_2\text{Me}_2\text{-cyclam}\}]$ (3)

	Fórmula empírica	$\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_2\text{Sm}$	
	Peso molecular	813,37	
	Cristal		
	Dimensões (mm)	0,22 x 0,12 x 0,04	
	Forma	agulha	
	Cor	castanho	
	Sistema cristalino	monoclínico	
	Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$	
	Parâmetros da célula unitária:		
	a (Å)	26,2754(14)	α (°) 90
b (Å)	9,0495(5)	β (°) 93,263(2)	
c (Å)	17,5199(10)	γ (°) 90	
Volume (Å ³)	4159,1(4)		
Z	4		
Densidade calculada, ρ (g cm ⁻³)	1,299		
Coeficiente de absorção, μ (mm ⁻¹)	1,449		
F(000)	1712		
GOF	1,044		
Θ (°) máximo	25,03		
Reflexões recolhidas	7352		
Reflexões únicas (R_{int})	4447 ()		
Transmissão máxima e mínima	0,9443 e 0,7410		
Ajuste final ($I > 2\sigma(I)$)	R_1 0,0736	wR2 0,1708	
Ajuste final (todos os dados)	R_1 0,1321	wR2 0,1876	

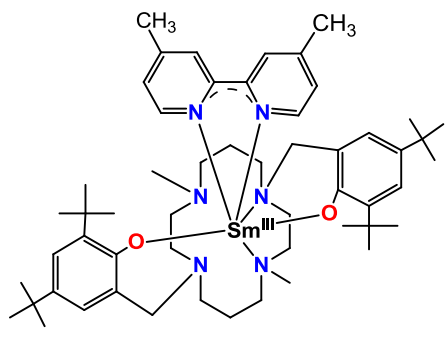
[Sm^{tBu2}ArO)₂Me₂-cyclam}]BPh₄ (4a) e [Sm^{tBu2}ArO)₂Me₂-cyclam})(CH₃CN)₂]BPh₄ (4b)

 <p style="text-align: center;">n= 0 (4a) e n= 2 (4b)</p>	Fórmula empírica	C ₁₃₈ H ₁₈₉ B ₂ N ₁₁ O ₄ Sm ₂
	Peso molecular	2388,34
	Cristal	
	Dimensões (mm)	0,25 x 0,18 x 0,04
	Forma	placa
	Cor	branco
	Sistema cristalino	monoclínico
	Grupo espacial	P2 ₁ /c
Parâmetros da célula unitária:		
a (Å)	40,1363(7)	α (°) 90
b (Å)	18,3016(3)	β (°) 100,442(1)
c (Å)	17,6719(3)	γ (°) 90
Volume (Å ³)	12766,1(4)	
Z	4	
Densidade calculada, ρ (g cm ⁻³)	1,183	
Coefficiente de absorção, μ (mm ⁻¹)	0,963	
F(000)	4764,0	
GOF	1,036	
Θ(°) máximo	25,68	
Reflexões recolhidas	98581	
Reflexões únicas (R _{int})	24201 (0,0904)	
Transmissão máxima e mínima	0,962	0,795
Ajuste final (I>2σ(I))	R1 0,0561	wR2 0,1170
Ajuste final (todos os dados)	R1 0,0995	wR2 0,1283

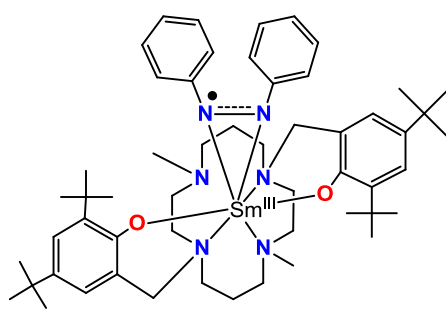
$[(\text{Sm}\{\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{ArO}\}_2\text{Me}_2\text{-cyclam})_2(\mu\text{-O})] (\mathbf{6})$

