

Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Química

# **Síntese e Análise Estrutural de Complexos de Urânio (VI) e Tório (IV) com Ligantes Relacionados a N,N'-bis- piridoxilidenoimina**

Dissertação de Mestrado

**Jaqueline Pinto Vargas**

Santa Maria, RS, Brasil

2010

**Síntese e Análise Estrutural de Complexos de Urânio (VI) e  
Tório (IV) com Ligantes Relacionados a N,N'-bis-  
piridoxilidenoimina**

por

**Jaqueline Pinto Vargas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Davi Fernando Back

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2010**

Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**Síntese e Análise Estrutural de Complexos de Urânio (VI) e  
Tório (IV) com Ligantes Relacionados a N,N'-bis-  
piridoxilidenoimina**

elaborada por  
**Jaqueline Pinto Vargas**

como requisito parcial para obtenção do título de  
**Mestre em Química**

COMISSÃO EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Davi Fernando Back – (Orientador)

---

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang – UFSM

---

Prof. Dr. José Ribeiro Gregório – UFRGS

Santa Maria, 16 de julho de 2010.

*À minha família e  
aos meus amigos  
pelo apoio  
e amor incondicional*



*Ao Leo  
pelo amor,  
companheirismo e  
paciência infinita*

## **Agradecimentos**

*Ao Prof. Davi Fernando Back, pela orientação, pelas resoluções das estruturas cristalinas por difração de raios X, pela valiosa amizade e saudosa convivência diária.*

*Ao Prof. Ernesto Schulz Lang, pela co-orientação e, sobretudo, pela confiança e pela amizade.*

*Ao Prof. José Ribeiro Gregório, pela boa vontade e pelas valiosas sugestões.*

*Ao Prof. Clovis Peppe pelos conhecimentos transmitidos na Iniciação Científica.*

*Ao Prof. Robert Burrow pelos ensinamentos operacionais do aparelho de infravermelho.*

*Aos colegas do LMI, de ontem, hoje e sempre, pela amizade eterna.*

*Aos funcionários da Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria.*

*Aos meus amigos.*

*À CAPES, pelo apoio financeiro.*

*“A educação necessita tanto de formação  
técnica e científica, como de sonhos e utopias.”*

*Paulo Freire*

## Sumário

<b>Resumo</b> .....	i
<b>Abstract</b> .....	ii
<b>Lista de Figuras</b> .....	iii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	v
<b>Lista de Esquemas</b> .....	vi
<b>Lista de Siglas e Abreviaturas</b> .....	vii
<b>Capítulo 1 – Introdução</b> .....	1
<b>Capítulo 2 – Objetivos</b> .....	5
2.1. Objetivo Principal.....	6
2.2. Objetivos Específicos.....	6
<b>Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica</b> .....	7
3.1. Complexos de coordenação envolvendo cátion uranila.....	8
3.2. Complexos de coordenação envolvendo tório.....	13
3.3. Compostos envolvendo derivados de piridoxal.....	16
<b>Capítulo 4 – Apresentação e Discussão dos Resultados</b> .....	21
4.1. Ligantes derivados de piridoxal e diaminas com cadeias alifáticas.....	22
4.1.1. Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo [UO <sub>2</sub> (pyr <sub>2</sub> pen)(CH <sub>3</sub> OH)] ( <b>1</b> ).....	23
4.1.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo [Th(pyr <sub>2</sub> pen) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ).....	27
4.1.3. Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo [UO <sub>2</sub> (pyr <sub>2</sub> dien)] · 2H <sub>2</sub> O ( <b>3</b> ).....	31
4.2. Ligantes derivados de piridoxal e <i>o</i> -fenilenodiamina.....	35
4.2.1. Discussão da estrutura cristalina e molecular do ligante C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ( <b>A</b> ).....	36
4.2.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular do ligante C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ( <b>B</b> ).....	40
4.2.3. Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo [UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> pyr <sub>2</sub> phen)Cl](NO <sub>3</sub> ) · 2H <sub>2</sub> O ( <b>4</b> ).....	45

4.2.4. Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo [UO <sub>2</sub> (Hpyr <sub>2</sub> phen)Cl] · H <sub>2</sub> O ( <b>5</b> ).....	49
<b>Capítulo 5 – Parte Experimental</b> .....	54
5.1. Aspectos Gerais.....	55
5.2. Materiais e Métodos.....	55
5.2.1. Análise Elementar.....	55
5.2.2. Ponto de Fusão.....	55
5.2.3. Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	55
5.2.4. Difração de Raios X.....	56
5.3. Procedimentos Experimentais.....	56
5.3.1. Síntese de ligantes derivados de aminas com cadeias alifáticas e complexos relacionados.....	56
5.3.1.1. Síntese de N,N'-propileno-bis(piridoxilidenoiminato).....	56
5.3.1.2. Síntese de N,N'-dietilamina-bis(piridoxilidenoiminato).....	57
5.3.1.3. Síntese de [UO <sub>2</sub> (pyr <sub>2</sub> pen)(CH <sub>3</sub> OH)] ( <b>1</b> ).....	58
5.3.1.4. Síntese de [Th(pyr <sub>2</sub> pen) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ).....	59
5.3.1.5. Síntese de [UO <sub>2</sub> (pyr <sub>2</sub> dien)] · 2H <sub>2</sub> O ( <b>3</b> ).....	59
5.3.2. Síntese de ligantes derivados de <i>o</i> -fenilenodiamina e complexos relacionados.....	60
5.3.2.1. Síntese de N- <i>o</i> -fenileno-(piridoxilidenoiminato) ( <b>A</b> ) e <i>o</i> - fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino) ( <b>B</b> ).....	60
5.3.2.2. Síntese de [UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> pyr <sub>2</sub> phen)Cl](NO <sub>3</sub> ) · 2H <sub>2</sub> O ( <b>4</b> ) e [UO <sub>2</sub> (Hpyr <sub>2</sub> phen)Cl] · H <sub>2</sub> O ( <b>5</b> ).....	61
<b>Capítulo 6 – Conclusões</b> .....	68
<b>Capítulo 7 – Referências</b> .....	70

## Resumo

Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### **Síntese e Análise Estrutural de Complexos de Urânio (VI) e Tório (IV) com Ligantes Relacionados a N,N'-bis-piridoxilidenoimina**

Autora: Jaqueline Pinto Vargas  
Orientador: Prof. Dr. Davi Fernando Back  
Santa Maria, 16 de julho de 2010.

Este trabalho apresenta o estudo relacionado à síntese e à análise estrutural de complexos de urânio (IV) e tório (VI) com ligantes relacionados a N,N'-bis-piridoxilidenoimina. Utilizaram-se como reagentes de partida para a síntese dos ligantes, cloridrato de piridoxal e aminas primárias com cadeias carbônicas alifáticas e aromáticas, além de nitratos de urânio e tório para a síntese de complexos. Os compostos sintetizados foram:  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (**1**),  $[\text{Th}(\text{pyr}_2\text{pen})_2]$  (**2**),  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{dien})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{pyr}_2\text{phen})\text{Cl}](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) e  $[\text{UO}_2(\text{Hpyr}_2\text{phen})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**). Efetuou-se um estudo estrutural desses compostos no estado sólido, utilizando como ferramenta a difração de raios X em monocristal. Além disso, todos os compostos foram caracterizados por análise elementar e espectroscopia no infravermelho.

## Abstract

Master Dissertation in Chemistry  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### **Synthesis and Structural Analysis of Complexes of Uranium (VI) and Thorium (IV) with Ligands Related to N,N'-bis-pyridoxilideneimine**

Author: Jaqueline Pinto Vargas  
Academic Advisor: Prof. Dr. Davi Fernando Back  
Santa Maria, July 16<sup>th</sup> 2010.

This work presents a study related to the synthesis and structural analysis of complexes of uranium (IV) and thorium (IV) with ligands related to N,N'-bis-pyridoxilideneimine. Pyridoxine chlorhydrate and aliphatic and aromatic chain primary amines were used as starting material for synthesis of ligands beyond uranyl and thorium nitrates for synthesis of complexes. The compounds synthesized were:  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (**1**),  $[\text{Th}(\text{pyr}_2\text{pen})_2]$  (**2**),  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{dien})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{pyr}_2\text{phen})\text{Cl}](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) and  $[\text{UO}_2(\text{Hpyr}_2\text{phen})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**). A structural study of these compounds in solid state was made as a tool the X-ray diffraction in single crystal. All compounds were also characterized by elemental analysis and infrared spectroscopy.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Representação da estrutura molecular do complexo [UO <sub>2</sub> (salofeno)(dmf)].CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	8
<b>Figura 2.</b> Representação da estrutura molecular do complexo [UO <sub>2</sub> (salofeno).RbCl]....	9
<b>Figura 3.</b> Estrutura molecular de [UO <sub>2</sub> {(SiMe <sub>3</sub> N)CPh-(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (thf)}].....	10
<b>Figura 4.</b> Representação da estrutura molecular do complexo [UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (1- metilimidazol) <sub>2</sub> ].....	11
<b>Figura 5.</b> Representação da estrutura molecular do complexo [UO <sub>2</sub> L(dmsO)].....	12
<b>Figura 6.</b> Representação da estrutura molecular do complexo [UO <sub>2</sub> (pyr <sub>2</sub> en)(dmsO)]Cl <sub>2</sub> .....	13
<b>Figura 7.</b> Representação da estrutura molecular do complexo [Th(ONOO) <sub>2</sub> ].....	14
<b>Figura 8.</b> Representação da estrutura molecular do complexo [Th{ac <sub>2</sub> py(benzhyd) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ].....	14
<b>Figura 9.</b> Representação da estrutura molecular do complexo [Th(pyr <sub>2</sub> en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)].....	15
<b>Figura 10.</b> Representação da estrutura molecular de [SnMe <sub>2</sub> (PLPM-2H)].H <sub>2</sub> O.....	17
<b>Figura 11.</b> Representação da estrutura molecular do complexo [CuCl <sub>2</sub> (PL-AG)].....	18
<b>Figura 12.</b> Representação da estrutura molecular do complexo [Fe(H <sub>2</sub> mthpy)Cl <sub>2</sub> ](CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ).....	19
<b>Figura 13.</b> Representação da estrutura molecular do complexo [VO <sub>2</sub> (HRpyr <sub>2</sub> en)].3H <sub>2</sub> O.....	20
<b>Figura 14.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo (1).....	24
<b>Figura 15.</b> Operador de simetria contido na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do complexo (1).....	26
<b>Figura 16.</b> Espectro de infravermelho do complexo (1).....	27
<b>Figura 17.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo (2).....	28
<b>Figura 18.</b> Operador de simetria contido na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial <i>P</i> <sup>1</sup> e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do complexo (2).....	30
<b>Figura 19.</b> Espectro de infravermelho do complexo (2).....	31
<b>Figura 20.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo (3).....	32



<b>Figura 21.</b> Operador de simetria contido na cela unitária monoclnica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclnica do complexo (3).....	34
<b>Figura 22.</b> Espectro de infravermelho do complexo (3).....	35
<b>Figura 23.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do ligante $C_{14}H_{15}N_3O_2$ (A).....	37
<b>Figura 24.</b> Operador de simetria contido na cela unitária monoclnica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ . e projeção do conteúdo da cela unitária monoclnica do ligante $C_{14}H_{15}N_3O_2$ (A).....	39
<b>Figura 25.</b> Espectro de infravermelho de (A), $C_{14}H_{15}N_3O_2$ .....	40
<b>Figura 26.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do ligante $C_{14}H_{13}N_3O_2$ (B).....	41
<b>Figura 27.</b> Representação da cela unitária de (B), demonstrando ligações de hidrogênio inter e intramoleculares.....	42
<b>Figura 28.</b> Operador de simetria contido na cela unitária ortorrmbica vinculada ao grupo espacial $Pbca$ e projeção do conteúdo da cela unitária ortorrmbica do ligante $C_{14}H_{13}N_3O_2$ (B).....	44
<b>Figura 29.</b> Espectro de infravermelho do ligante (B), $C_{14}H_{13}N_3O_2$ .....	45
<b>Figura 30.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto (4).....	46
<b>Figura 31.</b> Operador de simetria contido na cela unitária triclnica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ e projeção do conteúdo da cela unitária triclnica do complexo (4).....	48
<b>Figura 32.</b> Espectro de infravermelho do complexo (4).....	49
<b>Figura 33.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto (5).....	50
<b>Figura 34.</b> Operador de simetria contido na cela unitária monoclnica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ . e projeção do conteúdo da cela unitária monoclnica do complexo (5).....	52
<b>Figura 35.</b> Espectro de infravermelho do complexo (5).....	53

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto <b>1</b> pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$ .....	23
<b>Tabela 2.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo <b>(1)</b> .....	25
<b>Tabela 3.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo <b>(2)</b> .....	29
<b>Tabela 4.</b> Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do complexo <b>(3)</b> pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ .....	32
<b>Tabela 5.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo <b>(3)</b> .....	33
<b>Tabela 6.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ligante $C_{14}H_{15}N_3O_2$ <b>(A)</b> .....	38
<b>Tabela 7.</b> Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do ligante $C_{14}H_{13}N_3O_2$ <b>(B)</b> pertencente ao grupo espacial $Pbca$ .....	41
<b>Tabela 8.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ligante $C_{14}H_{13}N_3O_2$ <b>(B)</b> .....	43
<b>Tabela 9.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo <b>(4)</b> .....	47
<b>Tabela 10.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo <b>(5)</b> .....	51
<b>Tabela 11.</b> Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de <b>(1)</b> e <b>(2)</b> .....	63
<b>Tabela 12.</b> Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de <b>(3)</b> .....	64
<b>Tabela 13.</b> Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos atribuídos de <b>(A)</b> e <b>(B)</b> .....	65
<b>Tabela 14.</b> Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de <b>(4)</b> e <b>(5)</b> .....	66

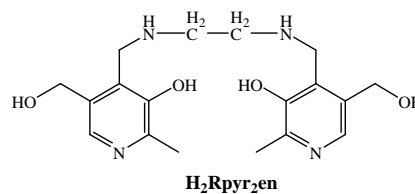
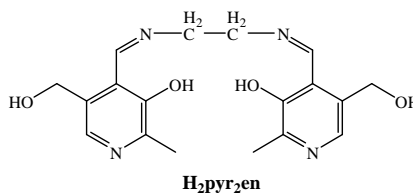
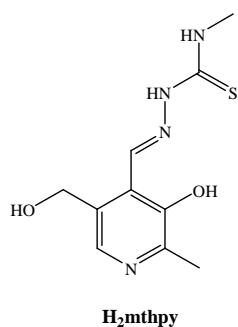
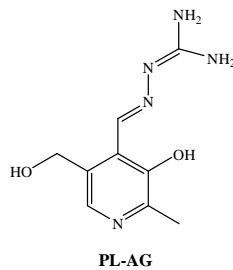
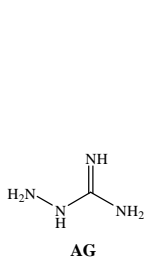
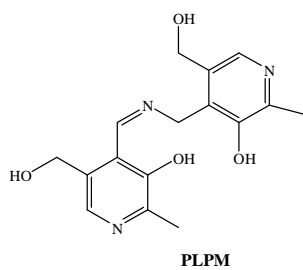
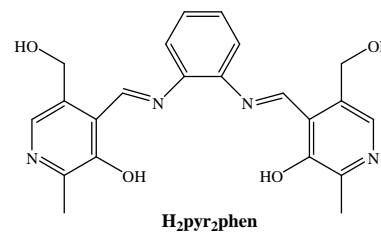
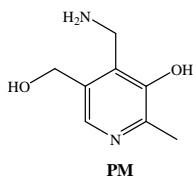
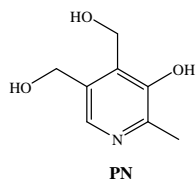
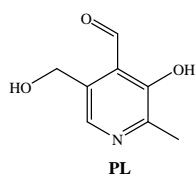
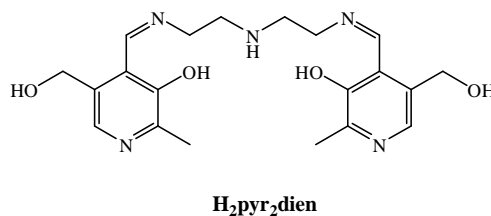
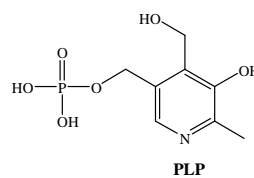
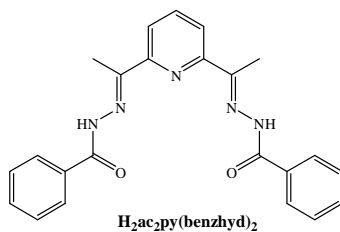
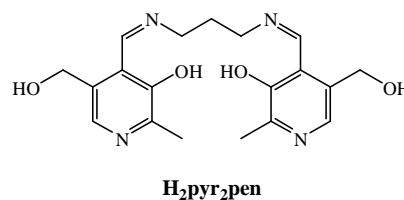
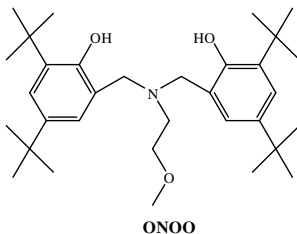
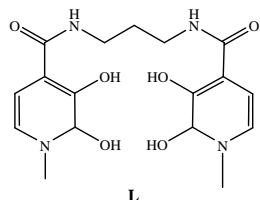
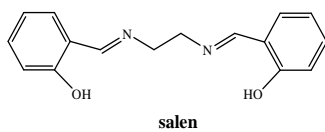
## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Representação de fórmulas estruturais de compostos derivados da vitamina B <sub>6</sub> .....	16
<b>Esquema 2.</b> Representação esquemática da obtenção dos ligantes e complexos de urânio (VI) e tório (IV) derivados de ligantes da reação com cloridrato de piridoxal e aminas com cadeias alifáticas.....	23
<b>Esquema 3.</b> Representação esquemática da obtenção dos ligantes e complexos de urânio (VI) derivados de ligantes da reação com cloridrato de piridoxal e <i>o</i> -fenilenodiamina.....	36
<b>Esquema 4.</b> Representação esquemática do mecanismo de reação para a obtenção do ligante <i>o</i> -fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino).....	43
<b>Esquema 5.</b> Reação de obtenção de N,N'-propileno-bis(piridoxilidenoiminato).....	56
<b>Esquema 6.</b> Reação de obtenção de N,N'-dietilamina-bis(piridoxilidenoiminato).....	57
<b>Esquema 7.</b> Reação de obtenção de [UO <sub>2</sub> (pyr <sub>2</sub> pen)(CH <sub>3</sub> OH)] ( <b>1</b> ).....	58
<b>Esquema 8.</b> Reação de obtenção de [Th(pyr <sub>2</sub> pen) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ).....	59
<b>Esquema 9.</b> Reação de obtenção de [UO <sub>2</sub> (pyr <sub>2</sub> dien)] · 2H <sub>2</sub> O ( <b>3</b> ).....	59
<b>Esquema 10.</b> Reação de obtenção de N- <i>o</i> -fenileno-(piridoxilidenoiminato) ( <b>A</b> ) e <i>o</i> -fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino) ( <b>B</b> ).....	60
<b>Esquema 11.</b> Reação de obtenção de [UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> pyr <sub>2</sub> phen)Cl](NO <sub>3</sub> ) · 2H <sub>2</sub> O ( <b>4</b> ) e [UO <sub>2</sub> (Hpyr <sub>2</sub> phen)Cl] · H <sub>2</sub> O ( <b>5</b> ).....	61

## Lista de Siglas e Abreviaturas

- INB – Indústrias Nucleares Brasileiras
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- HIV – Vírus da Imunodeficiência Humana (*Human Immunodeficiency Virus*)
- salofeno – N,N'-disalicildeno-*o*-fenilenodiaminato
- salen – N,N'-etilenodiamina-bis(salicildeneiminato)
- L – 3-hidroxi-N-metil-2-(1*H*)-4-carboxipiridinona-1,3-diaminopropano
- ONOO – MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N{CH<sub>2</sub>-(2-*O*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>-3,5)}<sub>2</sub>
- H<sub>2</sub>ac<sub>2</sub>py(benzhyd)<sub>2</sub> = ac<sub>2</sub>py(benzhyd)<sub>2</sub><sup>2-</sup> – 2,6 diacetilpiridina-bis(benzoilhidrazonato)
- PLP – Piridoxal 5'-fosfato
- PL – Piridoxal
- PN – Piridoxina
- PM – Piridoxamina
- PLPM – Piridoxal-piridoxamina
- AG – Aminoguanidina
- PL-AG – Piridoxal-aminoguanidina
- H<sub>2</sub>mthpy – Piridoxal-4-metilsemicarbazona
- H<sub>2</sub>pyr<sub>2</sub>en = pyr<sub>2</sub>en<sup>2-</sup> – N,N'-etileno-bis(piridoxilidenoiminato)
- H<sub>2</sub>Rpyr<sub>2</sub>en – N,N'-etileno-bis(piridoxilaminato)
- H<sub>2</sub>pyr<sub>2</sub>pen = pyr<sub>2</sub>pen<sup>2-</sup> – N,N'-propileno-bis(piridoxilidenoiminato)
- H<sub>2</sub>pyr<sub>2</sub>dien = pyr<sub>2</sub>dien<sup>2-</sup> – N,N'-dietilamina-bis(piridoxilidenoiminato)
- H<sub>2</sub>pyr<sub>2</sub>phen = Hpyr<sub>2</sub>phen<sup>-</sup> – N,N'-*o*-fenileno-bis(piridoxilidenoiminato)

## Siglas e Abreviaturas - Estruturas Moleculares



# Capítulo 1

## Introdução

## Capítulo 1 - Introdução

A química bioinorgânica pode ser definida como a parte da química que estuda os elementos químicos dentro do contexto especial dos organismos vivos<sup>1,2</sup>. Sob uma óptica mais específica, a química bioinorgânica estuda a preparação e a caracterização de novos compostos sintéticos de estrutura similar a das biomoléculas, obtendo-se assim novos produtos com características muito semelhantes às moléculas naturais, possibilitando o estudo das regras bioquímicas<sup>3</sup>.

Os actínídeos mais encontrados no meio ambiente são o urânio e o tório. Estes elementos se encontram distribuídos em boa parte da crosta terrestre na forma do minério uraninita (mistura dos óxidos  $UO_2$  e  $U_3O_8$ ), para urânio e dos minérios torita ( $ThSiO_4$ ) e monazita (fosfato de uma mistura de metais de terras raras) para tório. O Brasil possui enormes reservas do elemento urânio, localizadas principalmente em Minas Gerais, na Bahia e no Ceará, totalizando cerca de 310 mil toneladas, ocupando a sexta maior reserva geológica de urânio no mundo. A exploração de urânio na região de Lagoa Real, BA, iniciou-se em 1977, porém somente no ano 2000, as Indústrias Nucleares Brasileiras (INB) estimaram o volume de produção de  $U_3O_8$ , aproximadamente 478 toneladas por ano<sup>4</sup>. Em 2005, Cidu e colaboradores<sup>4</sup> realizaram um estudo para determinar a contaminação da água que abastece a região de Lagoa Real. Seus resultados estão de acordo com os limites determinados pelo CONAMA, embora não haja certeza sobre o impacto ambiental da exploração em longo prazo.

A formação geológica do Brasil contribui para que as areias de praias brasileiras emitam radiação. Por exemplo, em Ilha Grande, RJ, próxima a Angra dos Reis, apesar da alta concentração de radiação, Alencar e Freitas<sup>5</sup> concluíram que a radiação emitida não atinge graus de contaminação.

A contaminação por níveis baixos de radiação provinda de actínídeos não atinge somente as comunidades próximas às áreas de mineração ou de produção de energia. Trabalhadores e moradores da vizinhança de indústrias como de cerâmica, de extração de óleo e gás, de detergentes e de fertilizantes, possuem um grande potencial de receber radiação a níveis baixos, o que, em períodos contínuos, pode ser considerado um problema de saúde pública<sup>6</sup>. Além disso, alguns dos produtos dessas indústrias, (fertilizantes<sup>7</sup> e granitos<sup>8,9</sup>) agregam quantidades significativas de actínídeos. Desta forma, os fertilizantes podem contaminar o solo e as plantas com o seu uso contínuo. Já

os granitos, devido a sua utilização na construção civil, contribuem para a emissão de radiação em diversos ambientes.

Os actínídeos podem ser encontrados em águas naturais<sup>10</sup> e nos solos, devido às formações geológicas. No entanto, as zonas de mineração potencializam as concentrações desses elementos, causando poluição do ar, dos solos e das águas<sup>11,12</sup>. Desta forma, esses fatores contribuem para que as plantas absorvam os elementos urânio e tório<sup>13,14,15,16</sup>. Na natureza, o urânio possui maior mobilidade e solubilidade em água que o tório, devido à facilidade de oxidação-redução  $U(IV) \leftrightarrow U(VI)$  e de complexação com íons existentes em abundância no meio ambiente tais como carbonato<sup>17</sup>, citrato<sup>18</sup> ou fostato<sup>19</sup>. Já para elemento tório, o estado de oxidação mais estável é Th(IV), que não possibilita alta mobilidade. Pelas mesmas razões, nos organismos vivos, o elemento urânio é mais inconveniente<sup>20,21</sup>. Outro fator relevante para a mobilidade do urânio é sua dependência com o pH: meios básicos e neutros acarretam em aumentos significativos para da dissolução no meio.

Conforme o aumento de pH, mais espécies de urânio (VI) dissolvem-se por meio de ligações com íons carbonato, sendo as principais espécies<sup>22</sup>  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$  e  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ . Então, para fins ambientais, o desafio é diminuir as concentrações de espécies U(VI) pelo aumento da concentração de espécies insolúveis de U(IV), que são assim removidas do meio. Dois métodos são eficientes: 1) a adsorção de U(VI) em superfícies de minerais como a magnetita, a goetita ou a pirita<sup>23,24</sup>, pois segundo os autores<sup>23</sup> íons Fe(II), provocam a diminuição do potencial de redução de  $U(VI) \leftrightarrow U(IV)$ , 2) a biorredução<sup>25,26,27</sup> de U(VI), isto é,  $UO_2^{2+}$ , a partir de suas formas livres ou associadas a carbonatos pode ser realizada tanto por bactérias redutoras, como *Desulfovibrio desulfuricans*, *D. vulgaris* e *Citrobacter sp.*, as quais enzimaticamente reduzem o U(VI), formando o óxido de U(IV) insolúvel. No entanto, contaminantes como nitratos, carbonatos,  $Ca^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  provocam a inibição dos processos biorredutivos<sup>26</sup>. Embora a redução seja eficiente, os sólidos formados por  $UO_2$  geralmente encontram-se em nano-escala, dificultando o acúmulo do mesmo para que seja removido do ambiente<sup>28</sup>.

Há muitos estudos voltados para compreender o comportamento do urânio dentro do organismo humano a fim de encontrar meios eficientes de eliminação desse metal, uma vez que tratamentos com agentes quelantes, como EDTA, não são efetivos<sup>20</sup>. Esses estudos revelaram porque o organismo tem dificuldades para eliminar urânio, devido as suas associações com íons inorgânicos e com proteínas<sup>21</sup>, causando



inclusive danos severos ao DNA<sup>29,30</sup> e a órgãos vitais como rins<sup>21</sup> e pulmões e cérebro<sup>31</sup>. Os mecanismos de ação do metal dentro do organismo podem ocorrer de duas formas: direta, quando há ataque aos sítios polares das moléculas, e indireta, que se assemelha ao mecanismo das reações de Fenton<sup>30</sup>.

O interesse na química de coordenação envolvendo compostos derivados de piridoxal está em crescimento desde que Metzler<sup>32</sup> avaliou o potencial de enzimas contendo o sítio ativo fosfato de piridoxal nas reações de diversos aminoácidos. Essas reações incluem transaminação, racemização, descarboxilação e desidratação de serina e treonina<sup>32</sup>. Então, para a química bioinorgânica, compostos sintéticos de piridoxal são promissores porque podem atuar como catalisadores em rotas bioquímicas. Há várias pesquisas envolvendo compostos de piridoxal com propriedades antivirais, imunossupressores, antioxidantes e também como indutor de apoptose seletiva de vírus do tipo 1 (HIV-1)<sup>33</sup>.

---

# Capítulo 2

## Objetivos

## Capítulo 2 – Objetivos

### 2.1 Objetivo Principal

Este trabalho está concentrado na síntese e na determinação de novas estruturas cristalinas e moleculares por difração de raios X em monocristais de complexos envolvendo urânio (VI) e tório (IV) frente a ligantes derivados de N,N'-bis-piridoxilidenoimina, os quais apresentam várias possibilidades de coordenação. Essa característica, aliada à basicidade de Lewis dos sítios de coordenação, permite o uso desses ligantes como modelos para a pesquisa de novos compostos de coordenação de actínídeos no estado sólido. Pois, nosso grupo de pesquisa trabalha há anos no aprofundamento dos estudos de constituição de compostos no estado sólido.

### 2.2 Objetivos Específicos

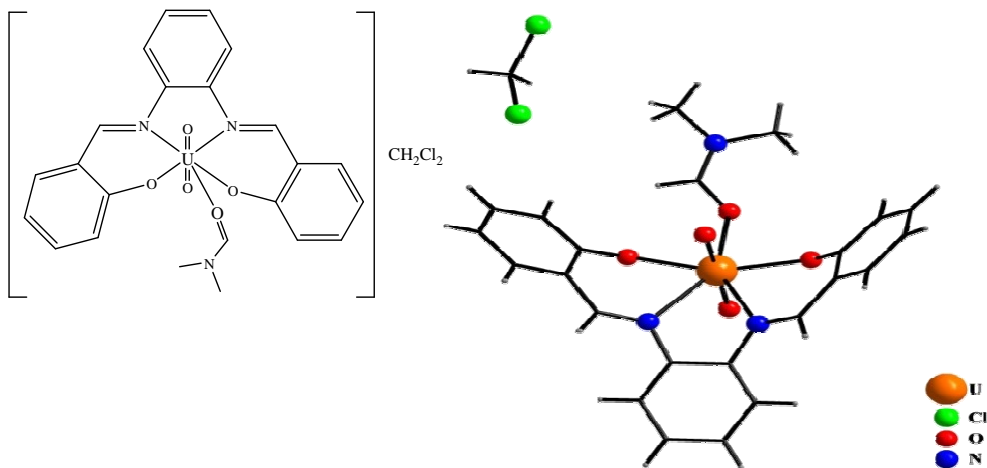
- I. Sintetizar e caracterizar novos ligantes do tipo N,N'-bis-piridoxilidenoimina.
- II. Sintetizar e analisar a estabilidade de novos complexos metálicos envolvendo os ligantes relacionados com os metais urânio (IV) e tório (VI).
- III. Caracterizar estruturalmente, por difração de raios X e por espectroscopia vibracional no infravermelho, os novos complexos metálicos obtidos.
- IV. Investigar a estrutura tridimensional dos compostos sintetizados, para aprofundar os estudos sobre a formação dos compostos na fase sólida.

Capítulo 3  
Revisão  
Bibliográfica

## Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

### 3.1. Complexos de coordenação envolvendo cátion uranila

Desde os anos 90, várias tentativas têm sido realizadas a fim de produzir compostos derivados de uranilsalofeno<sup>34</sup> aplicáveis ao reconhecimento biomolecular de derivados de uréia, piridina, aminas, quinolonas, nitrilas e ânions, tais como  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , além do uso desses compostos para catálise em reações de adição de Michael e de adição a tióis. Neste caso<sup>34</sup>, a quinta posição de coordenação do cátion uranila nos derivados de  $\text{UO}_2(\text{salofeno})$  ou  $\text{UO}_2(\text{N,N}'\text{-disalicilideno-}o\text{-fenilenodiaminato})$ , possui um papel muito importante para o reconhecimento ou para a ativação do sítio ativo de um substrato.

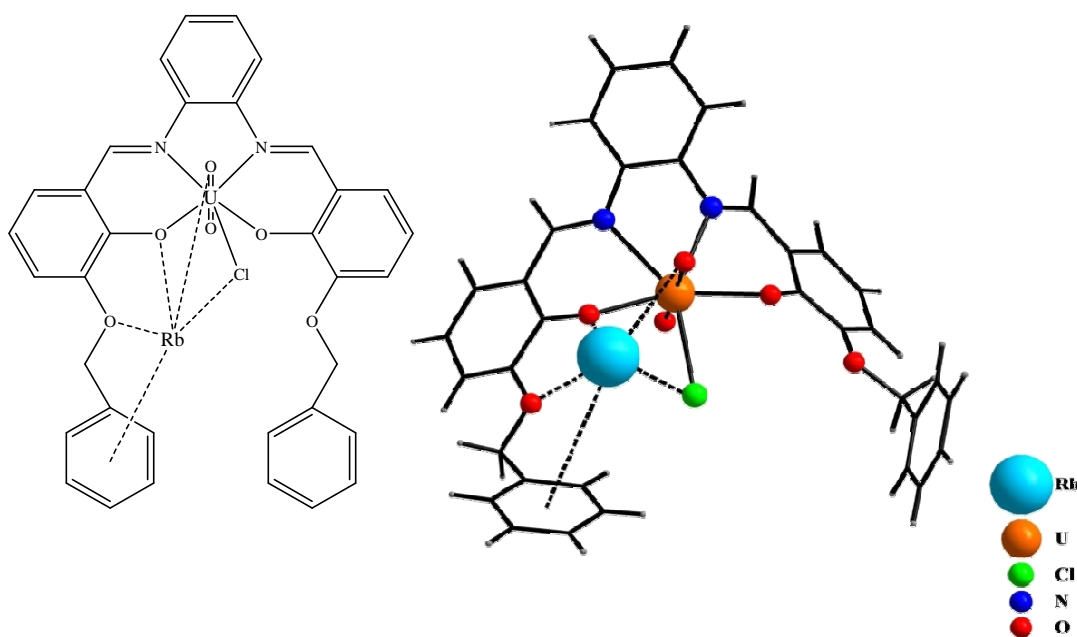


**Figura 1.** Representação da estrutura molecular do complexo  $[\text{UO}_2(\text{salofeno})(\text{dmf})].\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

O complexo, representado na Figura 1, possui número de coordenação igual a sete e a geometria de bipirâmide pentagonal, com as ligações  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  nas posições axiais. Geralmente, os ligantes salofenos são planares, porém quando se encontram coordenados ao  $\text{UO}_2^{2+}$ , ocorre uma pequena distorção de  $35^\circ$  do plano equatorial, decorrente do volume do átomo de urânio. A coordenação dos átomos de oxigênio do ligante salofeno é mais eficiente, pois esses possuem caráter mais duro. Por isso, as ligações entre  $\text{U}-\text{O}_{\text{fenólico}}$  são de 2,260(3) e 2,275(3) Å, as quais são mais curtas que as ligações entre  $\text{U}-\text{N}_{\text{imínico}}$  de 2,549(3) e 2,539(3) Å. Na quinta posição equatorial de

coordenação, há uma ligação U-O<sub>dmf</sub>, com comprimento de ligação de 2,410(3) Å, implicando numa ligação mais fraca, comparada às ligações U-O<sub>fenólico</sub>.

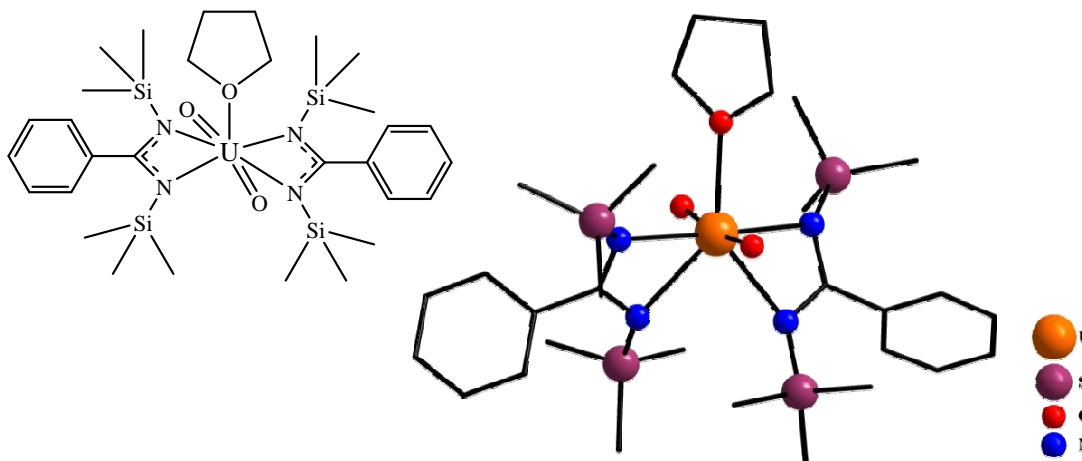
A procura por receptores neutros capazes de coordenar e de agregar íons é um assunto de interesse geral no campo do reconhecimento molecular. Altas afinidades de ligação são esperadas, devido ao reconhecimento de bases duras pela forte interação com ácidos duros, como o íon UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, aliado a uma forte interação  $\pi$  com cátions. Ligações envolvendo metais alcalinos são de grande importância química e biológica, por isso há grande interesse em derivados de uranil-salofenos devido a seu potencial de interação com metais alcalinos<sup>35</sup>. Na Figura 2, pode-se observar que há interações  $\pi$  dos anéis aromáticos com o cátion alcalino. Os resultados obtidos foram satisfatórios para a formação de estruturas supramoleculares, servindo para a compreensão de um grande número de zwitterions, por exemplo, fosfolipídios<sup>35</sup>.



**Figura 2.** Representação da estrutura molecular do complexo [UO<sub>2</sub>(salofeno).RbCl].

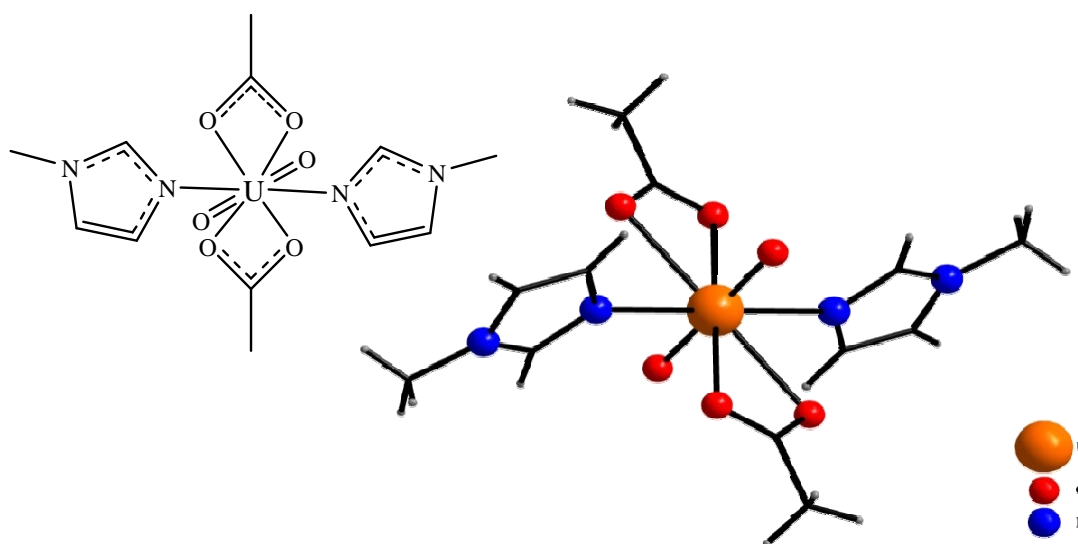
Sarsfield e Helliwell<sup>36</sup> estudaram a potencialização das propriedades de uma base de Lewis para a coordenação direta com um ácido de Lewis, mudando a natureza dos ligantes nas posições equatoriais. Eles sintetizaram um complexo de benzaminato de uranila que se liga fortemente com o ácido B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> através do oxigênio da ligação O=U, Figura 3. O centro da molécula é caracterizado pela geometria de uma bipirâmide pentagonal, no qual está inserido o átomo de urânio com número de coordenação igual a sete. Ao adicionar dois equivalentes de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> ao complexo benzaminato de uranila,

há a troca da molécula de thf por uma molécula de  $B(C_6F_5)_3$  e a surpreendente formação da ligação  $U=O-B$  e  $thfB(C_6F_5)_3$ , mudando imediatamente a cor da solução inicial de laranja para magenta<sup>36</sup>.



**Figura 3.** Estrutura molecular de  $[UO_2\{(SiMe_3N)CPh-(NSiMe_3)\}_2(thf)]$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

A habilidade de grupos imidazol e derivados, para a coordenação a íons uranila, é de grande interesse para a compreensão das interações de biomoléculas com espécies de urânio, particularmente por sua facilidade de ligar-se aos resíduos de histidina em proteínas<sup>37</sup>. A forma predominante do urânio, em sistemas fisiológicos, é o cátion  $UO_2^{2+}$ , e ainda são poucos os estudos acerca de seu mecanismo de transporte e toxicidade por interações moleculares *in vivo*. Sabe-se que as espécies de urânio podem ser transportadas pelo sangue por associações com proteínas do plasma ou hemoglobina, ou ainda, ligadas a espécies de baixa massa molecular. A partir de uma estrutura obtida por raios X, Figura 4, observa-se a coordenação entre um átomo de urânio com outro de nitrogênio, do grupo imidazol. Assim, sob condições fisiológicas, é plausível a existência de ligações entre resíduos de histidina com urânio<sup>37</sup>.



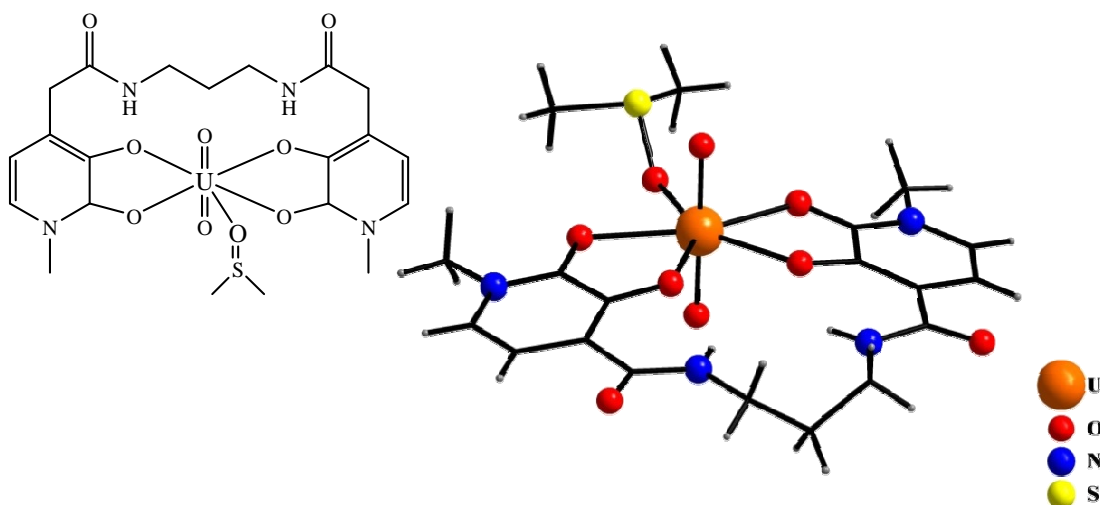
**Figura 4.** Representação da estrutura molecular do complexo  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(1\text{-metilimidazol})_2]$ .

O átomo central de urânio, neste complexo, possui número de coordenação igual a oito portanto, a geometria de uma bipirâmide de base hexagonal. O plano hexagonal é formado por quatro átomos de oxigênio, dos ligantes acetatos, e por mais dois átomos de nitrogênio, das duas moléculas de 1-metilimidazol, enquanto as ligações  $\text{O}=\text{U}$  encontram-se nas posições axiais ao plano. As distâncias entre as ligações  $\text{U}-\text{O}_{\text{acetato}}$  e  $\text{U}-\text{N}_{\text{imidazol}}$  são, em média, de 2,492(3) e 2,528(3) Å, respectivamente. As ligações entre o átomo de urânio com os átomos de nitrogênio imidazólicos são relativamente mais curtas que as encontradas para complexos semelhantes como  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{piridina})_2$  (2,543(13) Å) e  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(4,4'\text{-bipiridina})$  (2,636(7) Å). Isso comprova a forte interação entre o centro metálico e o nitrogênio imidazólico, consistente com os dados de basicidade do metilimidazol ( $\text{p}K_{\text{b}} = 6,80$ ) comparada a piridina ( $\text{p}K_{\text{b}} = 8,77$ ) e a 4,4'-bipiridina ( $\text{p}K_{\text{b}} = 9,18$ ).

Há mais de uma década, Raymond e Xu<sup>38</sup> desenvolvem novos ligantes quelantes para actínídeos. Graças a seus estudos sabe-se que ligantes do tipo catecolamida e hidroxipiridinona são úteis para a modelagem animal de remoção de metais nocivos, como Pu(IV), Th(IV) e Am(III), do organismo. Da mesma forma, quelantes multidentados favorecem a estabilidade do íon metálico U(VI) *in vivo*, na forma de complexos U(VI)-catecol ou análogos de hidroxipiridinonas. Está comprovado que esses ligantes reduzem a presença de U(VI) em todo o organismo de ratos, inclusive nos rins, porque são efetivos em pH fisiológico. Além do mais, ligantes tetradentados lineares são geralmente mais eficientes para esse fim que ligantes com cadeias



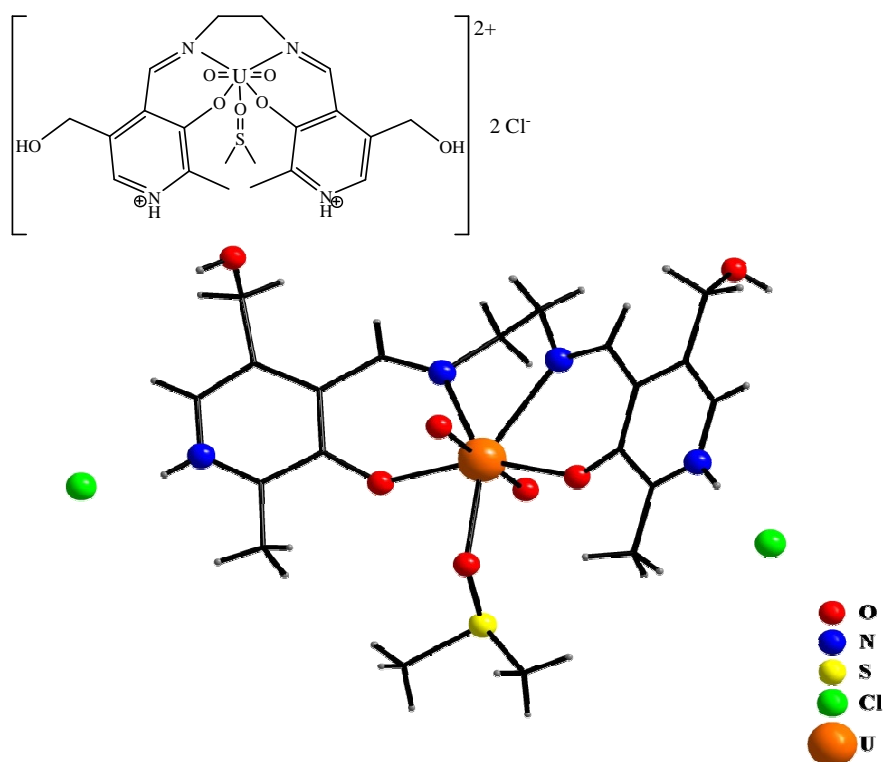
ramificadas. Os resultados indicam que mudanças nos substituintes do ligante são importantes para o entendimento da toxicidade e a eficácia da quelação *in vivo*<sup>38</sup>.



**Figura 5.** Representação da estrutura molecular do complexo  $[UO_2L(dmsO)]$ ,  $L = 3$ -hidroxi- $N$ -metil-2-(1*H*)-4-carboxipiridinona-1,3-diaminopropano.

Na figura 5, há somente a representação da unidade assimétrica do complexo  $[UO_2L(dmsO)]$ . Aqui, o átomo de urânio encontra-se com número de coordenação igual a sete, conferindo a geometria de uma bipirâmide pentagonal. Nessa molécula, as distâncias de ligação entre o átomo de urânio e os átomos de oxigênio equatoriais estão entre 2,350(2) e 2,408(3) Å. Verifica-se a ocorrência de uma ligação de hidrogênio entre o átomo de H ligado ao  $N_{amida}$  com o átomo de  $O_{fenólico}$  adjacente, pois a distância entre eles é de 2,010(4) Å, distância típica de uma ligação de hidrogênio, 1,80 Å<sup>39</sup>

Oliveira e colaboradores<sup>40</sup> provaram a habilidade de derivados de piridoxal, como  $N,N'$ -etilenobis(piridoxilideneiminato), de reagirem com o íon  $UO_2^{2+}$ , permitindo a quelação do átomo de urânio. Esse resultado possui significado por duas importantes razões, pois representa um modelo altamente específico para a assimilação de íons radioativos por organismos vivos, e também, porque explica os sérios danos causados pelos metais radioativos nos seres vivos. Pois, já se sabe sobre a capacidade complexante de enzimas derivadas de piridoxal, as quais podem perder a suas atividades biológicas originais em contato com o íon metálico<sup>40</sup>.

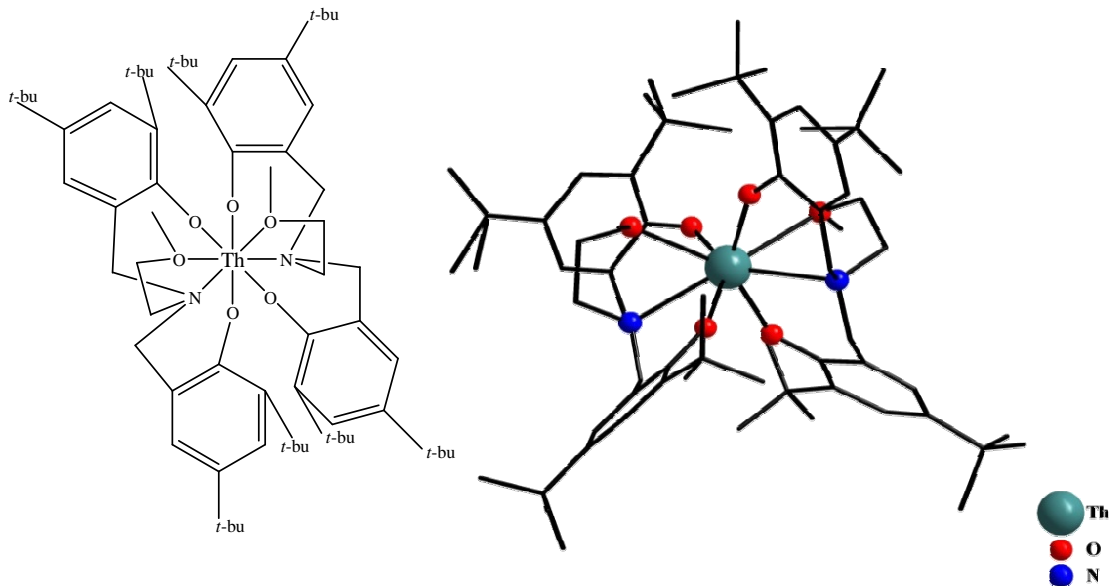


**Figura 6.** Representação da estrutura molecular do complexo  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{en})(\text{dmsO})]\text{Cl}_2$ ,  $\text{pyr}_2\text{en}$  = N,N'-etilenobis(piridoxilidenoiminato).

Neste exemplo, na Figura 6, o átomo de urânio encontra-se no centro da geometria de uma bipirâmide pentagonal distorcida, conferindo-lhe o número de coordenação igual a sete. Os comprimentos de ligação estão de acordo com os registros de complexos similares. Novamente, percebe-se que as ligações envolvendo oxigênios fenólicos são mais curtas (2,243(4) e 2,252(5) Å) comparadas às ligações U-N<sub>imínico</sub> (2,513(5) e 2,631(5) Å). E por fim, a ligação U-O<sub>dmsO</sub>, é de 2,397(4) Å.