	Fórmula empírica	$\text{C}_{84}\text{H}_{140}\text{N}_8\text{O}_5\text{Sm}_2 \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$
	Peso molecular	1859,07
	Cristal	
	Dimensões (mm)	0,22 x 0,16 x 0,04
	Forma	placa
	Cor	branco
	Sistema cristalino	monoclínico
	Grupo espacial	$\text{C}2/c$
Parâmetros da célula unitária:		
a (Å)	20,7329(14)	α (°) 90
b (Å)	30,8997(19)	β (°) 97,093(2)
c (Å)	15,2338(10)	γ (°) 90
Volume (Å ³)	9684,7(11)	
Z	4	
Densidade calculada, ρ (g cm ⁻³)	1,275	
Coefficiente de absorção, μ (mm ⁻¹)	1,257	
F(000)	3936	
GOF	0,890	
Θ (°) máximo	25,03	
Reflexões recolhidas	23205	
Reflexões únicas (R_{int})	8482 (0,0907)	
Transmissão máxima e mínima	0,951	0,770
Ajuste final ($I > 2\sigma(I)$)	R1 0,0502	wR2 0,0884
Ajuste final (todos os dados)	R1 0,1157	wR2 0,1015

[Sm{^tBu₂ArO}₂Me₂-cyclam}(Me₂-bipy)] (8)

	Fórmula empírica	C ₅₄ H ₈₀ N ₆ O ₂ Sm
	Peso molecular	995,59
	Cristal:	
	Dimensões (mm)	0,30 x 0,20 x 0,10
	Forma	Prisma
	Cor	vermelho escuro
	Sistema cristalino	monoclínico
	Grupo espacial	P2 ₁ /n
	Parâmetros da célula unitária:	
a (Å)	17,906(5)	α (°) 90
b (Å)	14,892(5)	β (°) 104,623(5)
c (Å)	21,375(5)	γ (°) 90
Volume (Å ³)	5515(3)	
Z	4	
Densidade calculada, ρ (g cm ⁻³)	1,199	
Coeficiente de absorção, μ (mm ⁻¹)	1,106	
F(000)	2096	
GOF	1,105	
Θ(°) máximo	12,91	
Reflexões recolhidas	12014	
Reflexões únicas (R _{int})	1415 (0,0860)	
Transmissão máxima e mínima	0,897	0,733
Ajuste final (I>2σ(I))	R1 0,0737	wR2 0,2061
Ajuste final (todos os dados)	R1 0,0857	wR2 0,1999

[Sm^{III}{^tBu²ArO)₂Me₂-cyclam})(η^2 -N₂Ph₂)] (9)

	Fórmula empírica	(C ₅₄ H ₈₀ N ₆ O ₂ Sm) ₂ .C ₄ H ₁₀ O
	Peso molecular	2065,32
	Cristal	
	Dimensões (mm)	0,35 x 0,25 x 0,20
	Forma	Prisma
	Cor	Verde
	Sistema cristalino	Monoclínico
	Grupo espacial	P2 ₁ /n
Parâmetros da célula unitária:		
a (Å)	15,9225(3)	α (°) 90
b (Å)	18,1440(4)	β (°) 105,0090(10)
c (Å)	19,5464(4)	γ (°) 90
Volume (Å ³)	5454,27(19)	
Z	2	
Densidade calculada, ρ (g cm ⁻³)	1,258	
Coeficiente de absorção, μ (mm ⁻¹)	1,122	
F(000)	2180	
GOF	1,077	
Θ (°) máximo	25,68	
Reflexões recolhidas	42820	
Reflexões únicas (R _{int})	10352 (0,0432)	
Transmissão máxima e mínima	0,8068	0,6949
Ajuste final ($I > 2\sigma(I)$)	R1 0,0321	wR2 0,0806
Ajuste final (todos os dados)	R1 0,0429	wR2 0,0846

Referências Bibliográficas

- [1] Chang, R.; Goldsby, K., "Química", McGraw Hill, 11ª Edição, Capítulo 7 e 8, **2013**.
- [2] Usón, R., "Química. Una Ciencia Experimental", Chemical Education Material Study, Reverté, Barcelona, **1966**.
- [3] Kaltsoyannis, N.; Scott, P., "The f elements", Oxford Science Publications, **1999**.
- [4] Abrão, A., "Química e Tecnologia Terras-Raras", Série Tecnologia Mineral, N°66, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, **1994**.
- [5] Cotton, S., "Lanthanide and Actinide Chemistry", John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- [6] Moeller, T., "The Chemistry of the Lanthanides", Chapman & Hall (Eds), **1965**.
- [7] Cotton, F. A.; Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, 3rd Edition, Chapter 27, United States of America, **1972**.
- [8] Evans, W., *Polyhedron*, **1987**, 6, 803.
- [9] Evans, W., *Adv. Organomet. Chem.*, **1985**, 24, 131.
- [10] Marks, T., *Prog. Inorg. Chem.*, **1978**, 24, 51.
- [11] Krebs, R. E., "The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide", Greenwood Press, 2nd Edition, London, 2006.
- [12] [http://www.infopedia.pt/\\$samario;jsessionid=M-do2yp+6XOFwywN-GxdpA](http://www.infopedia.pt/$samario;jsessionid=M-do2yp+6XOFwywN-GxdpA) (acedido no dia 11/06/2014 pelas 22h17).
- [13] Vanysek, P, Electrochemical Series, in David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, **2009**.
- [14] Huang, C., *Rare Earth Coordination Chemistry - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Peking University, China, **2010**.
- [15] (a) Watt, G.; Gillow, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 775. (b) Calderazzo, F.; Pappalardo, R.; Losi, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, 28, 987. (c) Deacon, G.; Koplick, A., Tuong, T., *Polyhedron*, **1982**, 1, 423.
- [16] Girard, P.; Namy, J.; Kagan, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102 (8), 2693.
- [17] Namy, J.; Girard P.; Kagan, H., *Nouv. J. Chem*, **1981**, 5, 479.
- [18] Evans, W.; Drummond, D.; Zhang, H.; Atwood, J., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 575.
- [19] Hou, Z.; Fujita, A.; Yoshimura, T.; Jesorka, A.; Zhang, Y.; Yamazaki, H.; Wakatsuki, Y., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7190.
- [20] Evans, W.; Anwander, R.; Ansari, M.; Ziller, J., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5.
- [21] Ephritikhine, M., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2193.
- [22] Evans, W.; Davis, B., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2119.
- [23] Arndt, S.; Okuda, J., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1953.
- [24] Evans, W.; Keyer, R.; Ziller, J., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 394, 87.
- [25] Hitchcock, P.; Lappert, M.; Tian, S., *Organometallics*, **2000**, 19.
- [26] Evans, W.; Forrestal, K.; Ziller, J., *Polyhedron*, **1998**, Vol. 17, No. 23-24, 4015.
- [27] Evans, W.; Grate, J.; Choi, H.; Bloom, I.; Hunter, W.; Atwood, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 941.