### 3.2 Complexos de coordenação envolvendo tório

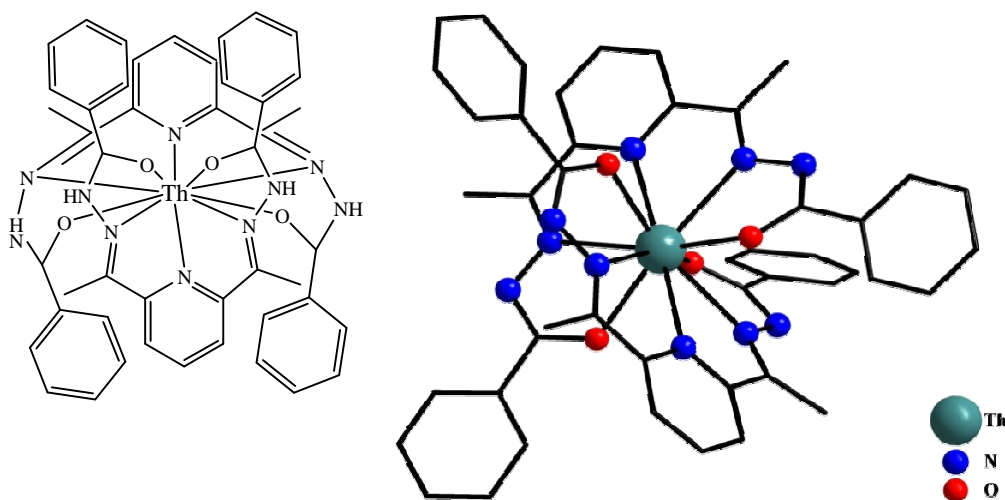
Em 2006, Eisen e colaboradores<sup>41</sup> ao estudar complexos de metalocenos envolvendo actínídeos descobriram que esses complexos possuíam excelente atividade catalisadora. Recentemente, estudando a possibilidade da troca do ligante ciclopentadienil por grupos amido, obtiveram resultados surpreendentes, sugerindo um trabalho pioneiro em processos catalíticos<sup>41</sup>, utilizando tais complexos não-metalocênicos.



**Figura 7.** Representação da estrutura molecular do complexo  $[\text{Th}(\text{ONOO})_2]$ ,  $\text{ONOO} = \text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}\{\text{CH}_2-(2\text{-}O\text{-C}_6\text{H}_2\text{-}^t\text{Bu}_{2-3,5})_2\}$ . Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio.

Nesta estrutura, Figura 7, pode-se observar o centro metálico de tório (IV) com número de coordenação igual a oito, conferindo-lhe uma geometria de um antiprisma quadrado distorcido. Os comprimentos de ligações entre os átomos de oxigênio e o centro metálico variam de 2,233(4) a 2,775(7) Å, as quais são muito semelhantes aos comprimentos de ligação de Th-N, de 2,725(6) e 2,765(5) Å.

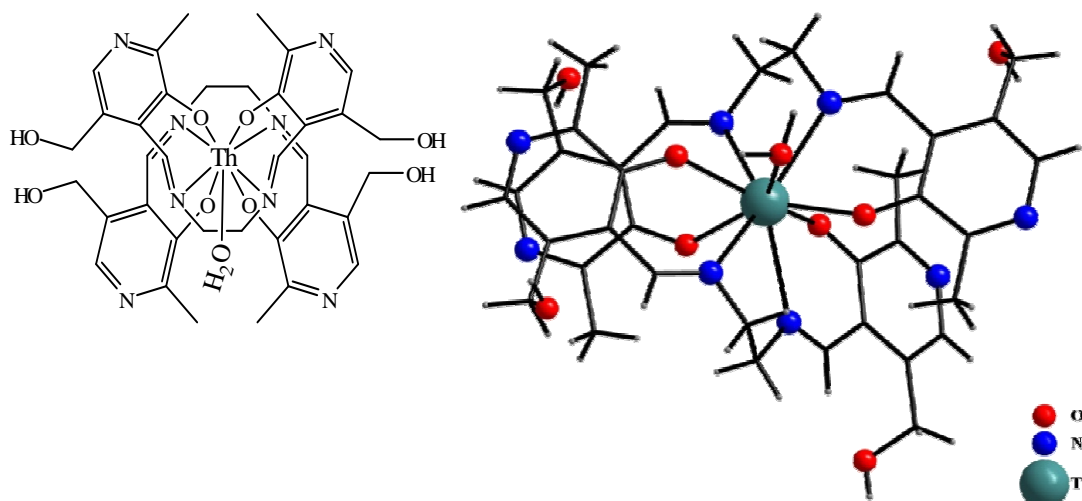
Abram e colaboradores<sup>42</sup> relataram a síntese de um complexo de tório com número de coordenação igual a dez, de geometria de um antiprisma pentagonal distorcido, envolvendo duas unidades do ligante,  $\text{ac}_2\text{py}(\text{benzhyd})_2^{2-}$ , 2,6-diacetilpiridinabisbenzoilhidrazonato.



**Figura 8.** Representação da estrutura molecular do complexo  $[\text{Th}\{\text{ac}_2\text{py}(\text{benzhyd})_2\}_2]$ . Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Neste exemplo, as ligações entre o centro metálico de tório e os átomos de oxigênio, Th-O, são de 2,390(3) e 2,398(3) Å, as quais são significativamente mais curtas que aquelas envolvendo átomos de nitrogênio, que variam de 2,644(3) a 2,781(4) Å. Esses dados são muito similares aos encontrados<sup>43</sup> para complexos do ligante com o íon central  $\text{UO}_2^{2+}$ .

A base de Schiff N,N'-etilenobis(piridoxilideneiminato)<sup>44</sup>,  $\text{pyr}_2\text{en}^{2-}$ , é um ligante de grande interesse devido às características relativas a piridoxal, sugerindo assim grandes potenciais catalíticos em mecanismos bioquímicos. Experimentos que envolvam a interação de actinídeos com sistemas biológicos são de particular interesse, devido às similaridades no tamanho destes íons com o cátion  $\text{Ca}^{2+}$  e a preferência em complexar-se com moléculas que possuem átomos doadores de elétrons.



**Figura 9.** Representação da estrutura molecular do complexo  $[\text{Th}(\text{pyr}_2\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

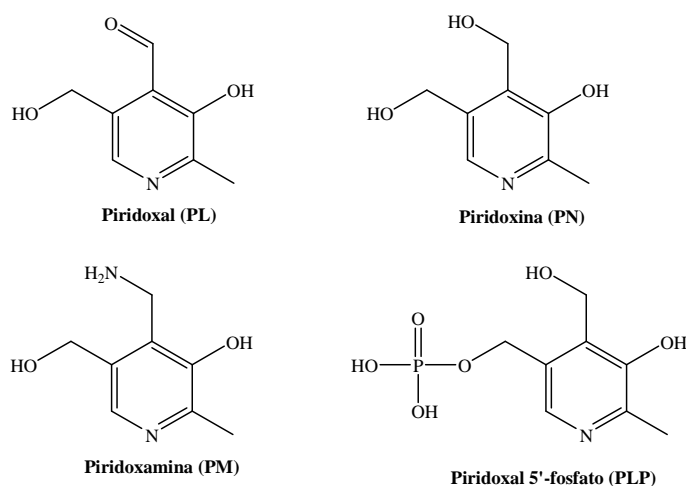
Oliveira e colaboradores<sup>44</sup> obtiveram o composto, representado na Figura 9, no qual o centro metálico de tório encontra-se com número de coordenação igual a nove, acarretando a geometria de um antiprisma quadrado distorcido. Neste complexo, as distâncias entre as ligações Th- $\text{O}_{\text{fenólico}}$  são, em média, 2,346 Å, já o comprimento da ligação entre o oxigênio, da molécula de água, e o íon metálico, Th- $\text{O}_{\text{água}}$  é de 2,524(5) Å. Em contrapartida, as ligações Th- $\text{N}_{\text{imínico}}$  são mais longas (2,663 Å, em média). Os comprimentos de ligação metal-O e metal-N estão de acordo com as distâncias encontradas para compostos análogos, como, por exemplo,  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{pyr}_2\text{en})(\text{dmsso})]\text{Cl}_2$ <sup>40</sup>.

### 3.3 Compostos envolvendo derivados de piridoxal

A interação entre a radiação ionizante, vinda de fontes radioativas, e o corpo humano, causa diversos efeitos biológicos que podem, com o tempo, se transformar doenças<sup>45</sup>. Em geral, há evidências de danos no sistema digestivo e no sistema nervoso, dependendo da dose de radiação. Uma das medidas de proteção contra a radiação se concentrava na administração do aminoácido cisteína modificada por radicais sulfurídrica, pois se mostrava eficiente para a resistência aos efeitos citotóxicos provocados pela radiação em ratos<sup>45</sup>.

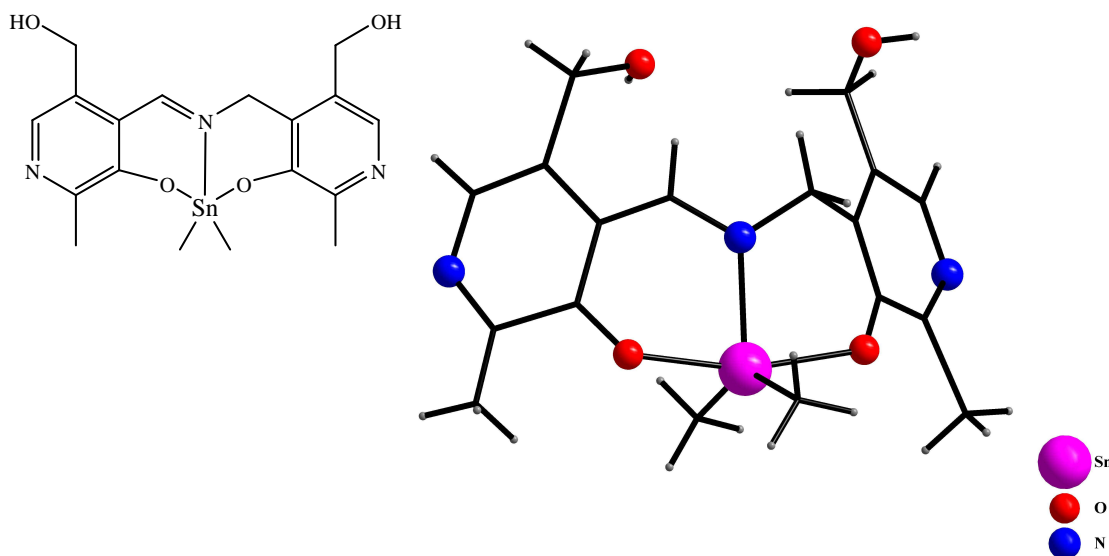
A partir disto, muitos agentes derivados de mercaptanas, di e trissulfetos, fosforotiolatos, hidrazidas ácidas, imidazóis e óxidos de amina foram desenvolvidos, porém todos eles se mostraram tóxicos para o uso clínico. Então, muitos estudos nessa área estão sendo desenvolvidos para a síntese de novas bases de Schiff a fim de que sejam úteis para a captura de radicais livres, antioxidantes, e ainda, efetivos para proteção da radiação nos organismos vivos<sup>45</sup>.

Piridoxal 5'-fosfato (PLP) é uma molécula biologicamente ativa derivada da vitamina B<sub>6</sub>, piridoxal (PL) assim como outras moléculas representadas no Esquema 1. A PLP atua como coenzima de diversas rotas biossintéticas de metabolismo e de regulação. Um dos processos mais conhecidos envolve a síntese, a degradação e a interconversão de aminoácidos. Apesar das enzimas dependentes de PLP não necessitarem de metais como cofatores observou-se que muitos íons metálicos promovem reações não enzimáticas. Dessa forma, concluiu-se que há a formação de complexos metálicos de PLP com aminoácidos<sup>45</sup>.



**Esquema 1.** Representação de fórmulas estruturais de compostos derivados da vitamina B<sub>6</sub>.

Casas e colaboradores<sup>46</sup> estudaram as interações de compostos organometálicos de estanho (IV) com vitaminas e seus derivados, na ausência de aminoácidos, a fim de explorar a influência dos íons organometálicos em reações de transaminação, uma vez que complexos de organoestanho com derivados de piridoxal mostraram significativa atividade antibacteriana, em testes utilizando bactérias Gram-positivo e Gram-negativo<sup>46</sup>.

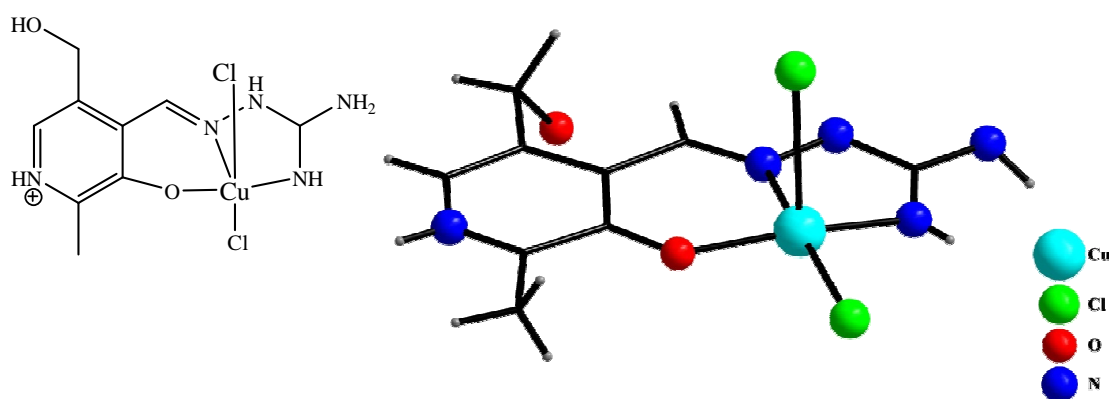


**Figura 10.** Representação da estrutura molecular de  $[\text{SnMe}_2(\text{PLPM-2H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . PLPM = piridoxal-piridoxamina. Para maior clareza, a molécula de solvato ( $\text{H}_2\text{O}$ ) foi omitida.

Pela Figura 10, pode-se observar que o ligante tridentado coordena por dois átomos de oxigênio desprotonados dos grupos fenólicos, e pelo átomo de nitrogênio imínico. O átomo central de estanho está pentacoordenado em uma pirâmide de base quadrada distorcida. Os comprimentos de ligação entre o  $\text{C-N}_{\text{imínico}}$  são desiguais, correspondendo a uma ligação dupla. Isso pode ser verificado através da análise de raios X do monocristal, que indicou que uma das ligações  $\text{C-O}_{\text{fenólico}}$  é ligeiramente menor que o esperado, de  $1,291(2) \text{ \AA}$ , enquanto a média esperada é de  $1,370(2) \text{ \AA}$ <sup>46</sup>.

A hiperglicemia é o fator de maior risco para o desenvolvimento de diabetes<sup>47</sup>. A aminoguanidina (AG) tem sido extensivamente estudada como sendo um composto promissor para o tratamento da diabetes, porque esse composto possui atividade antioxidante e ação inibitória de glicação. Há relatos que adutos de piridoxal-aminoguanidina (PL-AG) exibem atividade avançada de inibição de glicação comparada com a AG, em estudos com ratos. No entanto, a PL-AG é mais potente que AG na prevenção de nefropatia em ratos diabéticos. O efeito preventivo contra a

nefropatia diabética ocorre principalmente pela inibição da oxidação e da glicação. É importante compreender a atividade quelante desses inibidores para a previsão de mecanismos de ação de drogas e também, os possíveis benefícios da terapia de quelação em pacientes de diabetes. Jovanovic´ e colaboradores<sup>47</sup>, tendo em vista a importância medicinal e biológica do AG e do aduto de PL-AG, juntamente com a influência de íons de cobre (II) em ações inibitórias, estudaram a habilidade quelante de PL-AG ao cobre (II) a fim de compreender o mecanismo de ação dos inibidores de glicação.

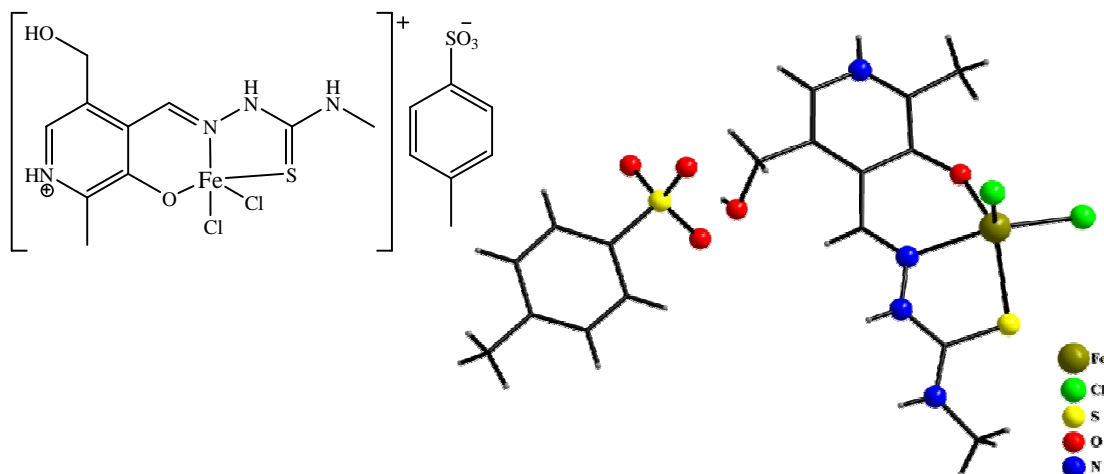


**Figura 11.** Representação da estrutura molecular do complexo  $[CuCl_2(PL-AG)]$ .

Na Figura 11, pode-se observar o átomo de cobre no centro de uma pirâmide de base quadrada distorcida, com número de coordenação igual a cinco. A distância entre o átomo de cloro equatorial e o átomo de cobre, Cu-Cl, é de 2,279(1) Å, enquanto a distância entre o cloro axial, Cu-Cl, é de 2,722(1) Å. Já as ligações entre o átomo de cobre e os átomos doadores da molécula ligante, Cu-O e Cu-N estão entre 1,917(2) e 1,984(2) Å. Esse arranjo quadrado piramidal encontrado assemelha-se muito com a estrutura do complexo dibromopiridoxalsemicarbozona de cobre (II)<sup>48</sup>, na qual o comprimento da ligação Cu-O é de 1,895(2) Å, correspondendo à encontrada para Cu-O<sub>PL-AG</sub>, de 1,917(2) Å.

Atualmente, há muito interesse no *design* de quelantes de ferro que tenham potencial ação antitumoral, sendo os mais promissores os ligantes tridentados contendo uma entidade tiosemicarbazida<sup>49</sup>. De fato, íons de ferro são cruciais para o crescimento celular, e geralmente as células doentes são mais sensíveis à falta de ferro do que as saudáveis. Essa constatação provém dos altos níveis de concentração de enzimas ricas em ferro encontradas em células cancerígenas. A solução para isso é o desenvolvimento de quelantes de ferro que inibam a atividade enzimática. O composto 3-aminopiridina-2-carboxaldeído tiosemicarbazona é um quelante de ferro muito forte e é provável que

ele também seja ativo *in vivo*. Derivados de piridoxal tiosemicarbazonas são considerados pertencentes a essa classe de antitumorais, e seus complexos de cobre (II) são eficientes para a inibição do crescimento celular, porém não tão eficientes para conduzir à morte celular específica<sup>49</sup>.

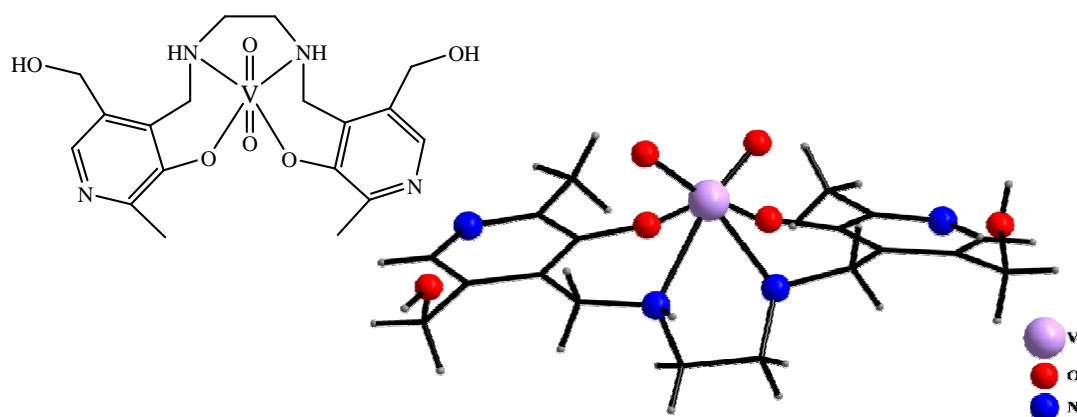


**Figura 12.** Representação da estrutura molecular do complexo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{mthpy})\text{Cl}_2](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)$ .  $\text{H}_2\text{mthpy}$  = piridoxal-4-metiltiosemicarbazona.

A unidade  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{mthpy})\text{Cl}_2]^+$ , Figura 12, contém um íon de Fe(III) em um meio complexante formado pelos átomos do ligante quelato tridentado piridoxal-4-metiltiosemicarbazona e com mais dois átomos de cloro. As distâncias de ligação entre o átomo de ferro e cloro, Fe-Cl, estão entre 2,2555(13) e 2,2505(14) Å. Enquanto isso, os comprimentos das ligações entre o centro metálico e os átomos do ligante são de 2,3650(13) Å para Fe-S; 1,915(3) Å para Fe-O e 2,237(4) Å para Fe-N, os quais estão de acordo com as distâncias de ligações registradas na literatura.

Diversos complexos de vanádio de bases de Schiff do tipo salen, N,N'-etilenodiamina bis(salicilideneiminato) e ligantes relacionados<sup>50</sup> têm sido propostos como agentes sensibilizadores de insulina e para o tratamento de obesidade e hipertensão. Até então, somente  $[\text{V}(\text{IV})\text{O}(\text{salen})]$  foi testado *in vivo* para a atividade mimética de insulina. Piridoxal e piridoxamina são formas da vitamina B<sub>6</sub>, conhecidas como cofatores de várias enzimas. Eles são metabólitos não-tóxicos e solúveis em soluções aquosas. Portanto, complexos de vanádio contendo piridoxal possuem um potencial interesse terapêutico<sup>50</sup>.





**Figura 13.** Representação da estrutura molecular do complexo  $[\text{VO}_2(\text{HRpyr}_2\text{en})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{HRpyr}_2\text{en}^- = \text{N,N}'\text{-etilenobis-(piridoxilaminato)}$ .

Neste complexo, Figura 13, o ligante coordena o íon central  $\text{VO}_2^+$  pelos átomos de oxigênio e nitrogênio da imina, formando uma geometria de coordenação octaédrica distorcida em torno do íon metálico, desta forma, conferindo número de coordenação ao íon V(IV) de seis. Essa distorção reflete-se nas distâncias e nos ângulos de ligação e também pela presença de duas ligações curtas,  $\text{V}=\text{O}$ , de 1,628(5) e de 1,683 (4) Å, as quais se encontram *trans* às duas longas ligações V-N, de 2,308(6) e de 2,247(5) Å.

# Capítulo 4

## Apresentação e Discussão dos Resultados

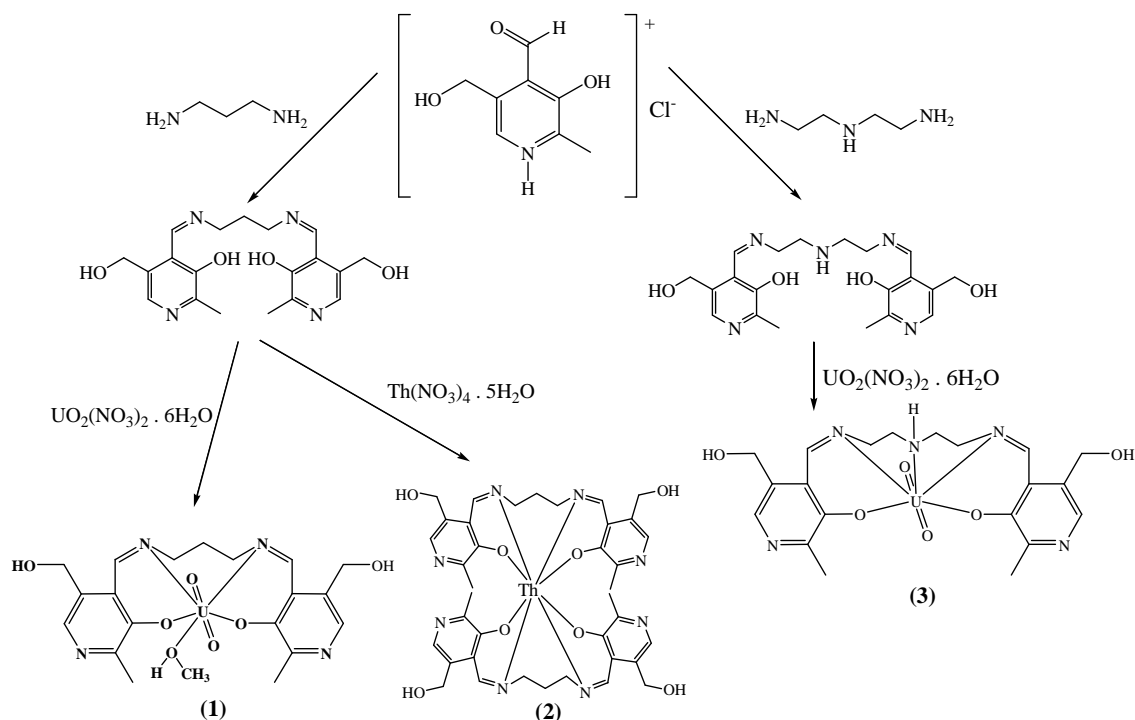
## Capítulo 4 – Apresentação e discussão dos resultados

Nesse trabalho, serão apresentados os resultados obtidos na síntese de ligantes relacionados à N,N'-piridoxilidenoimina, a partir dos materiais de partida cloridrato de piridoxal e aminas primárias com cadeias alifáticas e aromáticas. Para que posteriormente esses ligantes sejam empregados em reações de complexação com íons metálicos de urânio (VI) e tório (IV) a fim de investigar a organização da estrutura tridimensional dos complexos sintetizados.