- [28] Evans, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6507
- [29] (a) Evans, W.; Hughes, L.; Hanusa, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4270. (b) Evans, W. J.; Hughes, L. A.; Hanusa, T. P., *Organometallics*, **1986**, 5, 1285.
- [30] Evans, W.; Foster S.; KocioK-Köhn, G.; Ziller, J.; Doedens, R., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 444, 61.
- [31] Deng, D.; Qian, C.; Song, F.; Wang, Z.; Wu, G.; Zheng, P., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 443, 79.
- [32] Jutzi, P.; Dahlhaus, J.; Kristen, M. O., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 450, C1.
- [33] Yatabe, T.; Karasawa, M.; Isobe, K.; Ogo, S.; Nakai, H., *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.*, **2012**, 41, 354.
- [34] Evans, W.; Gummersheimer, T.; Boyle, T.; Ziller, J., *Organometallics*, **1994**, 13, 1281.
- [35] Nief, F.; Mathey, F., *Synlett*, **1991**, 10, 745.
- [36] Labouille, S.; Nief, F.; Le Goff, X.; Maron, L.; Kindra, D.; Houghton, H.; Ziller, J.; Evans, W., *Organometallics*, **2012**, 31, 5196
- [37] Turcitu, D.; Nief, F.; Ricard, L., *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4916.
- [38] Qian, C.; Zou, G.; Jiang, W.; Chen, Y.; Sun, J.; Li, N., *Organometallics*, **2004**, 23, 4980.
- [39] Pi, C.; Zhang, Z.; Liu, R.; Weng, L.; Chen, Z.; Zhou, X., *Organometallics*, **2006**, 25, 5165.
- [40] Cui, P.; Chen, Y.; Zeng, X.; Sun, J.; Li, G.; Xia, W., *Organometallics*, **2007**, 26, 6519.
- [41] Trofimenko, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 1842.
- [42] (a) Domingos, A.; Marques, N.; Pires de Matos, A., *20th Rare Earth Research Conference, Monterey, EUA*, **1993**. (b) Takats, J.; Zhang, X., *Organometallics*, **1993**, 12, 4286.
- [43] Marques, N.; Sella, A.; Takats, J., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2137.
- [44] Hillier, A.; Zhang, X.; Maunder, G.; Liu, S.; Eberspacher, T.; Metz, M.; McDonald, R.; Domingos, A.; Marques, N.; Day, V.; Sella, A.; Takats, J., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5106.
- [45] Zhang, X.; McDonald, R.; Takats, J., *New J. Chem.*, **1995**, 19, 573.
- [46] Momin, A.; Carter, L.; Yang, Y.; McDonald, R.; Essafi, S.; Nief, F.; Rosal, I.; Sella, A.; Maron, L.; Takats, J., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 12066.
- [47] Hao, J.; Song, H.; Cui, C., *Organometallics*, **2009**, 28, 3100.
- [48] Jubb, J.; Gambarotta, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4478.
- [49] Wang, J.; Dick, A.; Gardiner, M.; Yates, B.; Peacock, J.; Skelton, B.; White, A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 10, 1992.
- [50] Van den Hende J.; Hitchcock, P.; Lappert, M., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, **1994**, 1413.
- [51] Deng, M.; Yao, Y.; Shen, Q.; Zhang, Y.; Sun, J., *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.*, **2004**, 944.
- [52] Guo, H.; Zhou, H.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q., *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.*, **2007**, 3555.

- [53] Zhou, H.; Guo, H.; Yao, Y.; Zhou, L.; Sun, H.; Sheng, H.; Zhang, Y.; Shen, Q., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 958.
- [54] Du, Z.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q., *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7639.
- [55] Morss, L., *Chem. Rev.*, **1976**, 76, 827.
- [56] Enemaerke, R.; Hertz, T.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K., *J. Chem. Eur.*, **2000**, 6, 3747.
- [57] Evans, W.; Drummond, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3329.
- [58] Veauthier, J.; Schelter, E.; Carlson, C.; Scott, B.; Da Re, R.; J. D. Thompson, J.; Kiplinger, J.; Morris, D.; John, K., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5841.
- [59] (a) Evans, W.; Drummond, D.; Bott, S.; Atwood, J., *Organometallics*, **1986**, 5, 2389. (b) Evans, W.; Drummond, D.; Chamberlain, L.; Doedens, R.; Bolt, S.; Zhang, H.; Atwood, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 4983. (c) Evans, W.; Forrestal, K.; Ziller, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9273.
- [60] Evans, W.; KocioK-Köhn, G.; Leong, V.; Ziller, J., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3592.
- [61] Evans, W.; Ulibarri, T.; Ziller, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6877.
- [62] Evans, W.; Lee, D.; Rego, D.; Perotti, J.; Kozimor, S.; Moore, E.; Ziller, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14574.
- [63] Evans, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 405.
- [64] Evans, W.; Gonzales, S., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 480, 41.
- [65] Edelman, F.; Gun'ko, Y., *Coordination Chemistry Reviews*, **1997**, 165, 163.
- [66] Zhang, X.; Loppnow, G.; McDonald R.; Takats, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7828.
- [67] Deng, D.; Zhang, Y.; Dai, C.; Zeng, H.; Ye, C.; Hage, R., *Inorg. Chem. Acta*, **2000**, 310, 51.
- [68] Brady, E.; Clark, D.; Keogh, D.; Scott, B.; Watkin, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 24, 7007.
- [69] Evans, W.; Ulibarri, T.; Chamberlain, L.; Ziller, J.; Alvarez, D., *Organometallics*, **1990**, 9, 2124.
- [70] Evans, W.; Seibel, C.; Ziller, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6745.
- [71] Takats, J., *Alloys Comp.*, **1997**, 249, 52.
- [72] Sheng, H.; Zhou, H.; Guo, H.; Sun, H.; Yao, Y.; Wang, J.; Zhang, Y.; Shen, Q., *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1118.
- [73] Fedushkin, I.; Maslova, O.; Hummert, M.; Schumann, H., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, No. 6, 2901.
- [74] Maria, L.; Santos, I.; Alves, L.; Marçalo, J.; Martins, A., *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 728, 57.
- [75] Giesbrecht, G.; Cui, C.; Shafir, A.; Schmidt, J.; Arnold, J., *Organometallics*, **2002**, 21, 3841.
- [76] Prasad, E.; Knettle, B.; Flowers, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14663.