A discussão dos resultados estará baseada na interpretação dos dados obtidos pelos métodos analíticos de espectroscopia vibracional no infravermelho e de difração de raios X em monocristal. Os resultados serão apresentados e discutidos separadamente em duas seções, as quais s **4.1** e **4.2**, de acordo com o tipo de diamina utilizada como material de partida.

### 4.1 Ligantes derivados de piridoxal e diaminas com cadeias alifáticas

Nesta seção serão apresentados e discutidos detalhadamente três complexos, sendo dois de urânio (VI) e um de tório (IV) obtidos com dois ligantes derivados de N,N'-piridoxilidenoimina. Esses ligantes são ligeiramente semelhantes estruturalmente, e foram produzidos pela reação de cloridrato de piridoxal com propilenediamina e cloridrato de piridoxal com dietilenotriamina. Desta forma, serão descritos nesta seção os complexos  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (**1**),  $[\text{Th}(\text{pyr}_2\text{pen})_2]$  (**2**) e  $\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{dien}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**), como demonstrado no Esquema 2.



**Esquema 2.** Representação esquemática da obtenção dos ligantes e complexos de urânio (VI) e tório (IV) derivados de ligantes da reação com cloridrato de piridoxal e diaminas com cadeias alifáticas.

#### 4.1.1 Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$ (1)

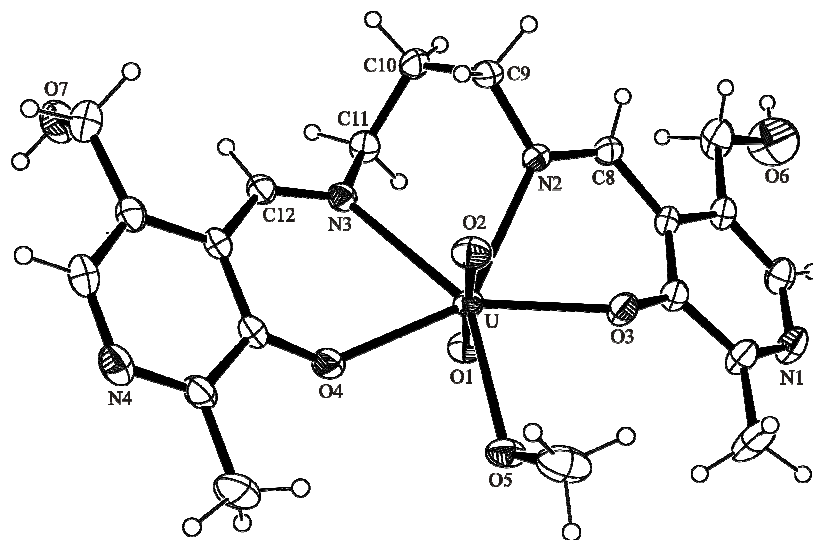
O complexo neutro  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (1) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$  (Nº 14 - *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup>). Quando se analisa a classe integral das reflexões coletadas, observa-se que não ocorrem extinções sistemáticas. Dessa forma, a cela unitária está associada ao tipo de Bravais  $P$ . O grupo espacial  $P2_1/c$  é centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue  $2/m$ . Os dados contidos na Tabela 1 resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial, pertinentes aos operadores de simetria  $2_1$  e  $c$ .

**Tabela 1.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto (1) pertencente ao grupo espacial  $P2_1/c$ .

<i>Domínio da condição</i>	<i>Reflexão</i>	<i>Condição de reflexão</i>	<i>Interpretação</i>
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais P
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	Operador $c$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador $2_1$
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador $2_1$

A cela unitária monoclnica inclui quatro unidades assimétricas, cada unidade assimétrica corresponde a uma molécula do composto (**1**).

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura molecular de (**1**) é formada por uma unidade assimétrica e apresenta fórmula molecular  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$ , conforme representado na Figura 14.



**Figura 14.** Projeção ORTEP<sup>52</sup> da estrutura molecular do complexo (**1**). Elipsóides térmicas com 30 % de probabilidade ocupacional.

O átomo de urânio (VI) ligado a dois oxigênios está coordenado a uma molécula do ligante, N,N'-propileno-bis(piridoxilidenoiminato). O ligante atua de forma polidentada, com quatro sítios de coordenação, dois de átomos de oxigênio e dois de átomos de nitrogênio. Então, formam-se cinco ligações entre o centro metálico e os ligantes nas posições equatoriais, sendo a quinta ligação de coordenação, U-O, preenchida por uma molécula de metanol,  $(\text{CH}_3\text{OH})$ <sup>53,54</sup>.

O centro metálico apresenta-se com número de coordenação igual a sete, conferindo-lhe uma geometria de coordenação de bipirâmide pentagonal. Esse fato é comprovado a partir da análise dos ângulos de formados entre os átomos O3-U-N2, N2-U-N3, N3-U-O4, O4-U-O5, O5-U-O3, os quais variam de 68,56(10)° a 76,84(10)°.

Os comprimentos das ligações envolvendo o átomo de urânio e os átomos de oxigênio do ligante  $\text{pyr}_2\text{pen}^{2-}$  são de 2,260(4) e 2,266(3) Å, para U-O4 e U-O3, respectivamente. A ligação U-O5, envolvendo uma molécula de metanol coordenada ao centro metálico é um pouco mais longa, que as anteriores, de 2,460(3) Å. Já as ligações U-N2 e U-N3 são de 2,580(3) e 2,584(3) Å. Essas distâncias são compreensíveis se analisarmos a característica de base dura de Pearson dos átomos de oxigênio, os quais

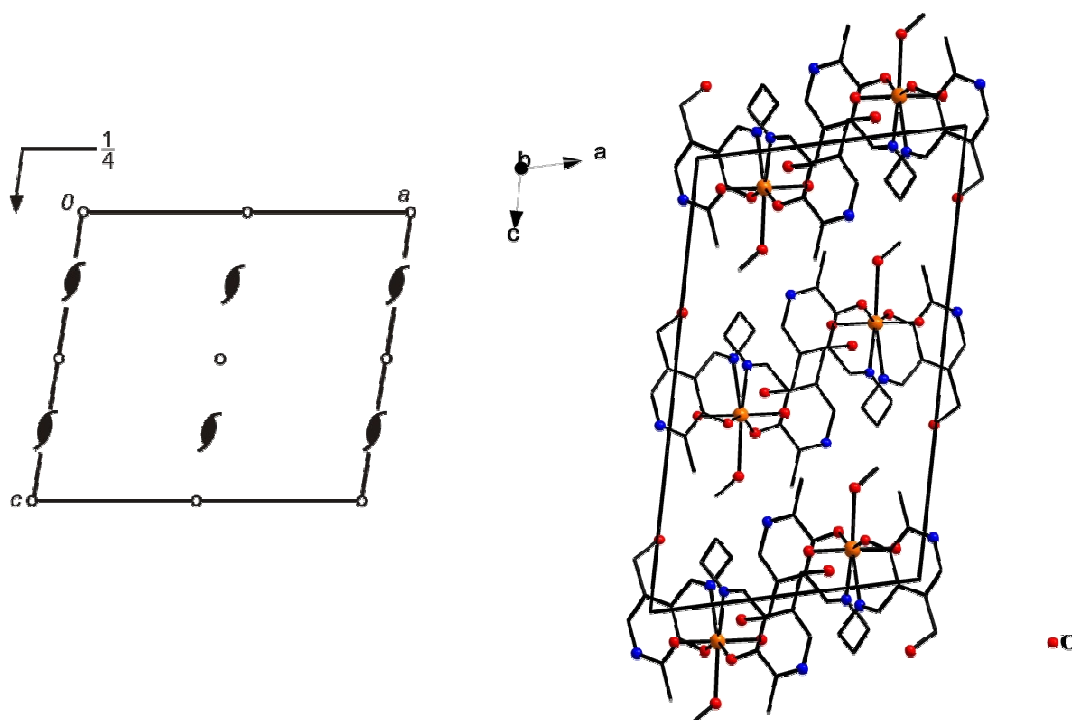
possuem maior afinidade com o íon urânio (VI), pois a alta razão carga/massa do átomo de urânio confere-lhe a característica de ácido duro de Pearson. Os valores citados encontram-se dentro da faixa de comprimentos de ligação U-O e U-N esperados, de acordo com dados existentes na literatura<sup>34-40</sup>, sendo U-O, em média, 2,260 Å e U-N, de 2,549 Å<sup>34</sup>. Outros comprimentos de ligação e ângulos relevantes na análise estrutural de **(1)** estão selecionados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **(1)**. Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
U-O(1)	1,784(3)	O(2)-U-O(1)	178,87(12)
U-O(2)	1,774(3)	O(2)-U-O(4)	90,51(12)
U-O(4)	2,260(4)	O(1)-U-O(4)	89,78(13)
U-O(3)	2,266(3)	O(2)-U-O(3)	90,17(13)
U-O(5)	2,460(3)	O(1)-U-O(3)	90,07(13)
U-N(2)	2,580(3)	O(2)-U-O(5)	87,40(13)
U-N(3)	2,584(3)	O(1)-U-O(5)	93,72(12)
N(3)-C(12)	1,274(5)	O(4)-U-O(5)	76,84(10)
N(3)-C(11)	1,471(5)	O(3)-U-O(5)	75,78(10)
C(12)-C(15)	1,463(5)	O(2)-U-N(2)	87,51(12)
N(2)-C(8)	1,272(5)	O(1)-U-N(2)	91,55(12)
N(2)-C(9)	1,483(5)	O(3)-U-N(2)	68,56(10)
C(8)-C(3)	1,450(5)	O(2)-U-N(3)	91,68(12)
C(10)-C(11)	1,520(7)	O(1)-U-N(3)	87,42(12)
C(10)-C(9)	1,522(6)	O(4)-U-N(3)	68,70(11)
		N(2)-U-N(3)	70,31(10)

Para o composto **(1)**, o qual inclui-se no grupo espacial  $P2_1/c$ , a reprodução sistemática do conteúdo de cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup>. Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária representado na Figura 15, é possível encontrar uma relação entre ambas. Verificam-se quatro unidades assimétricas na cela unitária e a

presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento ( $c$ ) na direção cristalográfica  $[0\ 0\ 1]$ , eixo de rotação-translação ( $2_1$ ) na direção cristalográfica  $[0\ 1\ 0]$  e centros de inversão localizados nos vértices, no centro das arestas e no centro da cela unitária.



**Figura 15.** Operador de simetria contido na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/c$  (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do complexo (1) (direita).

No espectro de infravermelho, apresentado na Figura 16, estão evidentes as bandas pertinentes ao grupamento imínico e também ao grupamento do anel piridínico, além da banda característica do íon  $UO_2^{2+}$ , os quais podem ser definidos após a seguinte análise<sup>55</sup>:

- Vibrações de  $\nu_s(O-H)$  em 3394 a 2884  $cm^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C=N)$  em 1625  $cm^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C-O_{ar})$  em 1478  $cm^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C=C)$  e  $\nu_s(C=N_{anel})$  em 1384  $cm^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C-O)_{alkoh}$  em 1045  $cm^{-1}$ .
- Vibrações de  $\delta(O-U-O)$  em 909  $cm^{-1}$ .

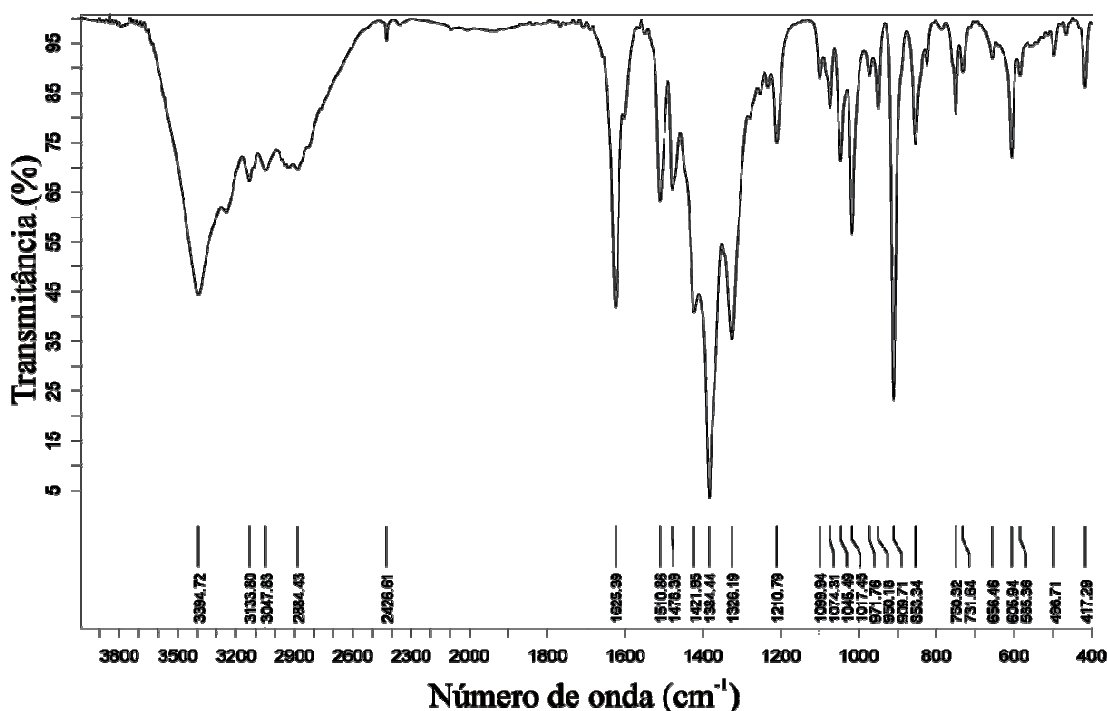


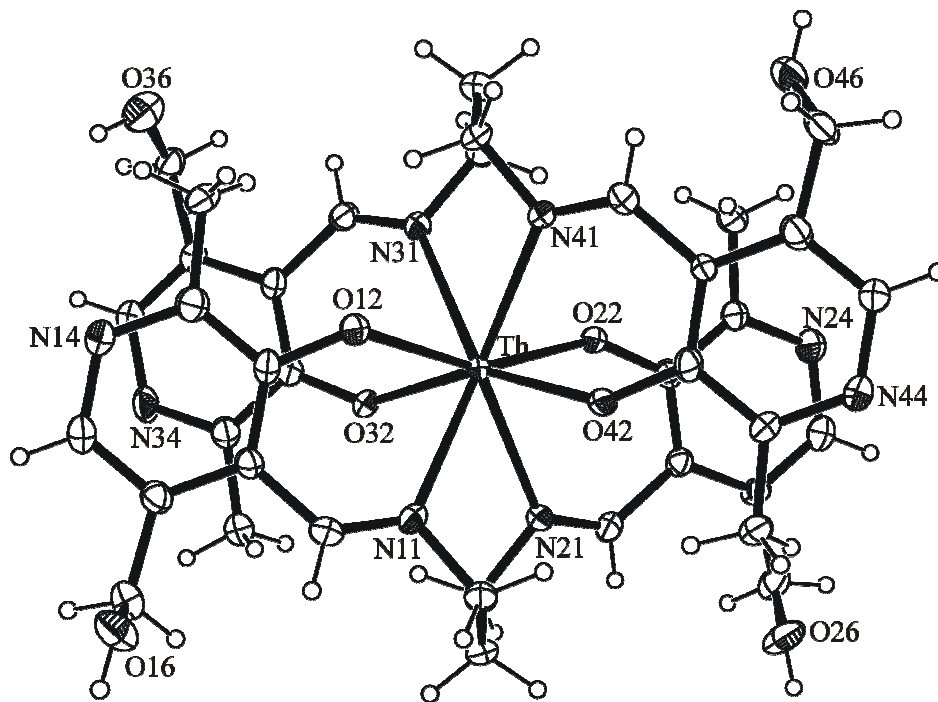
Figura 16. Espectro de infravermelho do complexo (1)  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$ .

#### 4.1.2 Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Th}(\text{pyr}_2\text{pen})_2]$ (2)

O complexo neutro  $[\text{Th}(\text{pyr}_2\text{pen})_2]$  (2) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (Nº 2 – *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup>). A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral ( $hkl$ ) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária. Realizou-se uma análise das condições de reflexão e não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a  $\bar{1}$ . O grupo espacial  $P\bar{1}$  é centrossimétrico e apresenta centros de inversão como único operador de simetria.

A cela unitária triclinica inclui duas moléculas do composto 2 ou duas unidades assimétricas. O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura molecular do composto (2) é formada por uma unidade assimétrica e apresenta fórmula molecular  $[\text{Th}(\text{pyr}_2\text{pen})_2]$ , representada na Figura 17.





**Figura 17.** Projeção ORTEP<sup>52</sup> da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicas com 30 % de probabilidade ocupacional.

O átomo de tório (IV) está coordenado a duas moléculas do ligante, N,N'-propileno-bis(piridoxilidenoiminato). Os ligantes atuam de forma polidentada, cada um com quatro sítios de coordenação, dois por átomos de oxigênio e dois por átomos de nitrogênio. Então, formam-se oito ligações entre o centro metálico e os ligantes.

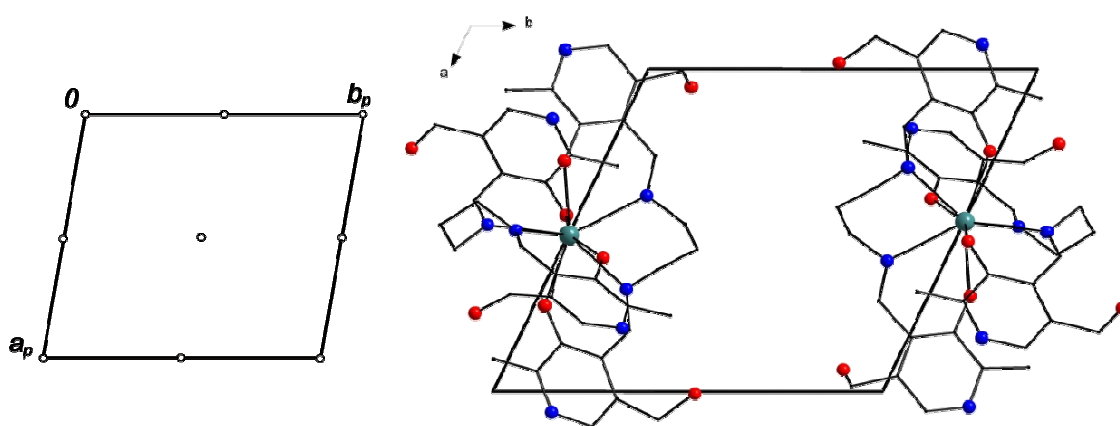
O centro metálico apresenta-se com número de coordenação igual a oito, conferindo-lhe uma geometria de coordenação de antiprisma quadrado distorcido. Esse fato é comprovado a partir da análise dos ângulos de formados entre os átomos O22-Th-O42, N21-Th-N11, O32-Th-O12, N31-Th-N41, os quais variam de 70,0(2)° a 82,7(2)°, e dos ângulos entre O22-Th-N41, O42-Th-N21, N11-Th-O32, O12-Th-N31, que variam de 78,1(2)° a 82,3(2)°.

Os comprimentos das ligações envolvendo o átomo de tório e os átomos de oxigênio do ligante pyr<sub>2</sub>pen<sup>2-</sup> variam de 2,292(6) a 2,310(6) Å, para Th-O12, Th-O22, Th-O32, Th-O42. Já as ligações Th-N11, Th-N21, Th-N31, Th-N41, variam de 2,647(7) a 2,677(7) Å. Essas distâncias são compreensíveis se analisarmos a característica de base dura de Pearson dos átomos de oxigênio, os quais possuem mais afinidade com o íon tório (IV), pois a alta razão massa/carga para o átomo de tório confere-lhe a característica de ácido duro de Pearson. Os valores citados se encontram dentro da faixa de comprimentos de ligação Th-O e Th-N esperados, de acordo com dados existentes na literatura<sup>41-43</sup>, sendo a ligação Th-O, em média, 2,322 Å e Th-N, de 2,650 Å<sup>43</sup>. Outros

comprimentos de ligação e ângulos relevantes na análise estrutural de **(2)** estão respectivamente selecionados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **(2)**. Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
C(1)-C(2)	1,515(17)	O(32)-Th-O(12)	82,7(2)
C(2)-C(3)	1,524(16)	O(22)-Th-N(41)	81,6(2)
N(11)-C(1)	1,474(12)	O(42)-Th-N(41)	69,0(2)
N(11)-C(111)	1,298(11)	O(32)-Th-N(41)	136,1(2)
C(111)-C(1)	1,455(10)	O(12)-Th-N(41)	78,1(2)
N(21)-C(3)	1,477(11)	O(22)-Th-N(11)	136,3(2)
N(21)-C(211)	1,285(11)	O(42)-Th-N(11)	78,9(2)
C(211)-C(21)	1,484(10)	O(32)-Th-N(11)	82,3(2)
N(11)-Th	2,666(7)	O(12)-Th-N(11)	68,4(2)
N(21)-Th	2,674(8)	N(41)-Th-N(11)	124,7(2)
N(31)-Th	2,677(7)	O(22)-Th-N(21)	68,7(2)
O(22)-Th	2,292(6)	O(42)-Th-N(21)	79,9(2)
O(32)-Th	2,306(6)	O(32)-Th-N(21)	78,1(2)
N(41)-Th	2,647(7)	O(12)-Th-N(21)	136,0(2)
O(42)-Th	2,292(6)	N(41)-Th-N(21)	140,0(2)
O(12)-Th	2,310(6)	N(11)-Th-N(21)	70,0(2)
		O(22)-Th-N(31)	78,7(2)
		O(42)-Th-N(31)	136,4(2)
<b>Ângulos de ligação (°)</b>		O(32)-Th-N(31)	67,9(2)
O(22)-Th-O(42)	80,6(2)	O(12)-Th-N(31)	80,7(2)
O(22)-Th-O(32)	102,4(2)	N(41)-Th-N(31)	70,3(2)
O(42)-Th-O(32)	154,9(2)	N(11)-Th-N(31)	139,4(2)
O(22)-Th-O(12)	155,0(2)	N(21)-Th-N(31)	125,9(2)
O(42)-Th-O(12)	105,3(2)		



**Figura 18.** Operador de simetria contido na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial  $P\bar{1}$  (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do complexo (2) (direita).

A reprodução sistemática do conteúdo de cela unitária do complexo (2), na Figura 18, pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P\bar{1}$ . Comparando-se o diagrama da *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup> com as projeções dos conteúdos da cela unitária, representada na figura, é possível encontrar a relação entre as ilustrações. Verifica-se a presença do elemento de simetria  $\bar{1}$  (operador de inversão) pertencente ao grupo pontual  $\bar{1}$ , que se encontra localizado na origem, no centro, nos vértices e no centro das arestas da cela unitária.

No espectro de infravermelho, apresentado na Figura 19, estão evidentes as bandas pertinentes ao grupamento imínico e também ao grupamento piridínico, que podem ser definidos após a seguinte análise<sup>55</sup>:

- Vibrações de  $\nu_s(\text{O-H})$  em  $3397 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C=N})$  em  $1625 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-O}_{\text{ar}})$  em  $1469 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C=C})$  e  $\nu_s(\text{C=N}_{\text{anel}})$  em  $1384 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{alkoh}}$  em  $1024 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-H})$  em  $887$  a  $611 \text{ cm}^{-1}$ .

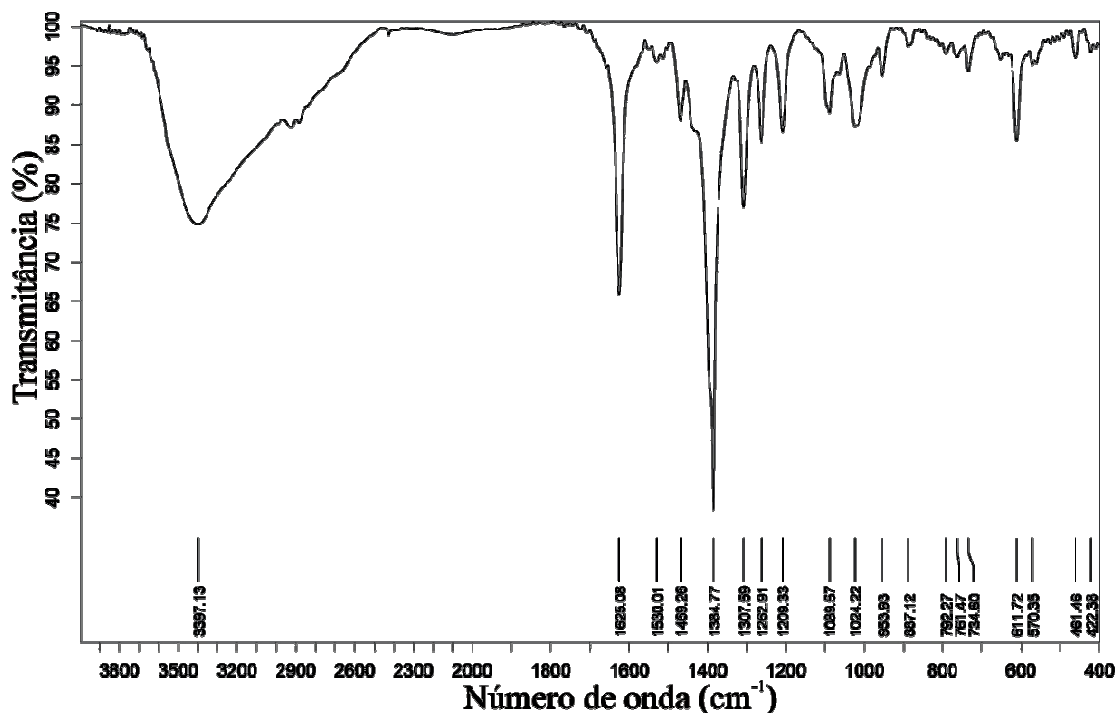


Figura 19. Espectro de infravermelho do complexo (2) [Th(pyr<sub>2</sub>pen)<sub>2</sub>].

#### 4.1.3 Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo [UO<sub>2</sub>(pyr<sub>2</sub>dien)]·2H<sub>2</sub>O (3)

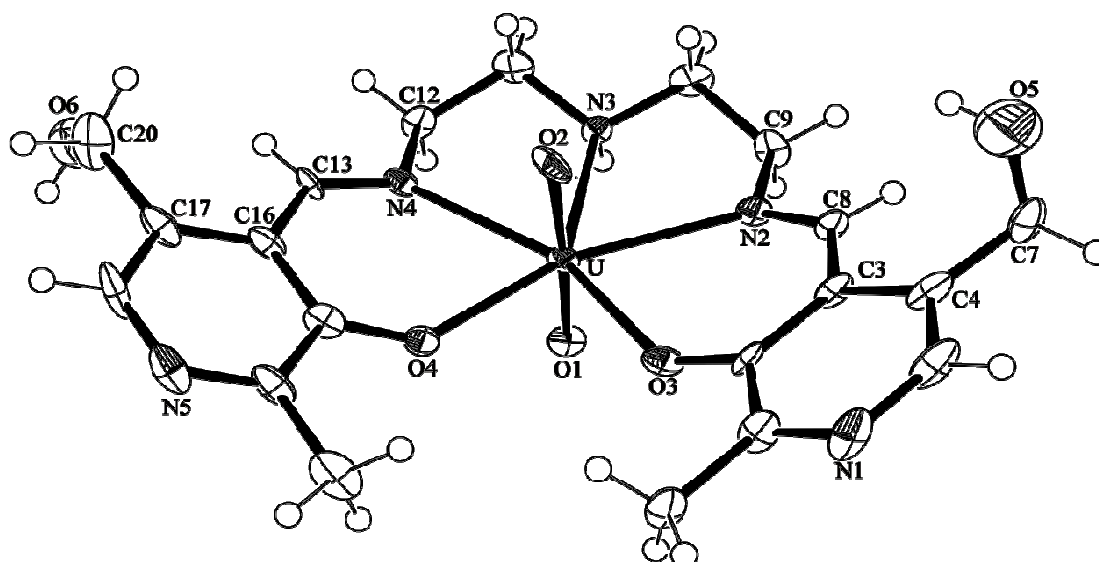
O complexo neutro [UO<sub>2</sub>(pyr<sub>2</sub>dien)] · 2H<sub>2</sub>O (3), cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  (Nº 14 – *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup>). Este grupo espacial não apresenta distinções de maior simetria, apenas a simetria de Laue 2/m. Na ausência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices  $hkl$ , confirmou-se o tipo de Bravais  $P$  para a rede tridimensional.

Para a solução foi escolhido o grupo espacial não-padrão  $P2_1/n$  ao invés de  $P2_1/c$ , porque o valor do ângulo monoclinico  $\beta$  determinado está próximo de 90°. Na Tabela 4, podem-se verificar as condições de reflexão das classes integral ( $hkl$ ), zonal ( $h0l$ ) e seriais ( $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$ ) vinculados ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria  $n$  e  $2_1$ .

**Tabela 4.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do complexo (3) pertencente ao grupo espacial  $P2_1/n$ .

<i>Domínio da condição</i>	<i>Reflexão</i>	<i>Condição de reflexão</i>	<i>Interpretação</i>
Integral	$hkl$	—	Tipo de Bravais $P$
Zonal	$h0l$	$h+l = 2n$	Operador $n$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador $2_1$

Esta cela se apresenta com quatro unidades assimétricas do complexo (3), cada unidade assimétrica corresponde a uma molécula completa do complexo. A representação da estrutura molecular do composto  $[UO_2(\text{pyr}_2\text{dien})] \cdot 2H_2O$  com a respectiva simbologia está ilustrada na Figura 20.



**Figura 20.** Projeção ORTEP<sup>52</sup> da estrutura molecular do complexo (3). Elipsóides térmicas com 30 % de probabilidade ocupacional. Para maior clareza, foram omitidas as duas moléculas de solvato ( $H_2O$ ).

O átomo de urânio (VI) ligado a dois oxigênios está coordenado a uma molécula do ligante,  $N,N'$ -dietilamina-bis(piridoxilidenoiminato). O ligante atua de forma polidentada, com cinco sítios de coordenação, dois de átomos de oxigênio e três de átomos de nitrogênio. Então, formam-se cinco ligações entre o centro metálico e o ligante.

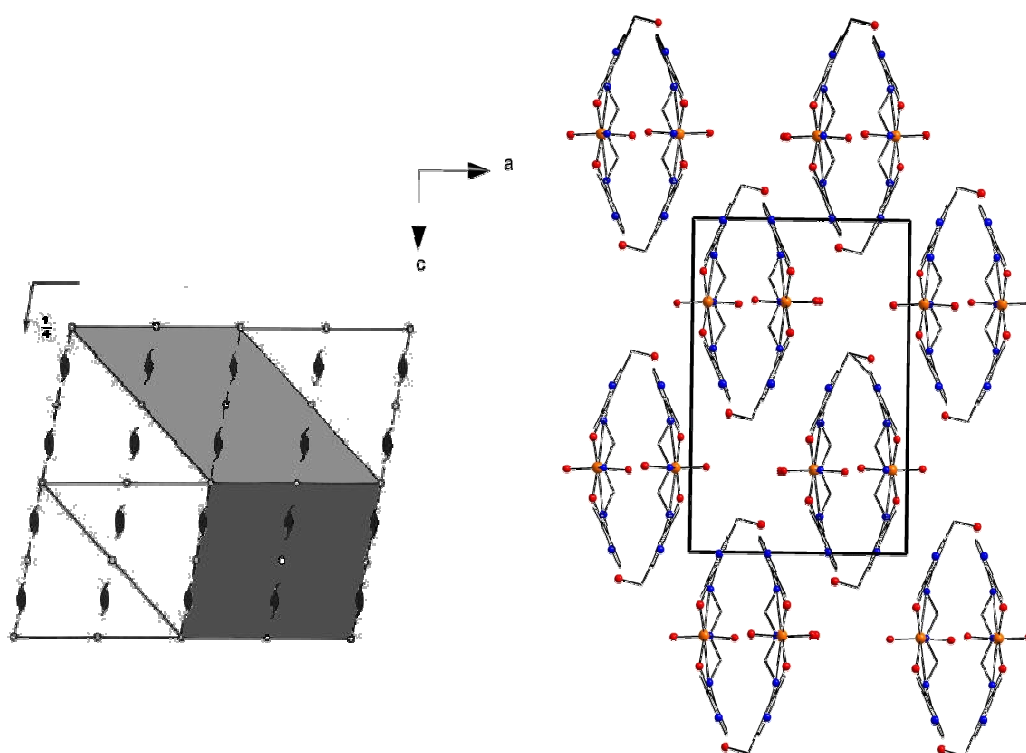
O centro metálico apresenta-se com número de coordenação igual a sete, conferindo-lhe uma geometria de coordenação de bipirâmide pentagonal. Esse fato é comprovado a partir da análise dos ângulos de formados entre os átomos O3-U-N2, N2-U-N3, N3-U-N4, N4-U-O4, os quais variam de  $66,5(3)^\circ$  a  $69,8(4)^\circ$  e, para O3-U-O4, o ângulo formado é de  $87,7(3)^\circ$ .

Os comprimentos das ligações envolvendo o átomo de urânio e os átomos de oxigênio do ligante  $\text{pyr}_2\text{dien}^{2-}$  são de 2,231(10) e 2,246(10) Å, para U-O3 e U-O4, respectivamente. Já as ligações U-N2, U-N3 e U-N4 são de 2,552(10) e 2,570(12) Å, para as duas últimas. Essas distâncias são compreensíveis se analisarmos a característica de ácido duro de Pearson dos átomos de oxigênio, os quais possuem mais afinidade com o íon urânio (VI), pois a alta razão massa/carga para o átomo de urânio confere-lhe a característica de ácido duro de Pearson. Os valores citados se encontram dentro da faixa de comprimentos de ligação esperados, de acordo com os dados encontrados na literatura<sup>34-40</sup>. Outros comprimentos de ligação e ângulos relevantes na análise estrutural de **(3)** estão selecionados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **(3)**. Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
U-O(1)	1,760(10)	O(1)-U-O(2)	172,6(5)
U-O(2)	1,781(10)	O(1)-U-O(3)	95,2(5)
U-O(3)	2,231(10)	O(2)-U-O(3)	92,2(4)
U-O(4)	2,246(10)	O(1)-U-O(4)	91,3(4)
U-N(3)	2,552(10)	O(2)-U-O(4)	89,0(6)
U-N(2)	2,570(12)	O(3)-U-O(4)	87,7(3)
U-N(4)	2,570(12)	O(1)-U-N(3)	88,1(4)
N(2)-C(8)	1,261(18)	O(2)-U-N(3)	86,6(4)
N(2)-C(9)	1,484(16)	O(1)-U-N(2)	87,4(4)
C(8)-C(3)	1,470(19)	O(2)-U-N(2)	95,2(4)
N(4)-C(13)	1,247(17)	O(3)-U-N(2)	69,8(4)
N(4)-C(12)	1,482(16)	N(3)-U-N(2)	66,8(3)
C(13)-C(16)	1,463(19)	O(1)-U-N(4)	82,4(5)
C(4)-C(7)	1,50(3)	O(2)-U-N(4)	90,8(4)
C(17)-C(20)	1,67(3)	O(4)-U-N(4)	69,7(3)
C(7)-O(5)	1,35(3)	N(3)-U-N(4)	66,5(3)
C(20)-O(6)	1,65(4)	O(5)-C(7)-C(4)	106,5(11)
		O(6)-C(20)-C(17)	97,0(2)

A reprodução sistemática do conteúdo de célula pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P2_1/n$ . Comparando-se o diagrama da *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup> com as projeções dos conteúdos da célula unitária do complexo (3), na Figura 21. Verificam-se quatro unidades assimétricas na célula unitária e a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento ( $n$ ) na direção cristalográfica  $[0\ 0\ 1]$ , eixo de rotação-translação ( $2_1$ ) na direção cristalográfica  $[0\ 1\ 0]$  e centros de inversão localizados nos vértices, no centro das arestas e no centro da célula unitária.



**Figura 21.** Operador de simetria contido na célula unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/n$ . (esquerda) e projeção do conteúdo da célula unitária monoclinica do complexo (3) (direita).

No espectro de infravermelho, apresentado na Figura 22, estão evidentes as bandas pertinentes ao grupamento imínico e também ao grupamento do anel piridínico, além da banda característica do íon  $\text{UO}_2^{2+}$ , os quais podem ser definidos após a seguinte análise<sup>55</sup>:

- Vibrações de  $\nu_s(\text{O-H})$  em 3420 a 2943  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C=N})$  em 1630  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-O}_{\text{ar}})$  em 1441  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C=C})$  e  $\nu_s(\text{C=N}_{\text{anel}})$  em 1395 e 1347  $\text{cm}^{-1}$ .

- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-N})_{\text{alif}}$  em  $1264 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{alkoh}}$  em  $1009 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\delta(\text{O-U-O})$  em  $900 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{N-H})$  em  $730$  a  $547 \text{ cm}^{-1}$ .

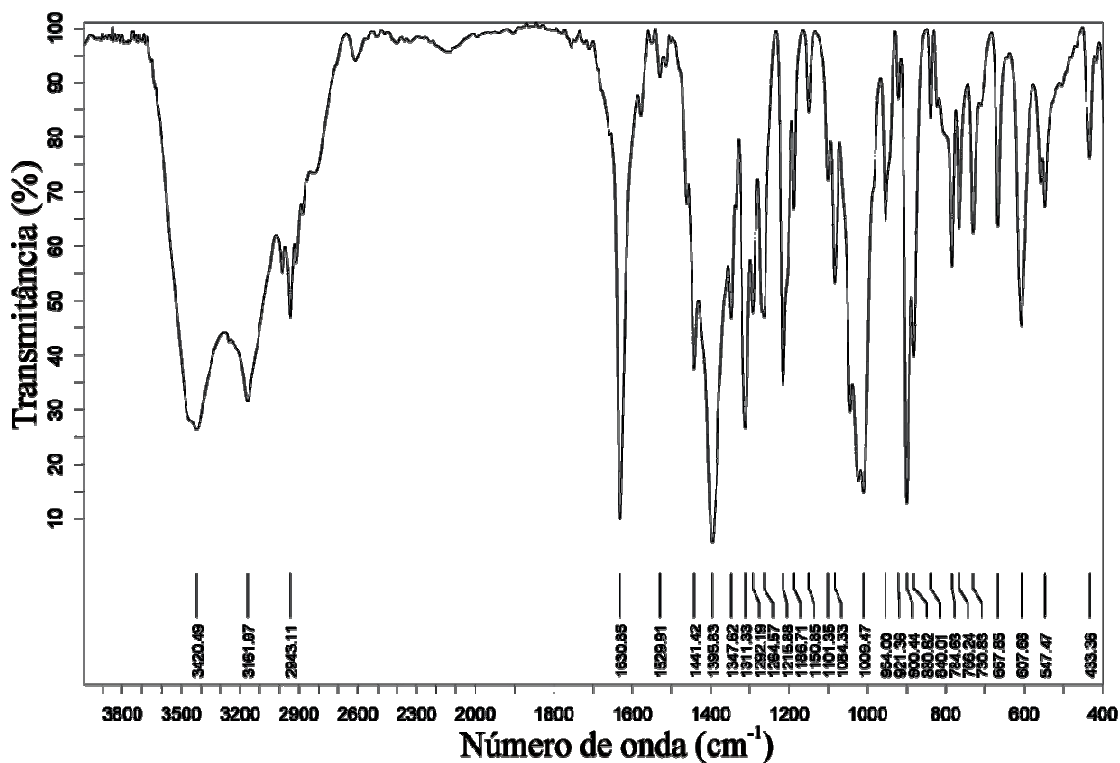
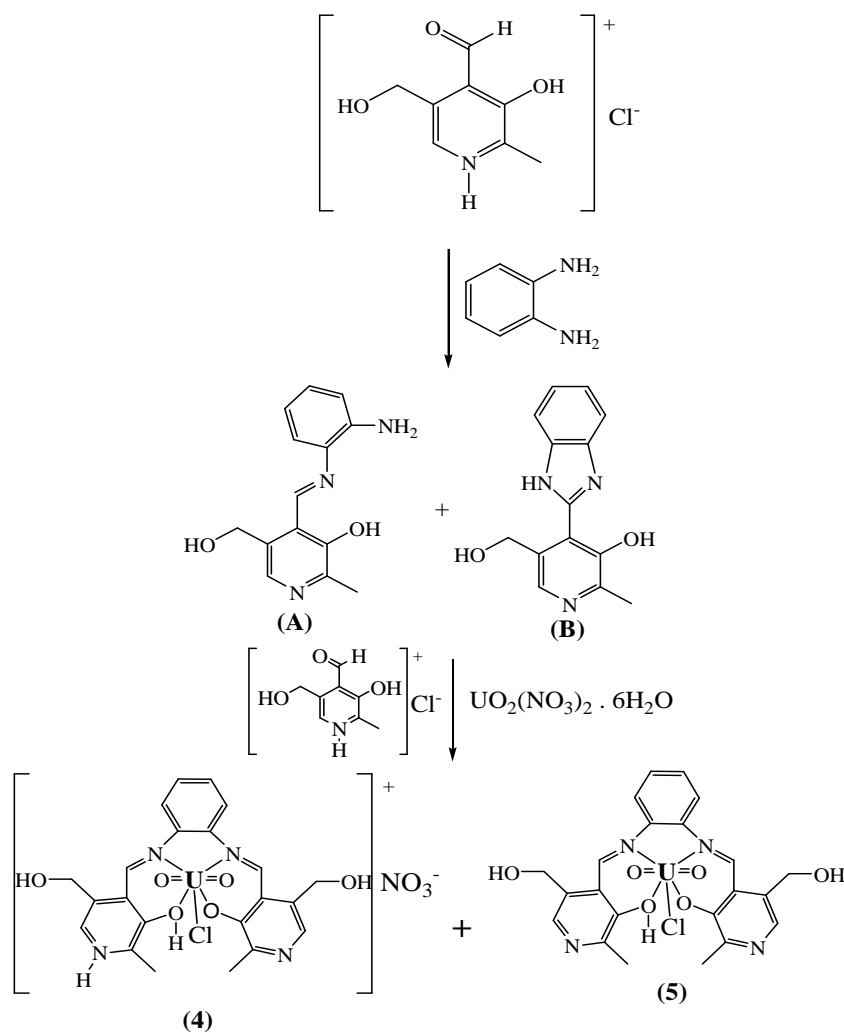


Figura 22. Espectro de infravermelho do complexo (3)  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{dien})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.2 Ligantes derivados de piridoxal e *o*-fenilenodiamina

Nesta seção, serão apresentados e discutidos detalhadamente dois ligantes de hábito cristalino e dois complexos de urânio (VI) obtidos a partir do mesmo ligante derivado de N,N'-piridoxilidenoimina. Esse ligante foi produzido a partir da reação de cloridrato de piridoxal com *o*-fenilenodiamina. Desta forma, serão descritos os ligantes N-*o*-fenileno-(piridoxilidenoiminato) (**A**) e *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino) (**B**) e também, os complexos  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{pyr}_2\text{phen})\text{Cl}](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) e  $[\text{UO}_2(\text{Hpyr}_2\text{phen})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**), como demonstrado no Esquema 3.



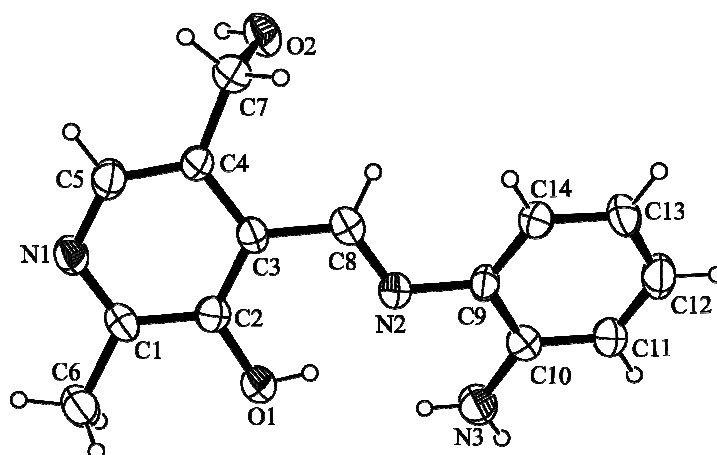


**Esquema 3.** Representação esquemática da obtenção dos ligantes e complexos de urânio (VI) derivados de ligantes da reação com cloridrato de piridoxal e *o*-fenilenodiamina.

#### 4.2.1 Discussão da estrutura cristalina e molecular do ligante C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (A)

O composto N-*o*-fenileno-(piridoxilidenoiminato) (A) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  (Nº 14 – *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup>). Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue 2/m. Na ausência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices  $hkl$ , confirmou-se o tipo de Bravais  $P$  para a rede tridimensional.

A Tabela 4, página 32, mostra as condições de reflexão observadas para as classes integrais, zonais e seriais correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos.



**Figura 23.** Projeção ORTEP<sup>52</sup> da estrutura molecular do ligante  $C_{14}H_{15}N_3O_2$  (A). Elipsóides térmicas com 30 % de probabilidade ocupacional.

A cela unitária monoclinica inclui 4 unidades assimétricas, sendo cada unidade, correspondente a uma molécula do ligante. O resultado da análise por difração de raios X, em monocristal, mostra que a estrutura molecular do ligante é formada por uma unidade assimétrica e apresenta fórmula molecular  $C_{14}H_{15}N_3O_2$ , Figura 23.

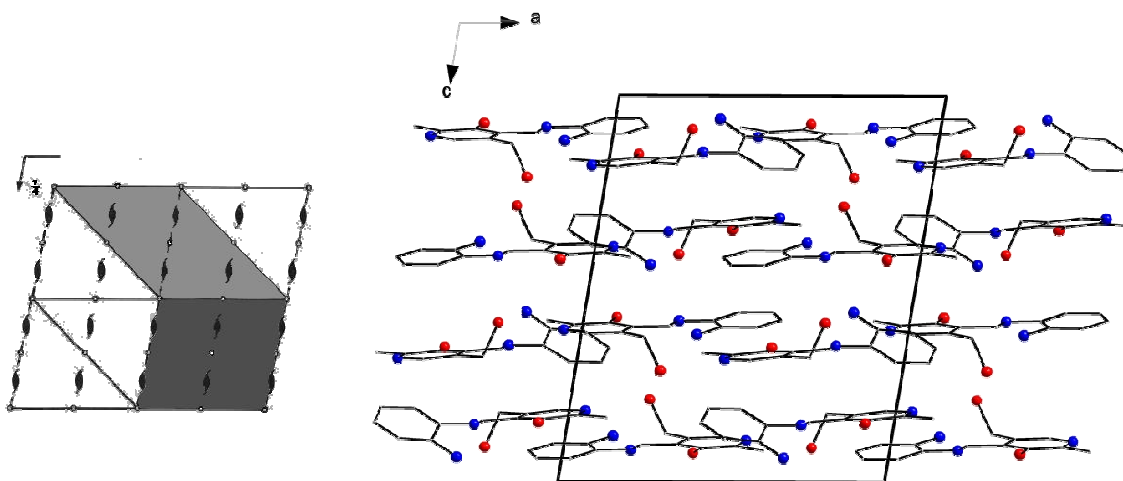
Os comprimentos das ligações no composto N-*o*-fenileno-(piridoxilidenoiminato), C8-N2 e C9-N2 são de 1,282(5) e 1,410(6) Å, respectivamente, enquanto as ligações C2-O1 e C7-O2 são de 1,342(5) e de 1,407(5) Å.

A análise da estrutura molecular mostra que N-*o*-fenileno-(piridoxilidenoiminato) é uma molécula quase planar, com os anéis formando um ângulo de torção de 21,276°, fora do plano formado pela parte central.

**Tabela 6.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ligante C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (A). Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
O(2)-C(7)	1,407(5)	C(8)-N(2)-C(9)	121,5(4)
O(1)-C(2)	1,342(5)	C(1)-N(1)-C(5)	119,1(4)
N(2)-C(8)	1,282(5)	C(14)-C(9)-N(2)	124,4(4)
N(2)-C(9)	1,410(6)	C(10)-C(9)-N(2)	116,6(4)
N(1)-C(1)	1,325(6)	C(11)-C(10)-N(3)	120,2(5)
N(1)-C(5)	1,331(6)	N(3)-C(10)-C(9)	121,0(4)
N(3)-C(10)	1,392(6)	N(2)-C(8)-C(3)	120,6(4)
		N(1)-C(1)-C(2)	120,2(4)
		N(1)-C(1)-C(6)	118,6(4)
		N(1)-C(5)-C(4)	125,7(4)

O ligante cristaliza no grupo espacial  $P2_1/n$ , a reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na cela monoclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup>. Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária representado na Figura 24, verificam-se quatro unidades assimétricas na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento ( $n$ ) na direção cristalográfica [0 0 1], eixo de rotação-translação ( $2_1$ ) na direção cristalográfica [0 1 0] e centros de inversão localizados nos vértices, no centro das arestas e no centro da cela unitária.



**Figura 24.** Operador de simetria contido na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/n$ . (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do ligante  $C_{14}H_{15}N_3O_2$  (A) (direita).

No espectro de infravermelho, apresentado na Figura 25, estão evidentes as bandas pertinentes ao grupamento imínico e também ao grupamento piridínico, que podem ser definidos após a seguinte análise<sup>55</sup>:

- Vibrações de  $\nu_s(N-H)$  em  $3434$  e  $3333\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(O-H)$  em  $3073\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C=N)$  em  $1620\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C-O_{ar})$  em  $1490\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C=C)$  e  $\nu_s(C=N_{anel})$  em  $1544$  e  $1402\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C-N)_{alif}$  em  $1461\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C-O)_{alkoh}$  em  $1032\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\delta(N-H)$  em  $759$  a  $645\text{ cm}^{-1}$ .

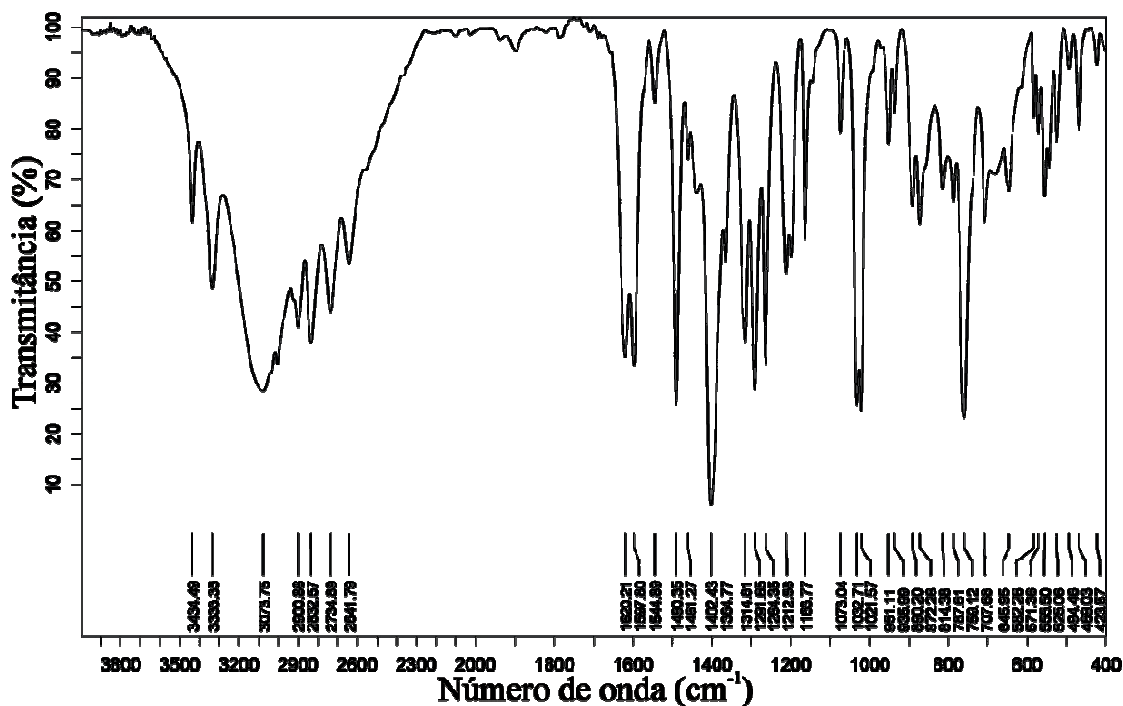


Figura 25. Espectro de infravermelho de (A),  $C_{14}H_{15}N_3O_2$ .

#### 4.2.2 Discussão da estrutura cristalina e molecular do ligante $C_{14}H_{13}N_3O_2$ (B)

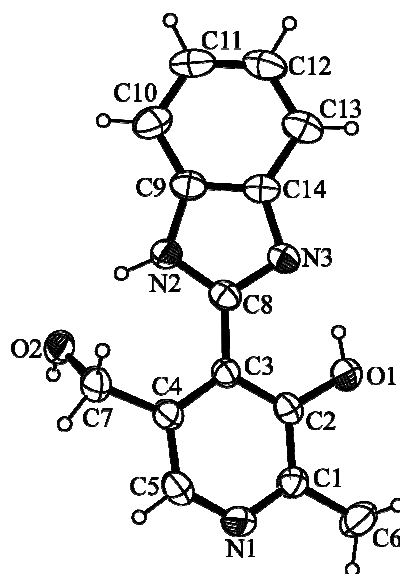
O composto *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino) (B) cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial *Pbca* (Nº 61 – *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup>). Este grupo espacial é centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue *mmm* e inclui oito unidades assimétricas na cela unitária.

Das reflexões coletadas e analisando-se especificamente a classe integral (*hkl*), não ocorrem extinções sistemáticas. Desta observação, deduz-se que a cela unitária de *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino) está atrelada ao tipo de Bravais *P*. A Tabela 7 mostra as condições de reflexão observadas para as classes integrais, zonais e seriais correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos  $2_1$  e *a*, *b*, *c*.

**Tabela 7.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do ligante  $C_{14}H_{13}N_3O_2$  (**B**) pertencente ao grupo espacial  $Pbca$ .

<i>Domínio da condição</i>	<i>Reflexão</i>	<i>Condição de reflexão</i>	<i>Interpretação</i>
Integral	$hkl$	—	Tipo de Bravais $P$
Zonal	$0kl$	$h = 2n$	Operador $n$
Zonal	$h0l$	$k = 2n$	Operador $n$
Zonal	$hk0$	$l = 2n$	Operador $n$
Serial	$h00$	$h = 2n$	Operador $2_1$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador $2_1$
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador $2_1$

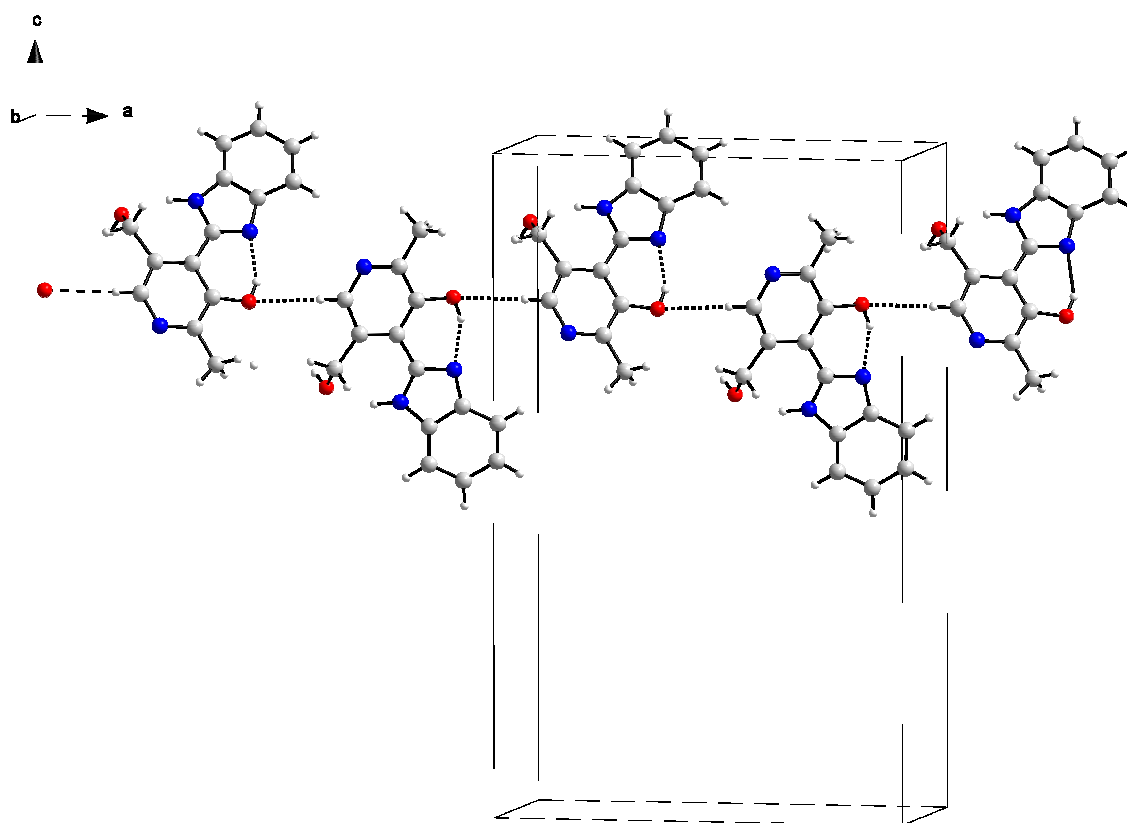
A cela unitária ortorrômbica inclui oito unidades assimétricas, cada unidade assimétrica corresponde a uma molécula do ligante (**B**). O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura molecular do ligante é formada por uma unidade assimétrica e apresenta a fórmula molecular  $C_{14}H_{13}N_3O_2$ , representado na Figura 26.

**Figura 26.** Projeção ORTEP<sup>52</sup> da estrutura molecular do ligante  $C_{14}H_{13}N_3O_2$  (**B**). Elipsóides térmicas com 30% de probabilidade ocupacional.

Os comprimentos das ligações no composto *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino), C8-N3 e C8-N2 são de 1,311(5) e 1,365(6) Å, respectivamente apresentam um valor intermediário entre uma ligação simples C-N (1,40 Å) e uma ligação dupla C=N (1,28 Å). Portanto, há a evidência de formação de um anel imidazolidino, pois o ângulo formado entre os átomos N2-C8-N3 é de

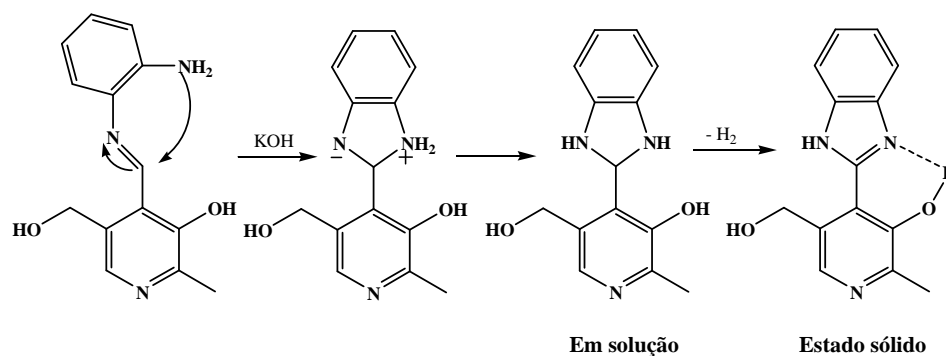
112,4(4)°, valor que está em concordância com o valor encontrado no composto imidazolidino análogo descrito por Emam e colaboradores<sup>56</sup>, de 110,6(2)°.

Além disso, pode-se averiguar na Figura 27, interações intermoleculares entre O1 de uma molécula de **(B)** com o hidrogênio da ligação H-C5 de outra molécula, cujo comprimento de 2,512 Å se encontra na faixa de 2,30 a 2,84 Å relatada por Desiraju<sup>57</sup>. Há também interações intramoleculares entre N3 com o hidrogênio da ligação H-O1, com o comprimento de 1,822 Å, formando um ângulo de 147,46° entre N3...H-O1. Os valores citados se encontram dentro da faixa de comprimentos de ligação esperados, de 1,891 Å, e ângulo de 151°, citado por Beheshti e colaboradores<sup>58</sup> para um composto imidazolidino semelhante.



**Figura 27.** Representação da cela unitária de **(B)**, demonstrando ligações de hidrogênio inter e intramoleculares.

A formação do ligante **(B)** na forma cristalina é sugerida pelo seguinte mecanismo em meio básico<sup>56,59,60</sup>, Esquema 4. O mecanismo de reação acontece com inicial formação da imina e subsequente ciclização, pois há o ataque intramolecular do nitrogênio ao carbono da ligação imínica<sup>56</sup>. Em solução, Emam relatou a existência do ciclo protonado<sup>56</sup>, porém, no estado sólido, Beheshti relatou que a desprotonação é favorecida, pois ocorre uma estabilização ao formar uma ligação de hidrogênio<sup>58</sup>.



**Esquema 4.** Representação esquemática do mecanismo de reação para a obtenção do ligante *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino).

O desvio da planaridade global da molécula *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino) se confirma pela análise dos ângulos interplanares entre os principais fragmentos da estrutura molecular. A análise da estrutura molecular mostra que *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino) é uma molécula quase planar, com ângulo de torção de  $16,53^\circ$  entre o plano formado entre o anel pirídico e o anel imidazolidino condensado ao anel aromático.

**Tabela 8.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ligante  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ . (**B**) Desvios padrão entre parênteses.

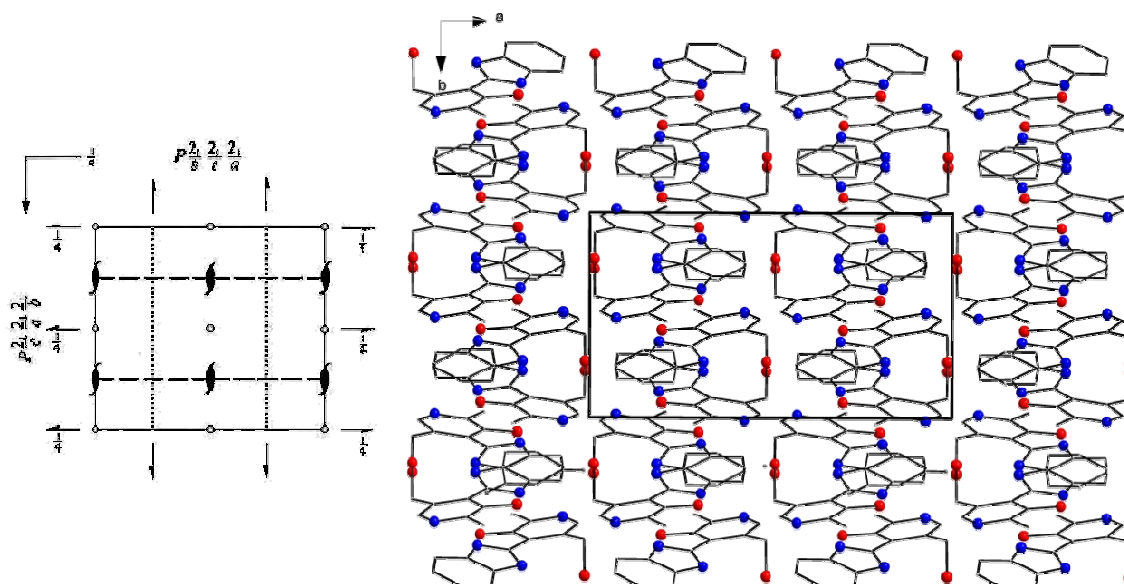
<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
O(2)-C(7)	1,419(6)	C(8)-N(3)-C(14)	106,7(4)
O(1)-C(2)	1,345(5)	C(8)-N(2)-C(9)	105,7(4)
N(3)-C(8)	1,311(5)	N(3)-C(8)-N(2)	112,4(4)
N(2)-C(14)	1,374(6)	N(3)-C(8)-C(3)	122,8(4)
N(1)-C(1)	1,316(6)	N(2)-C(8)-C(3)	124,8(4)
N(1)-C(5)	1,332(6)	O(1)-C(2)-C(3)	123,2(4)
N(2)-C(8)	1,365(6)	O(1)-C(2)-C(1)	116,6(4)
N(2)-C(9)	1,402(6)	N(3)-C(14)-C(9)	109,1(4)
		N(3)-C(14)-C(13)	130,4(5)
		C(10)-C(9)-N(2)	131,5(5)

Para o ligante *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino) é mostrada uma representação das moléculas do composto e a sua localização na cela unitária no plano cristalográfico *ab*, como também os elementos de simetria correspondente do grupo



especial *Pbca* reproduzidos da *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup>, contidos na rede ortorrômbica. Na representação da cela unitária de *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino), Figura 27, com suas respectivas projeções referentes aos elementos de simetria, é possível observar a presença de um centro de inversão contido no centro da cela unitária como também operadores de simetria cristalográficos  $2_1$  e planos de deslizamento.

A estrutura cristalina de *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino) revela cadeias ao longo dos vetores base *ab*, envolvendo moléculas individuais operadas por translação e rotação conforme operador de simetria  $x-1/2, -y+1/2, -z+1$ . A Figura 28 ilustra uma projeção do arranjo bidimensional do composto.



**Figura 28.** Operador de simetria contido na cela unitária ortorrômbica vinculada ao grupo espacial *Pbca* (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária ortorrômbica do ligante  $C_{14}H_{13}N_3O_2$  (B) (direita).

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada como ferramenta complementar para a caracterização do ligante *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino). No espectro de infravermelho, apresentado na Figura 29, estão evidentes as bandas pertinentes ao grupamento imínico e também ao grupamento piridínico, que podem ser definidos após a seguinte análise<sup>55</sup>:

- Vibrações de  $\nu_s(\text{O-H})$  em 3406 a 2649  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C=C})$  e  $\nu_s(\text{C=N}_{\text{anel}})$  em 1462 e 1384  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-N})_{\text{alif}}$  em 1426  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{alkoh}}$  em 1025  $\text{cm}^{-1}$ .

- Vibrações de  $\delta(\text{N-H})$  em  $755 \text{ cm}^{-1}$ .

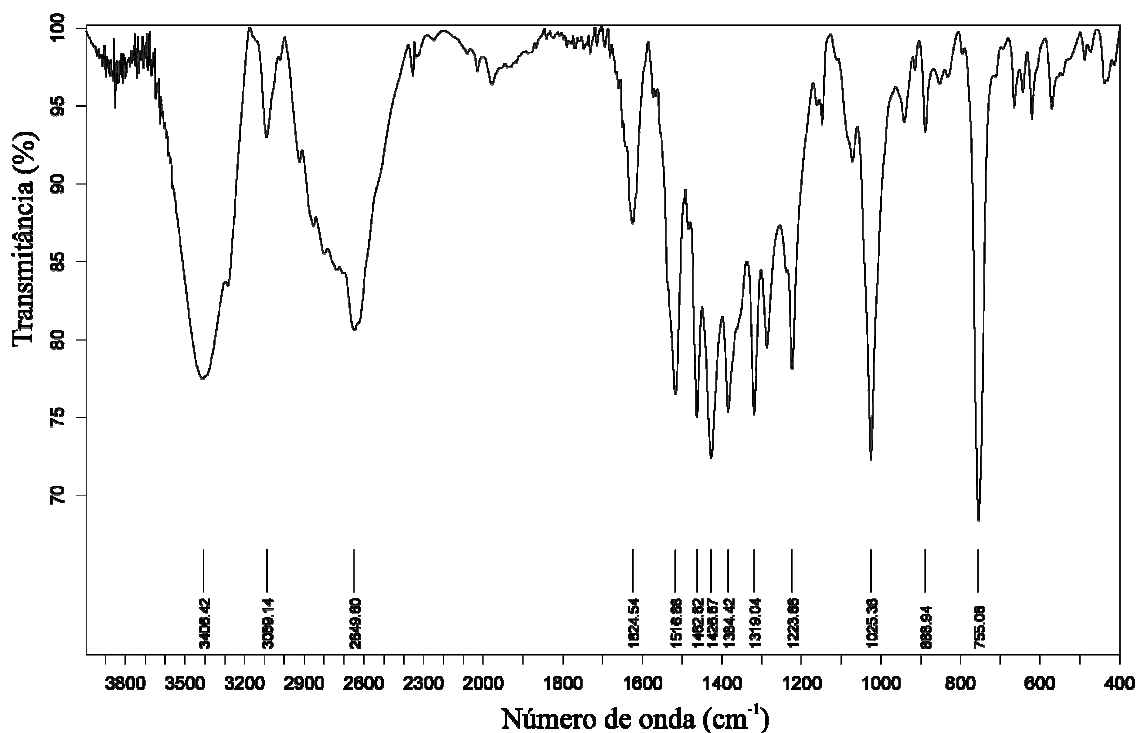


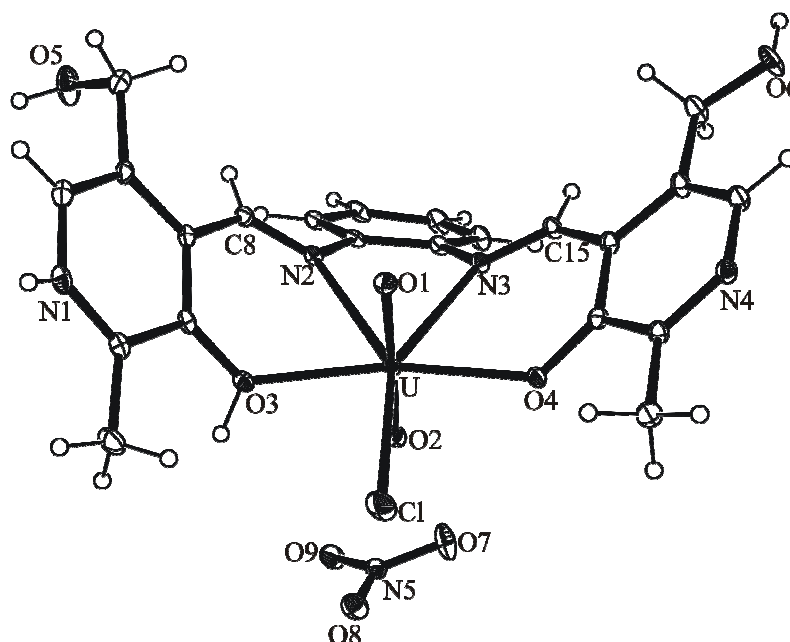
Figura 29. Espectro de infravermelho do ligante (B),  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ .

#### 4.2.3 Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{pyr}_2\text{phen})\text{Cl}](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)

O complexo aniônico  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{pyr}_2\text{phen})\text{Cl}](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4) foi obtido por estratégia de modelagem molecular, pois a formação do ligante isolado a partir da adição de dois equivalentes de piridoxal, não obtivera êxito. Estima-se que, devido ao grande volume do piridoxal e a proximidade dos grupos amina, a condensação de dois equivalentes não é permitida estericamente.

No entanto, ao adicionarmos um centro metálico, foi possível obter o complexo (4), o qual cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (Nº 2 - *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup>). A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral ( $hkl$ ) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária. Realizou-se uma análise das condições de reflexão e não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a  $\bar{1}$ . O grupo espacial  $P\bar{1}$  é centrossimétrico e apresenta como único operador de simetria centros de inversão. O resultado da análise por

difração de raios X em monocristal mostra que a cela unitária triclínica inclui uma molécula do composto (4) ou duas unidades assimétricas, representado na Figura 30.



**Figura 30.** Projeção ORTEP<sup>52</sup> da estrutura molecular do composto (4). Para maior clareza, foram omitidas as duas moléculas de solvato (H<sub>2</sub>O). Elipsóides térmicas com 30 % de probabilidade ocupacional.

O átomo de urânio (VI) está coordenado a uma molécula do ligante, N,N'-*o*-fenileno-bis(piridoxilidenoiminato). O ligante atua de forma polidentada, com quatro sítios de coordenação, dois de átomos de oxigênio e dois de átomos de nitrogênio.

O centro metálico apresenta-se com número de coordenação igual a sete, conferindo-lhe uma geometria de coordenação de bipirâmide pentagonal distorcida. Esse fato é comprovado a partir da análise dos ângulos formados entre os átomos O3-U-N2, N2-U-N3, N3-U-O4 os quais variam de 61,61(10)° a 67,93(10)° e entre O3-U-Cl e O4-U-Cl estão mais afastados entre si, os ângulos são de 80,28(8)° e 82,63(7)°, respectivamente.

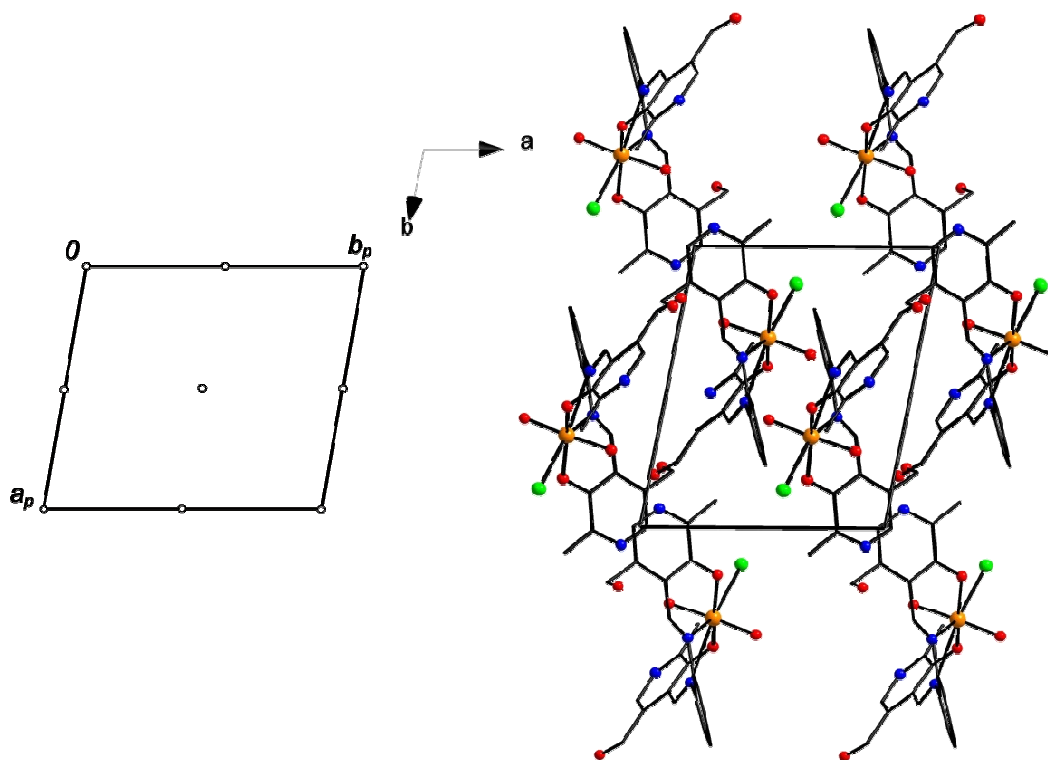
Os comprimentos das ligações envolvendo o átomo de urânio e os átomos de oxigênio do ligante H<sub>2</sub>pyr<sub>2</sub>phen são de 2,246(3) e 2,282(3) Å, para U-O4 e U-O3, essas distâncias variam porque O3 está protonado enquanto O4 encontra-se desprotonado. Já as ligações U-N2 e U-N3 são de 2,584 (3) e 2,584(3) Å. E a distância envolvendo o átomo de urânio e o ligante cloreto é a mais longa, U-Cl é de 2,745(11) Å. Essas distâncias estão em concordância com os dados registrados na literatura<sup>34-40</sup>. Por ser um complexo aniônico, determinou-se probabilisticamente, que um dos átomos de

nitrogênio, do anel piridínico, deve estar com excesso de carga positiva por isso, N1 está protonado na Figura 30.

**Tabela 9.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (4). Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
U-O(2)	1,778(3)	O(2)-U-N(2)	90,33(12)
U-O(1)	1,791(3)	O(1)-U-N(2)	85,11(12)
U-O(4)	2,246(3)	O(4)-U-N(2)	129,00(10)
U-O(3)	2,282(3)	O(3)-U-N(2)	67,70(10)
U-N(2)	2,584(3)	O(2)-U-N(3)	86,81(13)
U-N(3)	2,594(3)	O(1)-U-N(3)	89,89(12)
U-Cl	2,7453(11)	O(4)-U-N(3)	67,93(10)
		O(3)-U-N(3)	129,22(10)
		N(2)-U-N(3)	61,61(10)
<i>Ângulos de ligação (°)</i>		O(2)-U-Cl	93,52(11)
O(2)-U-O(1)	175,26(12)	O(1)-U-Cl	91,02(10)
O(2)-U-O(4)	93,96(12)	O(4)-U-Cl	82,63(7)
O(1)-U-O(4)	87,95(12)	O(3)-U-Cl	80,28(8)
O(2)-U-O(3)	90,74(12)	N(2)-U-Cl	147,80(8)
O(1)-U-O(3)	88,70(12)	N(3)-U-Cl	150,49(8)
O(4)-U-O(3)	162,52(11)		

A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P\bar{1}$ . Comparando-se o diagrama da *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup> com as projeções dos conteúdos da cela unitária do composto (4), é possível encontrar a relação entre as ilustrações. Verifica-se a presença do elemento de simetria  $\bar{1}$  (operador de inversão) pertencente ao grupo pontual  $\bar{1}$ , que se encontra localizado na origem, no centro, nos vértices e no centro das arestas da cela unitária, conforme representado na Figura 31.



**Figura 31.** Operador de simetria contido na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial  $P\bar{1}$  (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do complexo (4) (direita).

No espectro de infravermelho, apresentado na Figura 32, estão evidentes as bandas pertinentes ao grupamento imínico e também ao grupamento do anel piridínico, além da banda característica do íon  $\text{UO}_2^{2+}$ , os quais podem ser definidos após a seguinte análise<sup>55</sup>:

- Vibrações de  $\nu_s(\text{O-H})$  em 3393 a 2720  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C=N})$  em 1613  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-O}_{\text{ar}})$  em 1422  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C=C})$  e  $\nu_s(\text{C=N}_{\text{anel}})$  em 1572 a 1479  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{N-O})$  em 1384  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{alkoh}}$  em 1042  $\text{cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\delta(\text{O-U-O})$  em 900  $\text{cm}^{-1}$ .

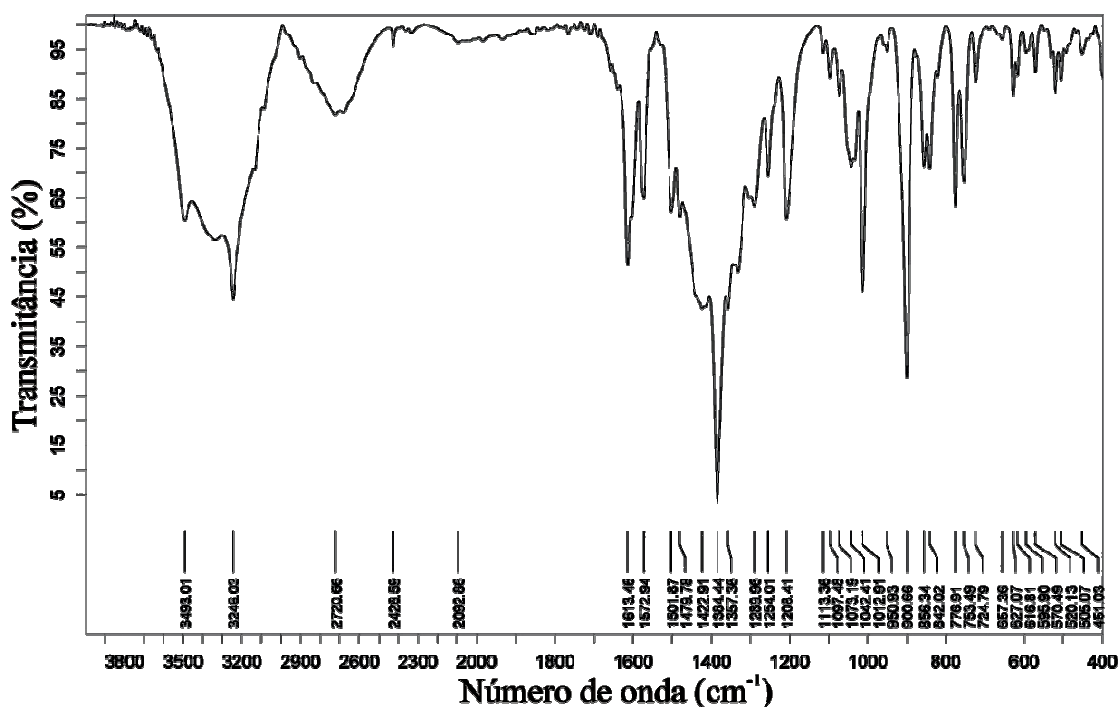
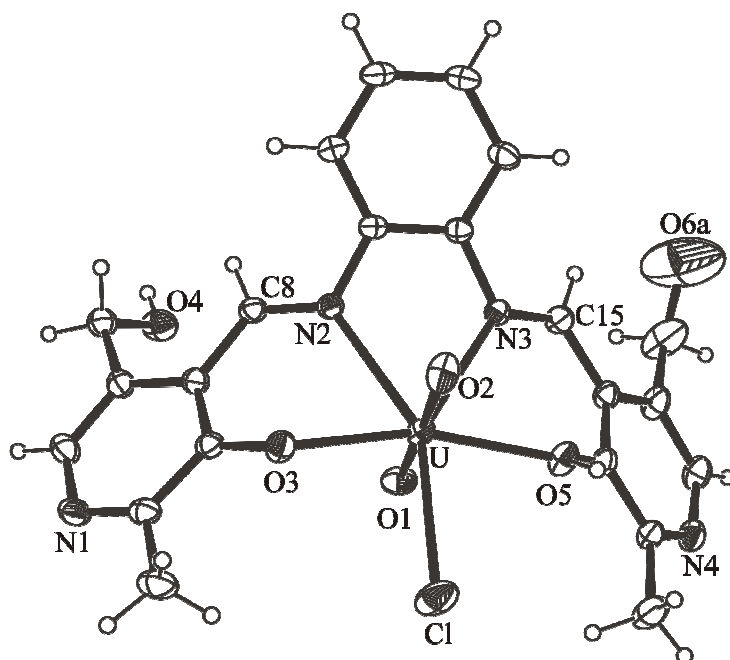


Figura 32. Espectro de infravermelho do complexo (4),  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{pyr}_2\text{phen})\text{Cl}](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.2.4 Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{UO}_2(\text{Hpyr}_2\text{phen})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)

O complexo neutro  $[\text{UO}_2(\text{Hpyr}_2\text{phen})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  (Nº 14 - *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup>). Quando se analisa a classe integral das reflexões coletadas, observa-se que não ocorrem extinções sistemáticas. Dessa forma, a cela unitária está associada ao tipo de Bravais  $P$ . O grupo espacial  $P2_1/n$  é centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue  $2/m$ . Os dados contidos na Tabela 4, página 32, resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial, pertinentes aos operadores de simetria  $2_1$  e  $c$ .

A cela unitária monoclinica inclui quatro unidades assimétricas. Cada unidade assimétrica corresponde a uma molécula do composto (5). O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura molecular de (5) é formada por uma unidade assimétrica e apresenta fórmula molecular  $[\text{UO}_2(\text{Hpyr}_2\text{phen})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , conforme representado na Figura 33.



**Figura 33.** Projeção ORTEP<sup>52</sup> da estrutura molecular do composto (5). Para maior clareza, foi omitida a molécula de solvato ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Elipsóides térmicas com 30 % de probabilidade ocupacional.

O átomo de urânio (VI) ligado a dois oxigênios está coordenado a uma molécula do ligante, *N,N'*-*o*-fenileno-bis(piridoxilidenoiminato). O ligante atua de forma polidentada, com quatro sítios de coordenação, por dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio. Então, formam-se quatro ligações em torno do centro metálico e o ligante. A quinta ligação de coordenação é preenchida por um ligante cloreto.

O centro metálico apresenta-se com número de coordenação igual a sete, conferindo-lhe uma geometria de coordenação de bipirâmide pentagonal. Esse fato é comprovado a partir da análise dos ângulos formados entre os átomos O5-U-N3, N3-U-N2, N2-U-O3, os quais variam de 63,03(11)° a 68,71(11)°. Os ângulos entre O5-U-Cl e O3-U-Cl são maiores, de 78,84(9)° e 82,38(9)°.

Os comprimentos das ligações envolvendo o átomo de urânio e os átomos de oxigênio do ligante  $\text{Hpyr}_2\text{phen}^-$  são de 2,237(3) e 2,274(3) Å, para U-O3 e U-O5, respectivamente. Já as ligações U-N2 e U-N3 são de 2,544(3) e 2,617(4) Å. Entre o átomo de urânio e o ligante cloreto, U-Cl, a ligação é mais longa, de 2,759(14) Å. Essas distâncias são compreensíveis se compararmos com os dados relatados na literatura<sup>35-42</sup>.

Nessa estrutura cristalina, há um fato relevante a ser discutido, o qual se refere ao elipsóide de oxigênio, O6a. Ao coletar os dados cristalográficos dessa estrutura, primeiro, esperava-se que o oxigênio, O6, apresentasse desordem posicional. Porém, isso não foi evidenciado pela análise dos dados coletados. Ao analisarmos os elementos

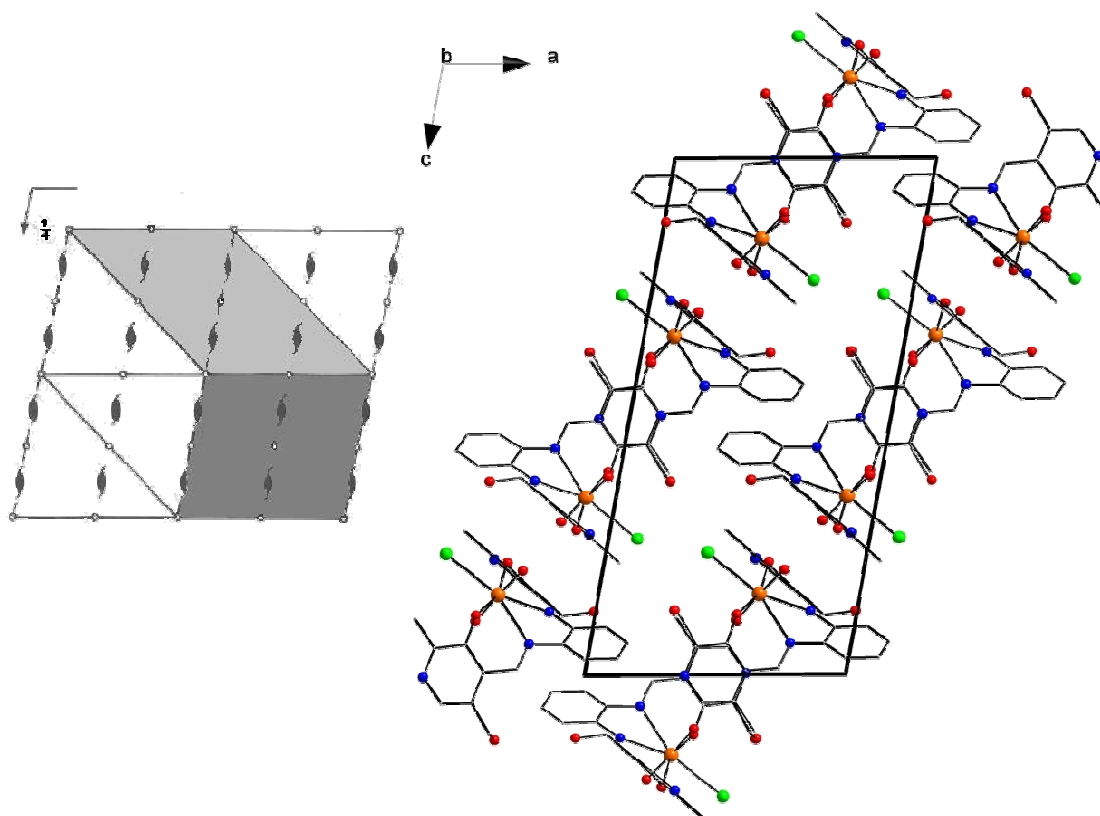
de simetria contidos na cela unitária, constatou-se que o O6a encontra-se exatamente sobre o eixo de rotação-translação e por esse motivo, o elipsóide O6a possui maior probabilidade ocupacional, como observado na Figura 33.

**Tabela 10.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (5). Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
U-O(1)	1,771(3)	O(1)-U-N(2)	88,78(14)
U-O(2)	1,782(3)	O(2)-U-N(2)	88,16(14)
U-O(3)	2,237(3)	O(3)-U-N(2)	68,71(11)
U-O(5)	2,274(3)	O(5)-U-N(2)	130,11(12)
U-N(2)	2,544(3)	O(1)-U-N(3)	89,17(16)
U-N(3)	2,617(4)	O(2)-U-N(3)	87,99(14)
U-Cl	2,7596(14)	O(3)-U-N(3)	131,73(11)
		O(5)-U-N(3)	67,08(12)
		N(2)-U-N(3)	63,03(11)
<i>Ângulos de ligação (°)</i>			
O(1)-U-O(2)	176,53(16)	O(1)-U-Cl	93,95(13)
O(1)-U-O(3)	88,67(15)	O(2)-U-Cl	89,52(11)
O(2)-U-O(3)	91,75(16)	O(3)-U-Cl	82,38(9)
O(1)-U-O(5)	91,38(15)	O(5)-U-Cl	78,84(9)
O(2)-U-O(5)	89,34(16)	N(2)-U-Cl	150,90(9)
O(3)-U-O(5)	161,18(12)	N(3)-U-Cl	145,86(9)

Para o composto (5), o qual inclui-se no grupo espacial  $P2_1/n$ , a reprodução sistemática do conteúdo de cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*<sup>51</sup>. Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária representado na Figura 34, verificam-se quatro unidades assimétricas na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento ( $c$ ) na direção cristalográfica  $[0\ 0\ 1]$ , eixo de rotação-translação ( $2_1$ ) na direção cristalográfica  $[0\ 1\ 0]$  e centros de inversão localizados nos vértices, no centro das arestas e no centro da cela unitária.





**Figura 34.** Operador de simetria contido na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/n$ . (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do complexo (5) (direita).

No espectro de infravermelho, apresentado na Figura 35, estão evidentes as bandas pertinentes ao grupamento imínico e também ao grupamento do anel piridínico, além da banda característica do íon  $UO_2^{2+}$ , os quais podem ser definidos após a seguinte análise<sup>55</sup>:

- Vibrações de  $\nu_s(O-H)$  em  $3441\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C=N)$  em  $1612\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C=C)$  e  $\nu_s(C=N_{\text{anel}})$  em  $1384\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(C-O)_{\text{alkoh}}$  em  $1041\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\delta(O-U-O)$  em  $906\text{ cm}^{-1}$ .

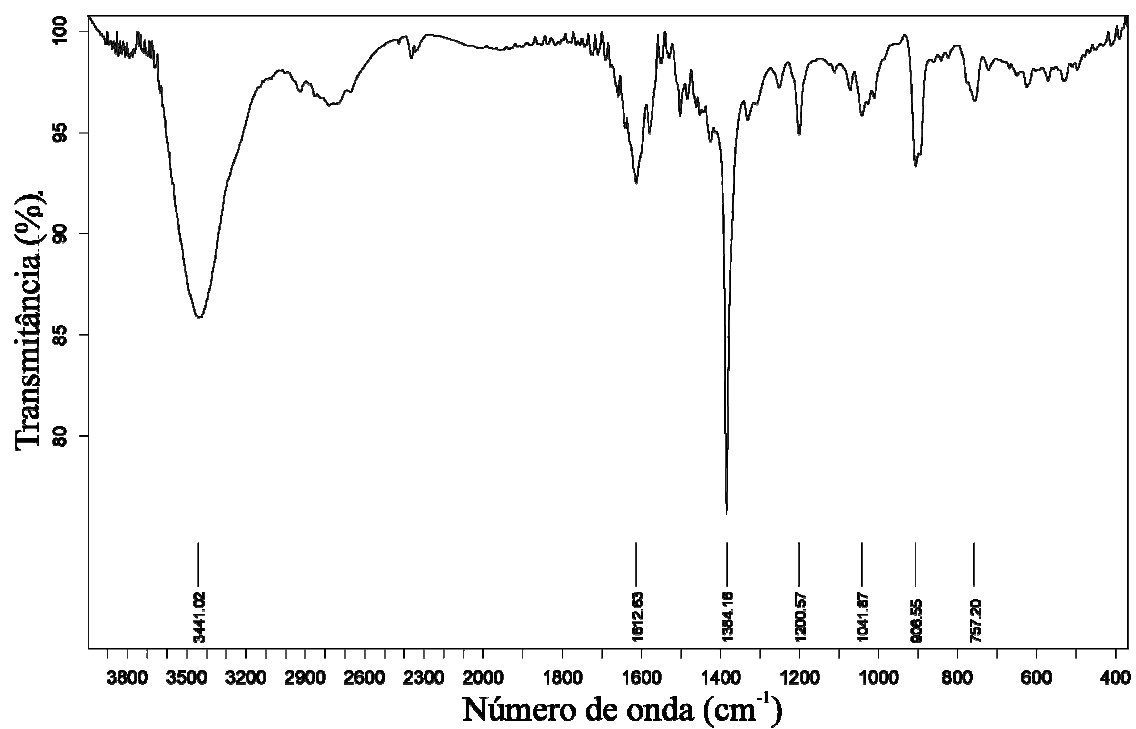


Figura 35. Espectro de infravermelho do complexo (5),  $[\text{UO}_2(\text{Hpyr}_2\text{phen})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Capítulo 5  
Parte  
Experimental

## Capítulo 5 – Parte Experimental

### 5.1 Aspectos Gerais

O metanol empregado nas reações de síntese de ligantes foi tratado a partir de técnicas usuais para remoção da umidade e destilado quando utilizado. Os demais reagentes, nitrato de uranila hexahidratado (Merck), nitrato de tório pentahidratado (IPEN), cloridrato de piridoxal, propilenodiamina, dietilenotriamina, *o*-fenilenodiamina e hidróxido de potássio foram utilizados sem tratamento prévio. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera inerte de nitrogênio, e os procedimentos de cristalização foram realizados em recipientes fechados e sob lenta evaporação do solvente.

### 5.2 Materiais e Métodos

#### 5.2.1 Análise Elementar

A análise elementar (C, H e N) dos compostos apresentados foi realizada em um analisador elementar FlashEA 1112 pertencente ao Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Os dados referentes às análises elementares realizadas seguem nas seções 5.3.1.1 a 5.3.2.2.

#### 5.2.2 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão dos compostos apresentados foram determinados em um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPEF-301 pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos da Universidade Federal de Santa Maria. Os dados referentes aos pontos de fusão determinados seguem nas seções 5.3.1.1 a 5.3.2.2.

#### 5.2.3. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia no infravermelho dos compostos apresentados foram realizadas em um Espectrofotômetro Bruker Tensor-27 Sample Compartment RT-DLaTGS, que abrange uma janela espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Os espectros de infravermelho foram registrados utilizando-se o composto na forma de uma pastilha sólida com matriz de brometo de potássio (2-3 mg do composto para cada 100 mg de brometo de potássio). As bandas de absorção mais significativas dos compostos obtidos encontram-se nas seções 4.1.1 a 4.2.4.

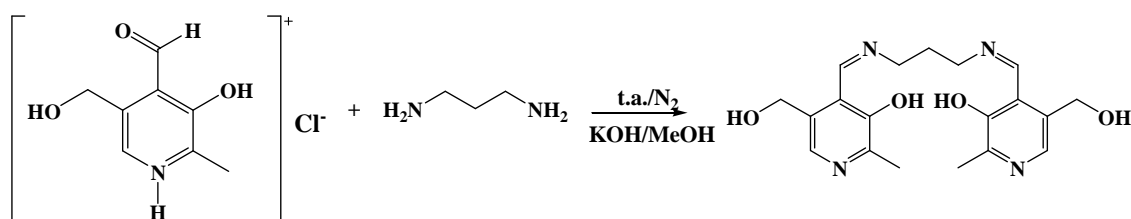
### 5.2.4. Difração de Raios X

A coleta dos dados de difração de raios X de **1-5** e **A-B** foi realizada em um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector), utilizando a radiação de Mo K $\alpha$  (0,71073 Å) com um monocromador de grafite, sendo o difratômetro pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97<sup>61</sup>. Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL-97<sup>62</sup> através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND<sup>63</sup> e ORTEP<sup>52</sup>. As Tabelas 11, 12, 13 e 14 (páginas 63, 64, 65, 66) reúnem as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **1-2**, **3**, **A-B**, e **4-5**, respectivamente.

## 5.3 Procedimentos Experimentais

### 5.3.1 Síntese dos Ligantes Derivados de Diaminas com Cadeias Alifáticas e Complexos Relacionados

#### 5.3.1.1 Síntese de N,N'-propileno-bis(piridoxilidenoiminato)



**Esquema 5.** Reação de obtenção de N,N'-propileno-bis(piridoxilidenoiminato).

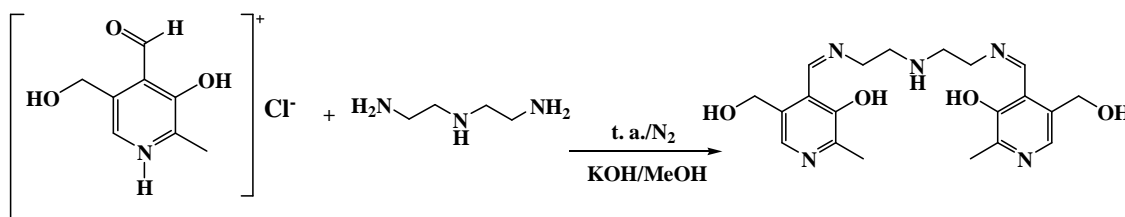
Em um balão com capacidade de 50 mL, adicionou-se 0,404 g (0,002 mol) de cloridrato de piridoxal dissolvidos em 10,0 mL de metanol. Em seguida, acrescentou-se à mistura 0,112 g (0,002 mol) de hidróxido de potássio, a fim de neutralizar a solução. Após, adicionou-se lentamente à mistura 0,084 mL ( $d = 0,887$ ; 0,001 mol) de

propilenodiamina dissolvidos em 5,0 mL de metanol. O sistema permaneceu sob agitação magnética, atmosfera inerte de nitrogênio e temperatura ambiente por 1 hora. Por fim, o produto formado foi removido por filtração.

Propriedades: Substância em pó de coloração laranja, estável ao ar;  $C_{19}H_{24}O_4N_4$  ( $372,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); Rendimento 88,4% (0,329 g; 0,884 mmol); Ponto de fusão: 198,0 – 200,0 °C; Análise elementar: experimental: C = 61,32%, H = 6,5%, N = 15,03%; teórico: C = 61,29%, H = 6,45%, N = 15,05%.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(\text{O-H})$  3156  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C-H})_{\text{ar}}$  2923 - 2840  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C=N})$  1629  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{ar}}$  1451  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C=C; C=N})_{\text{anel}}$  1405, 1295 - 1261  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{alkoh}}$  1019  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{C=C-H})$  (no plano) 787, 759, 721  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.1.2 Síntese de N,N'-dietilamina-bis(piridoxilidenoiminato)



**Esquema 6.** Reação de obtenção de N,N'-dietilamina-bis(piridoxilidenoiminato).

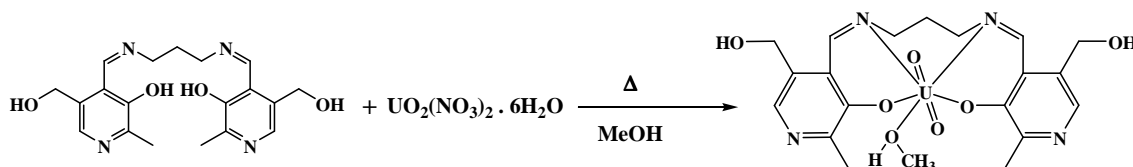
Em um balão com capacidade de 50 mL, adicionou-se 0,404 g (0,002 mol) de cloridrato de piridoxal dissolvidos em 10,0 mL de metanol. Em seguida, acrescentou-se à mistura 0,112 g (0,002 mol) de hidróxido de potássio, a fim de neutralizar a solução. Após, adicionou-se lentamente à mistura 0,107 mL ( $d = 0,96$ ; 0,001 mol) de dietilenotriamina dissolvidos em 5,0 mL de metanol. O sistema permaneceu sob agitação magnética, atmosfera inerte de nitrogênio e temperatura ambiente por 1 hora. O produto formado foi separado da solução por evaporação a alto vácuo e lavado três vezes com éter dietílico.

Propriedades: Substância em pó de coloração amarela, higroscópico;  $C_{20}H_{27}O_4N_5$  ( $401,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); Rendimento 98% (0,393 g; 0,98 mmol); Ponto de fusão: 192,0 – 194,0 °C; Análise elementar: experimental: C = 60,3%, H = 6,31%, N = 17,49%; teórico: C = 60,15%, H = 6,26%, N = 17,54%.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(\text{O-H})$  3500-3000  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C-H})_{\text{ar}}$  2928 - 2861  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C=N})$  1628  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{ar}}$  1439  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C=C; C=N})_{\text{anel}}$

1404, 1296 - 1263  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C-N})_{\text{alif}}$  1296  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})_{\text{alkoh}}$  1019  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$  865 - 640  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.1.3 Síntese de $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$ (1)

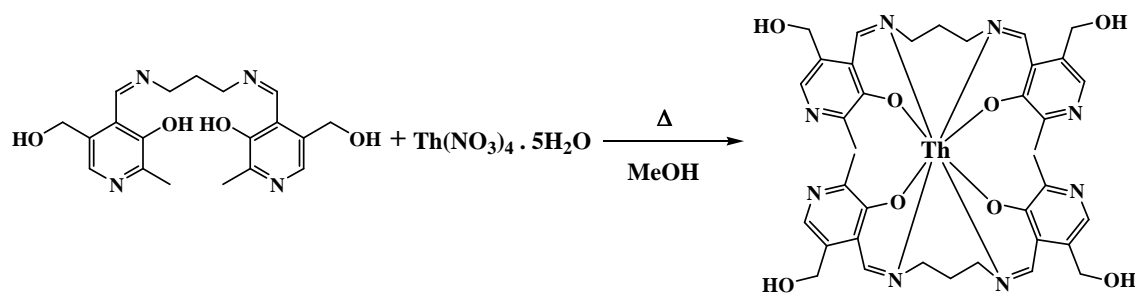


**Esquema 7.** Reação de obtenção de  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (1).

Em um balão com capacidade de 25 mL, adicionou-se 37,2 mg (0,1 mmol) de N,N'-propileno-bis(piridoxilideneiminato) dissolvidos em 8,0 mL de metanol. Após, acrescentou-se 50,0 mg (0,1 mmol) de nitrato de uranila hexahidratado. A solução reacional permaneceu sob agitação magnética e temperatura de refluxo (60,0 °C) por 1 hora. Monocristais laranjas com qualidade para difração de raios X foram obtidos em três semanas.

Propriedades: Substância cristalina de coloração laranja, estável ao ar;  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_7\text{U}$  (672,47  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); Rendimento 94,5% (0,0635 g; 0,094 mmol); Ponto de fusão: Decomposição em 233,0 °C; Análise elementar: experimental: C = 35,5%, H = 4,04%, N = 8,29%; teórico: C = 35,66%, H = 4,01%, N = 8,32%.

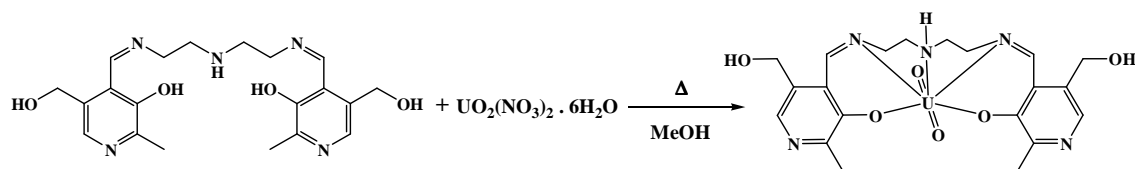
Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_{\text{s}}(\text{O-H})$  3394 - 2884  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$  1625  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})_{\text{ar}}$  1478  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C=C}; \text{C=N})_{\text{anel}}$  1384  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})_{\text{alkoh}}$  1045  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{O=U=O})$  909  $\text{cm}^{-1}$ .

5.3.1.4 Síntese de [Th(pyr<sub>2</sub>pen)<sub>2</sub>] (2)Esquema 8. Reação de obtenção de [Th(pyr<sub>2</sub>pen)<sub>2</sub>] (2).

Em um balão com capacidade de 25 mL, adicionou-se 74,4 mg (0,2 mmol) de N,N'-propileno-bis(piridoxilideneiminato) dissolvidos em 8,0 mL de metanol. Após, acrescentou-se 55,5 mg (0,1 mmol) de nitrato de tório pentahidratado. A solução reacional permaneceu sob agitação magnética e temperatura de refluxo (60,0 °C) por 1 hora. Monocristais amarelos-pálido com qualidade para difração de raios X foram obtidos após três semanas.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarelo-pálido, estável ao ar; C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Th (972,85 g · mol<sup>-1</sup>); Rendimento 52,0% (0,0506 g; 0,052 mmol); Ponto de fusão: Decomposição em 262,0 °C; Análise elementar: experimental: C = 46,5%, H = 4,98%, N = 11,5%; teórico: C = 46,72%, H = 4,92%, N = 11,47%.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(\text{O-H})$  3397 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{C=N})$  1625 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{ar}}$  1469 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{C=C; C=N})_{\text{anel}}$  1384 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{alkoh}}$  1024 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{C=C-H})$  (no plano) 887 - 611 cm<sup>-1</sup>.

5.3.1.5 Síntese de [UO<sub>2</sub>(pyr<sub>2</sub>dien)] · 2H<sub>2</sub>O (3)Esquema 9. Reação de obtenção de [UO<sub>2</sub>(pyr<sub>2</sub>dien)] · 2H<sub>2</sub>O (3).

Em um balão com capacidade de 25 mL, adicionou-se 40,0 mg (0,1 mmol) de N,N'-dietilamina-bis(piridoxilideneiminato) dissolvidos em 8,0 mL de metanol. Após,



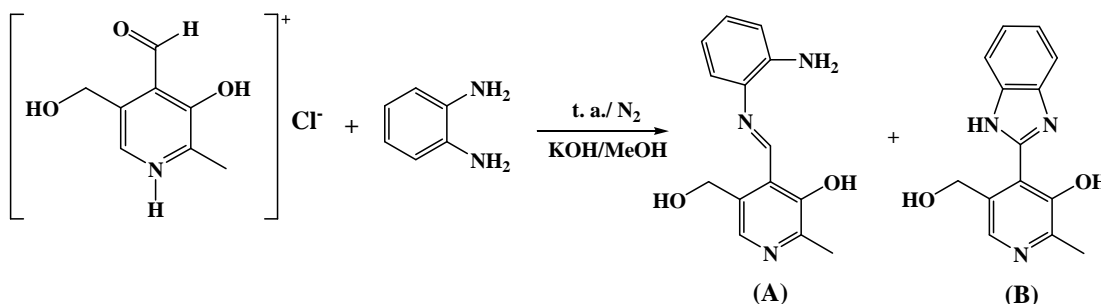
acrescentou-se 50,0 mg (0,1 mmol) de nitrato de uranila hexahidratado. A solução reacional permaneceu sob agitação magnética e temperatura de refluxo (60,0 °C) por 1 hora. Monocristais amarelos com qualidade para difração de raios X foram obtidos em três semanas.

Propriedades: Substância cristalina de coloração laranja, estável ao ar;  $C_{20}H_{29}N_5O_8U$  (705,51 g . mol<sup>-1</sup>); Rendimento 55,0% (0,0388 g; 0,055 mmol); Ponto de fusão: Decomposição em 240,0 °C; Análise elementar: experimental: C = 34,0%, H = 4,12%, N = 9,94%; teórico: C = 34,05%, H = 4,14%, N = 9,92%.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(O-H)$  3420-2943 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C=N)$  1630 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C-O)_{ar}$  1441 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C=C; C=N)_{anel}$  1395, 1347 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C-N)_{alif}$  1264 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C-O)_{alkoh}$  1009 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(O=U=O)$  900 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(N-H)$  730-547 cm<sup>-1</sup>

### 5.3.2 Síntese dos Ligantes Derivados de *o*-fenilenodiamina e Complexos Relacionados

#### 5.3.2.1 Síntese de *N*-*o*-fenileno-(piridoxilidenoiminato) (A) e *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino) (B)



**Esquema 10.** Reação de obtenção de *N*-*o*-fenileno-(piridoxilidenoiminato) (A) e *o*-fenileno-(piridoxilidenoimidazolidino) (B).

Em um balão com capacidade de 50 mL, adicionou-se 0,202 g (1,00 mmol) de cloridrato de piridoxal dissolvidos em 15,0 mL de metanol. Em seguida, acrescentou-se à mistura 0,056 g (1,00 mmol) de hidróxido de potássio, a fim de neutralizar a solução. Após, adicionou-se à mistura 0,108 g (1,00 mmol) de *o*-fenilenodiamina. O sistema permaneceu sob agitação magnética, atmosfera inerte de nitrogênio e temperatura ambiente por 1 hora. Por fim, o produto formado foi filtrado. Da solução filtrada,

obtiveram-se cristais amarelos em forma tabular com terminação em cunha e de agulha com qualidade para difração de raios X foram obtidos em 24 horas.

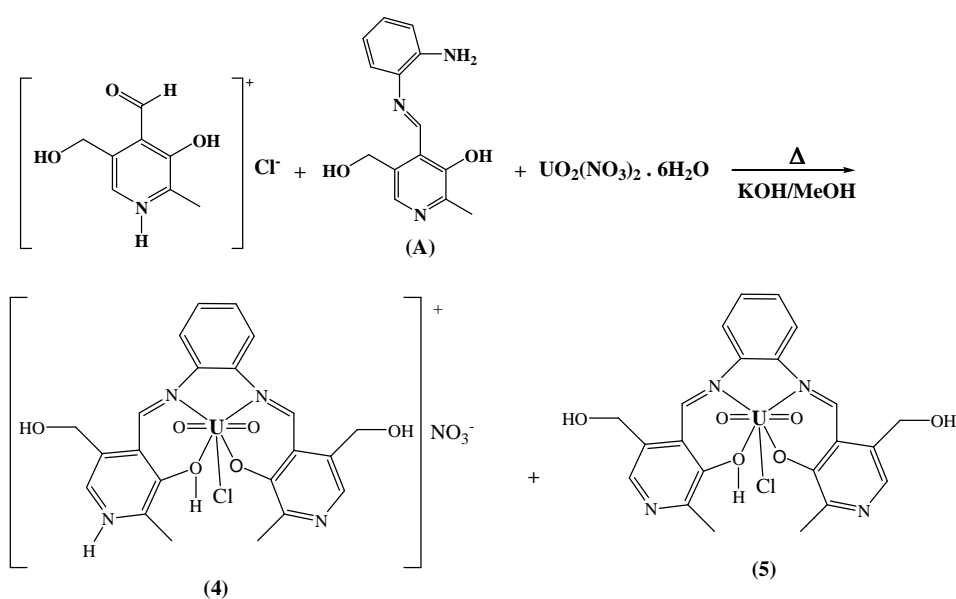
Propriedades de **(A)**: Substância cristalina de coloração amarela forma tabular com terminação em cunha, estável ao ar;  $C_{14}H_{15}O_2N_3$  ( $257,29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); Rendimento 80,10% (0,216 g; 0,84 mmol); Ponto de fusão:  $182,0 - 184,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Análise elementar: experimental: C = 65,02%, H = 5,39%, N = 16,46%; teórico: C = 65,36%, H = 5,83%, N = 16,34%.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(\text{O-H})$   $3434 - 2641 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{ar}}$   $1490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C=C; C=N})_{\text{anel}}$   $1544, 1402 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C-N})_{\text{alif}}$   $1461 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{alkoh}}$   $1032 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{N-H})$   $759-645 \text{ cm}^{-1}$ .

Propriedades de **(B)**: Substância cristalina de coloração amarela forma de agulha, instável ao ar;  $C_{14}H_{13}O_2N_3$  ( $255,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); Rendimento 18,70% (0,055 g; 0,21 mmol); Ponto de fusão:  $112,0 - 115,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Análise elementar: experimental: C = 65,5%, H = 5,21%, N = 16,02%; teórico: C = 65,88%, H = 5,09%, N = 16,47%.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(\text{O-H})$   $3406 - 2649 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C=C; C=N})_{\text{anel}}$   $1462, 1384 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C-N})_{\text{alif}}$   $1426 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C-O})_{\text{alkoh}}$   $1025 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{N-H})$   $755 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.3.2.2 Síntese de $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{pyr}_2\text{phen})\text{Cl}](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) e $[\text{UO}_2(\text{Hpyr}_2\text{phen})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)



**Esquema 11.** Reação de obtenção de  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{pyr}_2\text{phen})\text{Cl}](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4) e  $[\text{UO}_2(\text{Hpyr}_2\text{phen})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5).

Em um balão com capacidade de 25 mL, adicionou-se 20,0 mg (0,1 mmol) de cloridrato de piridoxal dissolvidos em 8,0 mL de metanol. Em seguida, acrescentou-se 8,0 mg de hidróxido de potássio, afim de neutralizar a reação. Após, adicionou-se 26,0 mg (0,1 mmol) de N-*o*-fenileno-(piridoxilidenoiminato), seguido de 50,0 mg de nitrato de uranila hexahidratado. A solução reacional permaneceu sob agitação magnética e temperatura de refluxo (60,0 °C) por 1 hora. Da mesma solução-mãe, foram obtidos monocristais amarelos com qualidade para difração de raios X em uma semana e monocristais vermelhos, depois de três semanas.

Propriedades de **(4)**: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar;  $C_{22}H_{26}ClN_5O_{11}U$  (809,96 g . mol<sup>-1</sup>); Rendimento 45,4% (0,0367 g; 0,045 mmol); Ponto de fusão: Decomposição em 205,0 °C; Análise elementar: experimental: C = 32,33%, H = 3,19%, N = 8,36%; teórico: C = 32,61%, H = 3,21%, N = 8,64%.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(O-H)$  3393 a 2720 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C=N)$  1613 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C-O)_{ar}$  1422 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C=C; C=N)_{anel}$  1572, 1479 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(NO_3)$  1384 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C-O)_{alkoh}$  1042 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(O=U=O)$  900 cm<sup>-1</sup>.

Propriedades de **(5)**: Substância cristalina de coloração vermelha, estável ao ar;  $C_{22}H_{23}ClN_4O_7U$  (728,92 g . mol<sup>-1</sup>); Rendimento 22,4% (0,016 g; 0,022 mmol); Ponto de fusão: Decomposição em 205,0 °C; Análise elementar: experimental: C = 36,53%, H = 3,27%, N = 7,68%; teórico: C = 36,23%, H = 3,15%, N = 7,68%.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(O-H)$  3441 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C=N)$  1612 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C=C; C=N)_{anel}$  1384 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C-O)_{alkoh}$  1041 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(O=U=O)$  906 cm<sup>-1</sup>.

---

**Tabela 11.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de **(1)** e **(2)**.

	(1)	(2)
Fórmula Empírica	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> U	C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Th
Massa molar (g)	672,47	972,85
Temperatura (K)	293 (2)	293 (2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$	Triclínico, $P\bar{1}$
Dimensões da cela unitária		
$a$ (Å)	10,76230 (10)	10,990 (3)
$b$ (Å)	11,9858 (2)	12,246 (3)
$c$ (Å)	18,1045 (2)	17,924 (4)
$\alpha$ (°)	90	102,53 (10)
$\beta$ (°)	102,8090 (10)	93,44 (10)
$\gamma$ (°)	90	114,19 (10)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2277,27 (5)	2117,9 (8)
Z; densidade calculada (g . cm <sup>-3</sup> )	4; 1,958	2; 1,526
Coefficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	7,176	3,577
$F(000)$	1284	964
Tamanho do cristal (mm)	0,15 x 0,15 x 0,12	0,14 x 0,14 x 0,12
Região de varredura angular $\theta$ (°)	1,94 à 30,49	1,89 à 26,49
Região de varredura dos índices	-14 $\leq h \leq$ 15, -27 $\leq k \leq$ 17, -25 $\leq l \leq$ 22	-13 $\leq h \leq$ 13, -15 $\leq k \leq$ 15, -22 $\leq l \leq$ 22
Número de reflexos coletados	28394	41807
Número de reflexos independentes	6908	8688
Integralidade da medida	99,8 %	98,8 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,679676 e 1	0,895834 e 1
Dados/restrições/parâmetros	6908/0/289	8688/0/449
Goodness-of-fit em $F^2$	1,117	1,157
Índices $R$ finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0255$ $wR_2 = 0,0699$	$R_1 = 0,0567$ $wR_2 = 0,1632$
Índices $R$ (todos os dados)*	$R_1 = 0,0428$ $wR_2 = 0,0854$	$R_1 = 0,0744$ $wR_2 = 0,1797$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	1,476 e -1,147	4,864 e -2,324

**Tabela 12.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de **(3)**.

<b>(3)</b>	
Fórmula Empírica	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub> U
Massa molar (g)	705,51
Temperatura (K)	295 (2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/n$
Dimensões da cela unitária	
$a$ (Å)	12,3458 (15)
$b$ (Å)	11,3326 (13)
$c$ (Å)	16,811 (2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90,139 (3)
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2352 (5)
Z; densidade calculada (g . cm <sup>-3</sup> )	4; 1,992
Coefficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	6,957
$F(000)$	1360
Tamanho do cristal (mm)	0,22 x 0,19 x 0,13
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,17 à 30,07
Região de varredura dos índices	-13 $\leq h \leq$ 17, -15 $\leq k \leq$ 11, -21 $\leq l \leq$ 23
Número de reflexos coletados	15262
Número de reflexos independentes	6822
Integralidade da medida	98,7 %
Correção de absorção	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,3097 e 0,6802
Dados/restrições/parâmetros	6822/0/301
Goodness-of-fit em $F^2$	1,284
Índices $R$ finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0844$ $wR_2 = 0,1887$
Índices $R$ (todos os dados)*	$R_1 = 0,1048$ $wR_2 = 0,1945$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	4,078 e -7,305

**Tabela 13.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos atribuídos de (A) e (B).

	(A)	(B)
Fórmula Empírica	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Massa molar (g)	514,58	255,27
Temperatura (K)	293 (2)	293 (2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	Ortorrômbio, <i>Pbca</i>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	12,9277 (9)	14,7516 (13)
<i>b</i> (Å)	13,4080 (10)	7,3626 (5)
<i>c</i> (Å)	14,7206 (11)	23,482 (2)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	99,310 (5)	90
$\gamma$ (°)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2518,0 (3)	2550,4 (4)
Z; densidade calculada (g . cm <sup>-3</sup> )	4; 1,357	8; 1,330
Coefficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	0,093	0,092
<i>F</i> (000)	1088	1072
Tamanho do cristal (mm)	0,23 x 0,18 x 0,15	0,77 x 0,24 x 0,12
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,47 à 24,75	2,76 à 24,61
Região de varredura dos índices	-15 $\leq h \leq$ 15, -15 $\leq k \leq$ 15, -17 $\leq l \leq$ 14	-16 $\leq h \leq$ 16, -8 $\leq k \leq$ 7, -24 $\leq l \leq$ 26
Número de reflexos coletados	23126	9525
Número de reflexos independentes	4270	2100
Integralidade da medida	98,9 %	96,5 %
Correção de absorção	Gaussiana	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,825693 e 1	0,867657 e 1
Dados/restrições/parâmetros	4270/0/343	2100/0/173
Goodness-of-fit em <i>F</i> <sup>2</sup>	0,926	1,014
Índices <i>R</i> finais [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0698 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1683	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0798 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1718
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1852 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2266	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1604 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2383
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0,286 e -0,210	0,580 e -0,484

**Tabela 14.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de (4) e (5).

	4	5
Fórmula Empírica	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>11</sub> U	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>7</sub> U
Massa molar (g)	809,96	728,92
Temperatura (K)	293 (2)	293 (2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$	Monoclínico, $P2_1/n$
Dimensões da cela unitária		
$a$ (Å)	9,2310 (15)	10,8761 (2)
$b$ (Å)	11,8550 (13)	10,2376 (2)
$c$ (Å)	14,026 (2)	21,8096 (3)
$\alpha$ (°)	114,80	90
$\beta$ (°)	94,012 (3)	100,2740 (10)
$\gamma$ (°)	97,95	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1365,9 (3)	2389,46 (7)
Z; densidade calculada (g . cm <sup>-3</sup> )	2; 1,969	4; 2,026
Coefficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	6,106	6,956
$F(000)$	780	1392
Tamanho do cristal (mm)	0,14 x 0,13 x 0,12	0,15 x 0,10 x 0,09
Região de varredura angular $\theta$ (°)	1,90 à 30,07	2,20 à 31,03
Região de varredura dos índices	-13 $\leq h \leq$ 12, -16 $\leq k \leq$ 16, -19 $\leq l \leq$ 19	-15 $\leq h \leq$ 15, -13 $\leq k \leq$ 14, -31 $\leq l \leq$ 27
Número de reflexos coletados	33135	31884
Número de reflexos independentes	7919	7567
Integralidade da medida	98,8 %	99,1 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,876983 e 1	0,874457 e 1
Dados/restrições/parâmetros	7919/0/371	7567/0/323
Goodness-of-fit em $F^2$	1,181	1,044
Índices $R$ finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0239$ $wR_2 = 0,0653$	$R_1 = 0,0362$ $wR_2 = 0,0869$
Índices $R$ (todos os dados)*	$R_1 = 0,0295$ $wR_2 = 0,0795$	$R_1 = 0,0517$ $wR_2 = 0,0934$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	2,331 e -1,348	3,063 e -1,419

# Capítulo 6

## Conclusões



## Capítulo 6 – Conclusões

Tendo em vista os objetivos propostos neste trabalho e considerando os resultados experimentais obtidos, pode-se concluir que:

- Foram sintetizados com sucesso e rendimentos expressivos, cinco novos complexos, que são:  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (**1**),  $[\text{Th}(\text{pyr}_2\text{pen})_2]$  (**2**),  $\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{dien}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{pyr}_2\text{phen})\text{Cl}](\text{NO}_3)$  (**4**) e  $[\text{UO}_2(\text{Hpyr}_2\text{phen})\text{Cl}]$  (**5**).
- O estudo de novos compostos relacionados a N,N'-piridoxilidenoimina conduz a uma nova perspectiva para a preparação dos complexos **1-5**, tornando essa metodologia promissora para a análise desses compostos *in vivo*.
- A síntese da molécula de ligante  $\text{H}_2\text{pyr}_2\text{phen}$  somente foi alcançada, com sucesso, através da inserção do centro metálico ( $\text{UO}_2^{2-}$ ), propiciando novas estratégias de síntese de ligantes.
- Através da análise estrutural por difração de raios X, verificou-se com sucesso que os compostos **4** e **5** possuem estruturas tridimensionais diferentes, pois foram separados cristalograficamente a partir de uma mesma reação.
- A partir dos dados estruturais obtidos pela difração de raios X, foi possível propor um mecanismo de reação para a formação do composto **B**, cuja estrutura, promove novas perspectivas para a compreensão de moléculas orgânicas no estado sólido.

# Capítulo 7

## Referências

## 7. Referências

1. Broderick, J. B.; Coucouvanis, D.; *Current Opinion in Chemistry Biology*. **2003**, 7, 157.
2. Bonfada, E.; Oliveira, G. M.; Back, D.F.; Lang, E.S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 878.
3. Walton, P. H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3337.
4. Cidu, R.; Carvalho, I.G.; Fanfani, L.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 8646.
5. Alencar, A.S.; Freitas, A.C.; *Radiation Measurements* **2005**, 40, 76.
6. Righi, S.; Betti, M.; Bruzzi, L.; *Microchemical Journal* **2000**, 67, 119.
7. Yamazaki, I. M.; Geraldo, L. P; *Applied Radiation and Isotopes* **2003**, 59, 133.
8. Yoshimura, E. M.; Da Silva, A. A.; *Radiation Measurements* **2005**, 40, 678.
9. Anjos, R. M.; Veiga, R.; Soares, T.; *Radiation Measurements* **2005**, 39, 245.
10. Singh, J.; Singh, H.; Bajwa, B. S.; *Radiation Measurements* **2008**, 43, S523.
11. Bellis, D.; Ma, R.; Bramall, N.; *Environmental Pollution* **2001**, 114, 383.
12. Martin, P.; *J. Environ. Radioactivity* **2003**, 65, 1.
13. Singh, S.; Malhotra, R.; Bajwa, B. S.; *Radiation Measurements* **2005**, 40, 666.
14. Hakonson-Hayes, A. C.; Fresquez, P. R.; Whicker, F. W.; *J. Environ. Radioactivity* **2002**, 59, 29.
15. Singh, S.; Malhotra, R.; Kumar, J.; *Radiation Measurements* **2001**, 34, 427.
16. Misdaq, M. A.; Elamyn, H.; *Radiation Measurements* **2006**, 41, 452.
17. Ikeda, A.; Hennig, C.; Tsushima, S.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4212.
18. Carrière, M.; Avoscan, L.; Collins, R.; *Chem. Res. Toxicol.* **2004**, 17, 446.
19. Koban, A.; Bernhard, G.; *Journal of Inorganic Biochemistry* **2007**, 101, 750.
20. Sutton, M.; Burastero, S. R.; *Chem. Res. Toxicol.* **2004**, 17, 1468.
21. Van Horn, J. D.; Huang, H.; *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 765.
22. Jeon, B.; Dempsey, B. A.; Burgos, W. D.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 5642.
23. Liu, C.; Zachara, J. M.; Zhong, L.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 4125.
24. Gu, B.; Wu, W.; Ginder-Vogel, M. A.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 4841.
25. Bender, J.; Duff, M. C.; Phillips, P.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 3235.
26. Wu, W.; Carley, J.; Gentry, T.; *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 3986.
27. Chang, Y.; Long, P. E.; Geyer, R.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 9039.
28. Suzuki, Y.; Kelly, S. D.; Kemner, K. M.; *Nature* **2002**, 419, 134.
29. Miller, A. C.; Stewart, M.; Brooks, K.; *Journal of Inorganic Biochemistry* **2002**, 91, 246.
30. Yazzie, M.; Gamble, S. L.; Civitello, E. R.; *Chem. Res. Toxicol.* **2003**, 16, 524.
31. Bensoussan, H.; Grancolas, L.; Dhieux-Lestaevel, B.; *Toxicology* **2009**, 261, 59.
32. Oliveira, G. M.; Back, D. F.; Lang, E. S.; Vargas, J. P.; *Journal of Inorganic Biochemistry* **2008**, 102, 666.
33. Kesel, A. J.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2003**, 11, 4599.
34. Takao, K.; Ikeda, Y.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1550.
35. Cametti, M.; Nissinen, M.; Cort, A. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3831.
36. Sarsfield, M. J.; Helliwell, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1036.
37. Gutowski, K. E.; Cocalia, V. A.; Griffin, S. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 526.
38. Xu, J.; Raymond, K. N.; *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 308.
39. Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de Química* 3ª Ed., Editora Bookman, Porto Alegre, **2006**.
40. Oliveira, G. M.; Back, D. F.; Lang, E. S.; *Journal of Inorganic Biochemistry* **2006**, 100, 1698.

41. Eisen, M. S.; Andrea, T.; Barnea, E.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, 692, 1074.
42. Abram, U.; Gatto, C. C.; Lang, E. S.; *Inorganic Chemistry Communications* **2002**, 5, 461.
43. G. Paolucci, G. Marangoni, G. Bandoli, D.A. Clemente, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1304.
44. Oliveira, G. M.; Back, D. F.; Lang, E. S.; *Journal of Inorganic Biochemistry* **2007**, 101, 709.
45. Jiang, J.; Chang, T.; Hsu, W.; *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, 51, 1307.
46. Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Condori, F; *Polyhedron* **2003**, 22, 53.
47. Leovac, V. M.; Joksović, M. D.; Divjaković, V.; *Journal of Inorganic Biochemistry* **2007**, 101, 1094.
48. D. Poleti, Lj. Karanović, V.M. Leovac, V. Jevtović, *Acta Crystallogr. C* **2003**, 59, m73.
49. Tido, E. Y.; Vertelman, E. M.; Koningsbruggen, P. J.; *Inorganica Chimica Acta* **2007**, 360, 3896.
50. Pessoa, J. C.; Correia, I.; Duarte, M. T.; *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2301.
51. Hahn, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2<sup>nd</sup> ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
52. Farrugia, L. J., ORTEP-3, Program for Ellipsoid Representation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
53. Kannappan, R.; Tanase, S.; Tooke, D. M.; *Polyhedron* **2004**, 23, 2285.
54. Wu, X.; Bharara, M. S.; Bray, T. H.; *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362, 1847.
55. Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 2<sup>nd</sup> ed., New York, **1975**.
56. Emam, S. M.; McArdle, P.; McManus, J.; *Polyhedron* **2008**, 27, 2379.
57. Desiraju, G. R.; *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 441.
58. Beheshti, A.; Clegg, W.; Dale, S. H.; *Inorganica Chimica Acta* **2007**, 360, 2967.
59. Sokolov, F. D.; Safin, D. A.; Zabirow, N. G.; *Polyhedron* **2006**, 25, 3611.
60. Henry, N.; Lagrenée, M.; Abraham, F.; *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, 11, 1071.
61. Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.
62. Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.
63. Branderburg, K., Berndt, M.; *J. Appl Cryst.* “DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System”, 1028, 32, **1999**.