- [77] Zhang, X.; Maunder, G.; Gießmann, S.; MacDonald, R.; Ferguson, M.; Bond, A.; Rogers, R.; Sella, A.; Takats, J., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 195.
- [78] Connelly, N.; Geiger, W., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 877.
- [79] Marçalo, J., Tese de Doutoramento, IST, Lisboa, **1990**.
- [80] Shannon, R., *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1976**, 32, 751.
- [81] Dyer, H.; Huijser, S.; Susperregui, N.; Bonnet, F.; Schwarz, A.; Duchateau, R.; Maron, L.; Mountford, P., *Organometallics*, **2010**, 29, 3602.
- [82] Li, W.; Zhang, Z.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q., *Organometallics*, **2012**, 31, 3499.
- [83] Carretas, J.; Barroso, S.; Cui, J.; Cruz, A.; Santos, I.; Martins, A., *Inorganica Chimica Acta*, **2013**, 407, 175.
- [84] Evans, W.; Davis, B.; Nyce, G.; Perotti, J.; Ziller, J., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 677, 89.
- [85] (a) Saji, T.; Aoyagui, S., *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, **1975**, 58, 401. (b) Tabner, B.; Yandle, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 381.
- [86] Saito, Y.; Takemoto, J.; Hutchinson, B.; Nakamoto, K., *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 2003.
- [87] M. Schultz, J. M. Boncella, D. J. Berg, T. Don Tilley, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2002**, 21, 460.
- [88] Roitershtein, D.; Domingos, A.; Pereira, L.; Ascenso, J.; Marques, N., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7666.
- [89] Chisholm, M.; Huffman, J.; Rothwell, I.; Bradley, P.; Kress, N.; Woodruff, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4945.
- [90] Walter, M.; Berg, D.; Andersen, R., *Organometallics*, **2006**, 25, 3228.
- [91] Brown, C., *Acta Crystallogr.*, **1966**, 21, 146.
- [92] Evans, W.; Champagne, T.; Ziller, J., *Organometallics*, **2007**, 26, 1204.
- [93] Royal, G.; Dahaoui-Gindrey, V.; Dahaoui, S.; Tabard, A.; Guilard, R.; Pullumbi, P.; Lecomte, C., *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1971.
- [94] Inc., BA, Saint: Area-Detector Integration Software (Version 7.23), **2004**: Madison, WI.
- [95] Inc., BA, Sadabs: Area-Detector Absorption Correction, **2004**: Madison, WI.
- [96] Altomare, A.; Burla, M.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A.; Polidori, G.; Spagna, R., SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement, *Journal of Applied Crystallography*, **1999**, 32 (1), 115.
- [97] Sheldrick, G., Shelxl-97: Program for the Refinement of Crystal Structure, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [98] Farrugia, L., WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *Journal of Applied Crystallography*, **1999**, 32 (4), 837.
- [99] Farrugia, L., ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical.