

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**AROILBIS(*N,N*-DIETILTIOUREATOS) DE CÁDMIO (II) E
CHUMBO (II): SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Thomaz Arruda Wioppiold

Santa Maria, RS, Brasil

2014

AROILBIS(*N,N*-DIETILTIOUREATOS) DE CÁDMIO (II) E CHUMBO (II): SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Thomaz Arruda Wioppiold

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração de Química Inorgânica, da Universidade Federal
de Santa Maria, como requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Santa Maria, RS, Brasil

2014

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

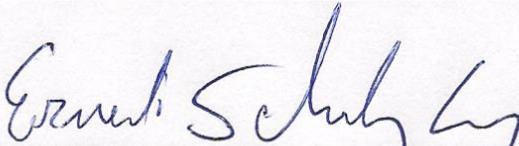
A comissão organizadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de
Mestrado

**AROILBIS(*N,N*-DIETILTIOUREATOS) DE CÁDMIO (II) E
CHUMBO (II): SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

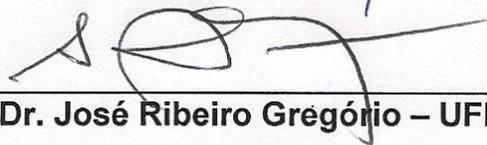
elaborada por
Thomaz Arruda Wioppiold

Como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**

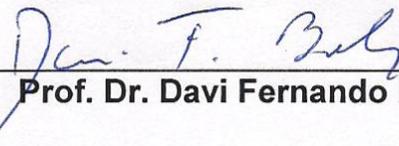
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang (Orientador) – UFSM



Prof. Dr. José Ribeiro Gregório – UFRGS



Prof. Dr. Davi Fernando Back – UFSM

Santa Maria, 18 de julho de 2014.

...a todos aquellos que, simplemente, acreditan.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo amor incondicional e, principalmente, aos meus pais, Dora e Paulo, pela confiança e pelo apoio.

Ao Prof, Dr. Ernesto Schulz Lang pela oportunidade de realização desta etapa, pela orientação e pela amizade.

Aos membros da banca, Prof. Dr. José Ribeiro Gregório e Prof. Dr. Davi Fernando Back, pelas valiosas sugestões.

Ao Prof. Dr. Ulrich Abram e à Dra. Adelheid Hagenbach, da Freie Universität Berlin, por terem sido fundamental durante a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) pela convivência diária e, principalmente, pela forte amizade que foi o alicerce para que todo este trabalho fosse realizado.

Aos secretários do Programa de Pós-graduação em Química, principalmente, ao Ademir Sartori pela competência na realização da parte burocrática.

À CAPES pelo suporte financeiro e aos outros órgãos financiadores, Fapergs e CNPq.

*“We are all apprentices in a craft where
no one ever becomes a master.”*

Ernest Hemingway

RESUMO

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

AROILBIS(*N,N*-DIETILTIOUREATOS) DE CÁDMIO (II) E CHUMBO (II): SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Autor: Thomaz Arruda Wioppiold
Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Local e data da defesa: Santa Maria, 18 de julho de 2014.

Este trabalho apresenta a síntese de dois novos ligantes pertencentes à classe das aroil*bis*(tioureias) para estudar a influência dos grupos espaçadores nas estruturas dos complexos. Utilizou-se como grupos espaçadores anéis de cinco membros contendo um heteroátomo como pirrol (NH) e furano (O). No caso do pirrol, a presença do hidrogênio ligado ao nitrogênio limita as estruturas dos seus complexos, enquanto que o anel furano, dependendo do caso, pode utilizar o seu oxigênio para coordenação com determinados metais. Com os ligantes 2,5-dicarbonilpirrol*bis*(*N,N*-diethyltiourea) (H₂L1) e 2,5-dicarbonilfuran*bis*(*N,N*-diethyltiourea) (H₂L2) foram sintetizados complexos bi-, tri- e tetranucleares com os íons metálicos Cd^{II} e Pb^{II}. No caso do Cd^{II}, houve a formação somente de compostos binucleares. Os heteroátomos tiveram a influência no número de coordenação do cádmio e na formação de um produto de decomposição do ligante. Já ao utilizar-se Pb^{II} observou-se uma grande influência do heteroátomo presente em cada ligante, o que resultou na formação de um complexo binuclear com o ligante derivado do pirrol, e de um composto tetranuclear com o ligante derivado do furano. Com Pb^{II} também foi possível a síntese de complexos trinucleares somente com o ligante derivado do furano quando na presença de outros metais como Ba^{II} e Mn^{II}. Estes complexos são semelhantes aos da literatura, porém, como a capacidade de doação do oxigênio do furano é menor em relação ao nitrogênio piridínico, foi necessária a coordenação de ligantes adicionais, o que ocasionou um decréscimo de simetria dos complexos.

Palavras-chave: aroil*bis*(tioureias), cádmio, chumbo, complexos bi-, tri- e tetranucleares.

ABSTRACT

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

CADMIUM AND LEAD AROYLBIS(*N,N*-DIETHYLTHIOUREATES): SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Author: Thomaz Arruda Wioppiold
Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Local and date of the defense: Santa Maria, July 18th, 2014.

This work introduces the synthesis of two novel ligands belonging to the aroylbis(thiourea) class to study the spacer group influence in the complexes structure. Five membered rings were utilized as spacer groups such as pyrrole and furan. The presence of the hydrogen in the pyrrole's nitrogen restricts the complexes formation while the furan ring, in some cases, can coordinate its oxygen atom to coordination with specific metals. It was synthesized bi-, tri-, tetranuclear complexes with two metal, cadmium and lead. With cadmium there was the formation only of binuclear compounds. The influence of heteroatom in the cadmium complexes was seen in the metal coordination number and in the formation of a decomposition product. Instead the lead complexes show a big structural heteroatom influence. With the pyrrol ligand had the formation of the binuclear compound while the furan ligand was formed a tetranuclear compound. The Pb^{II} and furan ligand also can form a trinuclear compound in the presence of another divalent metal such Ba^{II} and Mn^{II}. This complexes look like the literature complexes, however the donation of furan's oxygen is weaker in comparison with the pyridine's nitrogen what results in a decrease of the simmetry of this compounds.

Keywords: aroylbis(thioureas), cadmium, lead, bi-, tri-, tetranuclear complexes.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

H _x L	ligante
mmol	milimol
mg	miligrama
ar	atmosfera aberta
Et	etil
ⁿ Bu	n-butil
ⁱ Bu	iso-butil
detu	<i>N,N</i> -dietiltiourea
⁻ OAc	ânion acetato
T.A.	Temperatura Ambiente
P.F.	ponto de fusão
I.V.	Espectroscopia no Infravermelho
A.E.	Análise Elementar
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
EM	Espectrometria de Massas
IES	Ionização por eletrospray
TDV	Tempo de voo
<i>m/z</i>	razão massa/carga
δ	deslocamento químico
s	singlete
d	dublete
t	triplete
q	quartete
br	signal largo, com multiplicidade não resolvida (broad)
w	banda de intensidade fraca (weak)
m	banda de intensidade média (medium)
s	banda de intensidade forte (strong)
vs	banda de intensidade muito forte (very strong)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. Meta-aroilbístioureias e complexos	14
2.1.1. Complexos do ligante isoftaloil <i>bis</i> (<i>N,N</i> -dialquiltioureia)	14
2.1.2. Complexos do ligante dipicolinoil <i>bis</i> (<i>N,N</i> -dietiltioureia).....	18
2.2. Furano como centro de coordenação	21
3. OBJETIVOS	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1. Considerações Gerais	26
4.2. Ligantes 2,5-dicarbonilpirrol<i>bis</i>(<i>N,N</i>-dietiltioureia) e 2,5-dicarbonilfuran<i>bis</i>(<i>N,N</i>-dietiltioureia), H₂L1 e H₂L2	28
4.3. Classe I: Compostos de Cádmio (II) com os ligantes aroilbístioureias .31	
4.3.1. Complexo 1: [Cd ₂ (L1) ₂ (DMSO) ₄].....	32
4.3.2. Complexo 2: [Cd ₂ (L2) ₂ (DMSO) ₂].....	35
4.3.3. Complexo 3: [Cd ₂ (L2) ₂ (detu) ₂]	37
4.4. Classe II: Compostos de Chumbo (II) e ligantes aroilbístioureias	40
4.3.4. Complexo 4: [Pb ₂ (L1) ₂]	41
4.3.5. Complexo 5: [Pb ₂ (L2) ₂] ₂	43
4.5. Classe III: Compostos trinucleares de Pb^{II}Ba^{II}Pb^{II} e Mn^{II}Pb^{II}Mn^{II}	49
4.3.6. Complexo 6: [Pb ₂ Ba(L2) ₃ (MeOH) ₂].....	50
4.3.7. Complexo 7: [Mn ₂ Pb(L2) ₃ (DMSO)]	55
5. PARTE EXPERIMENTAL	61
5.1. Materiais e Métodos	61
5.1.1. Solventes e reagentes	61
5.1.2. Métodos de caracterização dos produtos	61

5.1.1.1.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (I.V.)	61
5.1.1.2.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H RMN)	61
5.1.1.3.	Medida de ponto de fusão (P.F.)	62
5.1.1.4.	Espectroscopia de Massas (EM)	62
5.1.1.5.	Análise Elementar (A.E.)	62
5.1.1.6.	Difração de Raios X em monocristal	62
5.2.	Síntese dos Ligantes	68
5.2.1.	Síntese dos dicloretos de diaroila	68
5.2.2.	Síntese dos ligantes H ₂ L1 e H ₂ L2	68
5.3.	Síntese dos Complexos	70
5.3.1.	Complexo 1: [Cd ₂ (L1) ₂ (DMSO) ₄]	70
5.3.2.	Complexo 2: [Cd ₂ (L2) ₂ (DMSO) ₂]	70
5.3.3.	Complexo 3: [Cd ₂ (L2) ₂ (detu) ₂]	71
5.3.4.	Complexo 4: [Pb ₂ (L1) ₂]	72
5.3.5.	Complexo 5: [Pb ₂ (L2) ₂]	72
5.3.6.	Complexo 6: [Pb ₂ Ba(L2) ₃]	73
5.3.7.	Complexo 7: [Mn ₂ Pb(L2) ₃]	73
6.	CONCLUSÕES	75
7.	PERSPECTIVAS	76
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXOS		81

1. INTRODUÇÃO

A química envolvendo aroilcalcogenoureas como ligantes já vem sendo explorada há bastante tempo, principalmente, em relação aos ligantes tiourea derivados. A partir disto, houve o interesse pela modificação deste tipo de ligante a fim de sintetizar moléculas que possuam dois grupamentos $R_2NC=(S)N(H)C(=O)$ -espaçados por um grupamento arila qualquer em sua estrutura. Esta alteração proporciona um quelato de átomos doadores O,S adicional para a coordenação de centros metálicos e a formação de complexos binucleares.

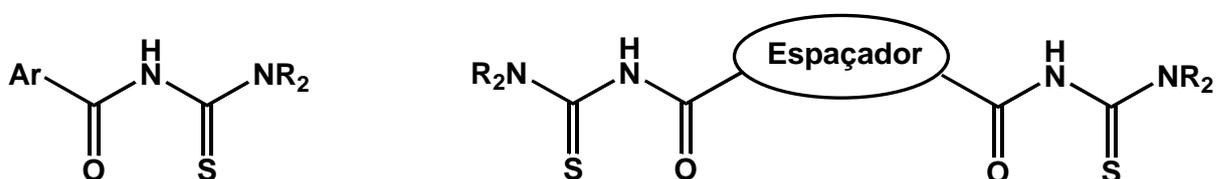


Figura 1.1. Representação da estrutura geral das aroiltioureas e a estrutura da aroilbis(tiourea) com um grupo aromático qualquer como espaçador.

A aplicação dos compostos *N,N*-di(alquil/aril)-*N'*-aciltiourea é bem variada e abrange desde a utilização das próprias tioureas como substâncias anti-HIV.¹ Como ligantes, são importantes no processo de separação e extração de metais preciosos, principalmente, os pertencentes ao grupo da platina.^{2,3} Os complexos desta classe também possuem propriedades biológicas (antifúngica, antimalárica e antitumoral),⁴⁻⁹ como é o caso dos complexos de platina, propriedades catalíticas para oxidação de álcoois em complexos de rutênio e cobre¹⁰⁻¹² e também podem ser empregados como precursores de nanomateriais no que diz respeito aos complexos de cádmio.¹³

Entretanto, a química que envolve os complexos derivados de aroilbis(*N,N*-dialquiltioureas) ainda é bem recente e conta com poucos exemplos de ligantes desta classe. Mesmo assim, a limitação dos ligantes não impede a variedade de modos de coordenação que estes compostos apresentam. As Figuras 1.2 e 1.3 mostram os modos de coordenação dos ligantes que possuem como grupos espaçadores os anéis aromáticos benzeno e piridina.

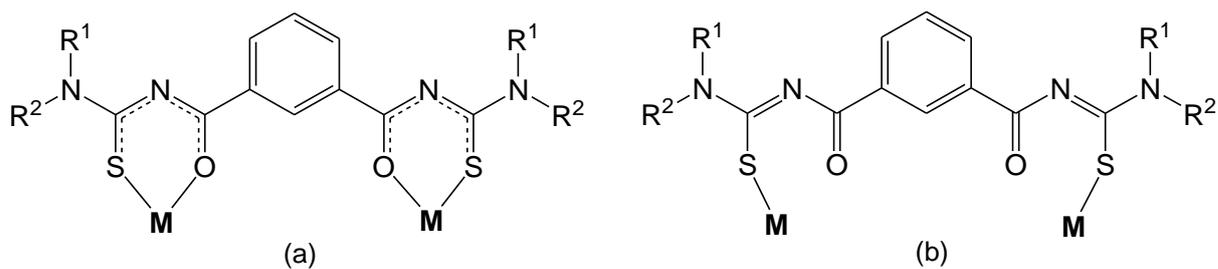


Figura 1.2. Modos de coordenação já relatados do ligante isoftaloilbis(*N,N*-dialquiltioureia).

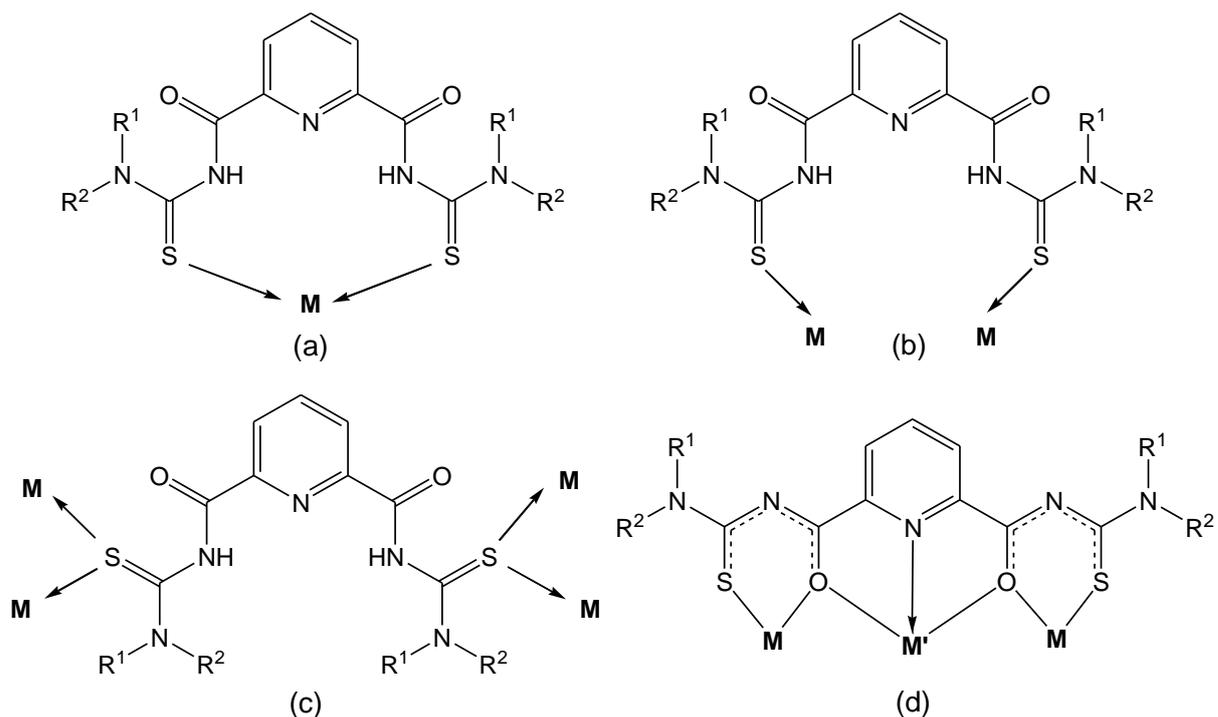


Figura 1.3. Modos de coordenação já relatados do ligante dipicolinoilbis(*N,N*-dialquiltioureia).

Como os ligantes reportados possuem apenas como espaçadores anéis aromáticos de seis membros, decidiu-se, então, sintetizar novos ligantes nos quais os grupos espaçadores sejam anéis aromáticos de cinco membros, por exemplo, furano e pirrol. Da mesma forma, sintetizar complexos com estes ligantes em que se possa estudar a influência dos heteroátomos nas estruturas.

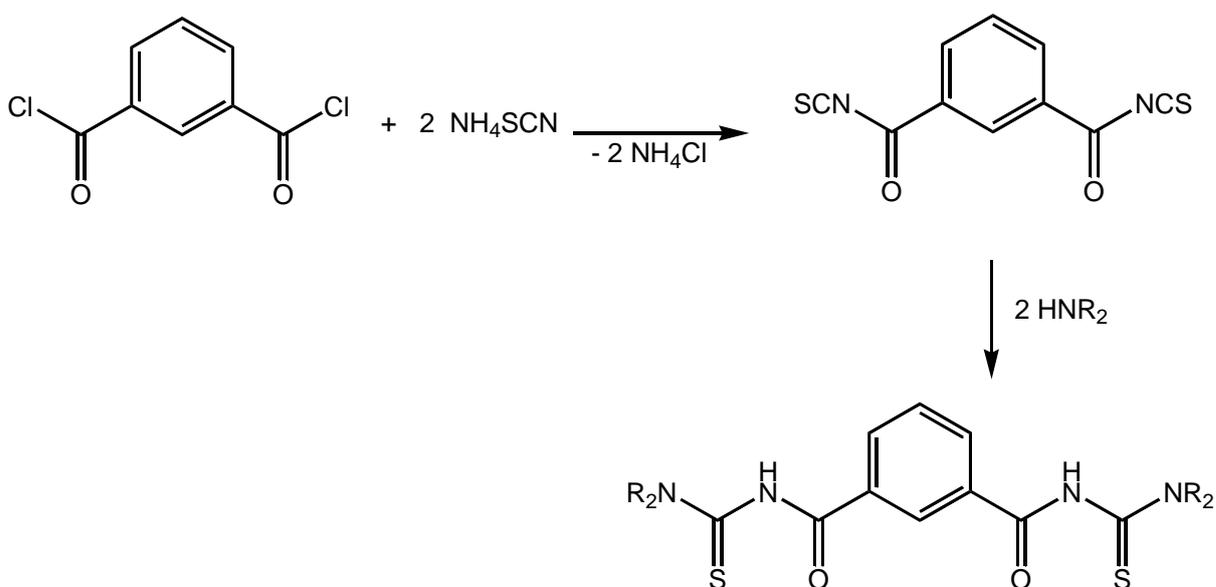
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão seguirá dois caminhos divergentes. Inicialmente, serão apresentados os relatos bibliográficos sobre aroil*b*istioureias já sintetizadas e alguns de seus produtos de complexação. Em um segundo momento serão mostrados os exemplos de compostos em que há um anel furano coordenado a um centro metálico através de seu átomo de oxigênio.

2.1. Meta-aroil*b*istioureias e complexos

2.1.1. Complexos do ligante isoftaloil*bis*(*N,N*-dialquiltioureia)

A metodologia de síntese de aciltioureias já é bem estabelecida através da reação *one-pot* entre cloreto de acila, tiocianato de potássio (ou de amônio) e uma amina (principalmente secundária).^{14,15} Logo, uma das formas mais simples de sintetizar tioureias bipodais é partindo-se de dicloretos de diacila/diarila como mostra o Esquema 2.1. Um dos reagentes mais comuns com estas características é o dicloreto de isoftaloíla (1,3-dicarbonilbenzeno), o qual foi utilizado para a síntese dos primeiros ligantes desta classe.



Esquema 2.1. Esquema de síntese do ligante isoftaloil*bis*(*N,N*-dialquiltioureia).

Foram reportadas as sínteses de três ligantes que se diferenciam apenas pelas aminas secundárias utilizadas que alteram os grupamentos R ligados aos

nitrogênios externos do ligante. Estes grupamentos não influenciam na estrutura do complexo em si, mas, de qualquer forma, serão representados como H₂La (R= Et), H₂Lb (R= ⁿBu) e H₂Lc (R= ⁱBu).

Os primeiros exemplos deste tipo de ligante foram publicados por Koch e colaboradores, em 1999, com a síntese da isoftaloilbis(*N,N*-dietiltioureia), H₂La (R = Et) e do isoftaloilbis(*N,N*-di-*n*-butiltioureia), porém sem a determinação estrutural dos compostos. Nesta mesma publicação, os autores reportam a síntese de um complexo a partir da reação equimolar entre H₂La e Pt^{II}. O complexo [Pt₂(La)₂] é binuclear com átomos de platina em uma geometria quadrática, onde os ligantes coordenam-se de forma quelato S,O através das posições *cis*. Na Figura 2.1 é possível observar que os ligantes ficam coplanares, neste caso para satisfazer a geometria preferencial da platina (II).¹⁶

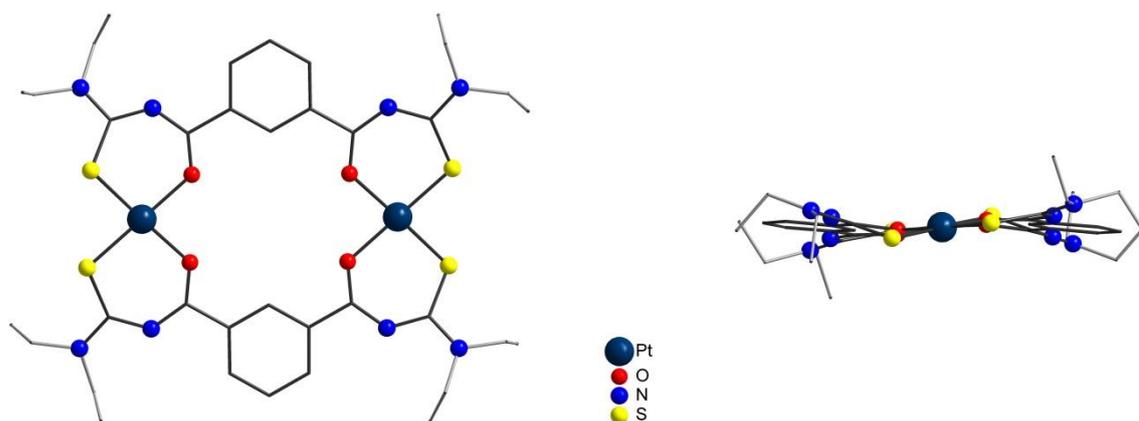


Figura 2.1. Representação molecular do composto [Pt₂(La)₂]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Por acreditar que este mesmo ligante poderia se comportar da mesma maneira com outros metais d⁸, Koch e colaboradores relataram, em 2001, complexos binucleares com Ni^{II} e Pd^{II}, [Ni₂(La)₂] e [Pd₂(Lb)₂], com colorações roxo e laranja respectivamente. Em ambos, a coordenação dos ligantes acontece através das posições *cis*. O complexo de Pd^{II} é semelhante ao complexo de Pt^{II}, o qual foi descrito anteriormente. O complexo de Ni^{II} se diferencia por formar adutos e gerar complexos do tipo [Ni₂(La)₂(X)₄] (X= piridina ou 4-dimetilaminopiridina) onde duas moléculas coordenam-se na esfera de coordenação do metal o que altera a geometria do composto de quadrático (N.C. = 4) para octaédrico (N.C. = 6). Foi observado que a formação destes adutos é reversível, pois, após a cristalização do

complexo com os adutos, pode-se perceber a desintegração dos cristais de coloração verde para o pó roxo do complexo inicial.¹⁷

Ao alterar os íons envolvidos neste tipo de reações de metais d^8 para um metal d^7 , como Co^{II} , Rodenstein e colaboradores, em 2007, reportaram a síntese do complexo $[\text{Co}_2(\text{Lc})_2(\text{MeOH})_2]$, como mostrado na Figura 2.2, obtidos na forma de cristais laranja. A grande diferença deste complexo para os anteriores é o número de coordenação do metal central que, neste caso, é igual a 5 adotando uma geometria bipiramidal trigonal ou quadrática piramidal, altamente distorcidas. Considerando uma geometria quadrática piramidal, os ligantes coordenam os seus quelatos S,O nas posições *cis* enquanto que o oxigênio de uma molécula de metanol coordena-se no topo da pirâmide. Para a formação deste complexo são necessárias condições inertes para evitar a oxidação do Co^{II} para Co^{III} .¹⁸

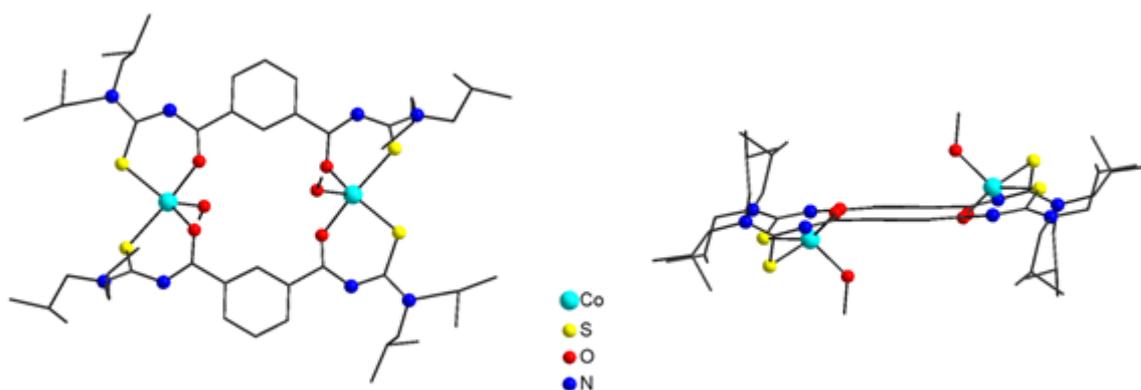


Figura 2.2. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Co}_2(\text{Lc})_2(\text{MeOH})_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Com este mesmo ligante H_2Lb , Rodenstein e colaboradores, em 2008, repetiram as reações com íons d^8 como Ni^{II} e Pd^{II} , além de outros metais como Cu^{II} (d^9), Zn^{II} e Cd^{II} (ambos d^{10}). Somente os complexos $[\text{Ni}_2(\text{Lb})_2]$ e $[\text{Cu}_2(\text{Lb})_2]$ foram obtidos na forma de cristais de coloração verde e rosa respectivamente. A caracterização estrutural destes complexos mostrou que ambos adotam uma geometria quadrática assim como os exemplos já citados. O complexo de paládio foi obtido na forma de um pó marrom, enquanto que os compostos de zinco e cádmio foram através de precipitados brancos.¹⁹

De forma a ampliar os estudos com estes ligantes, Schwade e colaboradores, em 2013, reportaram a síntese de complexos com o ligante H_2La e íons metálicos do bloco p, como In^{III} e Pb^{II} . O complexo de índio, $[\text{In}_2(\text{La})_3]$, como mostrado na Figura

2.3, apresenta três quelatos S,O coordenados ao centro metálico em posição *cis*, o que confere uma geometria octádrica aos átomos metálicos do composto. O complexo de chumbo, $[\text{Pb}_2(\text{La})_2]_n \cdot 3\text{py}$, é o primeiro exemplo onde o ligante forma polímeros de coordenação. Isto ocorre porque alguns dos ligantes adotam uma conformação *anti* em que um dos quelatos sofre uma rotação e coordena-se a outro chumbo e a estrutura cresce unidimensionalmente. Ainda há a interação de uma molécula de piridina com o chumbo. A geometria do Pb^{II} é gangorra devido ao efeito do par eletrônico quando tetracoordenado e ao considerar a interação da piridina o metal adota uma geometria piramidal quadrática. Na Figura 2.4 está representada uma parte da estrutura polimérica do composto.²⁰

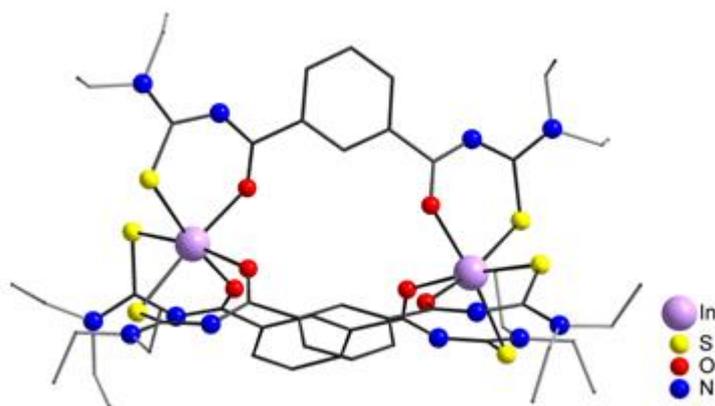


Figura 2.3. Representação molecular do complexo $[\text{In}_2(\text{La})_3]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

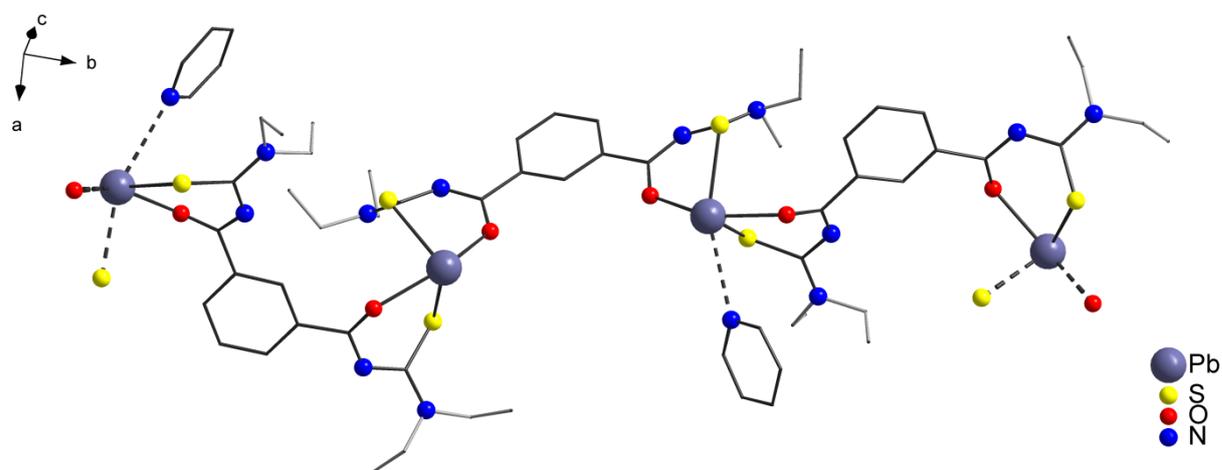


Figura 2.4. Representação da rede polimérica unidimensional do composto $[\text{Pb}_2(\text{La})_2]_n \cdot 3\text{py}$. Foram omitidos os átomos de hidrogênio e duas moléculas de piridina para maior clareza.

2.1.2. Complexos do ligante dipicolinoilbis(*N,N*-dietiltioureia)

A metodologia para a síntese dos ligantes anteriores não é válida para todos dicloretos de diarila, como é o caso do dicloreto de 2,6-dicarbonilpiridina (cloreto de dipiconila). Em 2000, Schröder e colaboradores reportaram a síntese do ligante dipicolinoilbis(*N,N*-dietiltioureia) H₂Ld a partir do dicloreto em questão e a *N,N*-dietiltioureia (detu) em acetona. A preparação deste ligante é mais trabalhosa, pois exige a síntese e isolamento da *detu*, a qual não é vendida comercialmente.²¹

O primeiro composto utilizando o ligante H₂Ld foi um complexo de Ag^I, caracterizado pelos mesmos autores onde os íons prata (I) estão coordenados apenas pelos átomos de enxofre, formando uma rede polimérica unidimensional de composição [Ag₂(H₂Ld)₃]_n(ClO₄)₂. Observa-se que, neste caso, o ligante não foi desprotonado. Desta maneira, as unidades poliméricas são catiônicas, podendo ser representadas como unidades diméricas [Ag₂(H₂Ld)₃]_n²⁺ onde íons percloratos atuam como ânions. Os átomos de prata no composto possuem uma geometria tetraédrica distorcida e alguns dos átomos de enxofre conectam dois átomos de prata através de ligações do tipo μ₂, como mostra a Figura 2.5.

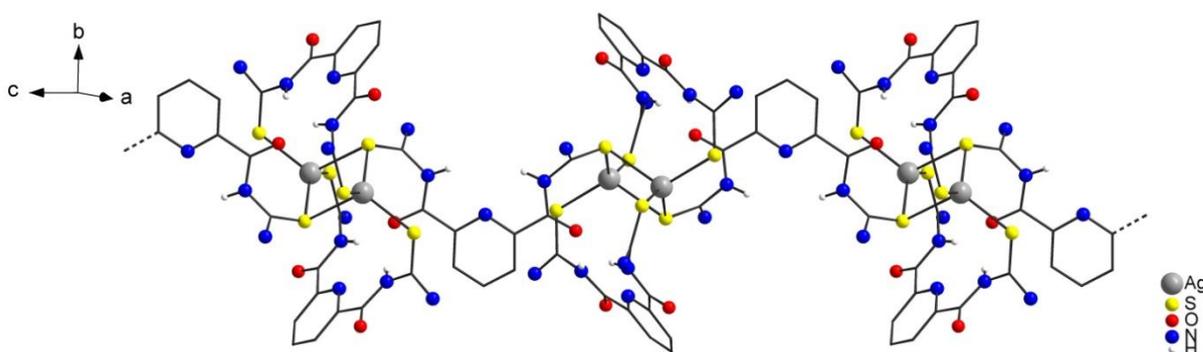


Figura 2.5. Representação do cátion polimérico do complexo [Ag₂(H₂Ld)₃]_n²⁺. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2011, dos Santos testou a reatividade do ligante H₂Ld com compostos de telúrio. Um de seus compostos foi originário da reação entre H₂Ld e TeBr₄ em que houve a redução do Te^{IV} para Te^{II} com a oxidação de parte do ligante e a formação do complexo [Te(H₂Ld)Br₂] de coloração amarela. A proporção 3:1 de ligante em relação ao TeBr₄ é utilizada para obter maior rendimento. Na estrutura, o ligante coordena-se através dos átomos de enxofre formando um anel metalocíclico de 12

membros. O átomo de telúrio adota uma geometria quadrática devido aos dois pares de elétrons isolados enquanto que os dois átomos de bromos ocupam posições *trans*. A estrutura do composto está evidenciada na Figura 2.6.²²

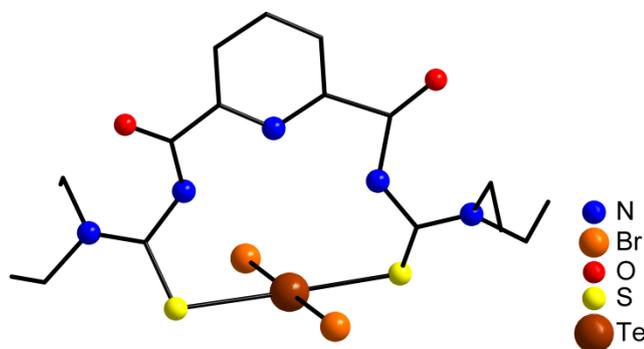


Figura 2.6. Representação molecular do complexo $[\text{Te}(\text{H}_2\text{Ld})\text{Br}_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2013, Jesudas aproveitou a presença do nitrogênio piridínico para utilizá-lo como um quelato *O,N,O*, sintetizando, desta forma, várias classes de compostos trinucleares bimetálicos. Quando a cavidade central é ocupada por algum lantanídeo têm-se a formação de complexos do tipo $\text{M}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}$ (onde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ e Zn - $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ e Yb). Já quando são utilizados metais alcalinos terrosos, obtém-se sistemas do tipo $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{a}}\text{M}^{\text{II}}$ (onde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ - $\text{M}^{\text{a}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba).²³

Um dos exemplos de Jesudas contendo um lantanídeo é o composto $[\text{GdCo}_2(\text{Ld})_2(\text{OAc})_3]$. Neste complexo há dois ligantes onde os quelatos *S,O* coordenam-se aos dois átomos de Co^{II} e os quelatos *O,N,O* coordenam-se ao lantanídeo. Neste tipo de complexo pode-se inserir o conceito de ácido-base segundo Pearson, em que o lantanídeo possui um caráter mais duro de acidez e, por isso, tende a ocupar a cavidade central do complexo. Já os metais da primeira série de transição são ácidos menos duros em relação ao lantanídeo, logo preferem ocupar as extremidades do complexo através da ligação com o quelato *S,O*, já que o átomo de enxofre é uma base menos dura em relação ao nitrogênio do outro quelato. Outro fator é que o metal que ocupa a parte central do complexo deve suportar um número de coordenação maior que seis. Neste exemplo, a esfera de coordenação do Gd^{III} é completada com quatro oxigênios de três ânions acetatos, sendo que dois deles ligam-se em ponte e coordenam-se também ao Co^{II} . Desta

forma, o lantanídeo adota número de coordenação 10 enquanto o cobalto encontra-se pentacoordenado.

Outros complexos de Jesudas apresentam três ligantes em sua estrutura, como é o caso dos compostos contendo Mn^{II} . O composto $[Mn_2Ba(Ld)_3]$ é um destes exemplos e também envolve a coordenação de um metal alcalino terroso. O Ba^{II} , neste caso, ocupa a cavidade central, enquanto o Mn^{II} ocupa as extremidades semelhante ao complexo anterior. O Ba^{II} , apesar de ser um metal relativamente macio, coordena-se aos quelatos O,N,O devido ao seu tamanho, que é maior em relação aos metais da primeira série de transição, e por aceitar um número de coordenação maior, neste caso igual a 9. Já o Mn^{II} encontra-se hexacoordenado. As estruturas de ambos os compostos são apresentadas na Figura 2.7.

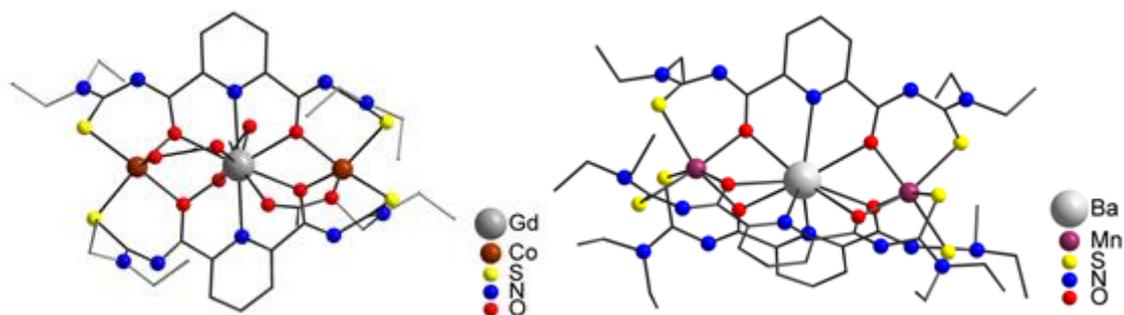


Figura 2.7. Representação molecular dos complexos $[GdMn_2(Ld)_2(OAc)_3]$ e $[BaMn_2(Ld)_3]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2014, Schwade testou a inclusão de Pb^{II} em sistemas semelhantes ao anterior. Desta forma, foram sintetizados dois novos complexos, $[Pb_2Ba(Ld)_3]$ e $[Mn_2Pb(Ld)_3]$, em que o chumbo apresenta dois comportamentos diferentes. No primeiro complexo, quando a reação é realizada com Ba^{II} , o chumbo ocupa as extremidades do complexo enquanto o bário ocupa a cavidade central do composto. Porém, quando utilizado um metal da primeira série de transição, como manganês, o chumbo ocupa a cavidade central e Mn^{II} ocupa as extremidades. Estes dois exemplos mostram que tanto Mn^{II} como Ba^{II} possuem uma preferência de coordenação nestes ligantes, bário no centro e manganês nas extremidades, enquanto que o Pb^{II} adequa-se de acordo com o outro metal presente no meio reacional. Os dois exemplos são mostrados na Figura 2.8.²⁴

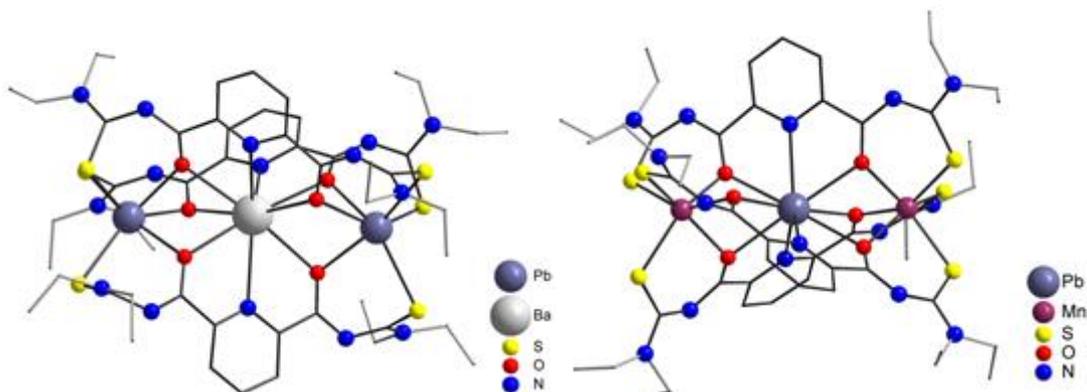


Figura 2.8. Representação molecular dos complexos $[BaPb_2(Ld)_3]$ e $[PbMn_2(Ld)_3]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A estrutura do complexo $[PbMn_2(Ld)_3]$ apresentou uma alta simetria de ordem 3 (sistema cristalino Trigonal), onde a unidade assimétrica é constituída apenas por um ligante e um terço de cada metal. Desta forma, o comprimento de ligação Pb-N é de 2,79 Å e é igual para os três átomos, pois são gerados a partir de operações de simetria. Há, também, um perfeito alinhamento entre os metais MnPbMn, o que pode ter favorecido uma simetria elevada.

Porém, na estrutura do complexo $[BaPb_2(Ld)_3]$ como os átomos de chumbo (II) ficam nas extremidades do complexo e os seus pares de elétrons são estericamente ativos, ocorre uma distorção dos ligantes para poderem satisfazer a coordenação do metal. Logo, há um decréscimo de simetria para Monoclínico, comparado com o complexo anterior. O comprimento de ligação Ba-N varia de 2,93 a 3,00 Å.

2.2. Furano como centro de coordenação

Há poucos exemplos na literatura onde se encontra um anel furano coordenado a um centro metálico através de seu átomo de oxigênio. Entretanto, podem ser encontrados vários ligantes que possuem este anel em sua estrutura, porém sem participação efetiva na ligação com o metal e, raramente, atuando em um arranjo supramolecular.²⁵ Os complexos que existem com a coordenação de um furano possuem sempre um centro de coordenação preferencial como o nitrogênio de uma imina, ou hidrazona, onde o oxigênio furânico coordena-se de maneira auxiliar.²⁶⁻²⁸ Outros exemplos são encontrados em porfirinas onde o furano substitui

um dos anéis pirrol.²⁹ Há também um exemplo onde o furano faz parte de um arranjo organometálico complexo.³⁰

Em 1983, Nelson e colaboradores sintetizaram um ligante macrocíclico a partir da reação entre 2,5-furanodicarboxaldeído e 1,2-fenilenodiamina. Este ligante conta com dois anéis furanos em sua estrutura, os quais contribuem com dois oxigênios que podem atuar como doadores, e quatro funções imina, as quais contribuem com quatro nitrogênios ao total para coordenação. Desta forma, o composto forma um anel de 18 membros com 6 átomos doadores. Foram feitos vários testes de complexação utilizando este ligante com metais alcalinos e alcalinos terrosos em que observou-se que a formação dos produtos é mais favorecida quando se aumenta o tamanho do íon a ser inserido no interior do macrociclo. Desta forma, foi possível o isolamento e a determinação estrutural do complexo de Ba^{II}.³¹

O complexo [Ba(Le)₂][BPh₄]₂ se caracteriza pela formação de uma estrutura do tipo sanduíche, onde o átomo de bário (II) localiza-se no centro dos dois anéis, porém fora do plano dos mesmos. Desta forma, o metal central adota um número de coordenação igual a 12, onde cada macrociclo contribui com a doação de seis átomos. O comprimento das ligações Ba-N variam entre 2,96 e 3,08 Å. Na Figura 2.9 é possível observar que os ligantes ficam em uma conformação estrelada.

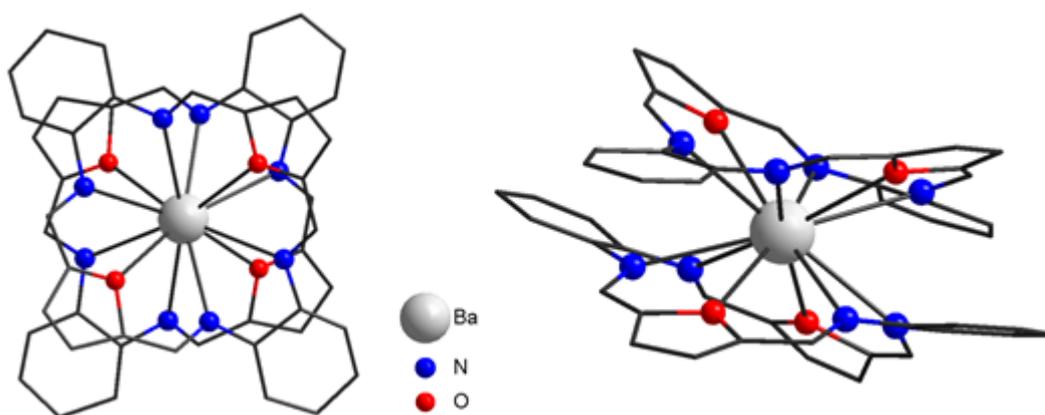


Figura 2.9. Representação do cátion [Ba(Le)₂]²⁺. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Já em 1999, Tsubomura e colaboradores utilizaram o mesmo ligante para determinar a estrutura cristalina de complexos com outros íons como Na⁺ e Pb²⁺, pois ambos haviam sido caracterizados por outras técnicas. A obtenção de cristais só foi possível por causa de uma mudança de metodologia para a síntese destes

produtos. No exemplo anterior, o ligante era feito *in situ* e o metal era o último reagente a ser adicionado na reação. Neste exemplo, o metal foi o primeiro a ser adicionado, seguido pela diamina e pelo dialdeído.³²

O complexo $[\text{Na}(\text{Le})(\text{MeOH})][\text{BPh}]$ foi sintetizado com a reação do íon Na^+ com o ligante Le formado *in situ*. Neste caso, houve a complexação de apenas um ligante, mais a coordenação de uma molécula de metanol como ligante auxiliar. O cátion sódio localiza-se no centro e no mesmo plano do macrocíclico e adota um número de coordenação igual a sete. A carga é contrabalanceada por um ânion tetrafenilborato, $[\text{BPh}_4]^-$.

Já com o íon Pb^{2+} ocorre a complexação de dois ligantes macrocíclicos com a formação de uma estrutura do tipo sanduíche $[\text{Pb}(\text{Le})_2][\text{BPh}_4]_2$, onde os dois ligantes ficam empilhados e o cátion chumbo fica no centro da estrutura, porém fora do plano dos ligantes. Neste exemplo, o chumbo adota um número de coordenação igual a 12. Os comprimentos de ligação Pb-O variam entre 2,85 e 3,10 Å e as ligações Pb-N variam entre 2,80 e 3,53 Å. Esta variação de comprimentos de ligação Pb-N mostra que o chumbo, diferentemente do bário, não fica centralizado na estrutura, como mostra a Figura 2.10. A explicação para este fenômeno pode se relacionar ao par de elétrons isolado que o Pb^{2+} possui.

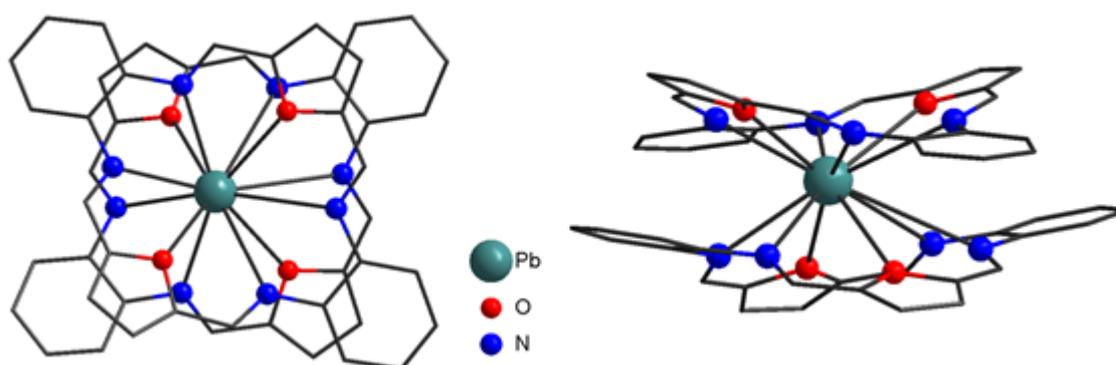


Figura 2.10. Representação do cátion $[\text{Pb}(\text{Le})_2]^{2+}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Um exemplo de ligantes que não envolvem macrociclos, mas que possuem um fragmento furano em sua estrutura, foi reportada por Zhang e colaboradores, em 2010, com a síntese de uma hidrazona (HLf) sintetizada a partir da hidrazina, 2-

fulanocarboxaldeído e ácido salicílico. Este ligante possui, em sua estrutura, um grupamento fenol adicional, o qual pode ser desprotonado para a coordenação com o metal.³³

A reação do HLf com Pb^{2+} levou à formação do complexo polimérico $[Pb(Lf)_2]_n$ do tipo diamante. O metal central é coordenado por 4 ligantes $[Lf]^-$, onde dois deles se coordenam através do quelato N,O da hidrazona e da carbonila, mais a interação dos átomos de oxigênio do furano. Outros dois ligantes se coordenam através do oxigênio do fenol desprotonado. Desta maneira, o número de coordenação do metal é igual a 8. Neste exemplo, o comprimento da ligação $Pb-O_{\text{furano}}$ é de 2,97 Å, o que representa uma média considerando os valores destas mesmas ligações no complexo de chumbo anterior. Na Figura 2.11 esta representada a estrutura tridimensional do complexo.

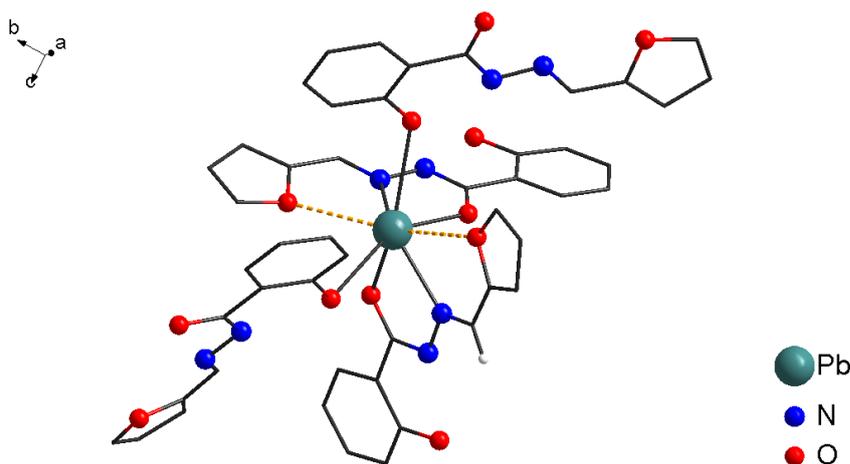


Figura 2.11. Representação da unidade polimérica $[Pb(Lf)_4]^{2-}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto o hidrogênio do fragmento hidrazona.

A partir dos complexos apresentados anteriormente derivados de aroil *bis*(*N,N*-dialquiltioureias) e dos complexos que envolvem a coordenação do fragmento furano a metais, a utilização do anel furano como grupo espaçador pode levar a formação de um ambiente de coordenação favorável para a inserção de algum outro metal na cavidade central, desde que o metal possua uma relativa afinidade pelo oxigênio como é o caso dos metais Ba^{II} e Pb^{II} .

3. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Desenvolver novos ligantes os quais sejam capazes de formar sistemas binucleares monometálicos e, por conseguinte, sistemas bimetálicos para a inclusão de um outro metal à estrutura do complexo.

Objetivos específicos:

- 1) Síntese e caracterização de novos ligantes aroil *bis*(*N,N*-dietiltioureas) derivados dos ácidos 2,5-dicarboxilicofurano e 2,5-dicarboxilicopirrol.
- 2) Síntese de complexos utilizando estes ligantes com os metais Cd^{II} e Pb^{II} e avaliação da influência do heteroátomo do grupamento espaçador nas estruturas dos compostos.
- 3) Caracterização estrutural destes compostos por difração de raios X em monocristal.
- 4) Realização de análises complementares para caracterização dos compostos como espectroscopia no infravermelho, espectrometria de massas, análise elementar e ressonância magnética nuclear de ¹H quando for apropriado a cada composto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Considerações Gerais

A partir dos exemplos destes dois tipos de ligantes, isoftaloil*bis*(*N,N*-dialquiltioureia) e dipicolinoil*bis*(*N,N*-diethyltioureia), há uma tendência natural de abranger outros tipos de grupamentos espaçadores para que se possa avaliar a influência deles nas estruturas dos complexos. A utilização de espaçadores aromáticos é uma vantagem, pois mantém os quelatos em um mesmo plano e essa rigidez não seria possível caso fossem utilizados espaçadores alquila, os quais podem facilmente sofrer distorções em sua estrutura.

Compostos heterocíclicos de cinco membros apresentam características diferentes em relação ao benzeno e à piridina. No caso do benzeno, é um anel com seis átomos de carbono sp^2 onde há uma alternância entre ligações simples e duplas e há duas formas de representação, chamadas de estruturas de ressonância. Da mesma forma, a piridina difere-se somente pela substituição de um dos átomos de carbono por um de nitrogênio. Como o nitrogênio possui um par de elétrons isolado em sua estrutura, este pode atuar como uma base de Lewis e ser um centro de coordenação. Ambos são considerados aromáticos por estarem de acordo com a regra de Hückel onde $4n + 2 = n^{\circ}$ de elétrons π , onde n deve ser um número inteiro. Neste caso, o número de elétrons π é igual a seis e n é igual a um.

Em anéis de cinco membros que possuem um heteroátomo em sua estrutura, como nos exemplos da Figura 4.1, há uma mudança de hibridização destes átomos de sp^3 para sp^2 . Desta forma, o orbital p puro dos heteroátomos conjuga-se com os outros dois pares de elétrons das ligações duplas carbono-carbono, assumindo uma configuração aromática^{34,35} com n igual a 1. O outro par de elétrons existente no furano e no tiofeno fica perpendicular aos elétrons π do anel. Assim estes pares podem atuar assim como a piridina, ou seja, como centros de coordenação e, no caso do pirrol, somente se houver a desprotonação do grupo NH.

A escolha de metais como cádmio (II) e chumbo (II) relaciona-se ao fato de ambos os metais possuírem um caráter mais macio, o qual favorece a coordenação com os quelatos O,S dos ligantes. Além disso, não há na literatura nenhuma estrutura de ligantes aroilbistioureias com o átomo de cádmio (II). Portanto, não se conhece os modos de coordenação deste metal nestes sistemas. De forma contrária, há relatos de algumas estruturas de chumbo como foi apresentado na revisão e, desta forma, a utilização deste metal servirá como modelo de comparação entre os ligantes deste trabalho e os da literatura.

4.2. Ligantes 2,5-dicarbonilpirrolbis(*N,N*-dietiltioureia) e 2,5-dicarbonilfuranobis(*N,N*-dietiltioureia), H₂L1 e H₂L2

A síntese de dois novos ligantes, 2,5-dicarbonilpirrolbis(*N,N*-dietiltioureia) (H₂L1) e 2,5-dicarbonilfuranobis(*N,N*-dietiltioureia) (H₂L2), mostrados na Figura 4.2, possibilitou a expansão dos compostos pertencentes a classe de complexos derivados de aroilbistioureias. Desta forma, a modificação do grupo espaçador traz consigo mudanças importantes na estrutura dos complexos que serão discutidas ao decorrer deste capítulo.

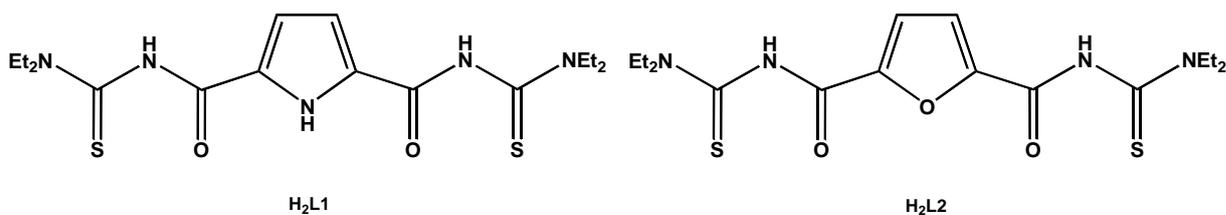
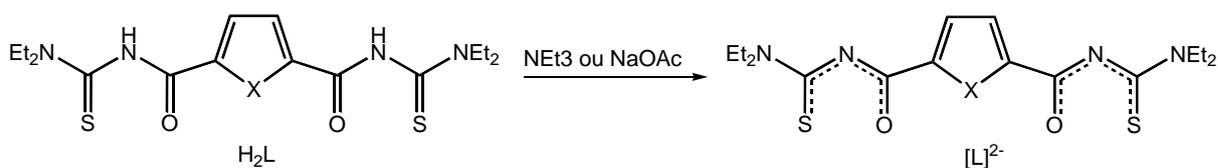


Figura 4.2. Representação dos ligantes sintetizados com grupos espaçadores pirrol (H₂L1) e furano (H₂L2).

A metodologia para a síntese destes ligantes é baseada na utilização de dicloretos de aroila, os quais são obtidos a partir da prévia reação dos respectivos ácidos dicarboxílicos com cloreto de tionila. As etapas seguintes compreendem a adição de dois equivalentes de tiocianato de amônio (ou potássio) e dois equivalente da amina secundário de interesse, neste caso a dietilamina.

Ambos os ligantes possuem dois hidrogênios ácidos (H₂L) que podem ser facilmente removidos através da adição de uma base intermediária (NEt₃ ou NaOAc)

para a formação dos ânions $[L1]^{2-}$ e $[L2]^{2-}$, como está representado no Esquema 4.2. Cada uma das cargas negativas está delocalizada entre as ligações $[O=(C)N(C)=S]^-$ dos dois braços da molécula, responsáveis pelos quelatos de coordenação. A reação destes ânions com sais metálicos bivalentes, tendo em vista os compostos apresentados na revisão bibliográfica com as isoftaloil ou dipicolinoilbistioureas, mostram tendência para a formação de complexos neutros binucleares do tipo $[M^{II}_2(L)_2]$.



Esquema 4.2. Representação da reação de desprotonação dos ligantes H_2L para a formação dos ânions $[L]^{2-}$.

Os ligantes H_2L1 e H_2L2 foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho no qual ficaram evidenciadas as bandas de estiramento N-H em 3254 e 3263 cm^{-1} e de estiramento C=O em 1693 e 1679 cm^{-1} respectivamente. A banda de estiramento N-H_{pirrol} não pode ser observada devido a sobreposição de outras bandas. No espectro de massas ambos apresentaram como pico molecular os fragmentos $[H_2L1+Na]^+$ em $m/z=406$ e $[H_2L2+Na]^+$ em $m/z=407$. Os dois ligantes foram cristalizados em uma mistura 1:1 diclorometano/metanol e os cristais foram analisados por difração de raios X em monocristal. Nas Figuras 4.3 e 4.4 são mostradas as projeções da estruturas moleculares dos ligantes H_2L1 e H_2L2 , respectivamente, obtidas a partir da difração de raios X em monocristal.

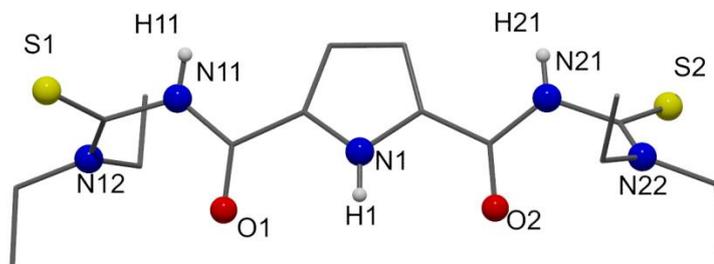


Figura 4.3. Estrutura molecular do ligante H_2L1 .

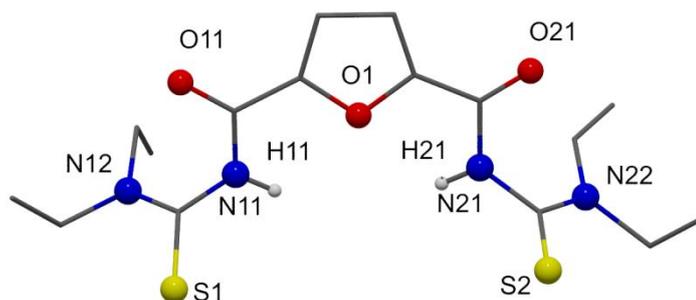


Figura 4.4. Estrutura molecular do ligante H_2L_2 .

Uma das principais diferenças das estruturas isoladas dos ligantes é a rotação das ligações carbono(pirrol)–carbono(carbonila), onde o ligante H_2L_1 adota uma conformação *syn* enquanto que o ligante H_2L_2 adota uma conformação *anti*. Isto deve-se ao fato da presença de interações entre o H1 e os oxigênios O1 e O2 das carbonilas em H_2L_1 e os hidrogênios H21 e H22 das tioureias com o oxigênio O1 do furano. Isto fica evidenciado através do comprimento das ligações C=O obtidas a partir da difração de raios X, pois a maior interação com o hidrogênio resulta em um pequeno aumento na ligação carbono-oxigênio.

No ligante H_2L_1 a distância média entre o carbono e oxigênio das carbonilas é de 1,229 Å. Já no ligante H_2L_2 o comprimento da ligação C=O de carbonilas isoladas, ou seja, que não interagem com nenhum hidrogênio é de 1,203 Å, enquanto que o comprimento de ligação em carbonilas que fazem ligações com dois hidrogênios é de 1,239 Å. Na Figura 4.5 está representado o arranjo formado pelas ligações de hidrogênio, onde os dois tipos de carbonila que o ligante H_2L_2 apresenta podem ser visualizados.

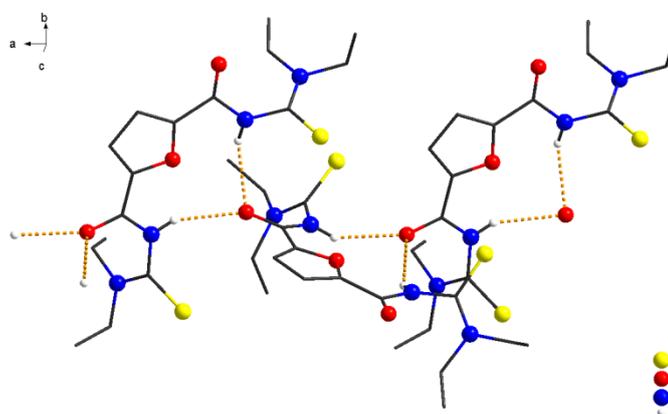


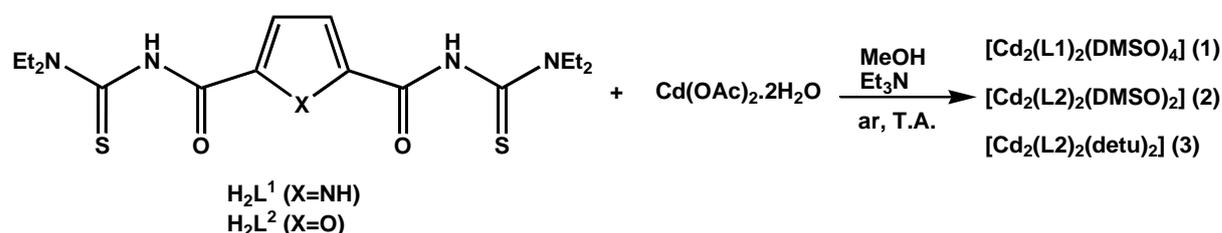
Figura 4.5. Representação do arranjo tridimensional do ligante H_2L_2 através de ligações de hidrogênio.

Este fato também pode ser observado através da frequência de estiramento da carbonila no espectro de infravermelho dos ligantes. Os números de onda são de 1693 e 1679 cm^{-1} para os ligantes H_2L^1 e H_2L^2 , respectivamente. Neste caso, o maior número de onda corresponde a uma maior força de ligação e, conseqüentemente, um menor comprimento de ligação.

Apesar do ligante H_2L^1 possuir como grupo espaçador um anel pirrólico com um hidrogênio ácido na ligação N-H, observou-se que este não é desprotonado com a adição de uma base intermediária. Por este motivo, reações que tratam da desprotonação do anel pirrólico não serão abordadas nesta seção e serão tratadas como perspectivas futuras.

4.3. Classe I: Compostos de Cádmiio (II) com os ligantes aroil*b*istioureias

O Esquema 4.3 apresenta as reações realizadas envolvendo acetato de cádmio(II) e os ligantes aroil*b*istioureias.



Esquema 4.3. Esquema de reação para os complexos de Cd^{II} .

Há apenas um complexo reportado na literatura da reação entre Cd^{II} e aroil*b*istioureia, onde utilizou-se como ligante a isoftaloil*bis*(*N,N*-isobutiltioureia), no entanto este não teve a sua estrutura cristalina determinada por difração de raios X em monocristal.⁵ Por este motivo, decidiu-se reproduzir a reação de Cd^{II} com o ligante isoftaloil*bis*(*N,N*-dietiltioureia) para a avaliação da estrutura do complexo formado com este metal, onde a aroil*b*istioureia possui um grupo espaçador benzeno. A síntese foi realizada utilizando-se um equivalente de acetato de cádmio (II) e um equivalente do ligante, em metanol, com a presença de base (NEt_3). O sólido branco formado foi seco e redissolvido em DMSO para a obtenção de cristais incolores, os quais foram analisados por difração de raios X, revelando uma

estrutura binuclear, de composição $[\text{Cd}_2(\text{La})_2(\text{DMSO})_2]$, como mostra a Figura 4.6. Como a estrutura não faz parte do trabalho, a figura é apenas uma ilustração e não será discutida em maiores detalhes.

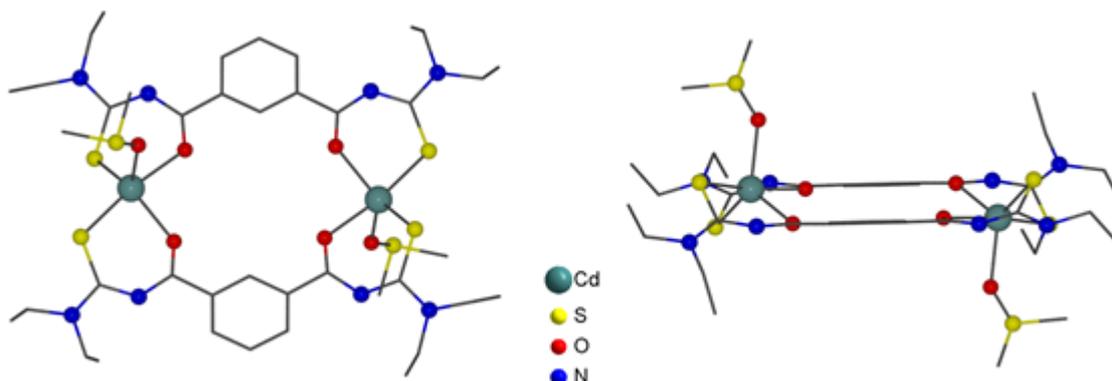


Figura 4.6. Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{Cd}_2(\text{La})_2(\text{DMSO})_2]$.

4.3.1. Complexo 1: $[\text{Cd}_2(\text{L1})_2(\text{DMSO})_4]$

O primeiro complexo a ser discutido foi obtido através da reação de um equivalente de acetato de cádmio e um equivalente do ligante 2,5-dicarbonilpirrolbis(*N,N*-dietiltioureia) ($\text{H}_2\text{L1}$), em metanol, com a presença de base (NEt_3). O sólido amarelo formado foi analisado por técnicas como infravermelho e espectrometria de massa. Os dados de infravermelho sugeriram a coordenação do ligante devido ao deslocamento da banda de estiramento da carbonila (ν do $\text{C}=\text{O}$) de 1679 para 1495 cm^{-1} . Também foi possível observar uma banda fina e fraca em 3454 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{N-H}_{\text{pirrol}}$, a qual ficava sobreposta no ligante puro pelo estiramento $\text{N-H}_{\text{ácido}}$. A espectrometria de massa deste composto revelou a formação de um íon molecular de razão massa/carga (m/z) igual a 989, referente ao íon $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Para a obtenção de cristais, o sólido foi dissolvido em uma solução 1:1 $\text{DMSO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, sendo obtidos cristais amarelo claros. Os cristais, então, foram analisados por difração de raios X e mostraram a formação de um complexo dinuclear de cádmio, com composição $[\text{Cd}_2(\text{L1})_2(\text{DMSO})_4]$, como mostrado na Figura 4.7.

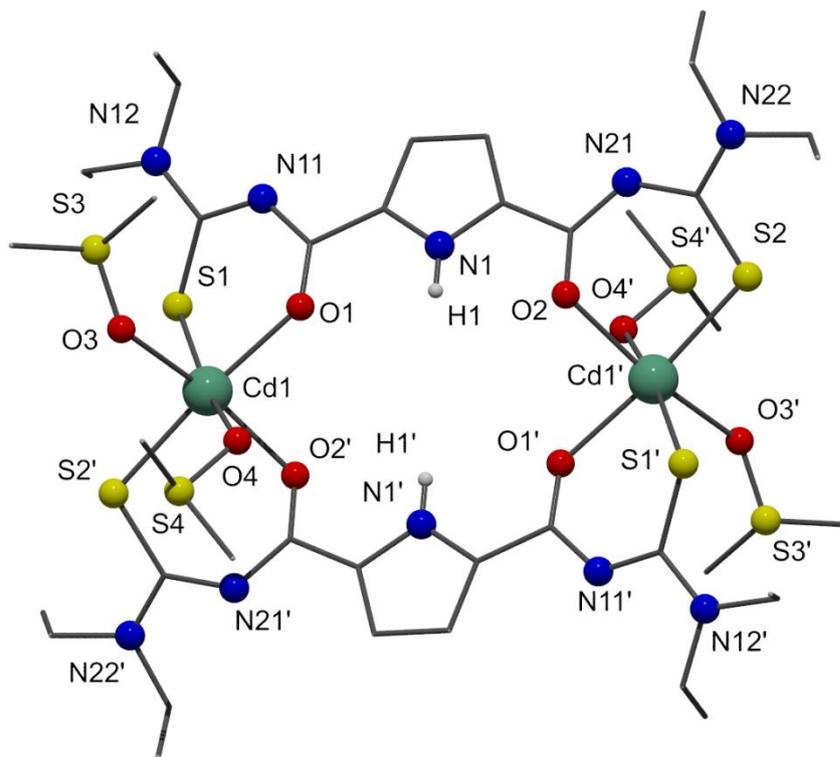


Figura 4.7. Estrutura molecular do complexo **1**, $[\text{Cd}_2(\text{L}1)_2(\text{DMSO})_4]$. Código de simetria: (') 2-x,-y,-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto os hidrogênio pirrólicos.

Devido ao cádmio apresentar, normalmente, número de coordenação igual a 5 ou 6 faz com o metal precise de um coligante para satisfazer a sua esfera de coordenação e cristalizar, já que os ligantes apresentam 4 sítios de coordenação. O fato de as duas moléculas de DMSO entrarem em posição *cis* sugere que a geometria do metal no sólido de composição $[\text{Cd}_2(\text{L}1)_2]$, é gangorra. Isto faz sentido, pois como o cádmio trata-se de um metal macio, os ligantes podem sofrer torções para se ajustarem a sua esfera de coordenação. A configuração *trans* só seria possível se o metal adotasse uma geometria intermediária quadrática com os ligantes rígidos, o que é pouco provável já que isto somente é observado em metais da primeira série de transição.

Esta geometria faz com que os dois ligantes fiquem paralelos entre si em planos diferentes. Na Figura 4.8 é possível observar que os anéis pirrólicos e as carbonilas estão no mesmo plano, enquanto que os átomos de enxofre ficam torcidos. Os íons Cd^{II} possuem número de coordenação 6 estando ligado a quatro átomos de oxigênio e a dois átomos enxofre como mostra a Figura 4.9. A geometria adotada pelo metal é octaédrica.

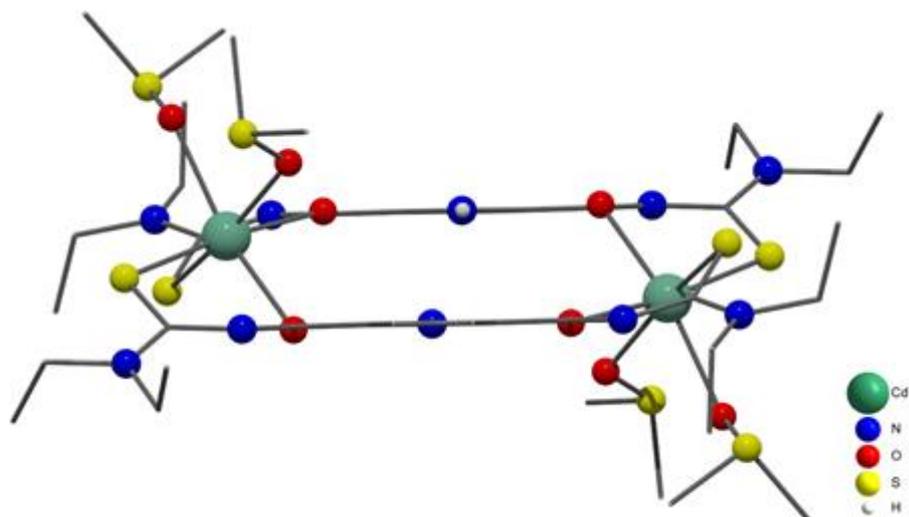


Figura 4.8. Projeção da estrutura do complexo 1 paralela ao plano dos ligantes.

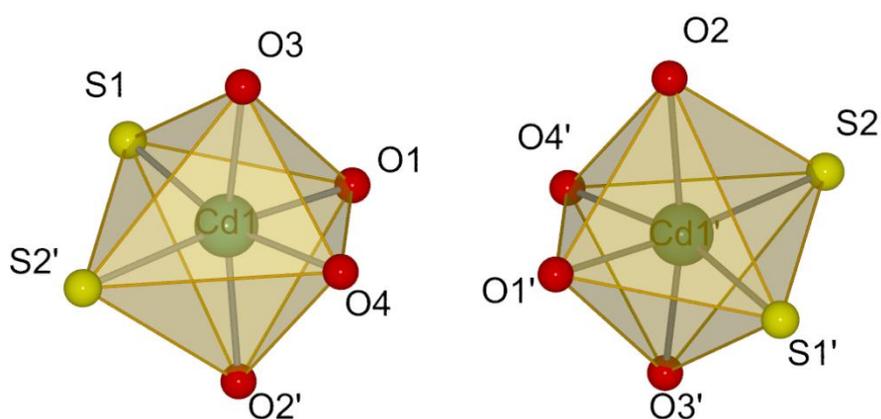


Figura 4.9. Poliedros de coordenação dos átomos de cádmio no complexo 1. Código de simetria: (') 2-x,-y,-z.

Tabela 4.1. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo 1, $[\text{Cd}_2(\text{L1})_2(\text{DMSO})_4]$.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Cd1-O1	2,2810(14)	O1-Cd1-O2'	90,23(5)	
Cd1-O2'	2,3100(15)	O1-Cd1-O3	92,90(6)	
Cd1-O3	2,3919(17)	O1-Cd1-O4	85,94(5)	
Cd1-O4'	2,3352(14)	O1-Cd1-S1	84,03(4)	
Cd1-S1	2,5577(5)	O1-Cd1-S2'	173,55(4)	
Cd1-S2	2,5698(6)	O2'-Cd1-O3	160,35(5)	
		O2'-Cd1-O4	83,55(5)	
S1-C12	1,735(2)	O2'-Cd1-S1	106,10(4)	
S2'-C22	1,730(2)	O2'-Cd1-S2'	83,64(4)	
		O3-Cd1-S1	93,52(4)	

O1-C11	1,253(3)	O3-Cd1-S2'	93,55(5)
O2-C21	1,262(2)	O4-Cd1-O3	77,35(6)
		O4-Cd1-S1	166,07(4)
		O4-Cd1-S2'	95,34(4)
		S1-Cd1-S2'	95,708(18)

Operadores de simetria: (') 2-x,-y,-z

4.3.2. Complexo 2: $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(\text{DMSO})_2]$

O complexo 2 foi sintetizado de maneira análoga ao anterior, apenas substituindo o ligante $\text{H}_2\text{L1}$ pelo ligante 2,5-dicarbonilfuranobis(*N,N*-dietiltiourea) $\text{H}_2\text{L2}$, em metanol, com adição de base. O sólido obtido foi analisado por espectroscopia no infravermelho e por espectrometria de massas. O infravermelho mostrou a complexação do ligante através da diminuição do $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ de 1693 cm^{-1} , no ligante, para 1551 cm^{-1} , no complexo. O espectro de massas mostrou a formação dos íons $[\text{M}+\text{Na}]^+$ e $[\text{M}+\text{K}]^+$ com m/z iguais a 1013 e 1028, respectivamente.

Para a obtenção de cristais, o sólido foi dissolvido em uma solução 1:1 DMSO/ CH_2Cl_2 . Ao manter o sólido dissolvido sob agitação observa-se a formação de um novo precipitado, o qual se mostrou insolúvel nos solventes testados. Desta forma, é necessário parar a agitação logo quando a solução torna-se límpida. Os cristais obtidos foram analisados por difração de raios X e mostraram a formação de um complexo dinuclear de cádmio, com composição $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(\text{DMSO})_2]$, conforme mostra a Figura 4.10.

Assim como o complexo anterior, os ligantes ficam paralelos entre si, porém em planos diferentes. A distância interplanar do complexo 2 é um pouco menor em relação ao complexo 1. Na Figura 4.11 é possível observar que o anel furano e as carbonilas ficam no mesmo plano enquanto que os átomos de enxofre ficam torcidos, mas no mesmo plano do outro ligante.

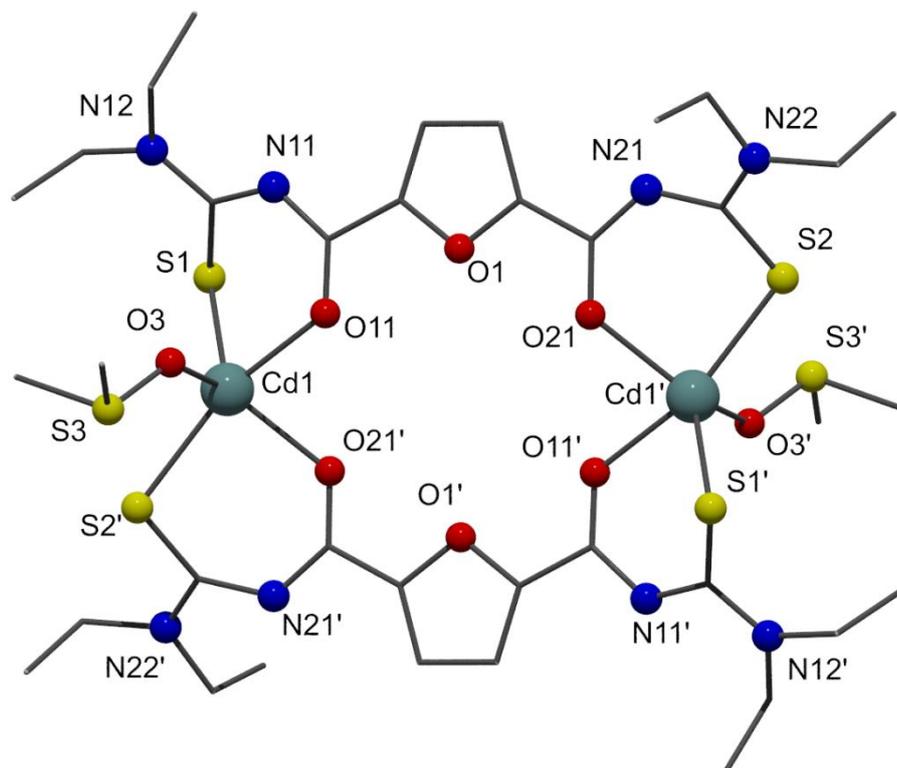


Figura 4.10. Estrutura molecular do complexo **2**, $[\text{Cd}_2(\text{L}2)_2(\text{DMSO})_2]$. Código de simetria: $(')-x,1-y,2-z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

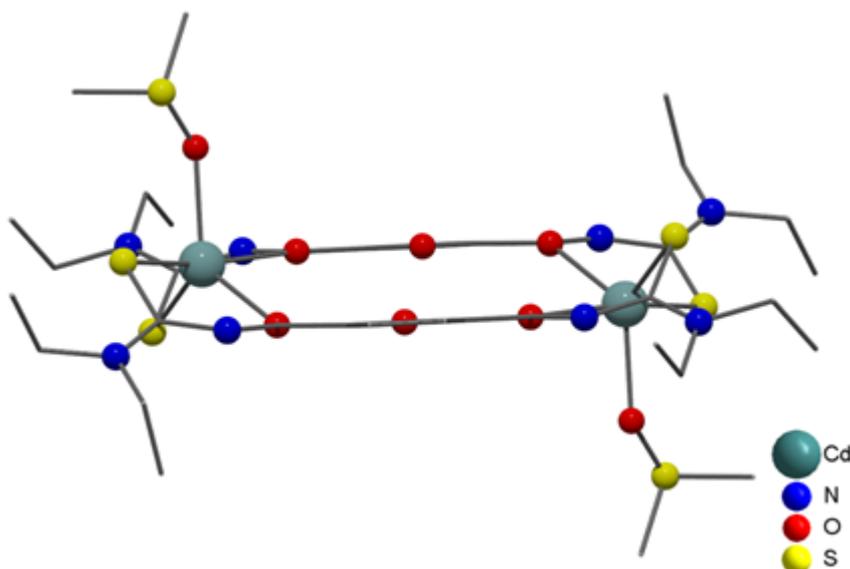


Figura 4.11. Projeção da estrutura do complexo **2** paralela ao plano dos ligantes.

Os íons Cd^{II} possuem número de coordenação igual a 5 com 4 posições ocupadas por átomos O,S provenientes dos dois ligantes e por um oxigênio de uma molécula de DMSO. A geometria do complexo é bipiramidal trigonal distorcida, onde

os átomos O11 e S2 ocupam as posições axiais e os átomos O21, O3 e S1 ocupam as posições equatoriais, como está evidenciado na Figura 4.12.

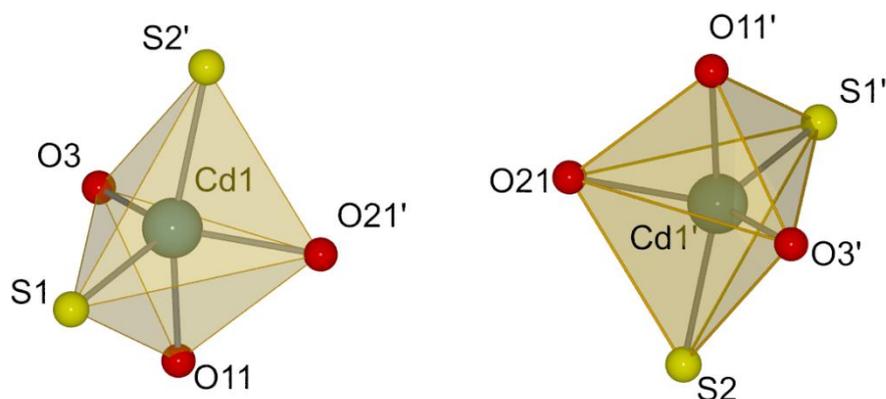


Figura 4.12. Poliedros de coordenação dos átomos de Cádmi no complexo **2**. Código de simetria: (') -x,1-y,2-z.

Tabela 4.2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo **2**, $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(\text{DMSO})_2]$.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Cd1-O11	2,246(3)	O11-Cd1-O21'	82,76(10)
Cd1-O21'	2,245(3)	O11-Cd1-O31	81,54(12)
Cd1-O31	2,270(3)	O11-Cd1-S1	84,88(7)
Cd1-S1	2,5208(10)	O11-Cd1-S2'	161,03(7)
Cd1-S2'	2,5282(10)	O21'-Cd1-S1	113,93(9)
		O21'-Cd1-S2'	86,28(7)
S1-C12	1,753(4)	O31-Cd1-O21'	128,98(15)
S2-C22	1,737(4)	O31-Cd1-S1	112,55(12)
O11-C11	1,248(4)	O31-Cd1-S2'	93,56(10)
O21-C21	1,263(4)	S1-Cd1-S2'	113,79(3)

Operadores de simetria: (') -x,1-y,2-z

4.3.3. Complexo **3**: $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(\text{detu})_2]$

O complexo **3** foi obtido na tentativa de cristalizar o complexo $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2]$ sem a presença de um ligante auxiliar. Realizou-se uma reação em interface onde o ligante foi dissolvido em diclorometano com a presença de base e o acetato de cádmio (II) foi dissolvido em metanol. A solução de diclorometano foi adicionada em um tubo de

ensaio e a solução de metanol foi adicionada na parte superior lentamente. Uma sobrecamada de metanol puro foi adicionada entre as camadas para evitar a imediata precipitação do produto. Durante a difusão das camadas observou-se o escurecimento da interface, seguida pela formação de cristais em formato de agulhas. Os cristais foram, então, analisados por difração de raios X em monocristal e mostraram a formação de um complexo dinuclear de cádmio com composição $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(\text{detu})_2]$, (onde *detu* refere-se a *N,N*-dietiltioureia). Na Figura 4.13 é apresentada a estrutura molecular do complexo **3**.

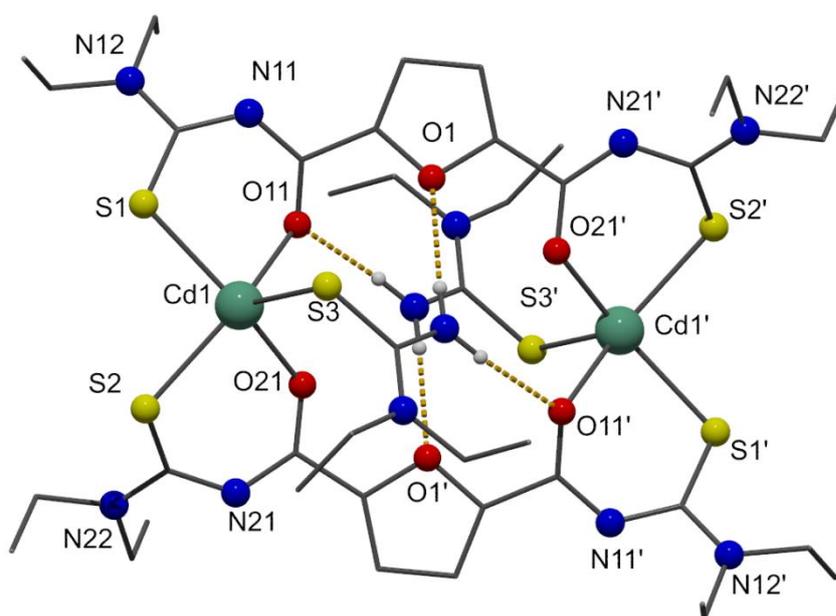


Figura 4.13. Estrutura molecular do complexo **3**, $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(\text{detu})_2]$. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza, exceto os hidrogênios da *detu* para evidenciar as ligações de hidrogênio.

O composto formado teve a coordenação auxiliar de duas moléculas de *N,N*-dietiltioureia, proveniente da decomposição do ligante, atuando como coligante. Uma molécula de $\text{H}_2\text{L2}$ decompôs-se em dois equivalentes de *N,N*-dietiltioureia e no ácido 2,5-furanodicarboxílico já que os solventes utilizados continham resíduos de água. A repetição da reação em solventes anidros gerou o mesmo precipitado citado no complexo 2.

Neste complexo os ligantes estão em um mesmo plano enquanto que os íons Cd^{II} estão acima e abaixo do plano dos ligantes respectivamente. Na Figura 4.14 observa-se que os anéis furano estão em um mesmo plano e as carbonilas estão levemente torcionadas para fora do plano do anel, assim como os átomos de

enxofre que mantêm o mesmo padrão de torção. O número de coordenação do cádmio é igual a cinco onde 4 posições são ocupadas pelos átomos O,S dos dois ligantes e um átomo de enxofre da *N,N*-dietiltioureia. A geometria do complexo é piramidal quadrática onde os átomos O11, O21, S1 e S2 formam a base da pirâmide e S3 localiza-se no topo do poliedro como está evidenciado na Figura 4.15.

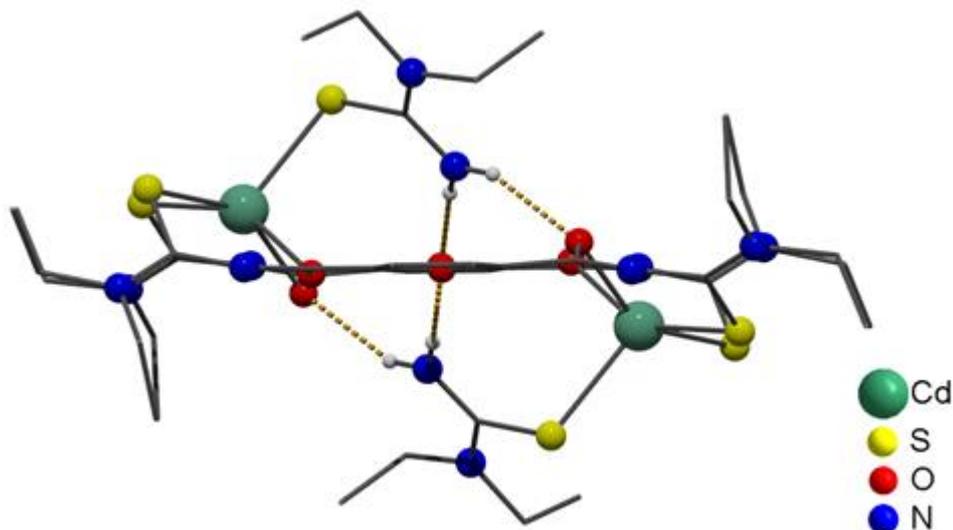


Figura 4.14. Projeção da estrutura do complexo **3** paralela ao plano dos ligantes.

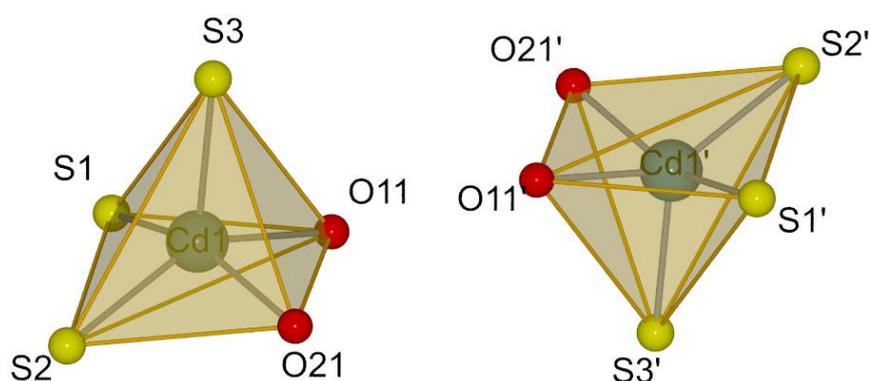


Figura 4.15. Poliedros de coordenação dos átomos de Cádmio no complexo **3**.

A diferença de geometria dos complexos **2** e **3** é devido a presença de ligações de hidrogênio do tipo N-H...O onde os hidrogênios da Et₂NC(=S)NH₂ interagem com os oxigênios dos furanos e de duas das quatro carbonilas. Nas

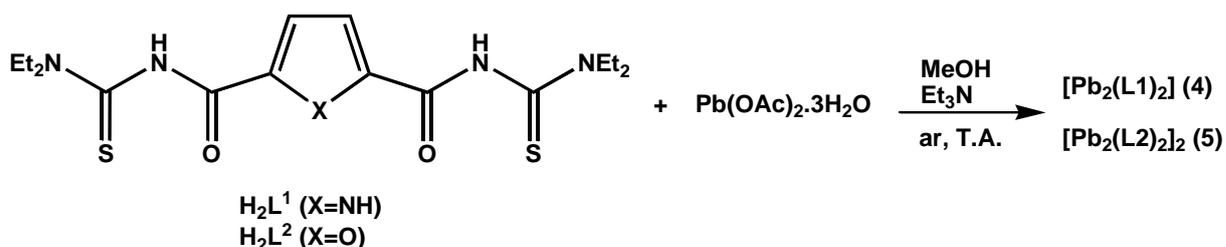
Figuras 4.13 e 4.14, estas ligações foram representadas em linhas pontilhadas. As distâncias destas ligações são 2,22 Å para N-H...O_{carbonila} e 2,32 Å para N-H...O_{furano} e estão de acordo com os valores da literatura para serem considerados ligações de hidrogênio.^{36,37}

Tabela 4.3. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo **3**, [Cd₂(L2)₂(detu)₂].

		Comprimento (Å)	Ângulo (°)	
Cd1	O1	2,3010(11)	O1-Cd1-S1	84,86(3)
Cd1	O2	2,2608(11)	O1-Cd1-S2	147,31(3)
Cd1	S1	2,5695(5)	O1-Cd1-S3	95,24(3)
Cd1	S2	2,5705(4)	O2-Cd1-O1	80,52(4)
Cd1	S3	2,5520(5)	O2-Cd1-S1	151,00(4)
			O2-Cd1-S2	85,20(3)
S1	C12	1,7272(16)	O2-Cd1-S3	102,07(4)
S2	C22	1,7318(16)	S1-Cd1-S2	94,069(16)
			S3-Cd1-S1	104,104(19)
O1	C11	1,2616(17)	S3-Cd1-S2	116,526(19)
O2	C21	1,2532(17)		

4.4. Classe II: Compostos de Chumbo (II) e ligantes aroilbistioureias

De forma semelhante aos compostos de cádmio, há apenas um exemplo de complexo polimérico de Pb^{II} com aroilbistioureias, o qual foi reportado por Schwade em 2013. A reação de acetato de chumbo (II) com o ligante isoftaloilbis(*N,N*-dietiltioureia) levou a formação de uma estrutura polimérica, após o sólido obtido ser dissolvido em piridina à quente.²⁰ O Esquema 4.4 apresenta as reações realizadas com acetato de chumbo(II) e os ligantes aroilbistioureias deste trabalho.



Esquema 4.4. Esquema de reação para os complexos monometálicos de Pb^{II}.

4.3.4. Complexo 4: $[\text{Pb}_2(\text{L1})_2]$

O complexo 4 foi obtido através da reação de um equivalente de acetato de chumbo (II) e um equivalente do ligante $\text{H}_2\text{L1}$, em metanol, com a presença de base (NEt_3). O sólido amarelo formado foi isolado e seco. Análises preliminares como a espectroscopia no infravermelho puderam confirmar a formação do complexo através da diminuição do número de onda do estiramento $\text{C}=\text{O}$ de 1679 cm^{-1} (do ligante livre) para 1495 cm^{-1} . Com o desaparecimento da banda de estiramento $\text{N}-\text{H}_{\text{ácido}}$, pode-se observar com clareza a banda fina de estiramento do $\text{N}-\text{H}_{\text{pirrol}}$ em 3446 cm^{-1} . A análise do sólido por espectrometria de massas possibilitou identificar a presença do pico molecular em $m/z\ 1779$, referente ao íon $[\text{M}+\text{H}]^+$.

A estrutura tridimensional do composto 4 foi determinada após a dissolução do sólido obtido anteriormente em $\text{DMSO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Os cristais obtidos foram, então, analisados por difração de raios X em monocristal. A estrutura do composto é um complexo dinuclear de chumbo com composição $[\text{Pb}_2(\text{L1})_2]$, como mostra a Figura 4.16.

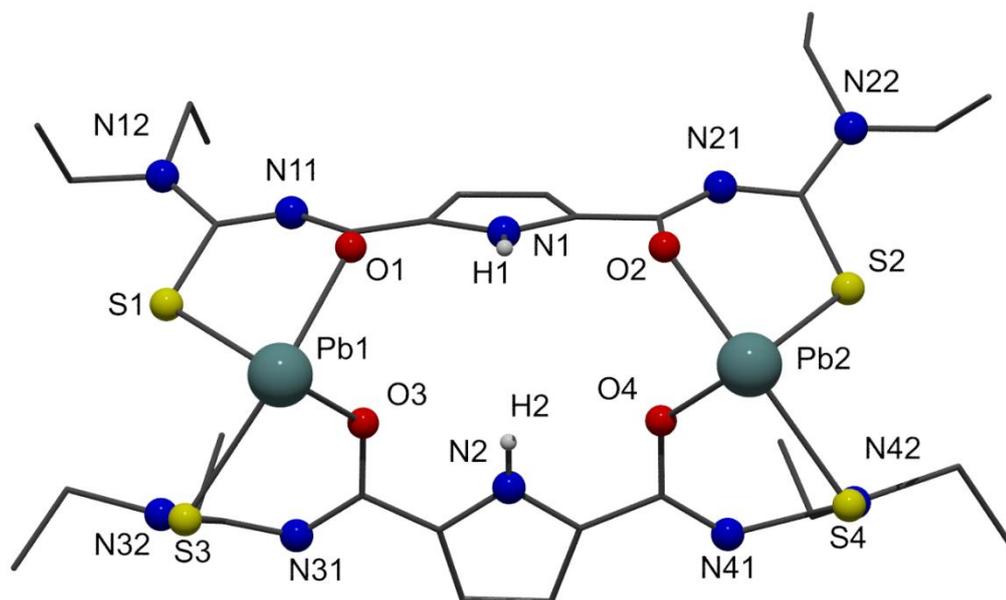


Figura 4.16. Estrutura molecular do complexo 4, $[\text{Pb}_2(\text{L1})_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto os hidrogênios pirrólicos.

Neste caso, os ligantes adotam uma conformação *syn*, o que proporciona a formação de complexos binucleares. Os átomos de Pb^{II} assumem um número de coordenação igual a 4 com geometria gangorra, onde o par de elétrons do chumbo

está estereoquimicamente ativo evidenciado na Figura 4.17. Por esta razão, os planos dos ligantes estão perpendiculares entre si para satisfazer a geometria preferencial dos átomos de chumbo no complexo 4 pode ser visualizada na Figura 4.18.

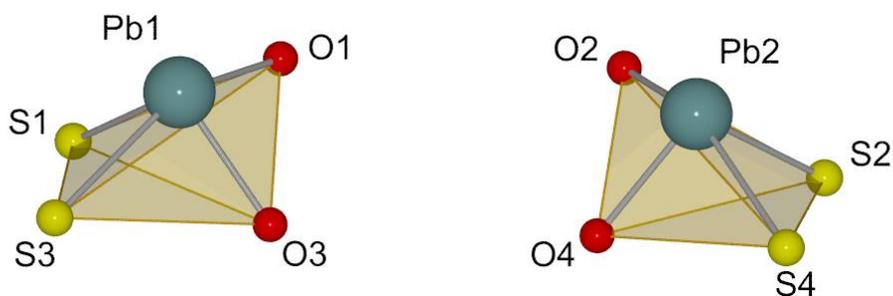


Figura 4.17. Poliedros de coordenação dos átomos de Chumbo no complexo 4.

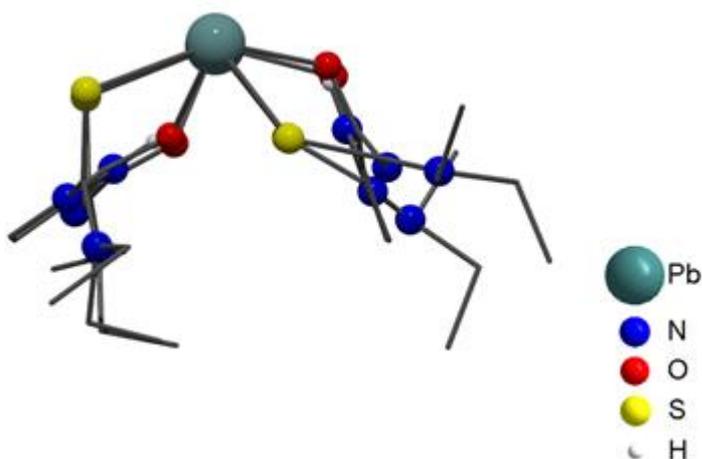


Figura 4.18. Projeção do complexo 4 através do alinhamento dos átomos de Pb.

Tabela 4.4. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo 4, $[\text{Pb}_2(\text{L1})_2]$.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Pb1-O1	2,325(16)	O1-Pb1-O3	78,7(6)
Pb1-O3	2,46(2)	O1-Pb1-S1	81,1(5)
Pb1-S1	2,880(8)	O1-Pb1-S3	94,5(6)
Pb1-S3	2,691(11)	O3-Pb1-S1	148,6(5)
		O3-Pb1-S3	77,6(6)
		S3-Pb1-S1	80,4(3)
Pb2-O2	2,294(17)	O2-Pb2-O4	80,2(6)

Pb2-O4	2,39(2)	O2-Pb2-S2	80,9(5)
Pb2-S2	2,892(8)	O2-Pb2-S4	94,6(5)
Pb2-S4	2,711(8)	O4-Pb2-S2	152,7(4)
		O4-Pb2-S4	80,8(5)
S1-C12	1,78(3)	S4-Pb2-S2	81,2(2)
S2-C22	1,70(3)		
S3-C32	1,76(3)		
S4-C42	1,74(4)		
O1-C11	1,29(3)		
O2-C21	1,33(3)		
O3-C31	1,20(4)		
O4-C41	1,27(3)		

4.3.5. Complexo 5: $[\text{Pb}_2(\text{L}_2)_2]_2$

O complexo 5 foi obtido através da reação de um equivalente de acetato de chumbo (II) e um equivalente do ligante H_2L_2 , em metanol, com a presença de base (NEt_3). O sólido creme formado foi isolado e seco para ser analisado. A espectroscopia no infravermelho pode confirmar a formação do complexo através da diminuição do número de onda do estiramento $\text{C}=\text{O}$ de 1693 cm^{-1} (do ligante livre) para 1541 cm^{-1} , no complexo. O sólido também foi analisado por espectrometria de massa, sendo identificados os sinais de m/z 1203 e 2359 referentes aos íons $[\text{M}+\text{Na}]^+$ e $[2\text{M}+\text{H}]^+$ respectivamente.

Para a cristalização do complexo 5 foi feita tentativa de redissolver o sólido obtido, mas sem sucesso. Desta forma, experimentou-se outras técnicas de cristalização e a única em que se teve êxito foi a técnica semelhante à utilizada para obtenção do composto 3, onde o sal metálico foi dissolvido em metanol e o ligante, juntamente com a base, foram dissolvidos em diclorometano. As soluções foram colocadas em um tubo de ensaio (diclorometano na parte inferior e o metanol na parte superior) e a reação foi realizada na interface das soluções a partir da lenta difusão dos líquidos para as outras fases.

Cristais foram obtidos após a parcial evaporação dos solventes e foram analisados através de difração de raios X em monocristal. A estrutura mostra a formação de um composto tetranuclear, de composição $[\text{Pb}_2(\text{L}_2)_2]_2$, com os átomos

de Pb^{II} em dois ambientes de coordenação diferentes, como mostrado na Figura 4.19.

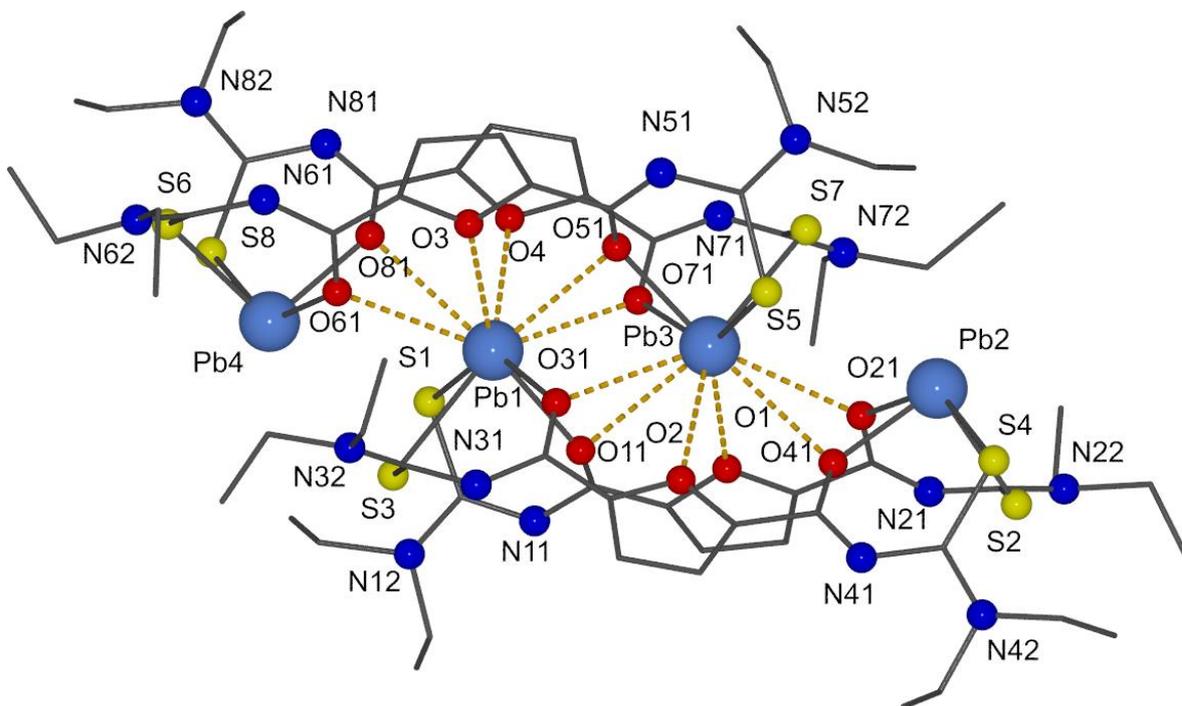


Figura 4.19. Estrutura molecular do complexo **5**, $[\text{Pb}_2(\text{L}2)_2]$. Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza

O composto **5** é o primeiro exemplo, neste trabalho, onde o grupo espaçador furano atua na coordenação com o centro metálico. Na molécula de $[\text{Pb}_2(\text{L}2)_2]$, assim como no complexo **4** os ligantes estão perpendiculares entre si e os pares de elétrons dos átomos de chumbos estão estericamente ativos. Porém, o complexo $[\text{Pb}_2(\text{L}2)_2]$ possui um anel de 16 membros com 6 átomos de oxigênio que podem atuar como bases de Lewis, como está evidenciado na Figura 4.20. Desta forma, ocorre uma dimerização do complexo $[\text{Pb}_2(\text{L}2)_2]$ onde um dos chumbos interage com os seis oxigênios do outro complexo semelhante a um sistema de coordenação com éteres coroa. Também é possível observar o alinhamento dos quatro átomos de chumbo na Figura 4.21.

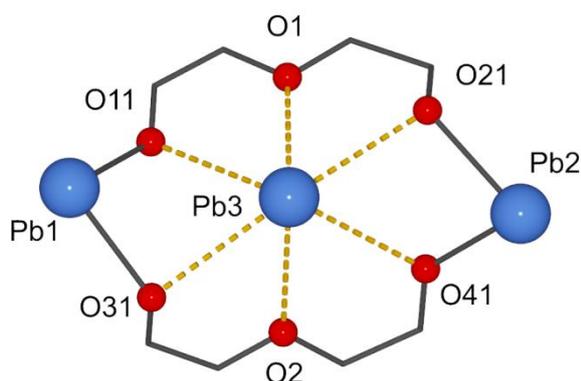


Figura 4.20. Representação do metalociclo de 16 membros onde está evidenciada a coordenação dos átomos de oxigênio com um átomo de chumbo.

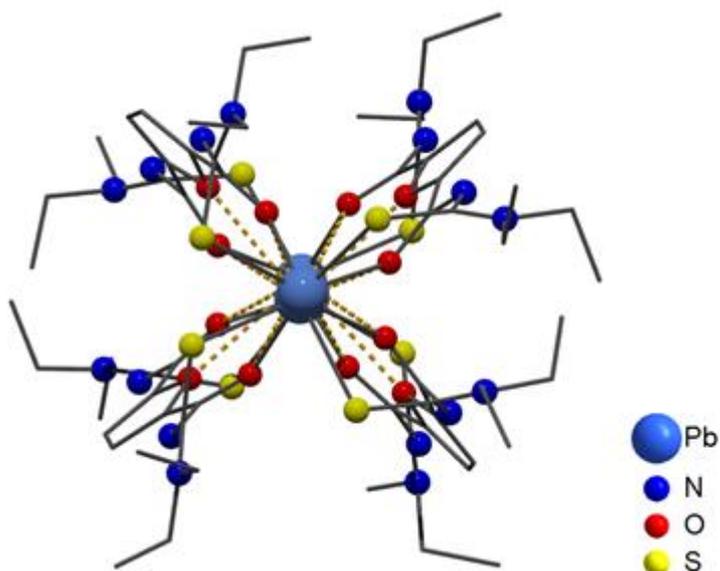


Figura 4.21. Projeção do complexo **5** através do alinhamento dos átomos de Pb.

As esferas de coordenação deste composto tetranuclear se resume em dois ambientes de coordenação diferentes, evidenciados na Figura 4.22. Os dois chumbos externos assumem número de coordenação igual a 4, com geometria gangorra com os pares de elétrons estericamente ativos como característico para um composto de chumbo. Já os dois chumbos internos, ao considerar as interações com os 6 oxigênio do outro ligante, adotam número de coordenação igual a 10. As Figuras 4.23 e 4.24 retratam os poliedros de coordenação do chumbo neste complexo.

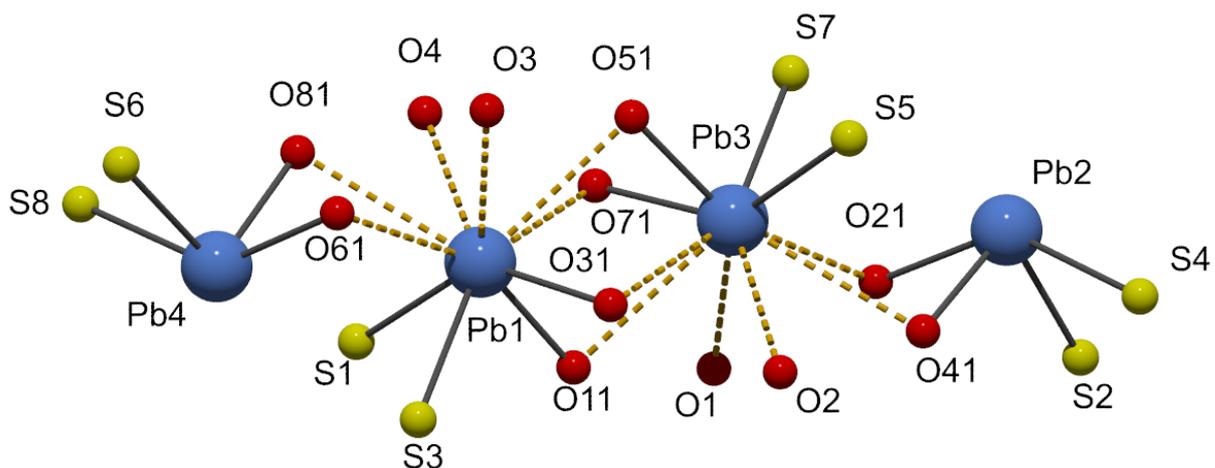


Figura 4.22. Representação do ambiente de coordenação dos átomos de Chumbo no complexo tetranuclear **5**.

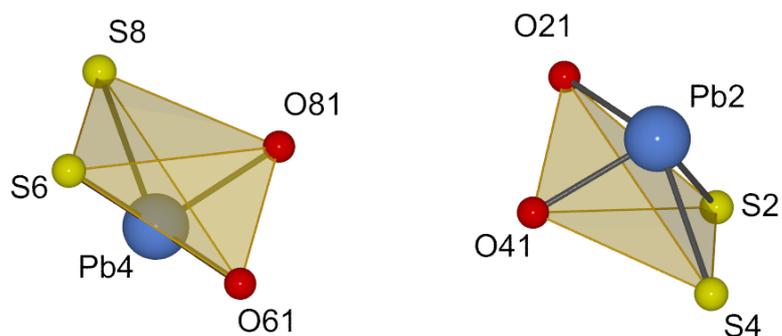


Figura 4.23. Poliedros de coordenação dos átomos de Chumbo externos no complexo **5**.

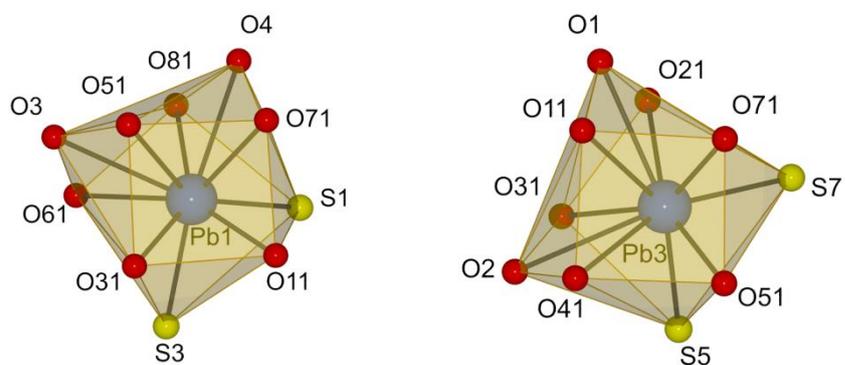


Figura 4.24. Poliedros de coordenação dos átomos de Chumbo internos no complexo **5**.

Tabela 4.5. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo **5**, [Pb₂(L2)₂]₂.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Pb1-O11	2,376(17)	O11-Pb1-O3	143,0(6)
Pb1-O3	3,053(19)	O11-Pb1-O31	73,1(6)
Pb1-O31	2,474(19)	O11-Pb1-O4	107,5(6)
Pb1-O4	3,017(18)	O11-Pb1-O51	96,5(6)
Pb1-O51	3,11(2)	O11-Pb1-O61	153,2(6)
Pb1-O61	3,14(2)	O11-Pb1-O71	63,0(6)
Pb1-O71	2,919(19)	O11-Pb1-O81	140,6(6)
Pb1-O81	3,18(2)	O11-Pb1-S1	76,5(5)
Pb1-S1	2,848(8)	O11-Pb1-S3	86,5(5)
Pb1-S3	2,889(9)	O3-Pb1-O51	50,7(5)
		O3-Pb1-O61	50,8(6)
		O3-Pb(1)-O81	73,0(5)
		O31-Pb1-O3	75,8(6)
		O31-Pb1-O4	139,3(6)
		O31-Pb1-O51	62,5(6)
		O31-Pb1-O61	97,9(6)
		O31-Pb1-O71	95,1(6)
		O31-Pb1-O81	146,2(6)
		O31-Pb1-S1	140,7(5)
		O31-Pb1-S3	74,9(5)
		O4-Pb1-O3	83,9(5)
		O4-Pb1-O51	77,3(5)
		O4-Pb1-O61	95,8(5)
		O4-Pb1-O81	48,7(5)
		O51-Pb1-O61	101,5(5)
		O51-Pb1-O81	105,2(5)
		O61-Pb1-O81	51,7(5)
		O71-Pb1-O3	100,9(5)
		O71-Pb1-O4	54,4(6)
		O71-Pb1-O51	56,0(5)
		O71-Pb1-O61	143,8(6)
		O71-Pb1-O81	103,0(6)
		S1-Pb1-O3	139,9(4)
		S1-Pb1-O4	73,9(4)
		S1-Pb1-O51	146,4(4)
		S1-Pb1-O61	98,1(4)
		S1-Pb1-O71	92,8(4)
		S1-Pb1-O81	67,2(4)
		S1-Pb1-S3	78,9(2)
		S3-Pb1-O3	104,3(4)
		S3-Pb1-O4	145,1(4)
		S3-Pb1-O51	134,1(4)

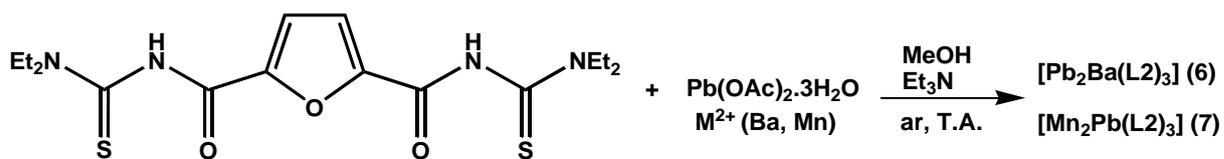
		S3-Pb1-O61	66,7(5)
		S3-Pb1-O71	149,5(5)
		S3-Pb1-O81	100,6(4)
Pb2-O21	2,49(2)	O21-Pb2-S2	75,7(5)
Pb2-O41	2,286(19)	O21-Pb2-S4	141,7(6)
Pb2-S2	2,700(10)	O41-Pb2-O21	72,9(7)
Pb2-S4	2,795(9)	O41-Pb2-S2	96,1(5)
		O41-Pb2-S4	79,1(5)
		S2-Pb2-S4	82,1(3)
Pb3-O1	3,097(19)	O1-Pb3-O11	49,8(5)
Pb3-O11	3,198(18)	O1-Pb3-O2	91,1(5)
Pb3-O2	3,164(18)	O1-Pb3-O21	51,4(5)
Pb3-O21	3,100(18)	O1-Pb3-O41	81,5(5)
Pb3-O31	3,07(2)	O11-Pb3-O41	108,5(5)
Pb3-O41	3,24(2)	O2-Pb3-O11	78,9(5)
Pb3-O51	2,427(18)	O2-Pb3-O41	49,5(5)
Pb3-O71	2,51(2)	O21-Pb3-O11	100,8(5)
Pb3-S5	2,838(8)	O21-Pb3-O2	96,7(6)
Pb3-S7	2,788(9)	O21-Pb3-O41	53,1(5)
		O31-Pb3-O1	99,8(5)
		O31-Pb3-O11	54,8(5)
		O31-Pb3-O2	50,5(5)
		O31-Pb3-O21	139,2(6)
		O31-Pb3-O41	100,0(5)
		O51-Pb3-O1	137,0(6)
		O51-Pb3-O11	93,3(6)
		O51-Pb3-O2	103,7(6)
		O51-Pb3-O21	157,2(6)
		O51-Pb3-O31	63,6(6)
		O51-Pb3-O41	138,0(6)
		O51-Pb3-O71	70,1(7)
		O51-Pb3-S5	76,2(5)
		O51-Pb3-S7	87,6(5)
		O71-Pb3-O1	70,9(6)
		O71-Pb3-O11	57,3(6)
		O71-Pb3-O2	134,5(6)
		O71-Pb3-O21	102,6(6)
		O71-Pb3-O31	90,7(6)
		O71-Pb3-O41	151,7(6)
		O71-Pb3-S5	140,7(5)
		O71-Pb3-S7	76,9(5)
		S5-Pb3-O1	146,5(4)
		S5-Pb3-O11	145,9(4)
		S5-Pb3-O2	72,5(4)

		S5-Pb3-O21	100,6(4)
		S5-Pb3-O31	92,0(4)
		S5-Pb3-O41	65,5(4)
		S7-Pb3-O1	100,5(4)
		S7-Pb3-O11	130,4(4)
		S7-Pb3-O2	148,5(4)
		S7-Pb3-O21	69,6(5)
		S7-Pb3-O31	151,1(4)
		S7-Pb3-O41	103,1(4)
		S7-Pb3-S5	82,2(2)
Pb4-O61	2,42(2)	O61-Pb4-S6	79,0(6)
Pb4-O81	2,32(2)	O61-Pb4-S8	141,8(7)
Pb4-S6	2,699(9)	O81-Pb4-O61	71,1(7)
Pb4-S8	2,817(9)	O81-Pb4-S6	98,3(5)
		O81-Pb4-S8	79,1(5)
		S6-Pb4-S8	82,2(3)

4.5. Classe III: Compostos trinucleares de $\text{Pb}^{\text{II}}\text{Ba}^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{II}}$ e $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$

Os complexos da Classe III foram sintetizados com o intuito de obter compostos trinucleares bimetálicos semelhantes aos já sintetizados a partir do ligante dipicolinoilbis(*N,N*-dietiltiourea) por Schwade, em 2014.⁷ Porém, como o átomo de oxigênio do anel furano é uma base de Lewis mais fraca em relação ao nitrogênio do anel da piridina do ligante reportado na literatura, as ligações entre oxigênio e o centro metálico também são mais fracas e, desta forma, o metal que ocupa o centro da cavidade requer ligantes adicionais para a estabilização do mesmo que tem, como consequência, uma diminuição da simetria do composto em relação aos da literatura.

Os complexos foram obtidos ao utilizar-se chumbo (II) juntamente com metais bivalentes como manganês e bário, os quais possuem características bastante diferentes entre si. Enquanto que o íon Mn^{2+} é um metal de primeira série de transição com configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^5$ e menor em relação ao íon Pb^{2+} . Já o íon Ba^{+2} é um metal alcalino do sexto período da tabela periódica com configuração eletrônica $[\text{Xe}]$ e maior em relação ao $\text{Pb}(\text{II})$. As reações realizadas estão apresentadas no Esquema 4.5.



Esquema 4.5. Esquema de reação para os complexo bimetálicos de Pb^{II} com M²⁺ (onde M= Ba e Mn).

4.3.6. Complexo 6: [Pb₂Ba(L2)₃(MeOH)₂]

O complexo 6 foi obtido a partir da reação entre acetato de chumbo (II), cloreto de bário e o ligante H₂L2, com adição de base (NEt₃), em metanol. Obteve-se um sólido amarelo, o qual foi isolado e analisado por infravermelho e espectrometria de massas. Na espectroscopia de infravermelho foi observada a formação do complexo devido à diminuição da banda de ν do grupamento C=O de 1693 cm⁻¹ (no ligante) para 1545 cm⁻¹ no complexo. A espectrometria de massa mostrou a formação do íon molecular com m/z igual a 1701, referente à espécie [Pb₂Ba(L2)₃ + H]⁺.

Obteve-se cristais de duas formas: a primeira foi a partir da evaporação de solvente na solução mãe e a segunda foi a partir da dissolução do sólido formado em DMSO. Os cristais obtidos da primeira forma foram analisados por difração de raios X em monocristal e mostrou a formação de um complexo trinuclear bimetálico com um átomo de bário, dois de chumbo e três ligantes deprotonados. Há também duas moléculas de metanol atuando como ligantes adicionais e outras três moléculas presentes como solvato. O complexo de fórmula [Pb₂Ba(L2)₃(MeOH)₂].3MeOH está representado na Figura 4.25.

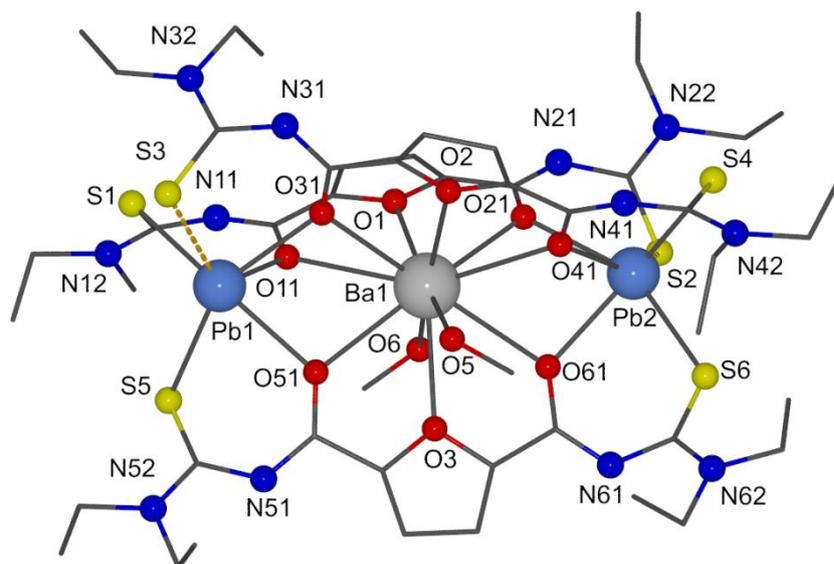


Figura 4.25. Estrutura molecular do complexo **6**, $[\text{Pb}_2\text{Ba}(\text{L}2)_3(\text{MeOH})_2] \cdot 3\text{MeOH}$. As moléculas de solvato e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Observa-se na estrutura tridimensional do composto que os três metais estão alinhado, evidenciado na Figura 4.26, onde os átomos de chumbo (II) ocupam as extremidades do complexo enquanto que o átomo de bário ocupa a cavidade central. Isto se deve, principalmente, ao fato do tamanho do Ba^{2+} ser maior em relação ao Pb^{2+} e, apesar do bário ser menos duro em relação ao chumbo, estes possuem maiores afinidades por oxigênio e enxofre respectivamente. Na Figura 4.27 está representado o ambiente de coordenação dos átomos metálicos do complexo.

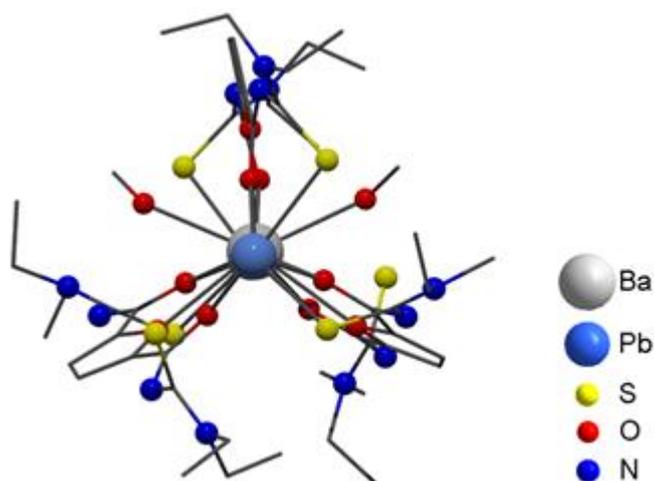


Figura 4.26. Projeção do complexo **6** através do alinhamento dos átomos Pb/Ba/Pb.

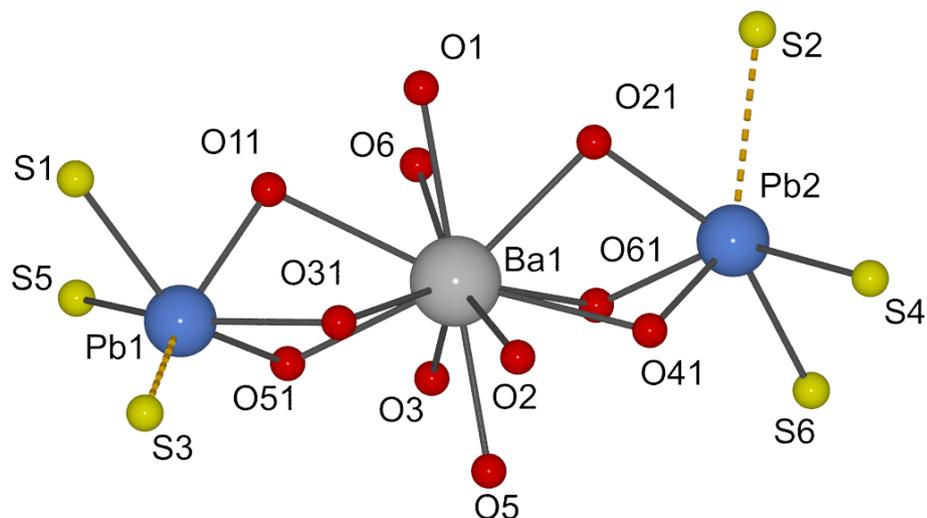


Figura 4.27. Representação do ambiente de coordenação dos átomos de Chumbo e Bário no complexo bimetálico **6**.

Os dois átomos de chumbo do complexo possuem número de coordenação igual a 6, onde a esfera de coordenação é composta por três átomos de oxigênio e três átomos de enxofre. Há dois átomos de enxofre que possuem comprimentos de ligação Pb-S de 3,20 e 3,28 Å, os quais são superiores em relação aos demais comprimentos Pb-S. A geometria dos átomos de chumbo (II) pode ser descrita como octaédrica ou trigonal prismática, ambas com uma distorção bastante acentuada, o que pode ser devido ao par de elétrons estericamente ativo do metal. A Figura 4.28 apresenta os poliedros de coordenação dos átomos de Pb^{II}.

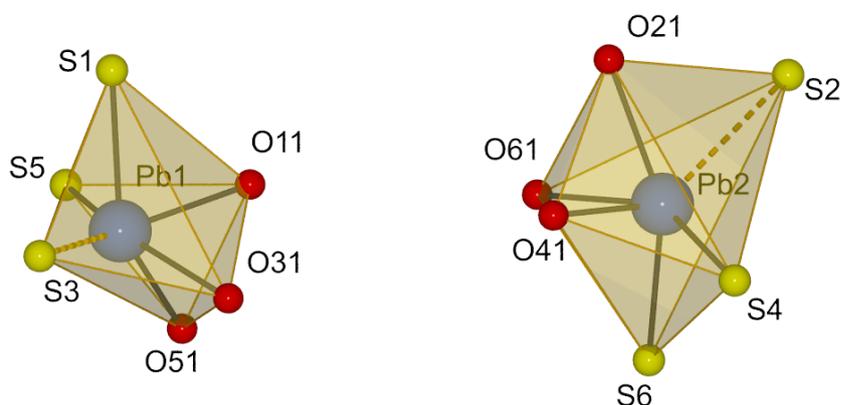


Figura 4.28. Poliedros de coordenação dos átomos de Chumbo no complexo **6**.

O átomo de bário (II) central possui um número de coordenação igual a 11 e a esfera de coordenação é preenchida por 11 átomos de oxigênio, sendo 9 deles

provenientes dos 3 ligantes e os dois restantes são derivados de duas moléculas de metanol coordenadas como mostra a Figura 4.29. A geometria, para este caso, é um poliedro complexo do tipo 4:4:3. Os comprimentos de ligação Ba-O_{metanol} estão na faixa de 2,79 a 2,81 Å e são relativamente mais curtos que o comprimento Ba-O_{furano} que variam de 2,83 a 2,90 Å. Quando comparadas com a literatura, estas ligações são mais curtas do que a maioria dos exemplos que trazem o oxigênio do furano como átomo doador.

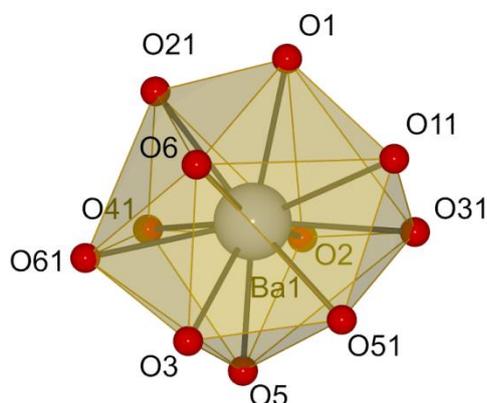


Figura 4.29. Poliedro de coordenação do átomo de Bário no complexo **6**.

Tabela 4.6. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo **6**, [Pb₂Ba(L2)₃(MeOH)₂]₃MeOH.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Ba1-O1	2,909(4)	O1-Ba1-O11	52,66(12)
Ba1-O2	2,897(5)	O1-Ba1-O41	110,05(12)
Ba1-O3	2,838(5)	O2-Ba1-O1	104,34(14)
Ba1-O5	2,792(5)	O2-Ba1-O11	106,69(13)
Ba1-O6	2,812(6)	O2-Ba1-O31	53,89(13)
Ba1-O11	3,035(5)	O2-Ba1-O41	53,31(13)
Ba1-O21	2,833(4)	O2-Ba1-O61	111,09(13)
Ba1-O31	2,898(5)	O21-Ba1-O1	54,88(12)
Ba1-O41	2,976(4)	O21-Ba1-O11	107,53(12)
Ba1-O51	2,823(5)	O21-Ba1-O2	91,06(14)
Ba1-O61	2,903(5)	O21-Ba1-O3	118,19(15)
		O21-Ba1-O31	121,25(15)
Pb1-S1	2,778(2)	O21-Ba1-O41	60,16(12)
Pb1-S5	2,894(2)	O21-Ba1-O61	68,11(14)
Pb1-O11	2,361(4)	O3-Ba1-O1	128,83(14)
Pb1-O31	2,574(5)	O3-Ba1-O11	104,99(14)

Pb1-O51	2,553(5)	O3-Ba1-O2	126,82(13)
		O3-Ba1-O31	120,55(14)
Pb2-S6	2,834(2)	O3-Ba1-O41	102,04(13)
Pb2-S4	2,855(2)	O3-Ba1-O61	54,12(13)
Pb2-O2	2,629(4)	O31-Ba1-O1	86,81(14)
Pb2-O41	2,361(5)	O31-Ba1-O11	56,19(14)
Pb2-O61	2,506(5)	O31-Ba1-O41	107,19(14)
		O31-Ba1-O61	159,57(13)
S1-C12	1,697(9)	O41-Ba1-O11	152,89(14)
S2-C22	1,687(9)	O5-Ba1-O1	166,39(17)
S3-C32	1,711(7)	O5-Ba1-O11	125,09(14)
S4-C42	1,724(7)	O5-Ba1-O2	62,53(15)
S5-C52	1,735(8)	O5-Ba1-O21	125,33(14)
S6-C62	1,713(9)	O5-Ba1-O3	64,34(16)
		O5-Ba1-O31	82,28(16)
O11-C11	1,278(7)	O5-Ba1-O41	65,96(14)
O21-C21	1,711(7)	O5-Ba1-O51	75,09(15)
O31-C31	1,713(9)	O5-Ba1-O6	130,79(18)
O41-C41	1,362(8)	O5-Ba1-O61	77,94(16)
O51-C51	1,393(7)	O51-Ba1-O1	108,73(13)
O61-C61	1,285(9)	O51-Ba1-O11	58,76(13)
		O51-Ba1-O2	111,37(14)
		O51-Ba1-O21	155,92(15)
		O51-Ba1-O3	55,23(14)
		O51-Ba1-O31	69,89(15)
		O51-Ba1-O41	140,87(13)
		O51-Ba1-O61	109,30(14)
		O6-Ba1-O1	62,72(17)
		O6-Ba1-O11	72,39(17)
		O6-Ba1-O2	164,96(14)
		O6-Ba1-O21	75,29(16)
		O6-Ba1-O3	66,68(16)
		O6-Ba1-O31	128,43(17)
		O6-Ba1-O41	121,57(16)
		O6-Ba1-O51	81,36(17)
		O6-Ba1-O61	70,02(17)
		O61-Ba1-O1	111,94(13)
		O61-Ba1-O11	141,97(15)
		O61-Ba1-O41	59,79(14)
		O11-Pb1-O31	68,88(16)
		O11-Pb1-O51	71,64(16)
		O11-Pb1-S1	77,99(12)
		O11-Pb1-S5	88,90(14)
		O31-Pb1-S1	107,43(12)
		O31)-Pb1-S5	148,43(13)

O51-Pb1-O31	79,47(16)
O51-Pb1-S1	143,92(12)
O51-Pb1-S5	72,16(12)
S1-Pb1-S5	88,50(7)
O21-Pb2-S4	112,29(13)
O21-Pb2-S6	153,92(11)
O41-Pb2-O21	71,23(15)
O41-Pb2-O61	73,98(17)
O41-Pb2-S4	77,36(12)
O41-Pb2-S6	96,56(12)
O61-Pb2-O21	77,43(16)
O61-Pb2-S4	144,61(12)
O61-Pb2-S6	77,03(12)
S6-Pb2-S4	86,15(6)

4.3.7. Complexo 7: $[\text{Mn}_2\text{Pb}(\text{L2})_3(\text{DMSO})]$

O complexo 7 foi obtido após a reação entre acetato de chumbo (II), acetato de manganês (II) e o ligante $\text{H}_2\text{L2}$, com adição de base (NEt_3), em metanol. O sólido laranja gerado na reação foi isolado e analisado por infravermelho e espectrometria de massas. A espectroscopia na região do infravermelho demonstrou a coordenação do ligante, pois observou-se a diminuição do número de onda do estiramento $\text{C}=\text{O}$ de 1693 cm^{-1} (no ligante) para 1557 cm^{-1} , no complexo formado. A espectrometria de massas mostrou a formação de um íon molecular com m/z igual 1465, referente à espécie $[\text{Mn}_2\text{Pb}(\text{L2})_3 + \text{H}]^+$.

Cristais deste composto foram obtidos pela dissolução do sólido obtido em DMSO e analisados através de difração de raios X em monocristal. A estrutura revelou a formação de um composto trinuclear bimetálico formado por dois átomos de manganês (II) e um átomo de chumbo (II) com a presença de três ligantes para o balanceamento de cargas. Uma molécula de DMSO foi inserida junto a esfera de coordenação do chumbo em uma estrutura cristalina com composição $[\text{Mn}_2\text{Pb}(\text{L2})_3(\text{DMSO})]$ como pode ser visualizado na Figura 4.30.

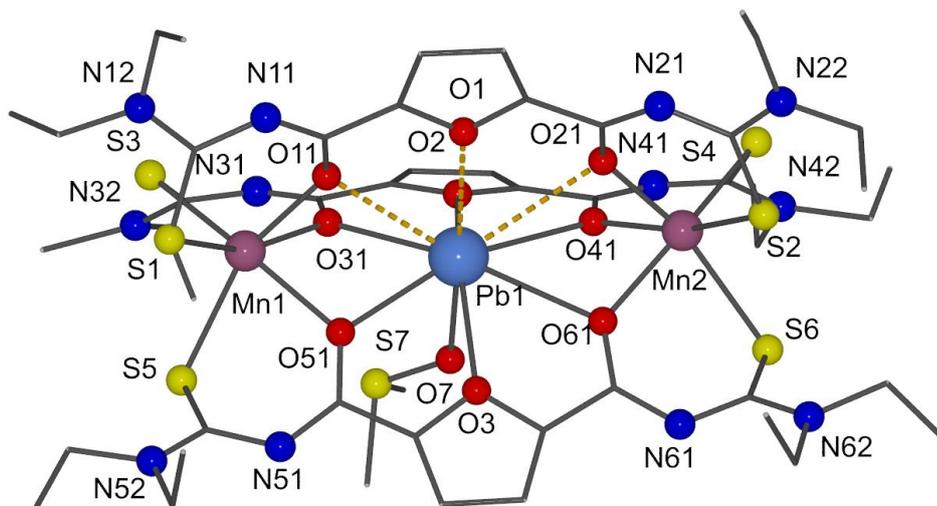


Figura 4.30. Estrutura molecular do complexo **7**, $[\text{Mn}_2\text{Pb}(\text{L}_2)_3(\text{DMSO})]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Neste exemplo, são os átomos de Mn (II) que ocupam as extremidades do complexo enquanto que os átomos de Pb (II) ocupa a cavidade central do composto. Assim como nos complexos 5 e 6, os três metais estão alinhados como demonstra a Figura 4.31. Apesar de o átomo de chumbo ser menos duro e preferir a coordenação com átomos de enxofre em relação ao manganês, o fator determinante neste tipo de estrutura é o tamanho do íon e o número de coordenação que este mesmo suporta. Desta forma, o átomo de Mn (II) é muito pequeno para ser inserido na cavidade central e, raramente, aceita mais do que nove átomos em sua esfera de coordenação. Na Figura 4.32 pode ser visualizado o ambiente de coordenação dos átomos metálicos do complexo **7**.

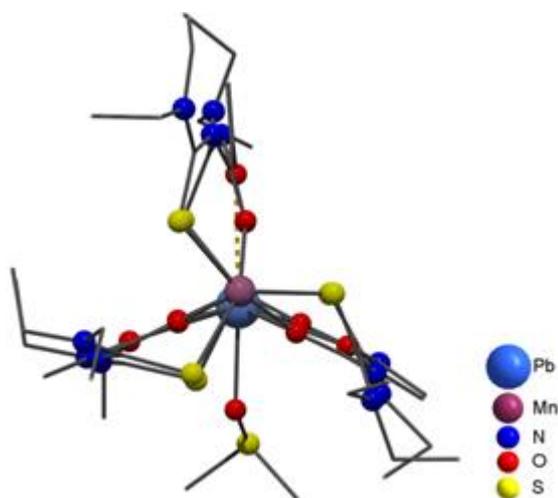


Figura 4.31. Projeção do complexo **7** através do alinhamento dos átomos Mn/Pb/Mn.

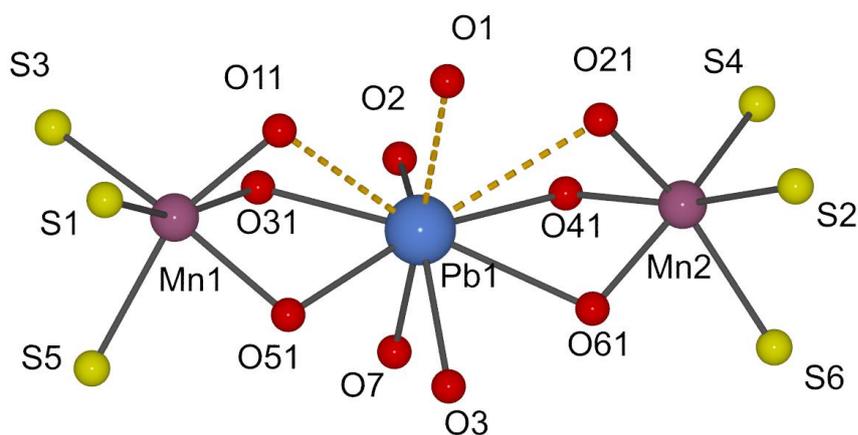


Figura 4.32. Representação do ambiente de coordenação dos átomos de Manganês e Chumbo no complexo bimetálico 7.

Observa-se que um dos ligantes fica mais deslocado do metal central em comparação com os outros dois. Isto pode ser um efeito do par de elétrons estericamente ativo do chumbo que aumenta consideravelmente a distância do Pb^{II} com o quelato O,O,O do ligante. A distância $Ba-O_{\text{furano}}$ é de $3,07(3)$ Å enquanto que a mesma ligação dos outros ligantes varia entre $2,64$ e $2,68$ Å. Já a ligação $Ba-O_{\text{DMSO}}$ é bem mais curta em relação as anteriores e possui comprimento de $2,414(4)$ Å.

Os átomos de manganês no complexo possuem número de coordenação igual a seis, que são preenchidas pelos átomos O,S provenientes dos quelatos dos três ligantes. A geometria neste caso é trigonal prismática devido ao ângulo *twist* das faces triangulares homotômicas serem menores que 30° entre si, como pode ser visualizado na Figura 4.33.

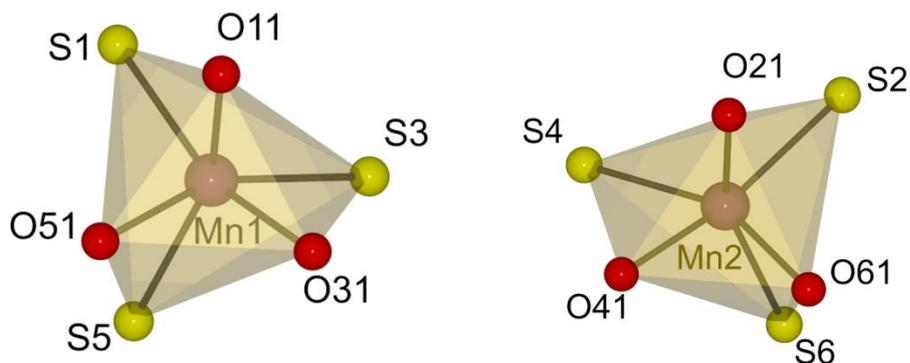


Figura 4.33. Poliedros de coordenação dos átomos de Manganês no complexo 7.

Já o átomo de chumbo, que ocupa a cavidade central, possui número de coordenação igual a 10, demonstrado na Figura 4.34, onde a esfera de coordenação do metal é composta somente por átomos de oxigênio, sendo 9 deles provenientes dos ligantes e outro oxigênio derivado de uma molécula de DMSO coordenada. A geometria deste complexo forma um poliedro do tipo 3:4:3.

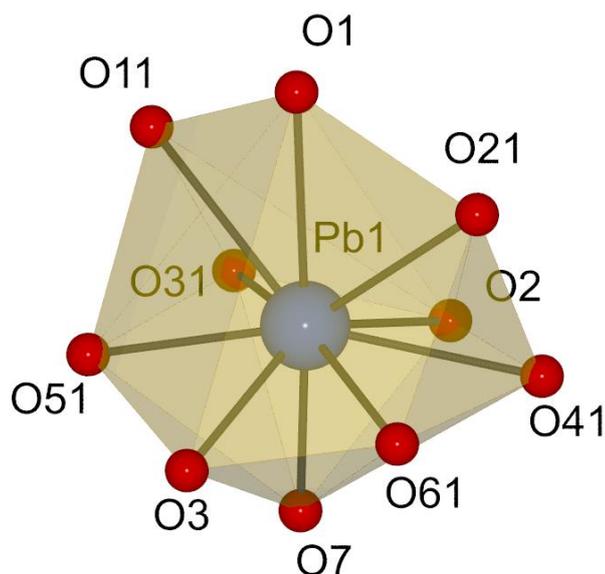


Figura 4.34. Poliedro de coordenação do átomo de Chumbo no complexo 7.

Tabela 4.7. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo 7, $[\text{Mn}_2\text{Pb}(\text{L2})_3(\text{DMSO})]$.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Pb1-O1	3,070(3)	O1-Pb1-O21	49,65(9)	
Pb1-O2	2,684(3)	O11-Pb1-O1	51,54(9)	
Pb1-O3	2,648(3)	O11-Pb1-O21	100,72(10)	
Pb1-O11	2,977(4)	O2-Pb1-O1	111,07(10)	
Pb1-O21	3,223(4)	O2-Pb1-O11	101,84(11)	
Pb1-O31	2,648(3)	O2-Pb1-O21	97,68(10)	
Pb1-O41	2,809(4)	O2-Pb1-O41	56,31(10)	
Pb1-O51	2,563(4)	O2-Pb1-O61	112,71(11)	
Pb1-O61	2,812(3)	O3-Pb1-O1	106,77(10)	
Pb1-O7	2,414(4)	O3-Pb1-O11	107,35(11)	
		O3-Pb1-O2	141,42(11)	
		O3-Pb1-O21	101,01(10)	
		O3-Pb1-O41	109,50(11)	
		O3-Pb1-O61	55,65(10)	
		O31-Pb1-O1	101,32(10)	
		O31-Pb1-O11	56,45(10)	

		O31-Pb1-O2	58,17(11)
		O31-Pb1-O21	135,75(11)
		O31-Pb1-O3	121,10(11)
		O31-Pb1-O41	114,48(11)
		O31-Pb1-O61	163,29(11)
		O41-Pb1-O1	100,92(10)
		O41-Pb1-O11	139,36(11)
		O41-Pb1-O21	55,90(10)
		O41-Pb1-O61	58,44(11)
		O51-Pb1-O1	98,76(11)
		O51-Pb1-O11	59,26(11)
		O51-Pb1-O2	120,04(11)
		O51-Pb1-O21	139,23(11)
		O51-Pb1-O3	59,48(11)
		O51-Pb1-O31	65,87(11)
		O51-Pb1-O41	159,71(12)
		O51-Pb1-O61	114,95(11)
		O61-Pb1-O1	95,08(10)
		O61-Pb1-O11	139,50(11)
		O61-Pb1-O21	55,49(10)
		O7-Pb1-O1	176,73(11)
		O7-Pb1-O11	126,63(11)
		O7-Pb1-O2	71,63(12)
		O7-Pb1-O21	132,51(11)
		O7-Pb1-O3	70,82(12)
		O7-Pb1-O31	78,44(12)
		O7-Pb1-O41	82,08(12)
		O7-Pb1-O51	78,14(12)
		O7-Pb1-O61	85,37(11)
Mn1-O11	2,149(4)	O11-Mn1-O31	76,29(14)
Mn1-O31	2,183(4)	O11-Mn1-O51	78,25(14)
Mn1-O51	2,228(3)	O11-Mn1-S1	84,63(11)
Mn1-S1	2,5037(17)	O11-Mn1-S3	111,69(12)
Mn1-S3	2,5802(17)	O11-Mn1-S5	156,97(12)
Mn1-S5	2,5871(17)	O31-Mn1-O51	79,96(13)
		O31-Mn1-S1	159,34(11)
		O31-Mn1-S3	83,08(10)
		O31-Mn1-S5	106,60(11)
		O51-Mn1-S1	104,08(11)
		O51-Mn1-S3	157,65(11)
		O51-Mn1-S5	79,80(10)
		S1-Mn1-S3	96,93(7)
		S1-Mn1-S5	94,06(6)
		S3-Mn1-S5	91,31(6)

Mn2-O21	2,133(4)	O21-Mn2-O41	82,50(14)
Mn2-O61	2,168(4)	O21-Mn2-O61	82,39(15)
Mn2-O41	2,190(4)	O21-Mn2-S2	82,65(10)
Mn2-S2	2,5444(16)	O21-Mn2-S4	107,63(12)
Mn2-S4	2,5711(18)	O21-Mn2-S6	158,32(11)
Mn2-S6	2,6053(16)	O41-Mn2-S2	165,00(11)
		O41-Mn2-S4	82,01(11)
S1-C12	1,736(6)	O41-Mn2-S6	107,17(11)
S2-C22	1,733(6)	O61-Mn2-O41	78,05(14)
S3-C32	1,691(8)	O61-Mn2-S2	102,05(11)
S4-C42	1,717(6)	O61-Mn2-S4	156,32(11)
S5-C52	1,727(5)	O61-Mn2-S6	80,81(10)
S6-C62	1,718(6)	S2-Mn2-S4	100,52(6)
		S2-Mn2-S6	87,54(5)
O11-C11	1,248(6)	S4-Mn2-S6	93,12(6)
O21-C21	1,253(6)		
O31-C31	1,275(6)		
O41-C41	1,269(6)		
O51-C51	1,283(6)		
O61-C61	1,260(6)		

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Materiais e Métodos

5.1.1. Solventes e reagentes

Os solventes e reagentes comerciais utilizados nas sínteses relatadas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.³⁸ Os compostos sintetizados foram purificados utilizando-se técnicas de recristalização, quando necessário. Os materiais de partida tiveram a sua pureza determinada a partir de análises como Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear e os resultados foram comparados com valores descritos na literatura.

5.1.2. Métodos de caracterização dos produtos

5.1.1.1. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (I.V.)

Os espectros referentes às análises de absorção na região do infravermelho dos ligantes e complexos foram realizados em um equipamento Bruker Tensor 27, de posse da Universidade Federal de Santa Maria. Os compostos foram diluídos em brometo de potássio (KBr) para a fabricação de pastilhas homogêneas com cerca de 10% de amostra e a varredura foi realizada em uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

5.1.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H dos ligantes e de alguns dos complexos foram obtidos de espectrômetros Bruker DPX-RMN, com frequência de operação de 200 e 400 MHz (^1H), situados no Departamento de Química – UFSM. Para as análises, os compostos foram dissolvidos no solvente deuterado adequado sem tratamento prévio. Os deslocamentos químicos (δ) são

expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao sinal de cada solvente utilizado.

5.1.1.3. Medida de ponto de fusão (P.F.)

As análises de ponto de fusão dos ligantes e dos complexos foram realizadas em um aparelho digital MicroQuímica, modelo MQAPF-301, com limite de temperatura de 360° C, de posse do Laboratório de Materiais Inorgânicos.

5.1.1.4. Espectrometria de Massas (EM)

Os espectros de massas dos ligantes e dos complexos sintetizados foram realizados em um equipamento Agilent 6210 IES-TDV, no modo IES+ (detecção de fragmentos catiônicos), de posse da Freie Universität Berlin – Alemanha. Todos os resultados IES+EM são dados na forma: m/z, atribuição.

5.1.1.5. Análise Elementar (A.E.)

As análises elementares dos ligantes e dos complexos foram realizadas em um aparelho Perkin-Elmer CHN 2400, na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica – IQ/USP) para a determinação do percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

5.1.1.6. Difração de Raios X em monocristal

Os monocristais obtidos a partir da cristalização e recristalização dos ligantes e complexos foram analisados em um equipamento de difração de raios X marca Bruker X8 Kappa APEX2 CCD e as imagens foram coletadas por um detector de área acoplado. A fonte de radiação utilizada foi alvo de molibdênio com comprimento de onda de radiação igual a 0,71073 Å e monocromador de grafite.

Para a determinação da cela unitária é realizada a coleta de três matrizes (cada uma com um conjunto de 12 imagens com intervalo de 0,5°), as quais são indexadas a seguir através do programa APEX2. O próprio programa faz o tratamento dos dados e determina uma cela unitária para a identificação do Sistema

de Bravais preliminar. A estratégia utilizada para a coleta dos dados foi de redundância de, aproximadamente oito, com varreduras (scans) ω e φ . O tempo de exposição para a coleta de cada imagem dependeu da intensidade das refrações observadas nas imagens preliminares. Ao final da coleta de dados foi feita a integração das imagens para diminuir os dados utilizando o programa *SAINTE* e as correções de absorção foram realizadas no programa *SADABS*. As intensidades finais foram usadas para determinar a solução inicial por Métodos Diretos usando *SHELXL-2013*.³⁹ Nos ciclos seguintes de refinamento usando *SHELXL*,⁴⁰ os demais átomos foram sendo localizados e incluídos no refinamento da estrutura. Após a estrutura completa ter sido determinada, foram realizados ciclos de refinamento adicionais para refinamento dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não hidrogenoides. Os átomos de hidrogênio foram, a partir de então, incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não hidrogenoides.

Os dados de difração de raios X em monocristal do ligante H₂L1 e dos complexos 5, 6 e 7 foram obtidos em difratômetro STOE IPDS 2T, localizado na Freie Universität Berlin – Alemanha.

Para a representação tridimensional dos compostos que foram analisados por difração de raios X em monocristal foi utilizado o programa de cristalografia DIAMOND, versão 3.2i.⁴¹

As tabelas 5.1 a 5.4 apresentam os dados cristalográficos obtidos a partir da coleta de intensidades e do refinamento dos compostos analisados por difração de raios X em monocristal.

Tabela 5.1. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares calculadas dos ligantes 2,5-dicarbonilpirrolbis(*N,N*-dietiltiourea) (**H₂L1**) e 2,5-dicarbonilfuranobis(*N,N*-dietiltiourea) (**H₂L2**).

Ligantes	H ₂ L1	H ₂ L2
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₂₅ N ₅ O ₂ S ₂	C ₁₆ H ₂₄ N ₄ O ₃ S ₂
Massa molecular	383,53	384,52
Tamanho do cristal (mm)	1,000 x 0,300 x 0,290	0,225 x 0,101 x 0,048
Cor	Incolor	Incolor
Grupo espacial	Monoclínico	Ortorrômico
Sistema cristalino	C2/c	Pca2 ₁
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
<i>a</i> (Å)	25,3411(16)	10,189(4)
<i>b</i> (Å)	12,8285(7)	21,338(8)
<i>c</i> (Å)	13,1895(7)	18,614(8)
α (°)	90	90
β (°)	109,433(5)	90
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	4043,5(4)	4047(3)
<i>Z</i>	8	4
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)
Coefficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	0,282	0,283
Região de varredura angular θ (°)	3,410 a 29,281	2,188 a 25,918
Índices de varredura <i>h,k,l</i>	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 34	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 25
	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Número de reflexões	22420	10759
Reflexões independentes	5460	5898
<i>R</i> _{int}	0,0609	0,2740
<i>R</i> _{sigma}	0,0416	0,3008
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Número de parâmetros	266	440
Correção de absorção	Nenhuma	<i>Multi-scan</i>
<i>T</i> _{min}		0,5879
<i>T</i> _{max}		0,7453
<i>F</i> (000)	1632	1496
<i>Goodness-of-fit</i> (<i>F</i> ²)	1,055	0,954
Índices de discordância finais	<i>R</i> ₁ = 0,0583	<i>R</i> ₁ = 0,1031
	w <i>R</i> ₂ = 0,1706	w <i>R</i> ₂ = 0,2106
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	1,383 e -0,598	0,357 e -0,262

Tabela 5.2. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares calculadas dos complexos $[\text{Cd}_2(\text{L1})_2(\text{DMSO})_4]$ **1**, $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(\text{DMSO})_2]$ **2** e $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(\text{detu})]$ **3**.

Complexo	1	2	3
Fórmula molecular	$\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{Cd}_2\text{N}_{10}\text{O}_8\text{S}_8$	$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{Cd}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_6$	$\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{Cd}_2\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_6$
Massa molecular	1300,39	1146,09	1254,28
Tamanho do cristal (mm)	0,618 x 0,158 x 0,097	0,369 x 0,134 x 0,086	0,988 x 0,205 x 0,102
Cor	Incolor	Amarelo	Amarelo pálido
Grupo espacial	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Sistema cristalino	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>Dimensões da cela unitária</i>			
<i>a</i> (Å)	31,4063(16)	8,4525(4)	9,4346(3)
<i>b</i> (Å)	8,3805(4)	9,9654(4)	18,5110(6)
<i>c</i> (Å)	25,0513(14)	15,1617(6)	16,3044(5)
α (°)	90	88,827(2)	90
β (°)	123,219(3)	77,660(2)	97,898(2)
γ (°)	90	85,419(2)	90
<i>V</i> (Å ³)	5516,0(5)	1243,61(9)	2820,45(16)
<i>Z</i>	8	1	4
<i>T</i> (K)	100	296(2)	296(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	1,129	1,064	1,029
Região de varredura angular θ (°)	1,55 a 30,597	2,050 a 26,372	1,673 a 30,539
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	$-44 \leq h \leq 44$	$-10 \leq h \leq 10$	$-13 \leq h \leq 13$
	$-11 \leq k \leq 12$	$-12 \leq k \leq 12$	$-26 \leq k \leq 26$
	$-35 \leq l \leq 33$	$-18 \leq l \leq 18$	$-23 \leq l \leq 21$
Número de reflexões	36741	23285	36611
Reflexões independentes	8282	4993	8572
<i>R</i> _{int}	0,0605	0,0258	0,0187
<i>R</i> _{sigma}	0,0471	0,0295	0,0164
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	315	277	313
Correção de absorção	<i>Multi-scan</i>	<i>Multi-scan</i>	<i>Multi-scan</i>
<i>T</i> _{min}	0,8378	0,6657	0,4297
<i>T</i> _{max}	1,0000	0,7457	0,9023
<i>F</i> (000)	2664	500	1288
<i>Goodness-of-fit</i> (<i>F</i> ²)	1,008	1,028	1,359
Índices de discordância finais	<i>R</i> ₁ = 0,0325	<i>R</i> ₁ = 0,0381	<i>R</i> ₁ = 0,0253
	<i>wR</i> ₂ = 0,0797	<i>wR</i> ₂ = 0,1025	<i>wR</i> ₂ = 0,0727
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	1,377 e -1,11	0,51 e -0,83	0,496 e -0,451

Tabela 5.3. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares calculadas dos complexos $[\text{Pb}_2(\text{L1})_2]$ **4** e $[\text{Pb}_2(\text{L2})_2]$ **5**.

Complexos	4	5
Fórmula molecular	$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Pb}_2\text{S}_4$	$\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_{16}\text{O}_{12}\text{Pb}_4\text{S}_8$
Massa molecular	1177,43	2358,74
Tamanho do cristal (mm)	0,210 x 0,040 x 0,030	0,180 x 0,160 x 0,130
Cor	Incolor	Amarelo pálido
Grupo espacial	Monoclínico	Ortorrômbico
Sistema cristalino	$P2_1/n$	$Pca2_1$
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	21,405(2)	32,1955(18)
b (Å)	8,4707(5)	11,1387(5)
c (Å)	23,5926(19)	24,6773(10)
α (°)	90	90
β (°)	99,880(4)	90
γ (°)	90	90
V (Å ³)	4214,3(6)	8849,7(7)
Z	4	4
T (K)	296(2)	293(2)
Coefficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	8,216	7,835
Região de varredura angular θ (°)	1,752 a 25,026	3,143 a 27,000
	$-22 \leq h \leq 23$	$-41 \leq h \leq 41$
Índices de varredura h, k, l	$-10 \leq k \leq 9$	$-13 \leq k \leq 14$
	$-25 \leq l \leq 26$	$-31 \leq l \leq 31$
Número de reflexões	8419	57117
Reflexões independentes	4515	19295
R_{int}	0,0789	0,1120
R_{sigma}	0,1605	0,1663
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	474	954
Correção de absorção	<i>Multi-scan</i>	<i>Integration</i>
T_{min}	0,5383	0,2848
T_{max}	0,7457	0,5453
F(000)	2108	4544
<i>Goodness-of-fit</i> (F^2)	0,980	0,819
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0643$	$R_1 = 0,0611$
	$wR_2 = 0,1481$	$wR_2 = 0,1245$
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	1,217 e -0,926	4,626 e -1,880

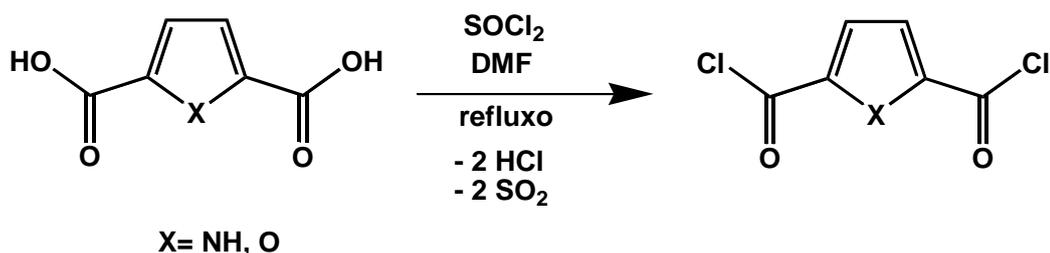
Tabela 5.4. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares calculadas dos complexos $[\text{Pb}_2\text{Ba}(\text{L}2)_3(\text{MeOH})_2]\cdot 3\text{MeOH}$ **6** e $[\text{Mn}_2\text{Pb}(\text{L}2)_3(\text{DMSO})]$ **7**.

Complexos	6	7
Fórmula molecular	$\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{BaN}_{12}\text{O}_{11}\text{Pb}_2\text{S}_6\cdot 3\text{MeOH}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{72}\text{Mn}_2\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{PbS}_7$
Massa molecular	1859,44	1542,71
Tamanho do cristal (mm)	0,170 x 0,120 x 0,060	0,164 x 0,141 x 0,131
Cor	Amarelo	Laranja
Grupo espacial	Triclínico	Triclínico
Sistema cristalino	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
<i>a</i> (Å)	13,0059(8)	13,1290(8)
<i>b</i> (Å)	13,7703(10)	14,8309(10)
<i>c</i> (Å)	21,3005(13)	18,0666(10)
α (°)	97,374(5)	106,738(4)
β (°)	92,651(5)	98,819(5)
γ (°)	99,249(5)	98,902(5)
<i>V</i> (Å ³)	3725,4(4)	3254,6(3)
<i>Z</i>	2	2
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	5,259	3,247
Região de varredura angular θ (°)	3,36 a 25,999	3,384 a 26
	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 15
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18
	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Número de reflexões	32313	27234
Reflexões independentes	14563	12750
<i>R</i> _{int}	0,0569	0,0471
<i>R</i> _{sigma}	0,1044	0,0421
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Número de parâmetros	754	719
Correção de absorção	<i>Integration</i>	<i>Integration</i>
<i>T</i> _{min}	0,5490	0,2090
<i>T</i> _{max}	0,6869	0,4790
<i>F</i> (000)	1796	1560
<i>Goodness-of-fit</i> (<i>F</i> ²)	0,831	1,015
Índices de discordância finais	<i>R</i> ₁ = 0,0408	<i>R</i> ₁ = 0,0434
	<i>wR</i> ₂ = 0,0689	<i>wR</i> ₂ = 0,1125
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	1,078 e -0,804	1,535 e -2,149

5.2. Síntese dos Ligantes

A síntese dos ligantes foi realizada em duas etapas distintas: na primeira delas, a cloração dos ácidos dicarboxílicos com cloreto de tionila e, na segunda, a reação do dicloreto com tiocianato e a amina secundária de interesse.

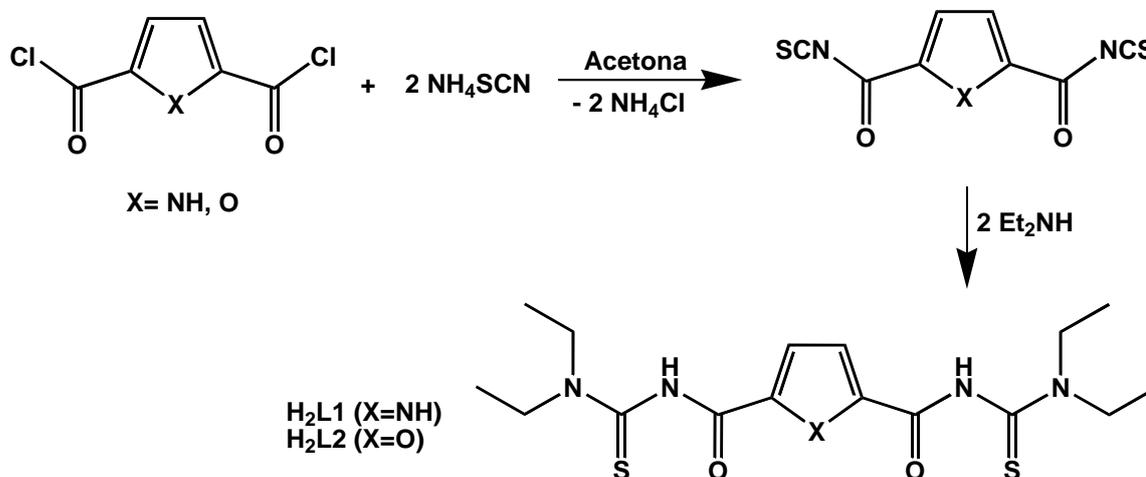
5.2.1. Síntese dos dicloreto de diaroila



Esquema 5.1. Esquema de reação para a síntese dos dicloreto de diaroila.

Em um balão de 100 mL duas bocas (uma 14/23 e outras 29/32), previamente flambado e acoplado a um condensador de refluxo, adicionou-se-se 1,5 g do ácido dicarboxílico de interesse e 15 mL de cloreto de tionila (solvente). Para catalisar a reação utilizou-se 0,5 mL de DMF grau técnico. A reação foi mantida sob refluxo à 80° C durante 4 h em atmosfera de Argônio. Observou-se, neste período, a dissolução do ácido. O solvente foi totalmente retirado em bomba de vácuo. O produto sólido seco não foi isolado e foi diretamente utilizado na etapa posterior.

5.2.2. Síntese dos ligantes H₂L1 e H₂L2



Esquema 5.2. Esquema de síntese dos ligantes H₂L1 e H₂L2.

Em um balão de 250 mL de três bocas, previamente flambado e acoplado a um condensador de refluxo, adicionaram-se 2 equivalentes de tiocianato de amônio (NH₄SCN), referentes à estequiometria de cada ligante, dissolvidos em 30 mL de acetona (2-propanona) destilada. O produto da etapa anterior foi dissolvido em 20 mL de acetona destilada e adicionado a um funil de adição de líquidos de 50 mL, previamente acoplado ao sistema. O conteúdo do funil foi adicionado lentamente e observou-se a formação de um precipitado branco e a mudança de coloração da solução de incolor para laranja-avermelhado. Após a completa adição, aguardou-se 30 minutos e carregou-se o funil com 2 equivalentes de dietilamina em 5 mL de acetona. Adicionou-se a solução lentamente e observou-se a mudança da coloração para amarelo escuro. A reação foi mantida a uma temperatura de 40° C por aproximadamente uma hora em atmosfera de Argônio. Finalmente, abriu-se o sistema e adicionou-se o conteúdo do sistema a 200 mL de água destilada gelada para a precipitação do ligante. O sólido foi filtrado, seco e quantificado. A parte aquosa foi extraída três vezes em diclorometano e rotaevaporada para a recuperação do ligante.

H₂L1 – Rendimento: 52,3% (considerando apenas o que precipitou em água);
Fórmula molecular: C₁₆H₂₅N₅O₂S₂ (M.M.= 383 g/mol); Ponto de fusão: 164-166 °C;
Análise elementar: Calculado: %C= 50,1; %H= 6,57; %N= 18,26; Encontrado: %C= 49,43; %H=6,38; %N= 17,7; IV (KBr ν_{\max} em cm⁻¹): 3254 (m), 2975 (w), 2934 (w), 1679 (s), 1654 (m), 1550 (s), 1475 (s), 1265 (s), 1218 (vs), 843 (w), 813 (w), 763 (w);
RMN ¹H (CDCl₃; δ , ppm): 1,32 (s, 12H, CH₃); 3,61 (s, 4H, CH₂); 4,00 (s, 4H, CH₂); 6,79 (s, 2H, CH_{arom}); 7,26 (s, 1H, NH_{arom}); IES+EM (m/z): 406 [M+Na]⁺; 422 [M+K]⁺; 789 [2M+Na]⁺.

Monocristais para a difração de raios X foram obtidos após a dissolução do sólido em uma solução 1:1 de metanol e diclorometano e a lenta evaporação do solvente.

H₂L2 – Rendimento: 50,4% (considerando apenas o que precipitou em água);
Fórmula molecular: C₁₆H₂₄N₄O₃S₂ (M.M.= 384 g/mol); Ponto de fusão: 156-158 °C;
Análise elementar: Calculado: %C= 49,98; %H= 6,29; %N= 14,57; Encontrado: %C= 49,39; %H= 6,01; %N= 13,87; IV (KBr ν_{\max} em cm⁻¹): 3263 (m), 2971 (w), 2935 (w),

1693 (s), 1659 (s), 1592 (s), 1550 (s), 1461 (s), 1279 (s), 1224 (vs), 843 (w), 752 (w), 694 (w); RMN ^1H (CDCl_3 ; δ , ppm): 1,34 (s, 12H, CH_3); 3,64 (s, 4H, CH_2); 4,02 (s, 4H, CH_2); 7,18 (s, 2H, CH_{arom}); 9,48 (b, 1H, NH); IES+EM (m/z): 407 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 423 $[\text{M}+\text{K}]^+$; 791 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

Monocristais para a difração de raios X foram obtidos após a dissolução do sólido em uma solução 1:1 de metanol e diclorometano e a lenta evaporação do solvente.

5.3. Síntese dos Complexos

5.3.1. Complexo 1: $[\text{Cd}_2(\text{L1})_2(\text{DMSO})_4]$

Em um balão de 50 mL de uma boca, adicionou-se 0,2 mmol do ligante $\text{H}_2\text{L1}$ e 3 mL de metanol. Para a desprotonação do ligante adicionou-se 0,1 mL de trietilamina. Após a intensificação da coloração do ligante em presença de base, adicionou-se 0,2 mmol de acetato de cádmio diidratado ($\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Observou-se, instantaneamente, a formação de um precipitado amarelo. A reação foi mantida sob agitação por mais uma hora em atmosfera aberta. O sólido foi filtrado, seco e quantificado.

$[\text{Cd}_2(\text{L1})_2]$ – Rendimento: 96,1%, com base no ligante; Fórmula molecular: $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Cd}_2\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_4$ (M.M.= 988 g/mol); Ponto de fusão: 207 °C; Análise elementar: Calculado: %C= 39,91; %H= 4,69; %N= 14,18; Encontrado: %C= 38,41; %H= 4,94; %N= 13,64; IV (KBr ν_{max} em cm^{-1}): 2975 (w), 2932 (w), 1495 (s), 1394 (s), 1352 (s), 872 (w), 800 (w), 757 (w); RMN ^1H ($\text{DMSO} - \text{D}_6$; δ , ppm): 1,16 (t, 12H, CH_3); 1,23 (t, 12H, CH_3); 3,71 (q, 8H, CH_2); 3,85 (q, 8H, CH_2); 6,60 (d, 4H, CH_{arom}); 10,37 (s, 2H, $\text{NH}_{\text{pirrol}}$); IES+EM (m/z): 989 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Para a obtenção de cristais, cerca de 20 mg do produto foram dissolvidos em 4 mL de uma solução 1:1 $\text{DMSO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Após dois dias em repouso, observou-se a formação de placas incolores.

5.3.2. Complexo 2: $[\text{Cd}_2(\text{L2})_2(\text{DMSO})_2]$

Em um balão de 50 mL de uma boca, adicionou-se 0,2 mmol do ligante $\text{H}_2\text{L2}$ e 3 mL de metanol. Para a desprotonação do ligante adicionou-se 0,1 mL de

triethylamina. Após a intensificação da coloração do ligante em presença de base, adicionou-se 0,2 mmol de acetato de cádmio diidratado ($\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Observou-se, instantaneamente, a formação de um precipitado branco. A reação foi mantida sob agitação por mais uma hora em atmosfera aberta. O sólido foi filtrado, seco e quantificado.

$[\text{Cd}_2(\text{L}2)_2]$ – Rendimento: 94,8%, com base no ligante; Fórmula molecular: $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Cd}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_4$ (M.M.= 990 g/mol); Ponto de fusão: 248 °C; Análise elementar: Calculado: %C= 38,83; %H= 4,48; %N= 11,32; Encontrado: %C= 38,48; %H= 4,52; %N= 11,02; IV (KBr ν_{max} em cm^{-1}): 2975 (w), 2933 (w), 1551 (s), 1502 (s), 1402 (vs), 1352 (s), 1256 (m), 874 (w), 805 (w), 756 (w). IES+EM (m/z): 1013 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 1028 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

Para a obtenção de cristais, cerca de 20 mg do produto foram dissolvidos em 2 mL de DMSO. Após dois dias em repouso, observou-se a formação de placas incolores.

5.3.3. Complexo 3: $[\text{Cd}_2(\text{L}2)_2(\text{detu})_2]$

Em um balão de 25 mL de uma boca, adicionou-se 0,1 mmol do ligante $\text{H}_2\text{L}2$ e 5 mL de diclorometano. Para a desprotonação do ligante, adicionou-se 0,1 mL de triethylamina. Em um segundo balão de 25 mL adicionou-se 0,1 mmol de acetato de cádmio diidratado e 4 mL de metanol. O conteúdo do primeiro balão foi transferido para um tubo de ensaio. Após, adicionou-se 1 mL de metanol na interface da solução presente no tubo. Por último, adicionou-se o conteúdo do segundo balão no tubo de ensaio evitando a mistura entre os dois solventes. Após a difusão dos solventes e dos reagentes, obteve-se cristais após dois dias.

$[\text{Cd}_2(\text{L}2)_2(\text{detu})_2]$ – Rendimento: 23,3%, com base no ligante; Fórmula molecular: $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{Cd}_2\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_6$ (M.M.= 1254 g/mol); Ponto de fusão : 194 °C; IV (KBr ν_{max} em cm^{-1}): 3433 (m), 3307 (w), 3213 (w), 2927 (m), 2854 (m), 1634 (m), 1547 (s), 1495 (s), 1398 (s), 1349 (s), 1256 (s), 874 (m), 807 (m), 763 (m).

5.3.4. Complexo 4: [Pb₂(L1)₂]

Em um balão de 50 mL de uma boca adicionou-se 0,2 mmol do ligante H₂L1 e 3 mL de metanol. Para a desprotonação do ligante adicionou-se 0,1 mL de trietilamina. Após a intensificação da coloração do ligante em presença de base, adicionou-se 0,2 mmol de acetato de chumbo (II) triidratado (Pb(OAc)₂·3H₂O). Observou-se a formação instantânea de um precipitado amarelo. A reação foi mantida por mais uma hora sob agitação em atmosfera aberta. O sólido foi filtrado, seco e quantificado.

[Pb₂(L1)₂] – Rendimento: 94,3%, com base no ligante utilizado; Fórmula molecular: C₃₂H₄₆N₁₀O₄Pb₂S₄ (M.M.= 1178 g/mol); Ponto de fusão: 204° C; Análise elementar: Calculado: %C= 32,64; %H= 3,94; %N= 11,9; Encontrado: %C= 30,79; %H= 3,73; %N= 11,11; IV (KBr ν_{\max} em cm⁻¹): 3446 (w), 2973 (w), 2930 (w), 1495 (vs), 1390 (s), 1352 (s), 872 (w), 802 (w), 753 (w); RMN ¹H (DMSO – D₆; δ , ppm): 1,08 (br, 12H, CH₃); 1,20 (br, 12H, CH₃); 3,67 (br, 8H, CH₂); 3,88 (d, 8H, CH₂); 6,51 (s, 4H, CH_{arom}); 11,06 (s, 2H, NH_{pirrol}); IES+EM (m/z): 1179[M+H]⁺.

Para a obtenção de cristais, cerca de 20 mg do produto foram dissolvidos em 2 mL de DMSO. Após dois dias em repouso, observou-se a formação cristais na forma de placas incolores.

5.3.5. Complexo 5: [Pb₂(L2)₂]

Em um balão de 50 mL de uma boca, adicionou-se 0,2 mmol do ligante H₂L2 e 3 mL de metanol. Para a desprotonação do ligante adicionou-se 30,1 mL de trietilamina. Após a intensificação da coloração do ligante em presença de base, adicionou-se 0,2 mmol de acetato de chumbo (II) triidratado (Pb(OAc)₂·3H₂O). Observou-se, instantaneamente, a formação de um precipitado de coloração creme. A reação foi mantida por mais uma hora sob agitação em atmosfera aberta. O sólido foi filtrado, seco e quantificado.

[Pb₂(L2)₂] – Rendimento: 97,8%, com base no ligante; Fórmula molecular: C₃₂H₄₄N₈O₆Pb₂S₄ (M.M.= 1179 g/mol); Ponto de fusão: 225 °C (dec.); Análise elementar: Calculado: %C= 32,59; %H= 3,76; %N= 9,5; Encontrado: %C= 32,35; %H= 3,77; %N= 9,24; IV (KBr ν_{\max} em cm⁻¹): 2973 (w), 2931 (w), 1541 (s), 1496 (s),

1400 (vs), 1352 (s), 1256 (m), 874 (w), 804 (w), 754 (w); IES+EM (m/z): 1203 [M+Na]⁺; 2359 [M₂+H]⁺.

Para a obtenção de cristais: Em um balão de 25 mL de uma boca, adicionou-se 0,1 mmol do ligante e 5 mL de diclorometano. Para a desprotonação do ligante adicionou-se 0,1 mL de trietilamina. Em um segundo balão de 25 mL adicionou-se 0,1 mmol de acetato de chumbo (II) triidratado e 4 mL de metanol. O conteúdo do primeiro balão foi transferido para um tubo de ensaio. Após adicionou-se 1 mL de metanol na interface da solução presente no tubo. Por último, adicionou-se o conteúdo do segundo balão no tubo de ensaio evitando a mistura entre os dois solventes. Após a difusão dos solventes e dos reagentes, obtiveram-se cristais em dois dias.

5.3.6. Complexo 6: [Pb₂Ba(L2)₃]

Em um balão de 50 mL, adicionou-se 0,2 mmol de acetato de chumbo (II) triidratado (Pb(OAc)₂·3H₂O), 0,1 mmol de cloreto de bário hidratado (BaCl₂·6H₂O) em 3 mL de metanol. Após a dissolução dos sais, adicionou-se 0,3 mmol do ligante H₂L2 e 0,2 mL de trietilamina. Observou-se a precipitação de um produto amarelo após cerca de meia hora de reação. A reação foi mantida por mais uma hora e o sólido foi filtrado, seco e quantificado.

[Pb₂Ba(L2)₃] – Rendimento: 96,5%, com base no ligante; Fórmula molecular: C₄₈H₆₆BaN₁₂O₉Pb₂S₆ (M.M.= 1700 g/mol); Ponto de fusão: 228 °C (dec.); Análise elementar: Calculado: %C= 33,93; %H= 3,91; %N= 9,89; Encontrado: %C= 31,27; %H= 4,05; %N= 8,82; IV (KBr ν_{max} em cm⁻¹): 2972 (w), 2931 (w), 1545 (s), 1496 (s), 1391 (s) 1352 (s) 1254 (s) 874 (w), 807 (w), 752 (w); RMN ¹H (DMSO – D₆; δ, ppm): 1,04 (t, 18H, CH₃); 1,20 (t, 18H, CH₃); 3,61 (q, 12H, CH₂); 3,88 (q, 12H, CH₂); 6,92 (s, 6H, CH_{arom}); IES+EM (m/z): 1701 [M+H]⁺.

Cristais amarelos foram obtidos após a evaporação de parte da solução mãe.

5.3.7. Complexo 7: [Mn₂Pb(L2)₃]

Em um balão de 50 mL, adicionou-se 0,2 mmol de acetato de manganês (II) tetraidratado (Mn(OAc)₂·4H₂O) e 0,1 mmol acetato de chumbo (II) triidratado (Pb(OAc)₂·3H₂O) em 3 mL de metanol. Após a dissolução dos sais adicionou-se 0,3

mmol do ligante H₂L2 e 0,2 mL de trietilamina. Observou-se a precipitação de um produto laranja após cerca de meia hora de reação. A reação foi mantida por mais uma hora sob agitação e o sólido foi filtrado, seco e quantificado.

[Mn₂Pb(L2)₃] – Rendimento: 92,8%, com base no ligante; Fórmula molecular: C₄₈H₆₆Mn₂N₁₂O₉PbS₆ (M.M.= 1464 g/mol); Ponto de fusão: 248 °C (dec.); Análise elementar: Calculado: %C= 39,36; %H= 4,54; %N= 11,48; Encontrado: %C= 38,31; %H= 4,94; %N= 10,9; IV (KBr ν_{\max} em cm⁻¹): 2975 (w), 2931 (w), 1547 (s), 1494 (s), 1398 (vs) 1352 (s) 1256 (m) 880 (w), 813 (w), 757 (w); IES+EM (m/z): 1465 [M+H]⁺.

Para a obtenção de cristais, 20mg do sólido foram dissolvidos em 3 mL de DMSO. Após uma semana, observou-se a formação de cristais alaranjados.

6. CONCLUSÕES

1. Os dois novos ligantes sintetizados foram preparados através de metodologias simples com a utilização de tiocianato e da amina secundária de interesse. Isto é uma grande vantagem já que não necessita da preparação da tioureia, como é o caso do ligante dipicolinoil*bis*(*N,N*-dietiltioureia), a qual aumentaria em uma etapa esta síntese.
2. Sete complexos envolvendo os ligantes H₂L1 e H₂L2 foram obtidos e caracterizados. A influência do heteroátomo na estrutura dos complexos permitiu estabelecer algumas considerações:
 - 2.1 Nos complexos de cádmio (II) a diferença pode ser observada em dois momentos. No primeiro, foi o número de moléculas de DMSO coordenadas em cada uma das estruturas. Na estrutura do complexo **1**, cada Cd está coordenado a duas moléculas de DMSO, em uma geometria octaédrica; na estrutura do complexo **2**, há somente um DMSO coordenado, em uma geometria bipirâmide trigonal. O motivo para isso pode ser a maior solubilidade do complexo **1** com [L1]²⁻ em DMSO em relação ao complexo **2** devido à ligação (CH₃)₂SO...H-N que ocorre em solução. No segundo momento, foi a obtenção do complexo **3** a partir da decomposição do ligante em solução, o qual possui ligações de hidrogênio envolvendo os hidrogênios das tioureias e os oxigênios do furano e de uma das carbonilas. Como consequência, estas ligações deixaram os dois ligantes no mesmo plano, o que não havia sido observado nos complexos anteriores.
 - 2.2 Nos complexos de chumbo (II), observou-se que o fato do anel furano possuir um átomo que pode atuar como doador, levou a formação de um composto tetranuclear **5**, enquanto que no complexo **4** houve a formação do composto binuclear previsto.
3. Ambos complexos **6** e **7** foram sintetizados conforme relatado na literatura com o ligante dipilinoil*bis*(*N,N*-dietiltioureia), porém, devido ao menor caráter doador do oxigênio do furano em relação ao nitrogênio da piridina, ligantes adicionais foram necessários para preencher a esfera de coordenação do metal central, o que levou a um decréscimo de simetria dos complexos em relação aos já reportados.

7. PERSPECTIVAS

Do ponto de vista estrutural é necessário continuar explorando a química dos dois ligantes apresentados no que diz respeito à influência do heteroátomo para a modificação da estrutura. No caso do ligante H_2L1 , podemos com o auxílio de uma base mais forte desprotonar o hidrogênio pirrólico para a formação de um ligante H_3L1 , onde o nitrogênio do anel pode atuar como um centro de coordenação extra para a formação de compostos bimetálicos.

Também é possível experimentar a reações dos complexos destes ligantes em presença de íons fluoreto para a inserção deste ânion no centro da cavidade através de ligações $N-H \cdots F \cdots H-N$. Em relação ao ligante H_2L2 faz-se necessário investigar quais são as limitações do anel furano para a sua coordenação com outros metais, tendo em vista que nem todos os metais que ocupam o centro da cavidade nos complexos com grupo espaçador piridina são aplicados neste caso como é o caso dos lantanídeos.

Na parte de síntese está a produção de novos ligantes que possam ter outros grupos espaçadores como bipyridina e fenantrolina, bem como a inserção de grupos funcionais que direcionem a interação entre as moléculas dos complexos, de forma a obtermos um controle sobre a organização supramolecular dos mesmos. Também existe a possibilidade de modificar a metodologia de síntese de ligantes para a obtenção de mais centros de coordenação com o intuito de controlar a formação de complexos multinucleares. Dois exemplos de ligantes estão representados na Figura 7.1.

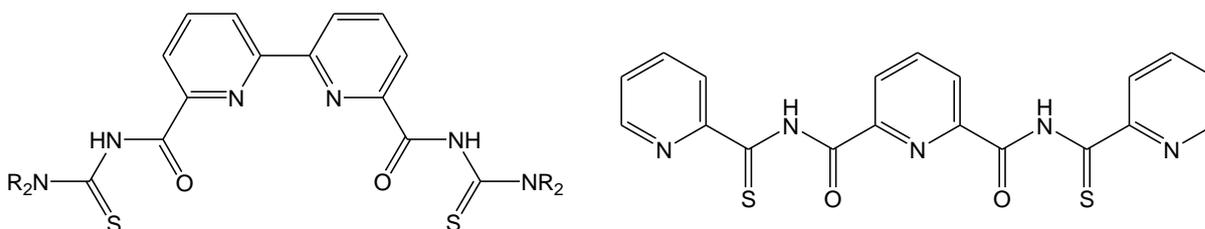


Figura 7.1. Exemplos de ligantes que podem ser sintetizados em uma perspectiva futura.

Em relação aos complexos apresentados e na maneira com que tais ligantes coordenam-se aos metais, a disposição espacial destes pode influir diretamente nas suas propriedades. Desta maneira, ao inserir metais paramagnéticos nestes sistemas é plausível a utilização destes compostos como magnetos moleculares em sistemas bimetálicos trinucleares.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

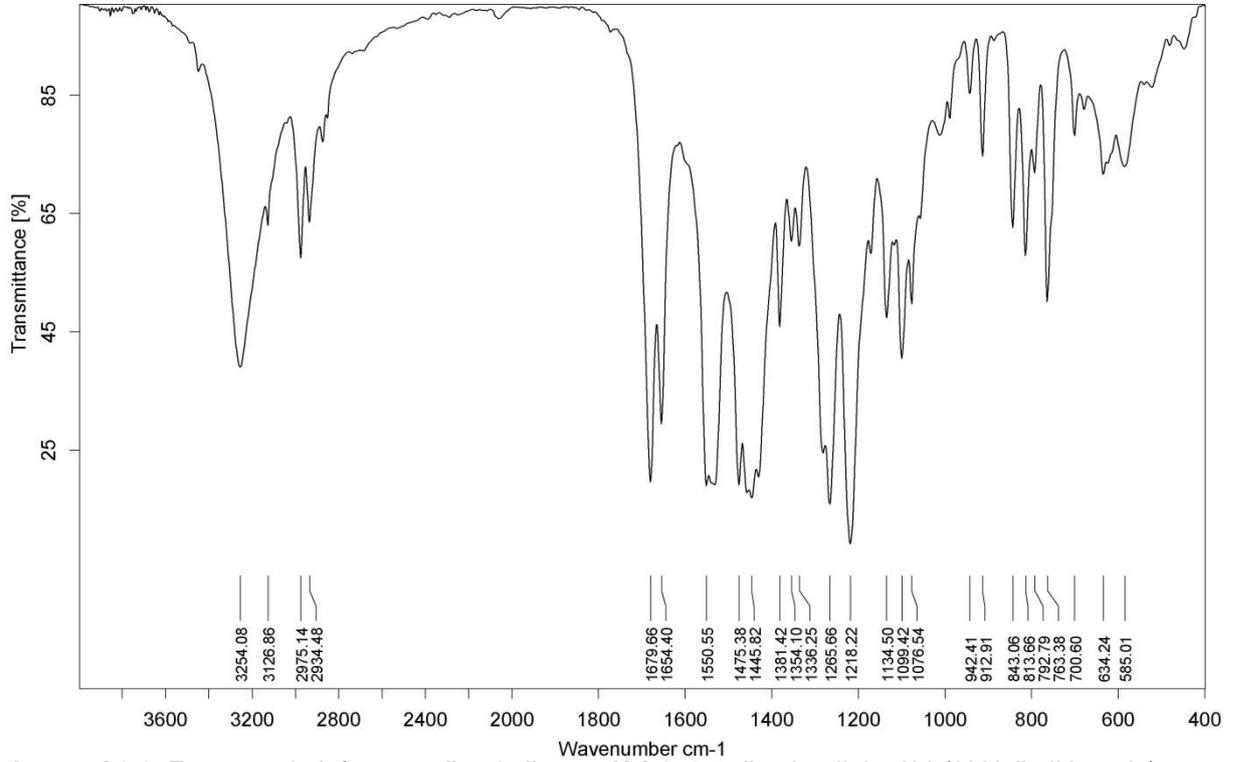
1. Venkatachalam, T. K.; Mao, C.; Uckun, F. M. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12* (15), 4275.
2. Koch, K. R. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 473.
3. Habtu, M. M.; Bourne, S. A.; Koch, K. R.; Luckay, R. C. *New J. Chem.* **2006**, *30* (8), 1155.
4. del Campo, R.; Criado, J. J.; Gheorghe, R.; González, F. J.; Hermosa, M. R.; Sanz, F.; Manzano, J. L.; Monte, E.; Rodríguez-Fernández, E. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98* (8), 1307.
5. del Campo, R.; Criado, J. J.; García, E.; Hermosa, M. a. R.; Jiménez-Sánchez, A.; Manzano, J. L.; Monte, E.; Rodríguez-Fernández, E.; Sanz, F. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *89* (1–2), 74.
6. Egan, T. J.; Koch, K. R.; Swan, P. L.; Clarkson, C.; Van Schalkwyk, D. A.; Smith, P. J. *J. Med. Chem.* **2004**, *47* (11), 2926.
7. Rodger, A.; Patel, K. K.; Sanders, K. J.; Datt, M.; Sacht, C.; Hannon, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, (19), 3656.
8. Hernández, W.; Spodine, E.; Beyer, L.; Schröder, U.; Richter, R.; Ferreira, J.; Pavani, M. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2005**, *3*, 299.
9. Hernandez, W.; Spodine, E.; Muñoz, J. C.; Beyer, L.; Schröder, U.; Ferreira, J.; Pavani, M. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2003**, *1*, 207.
10. Gunasekaran, N.; Karvembu, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13* (8), 952.
11. Gunasekaran, N.; Ramesh, P.; Ponnuswamy, M. N. G.; Karvembu, R. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (46), 12519.
12. Gunasekaran, N.; Remya, N.; Radhakrishnan, S.; Karvembu, R. *J. Coord. Chem.* **2011**, *64* (3), 491.
13. Bruce, J. C.; Revaprasadu, N.; Koch, K. R. *New J. Chem.* **2007**, *31* (9), 1647.
14. Douglass, I. B.; Dains, F. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56* (3), 719.
15. Molter, A.; Rust, J.; Lehmann, C. W.; Mohr, F. *ARKIVOC* **2011**, *vi*, 10.
16. R. Koch, K.; A. Bourne, S.; Coetzee, A.; Miller, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, (18), 3157.
17. Koch, K. R.; Hallale, O.; Bourne, S. A.; Miller, J.; Bacsá, J. *J. Mol. Struct.* **2001**, *561* (1–3), 185.

18. Rodenstein, A.; Richter, R.; Kirmse, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633 (10), 1713.
19. Rodenstein, A.; Griebel, J.; Richter, R.; Kirmse, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634 (5), 867.
20. Schwade, V. D.; Kirsten, L.; Hagenbach, A.; Schulz Lang, E.; Abram, U. *Polyhedron* **2013**, 55, 155.
21. Schröder, U.; Beyer, L.; Sieler, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3 (11), 630-633.
22. dos Santos, S. S.; Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, **2011**.
23. Jesudas, J. J.; Tese de Doutorado, Freie Universitat Berlin, **2013**.
24. Schwade, V. D.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, **2014**.
25. Dong, Y.-B.; Geng, Y.; Ma, J.-P.; Huang, R.-Q. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (6), 1693.
26. Drew, M. G. B.; Esho, F. S.; Nelson, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, (8), 1653.
27. Adams, H.; Bailey, N. A.; Fenton, D. E.; Good, R. J.; Moody, R.; de Barbarin, C. O. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, (1), 207.
28. Adams, H.; Bailey, N. A.; Collinson, S. R.; Fenton, D. E.; Harding, C. J.; Kitchen, S. J. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246 (1-2), 81.
29. Stute, S.; Götzke, L.; Meyer, D.; Merroun, M. L.; Rapta, P.; Kataeva, O.; Seichter, W.; Gloe, K.; Dunsch, L.; Gloe, K. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (3), 1515.
30. Blair, V. L.; Kennedy, A. R.; Klett, J.; Mulvey, R. E. *Chem. Comm.* **2008**, (42), 5426.
31. Nelson, S. M.; Esho, F. S.; Drew, M. G. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, (9), 1857.
32. Tsubomura, T.; Ito, M.; Sakai, K. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 284 (2), 149.
33. Zhang, Y.-Y.; Liu, S.-X.; Du, K.-K.; Xue, M.-X. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13 (5), 641.
34. Epiotis, N. D.; Cherry, W. R.; Bernardi, F.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98 (15), 4361.
35. Sainsbury, M.; Hepworth, J. D.; Abel, E. W.; Phillips, D.; Woollins, J. D., *Tutorial Chemistry Texts 8: Heterocyclic Chemistry* Royal Society of Chemistry: 2001.
36. Wallwork, S. C.; *Acta Cryst.* **1962**, 15 (8), 758.

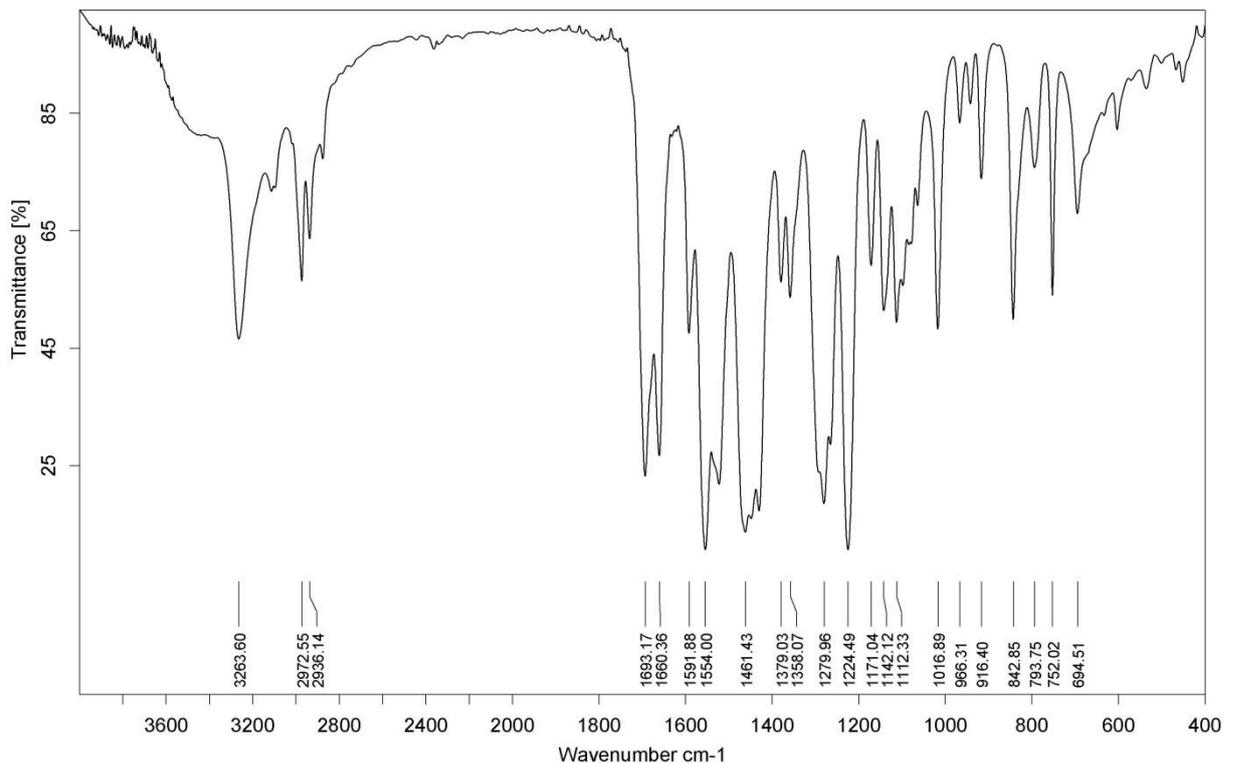
37. Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P. H.; Kjaergaard, G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D.J.; *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1619.
38. Perrin, D. D. A., W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*. 3rd ed. ed.; Pergamon Press: 1988.
39. Sheldrich, G. M. *SHELXL-2013*, Universidade de Göttingen: Alemanha, 2013.
40. Sheldrich, G. M. *SHELXL-2013*, Universidade de Göttingen: Alemanha, 2013.
41. Bradenburg, K. *Diamond Version 3.2i, Crystal Impact GbR*, Bonn: Alemanha, 2012.

ANEXOS

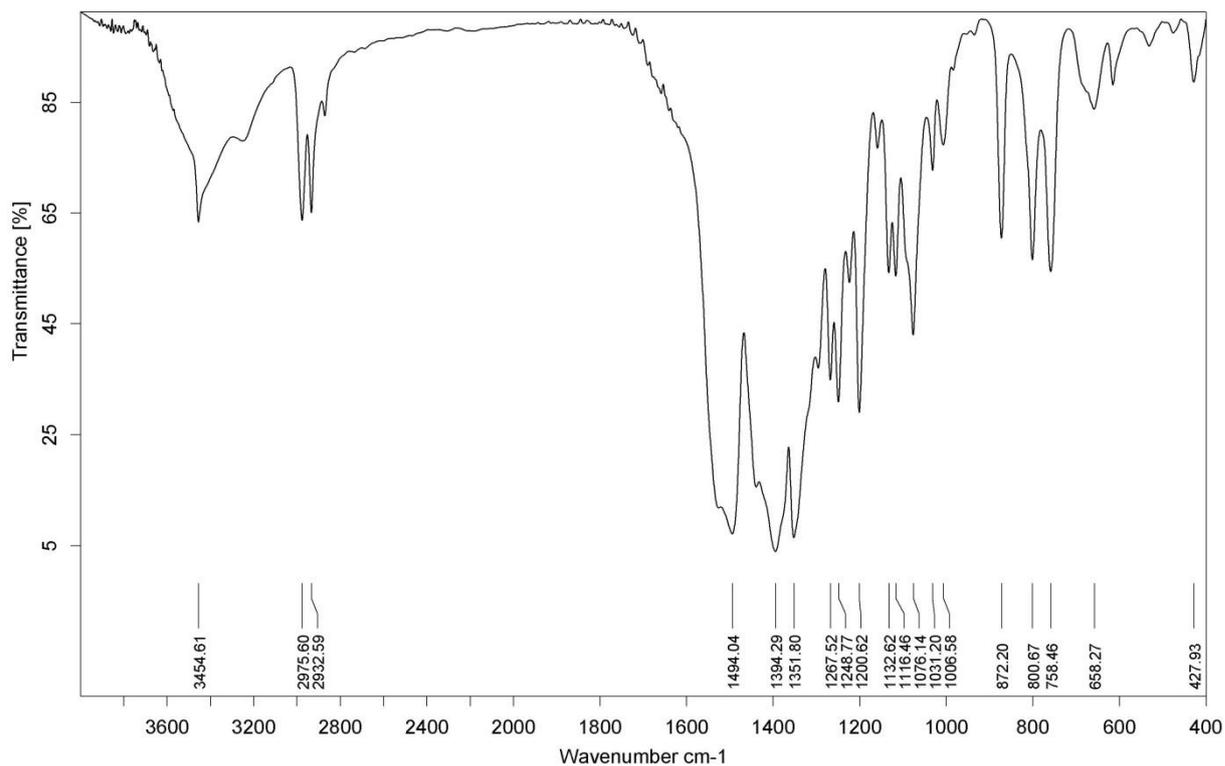
Anexos A1: Espectros de Infravermelho (I.V.).



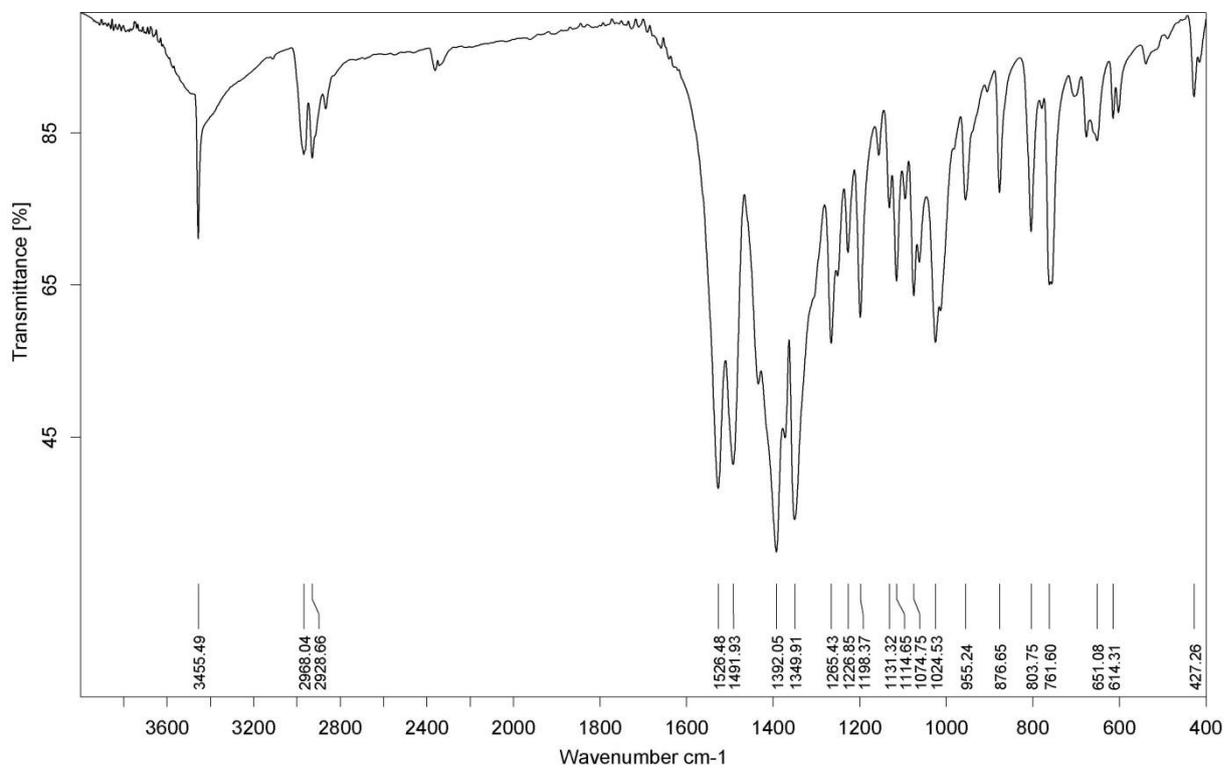
Anexo A1.1. Espectro de infravermelho do ligante H_2L1 , 2,5-dicarbonylpirrolbis(*N,N*-diethylureia).



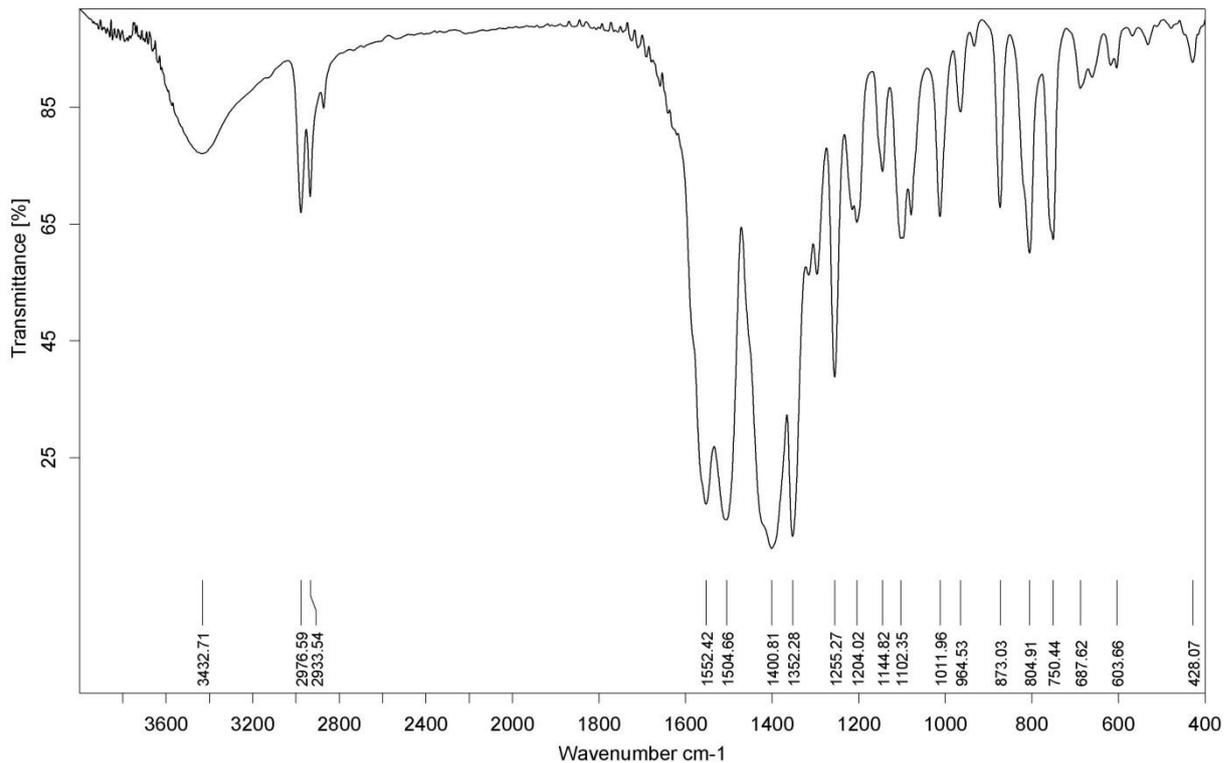
Anexo A1.2. Espectro de infravermelho do ligante H_2L2 , 2,5-dicarbonylfuranobis(*N,N*-diethylureia).



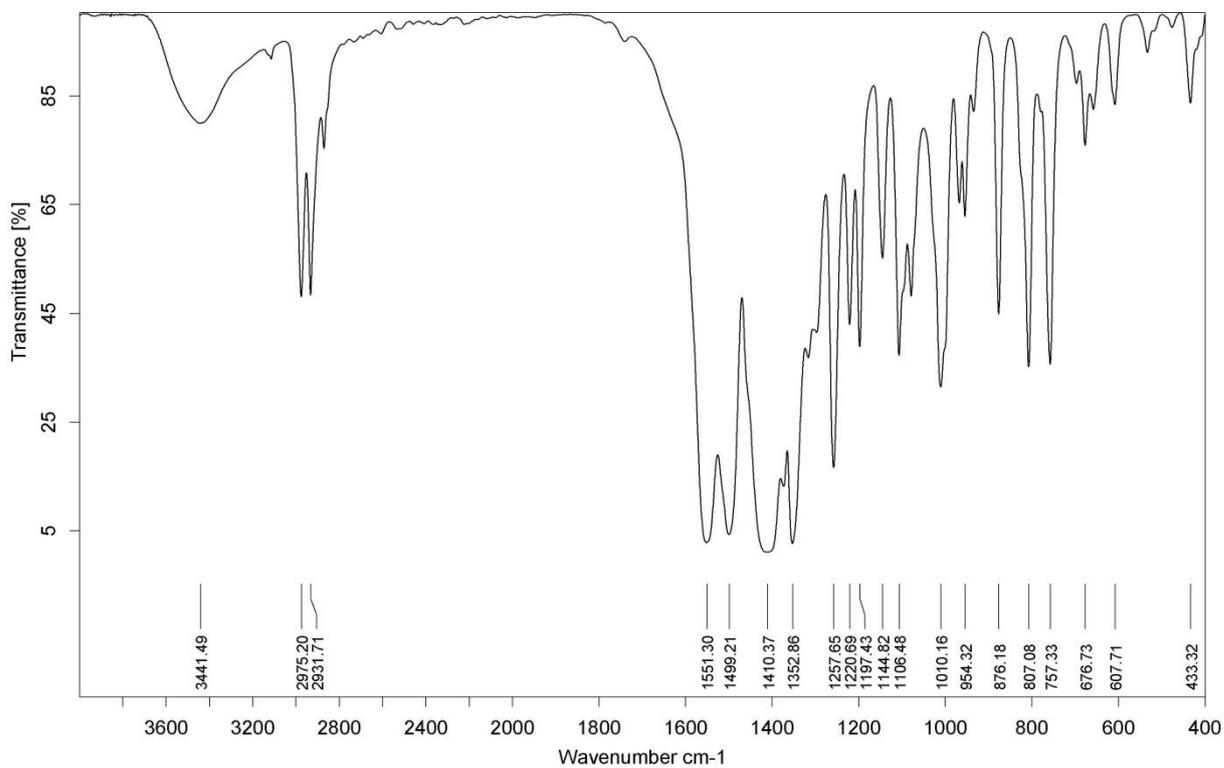
Anexo A1.3. Espectro de infravermelho do sólido do complexo **1**, [Cd₂(L₁)₂].



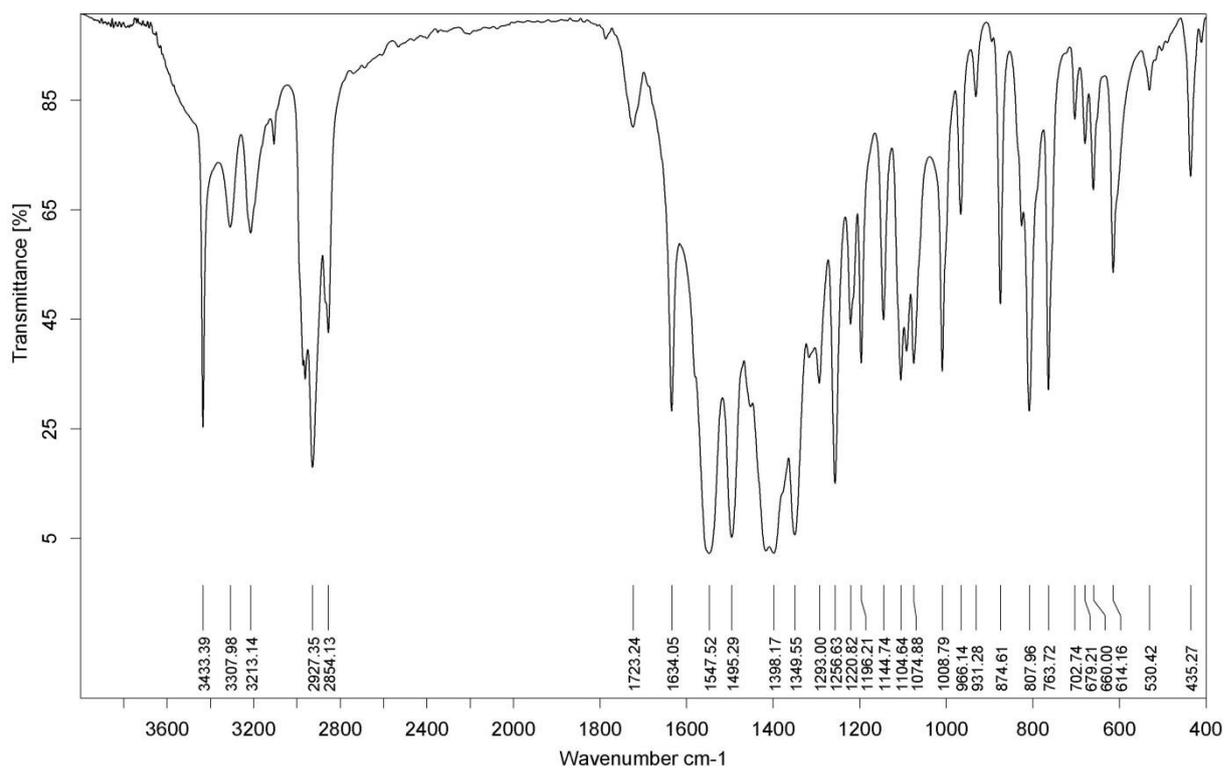
Anexo A1.4. Espectro de infravermelho dos cristais do complexo **1**, [Cd₂(L₁)₂(DMSO)₄].



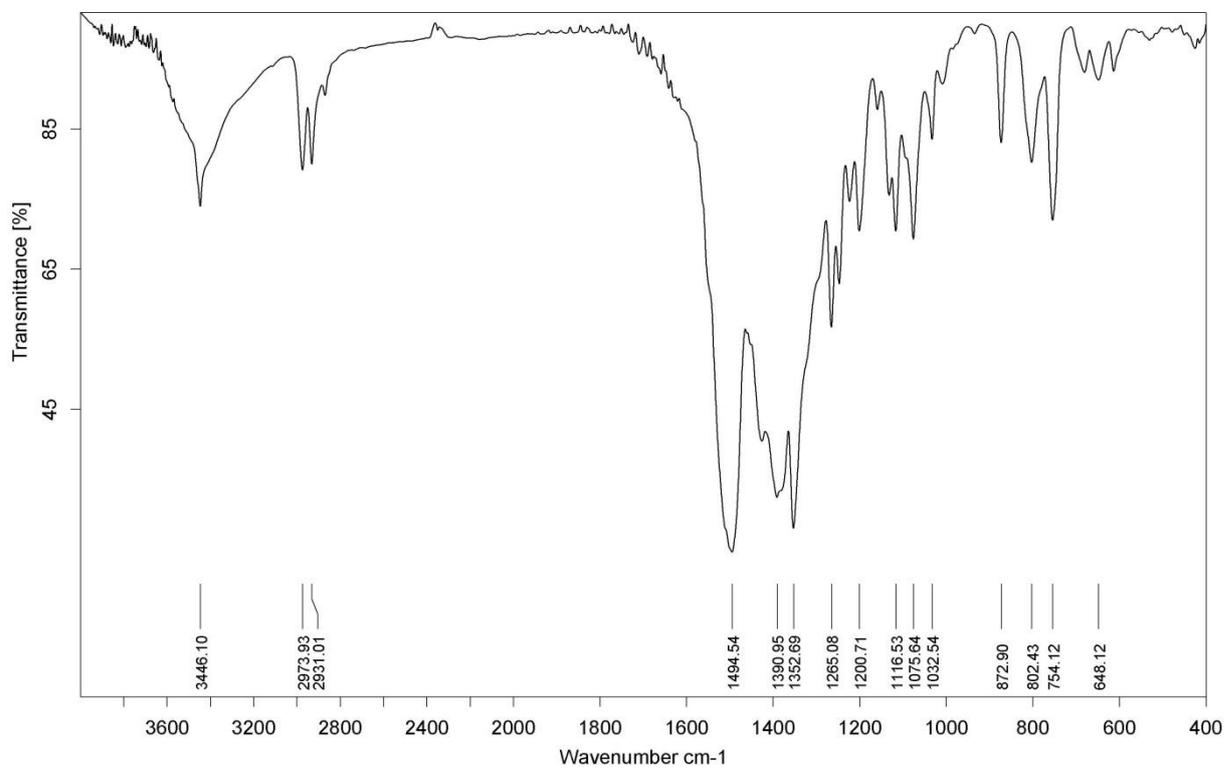
Anexo A1.5. Espectro de infravermelho do sólido do complexo **2**, [Cd₂(L₂)₂].



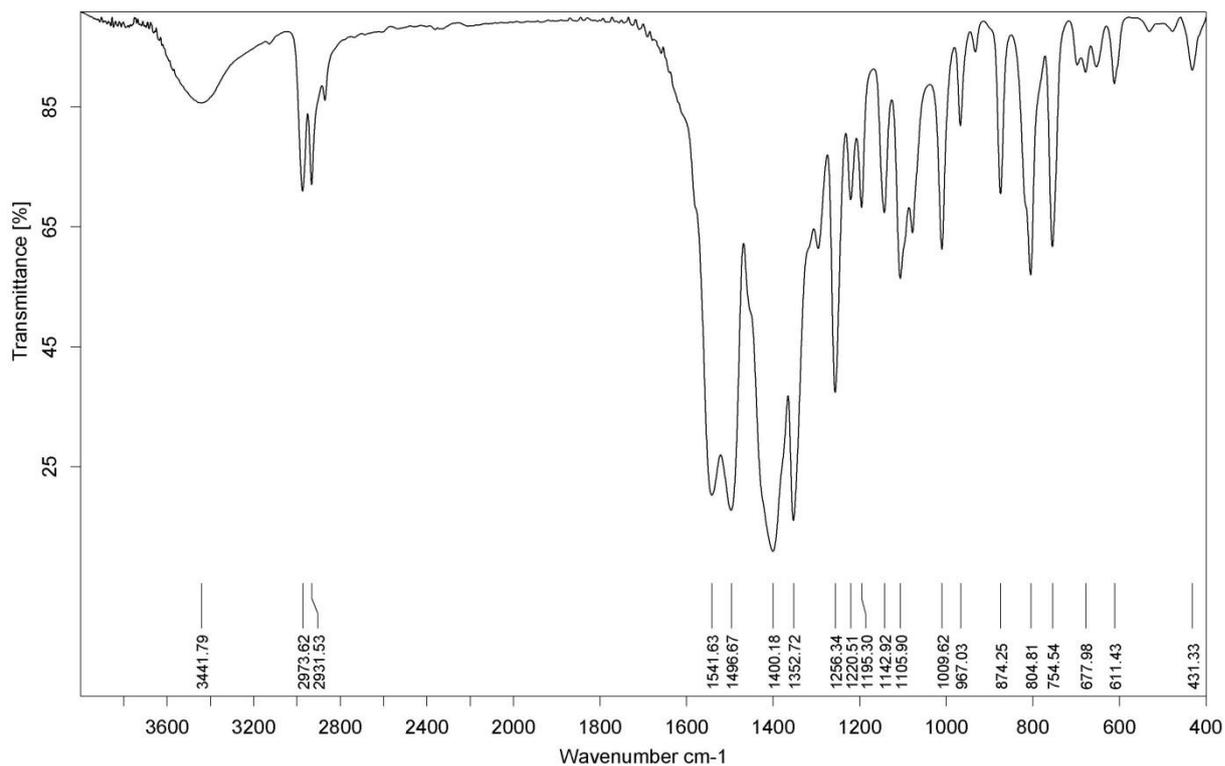
Anexo A1.6. Espectro de infravermelho dos cristais do complexo **2**, [Cd₂(L₂)₂(DMSO)₂].



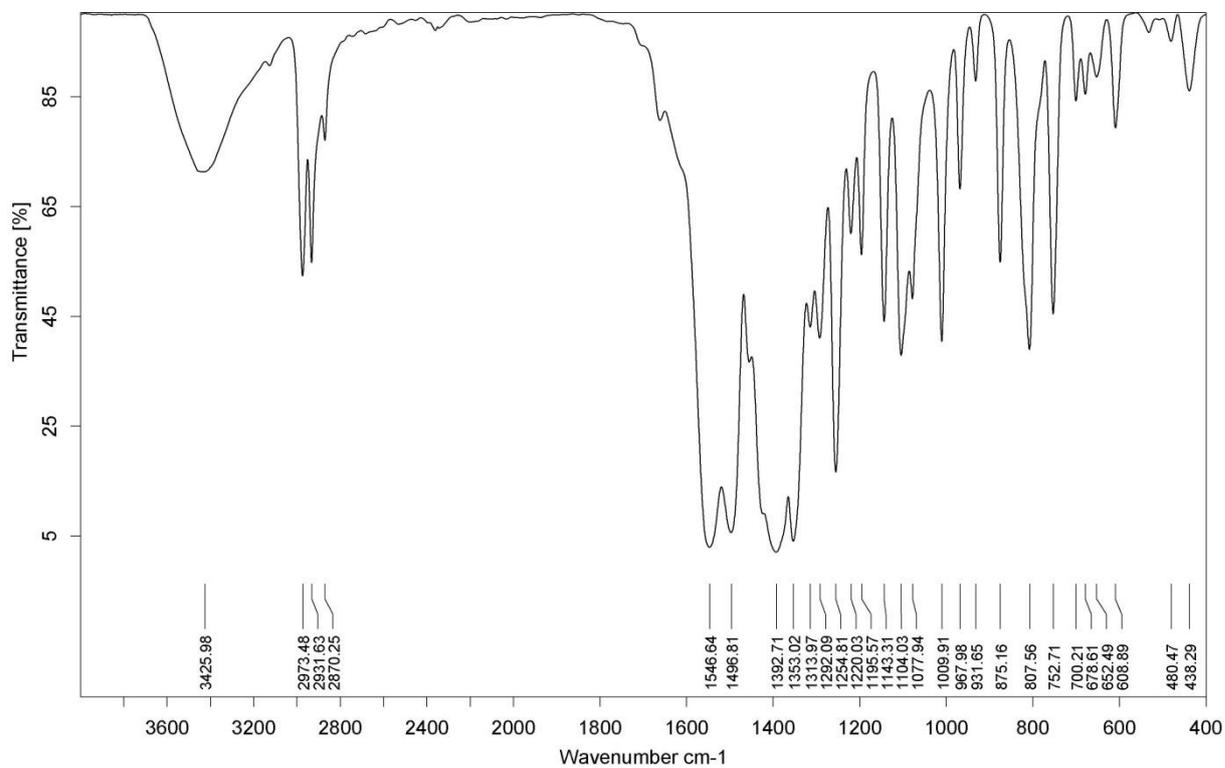
Anexo A1.7. Espectro de infravermelho do complexo **3**, $[\text{Cd}_2(\text{L}2)_2(\text{detu})_2]$.



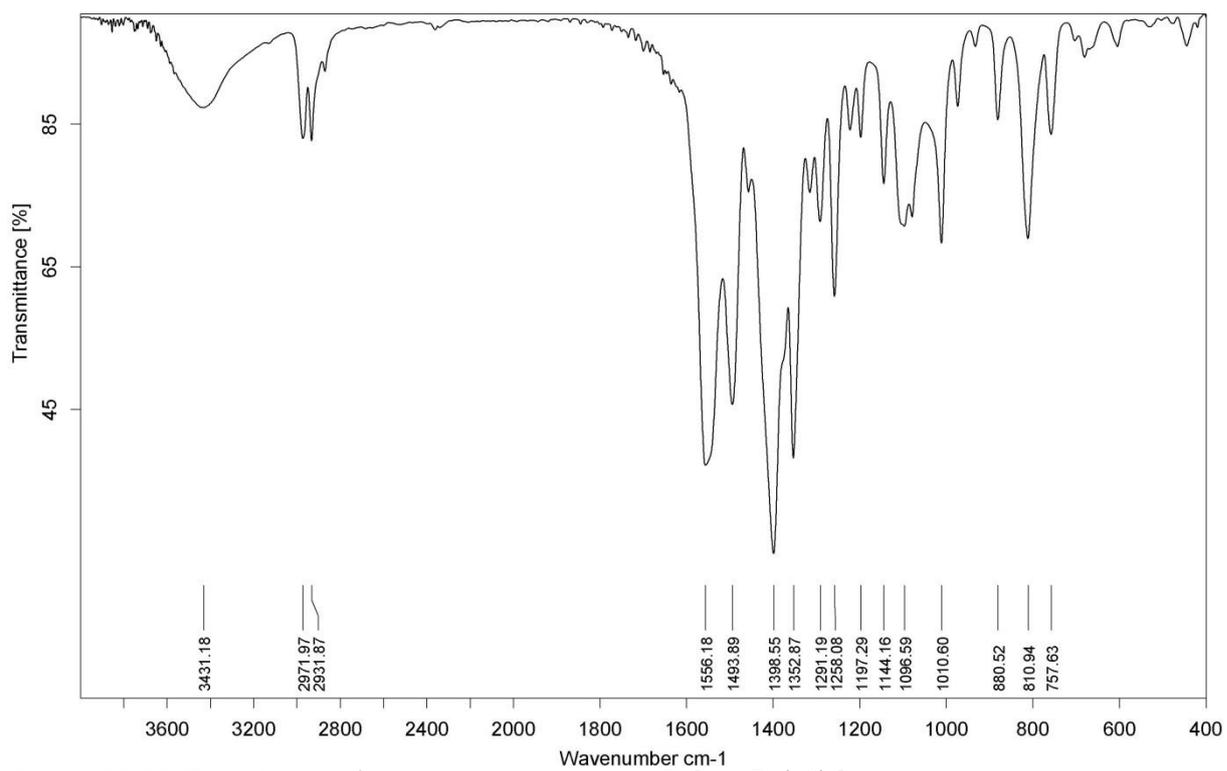
Anexo A1.8. Espectro de infravermelho do complexo **4**, $[\text{Pb}_2(\text{L}1)_2]$.



Anexo A1.9. Espectro de infravermelho do complexo **5**, [Pb₂(L2)₂]₂.

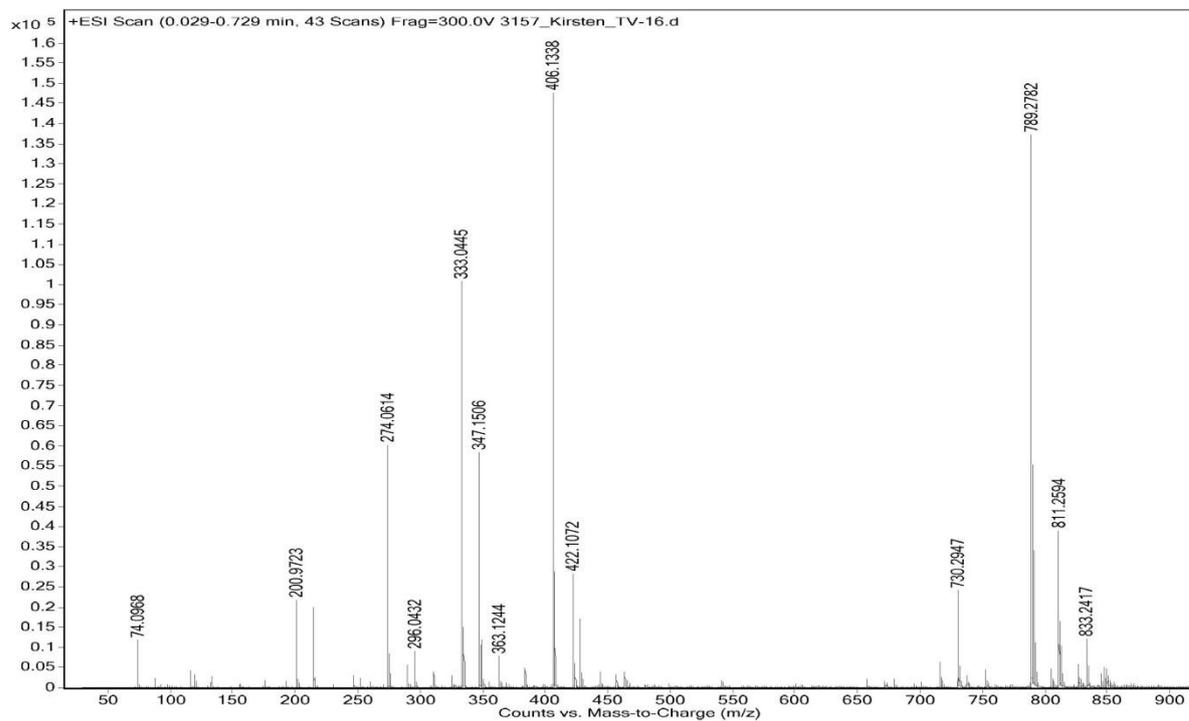


Anexo A1.10. Espectro de infravermelho do complexo **6**, [Pb₂Ba(L2)₃].

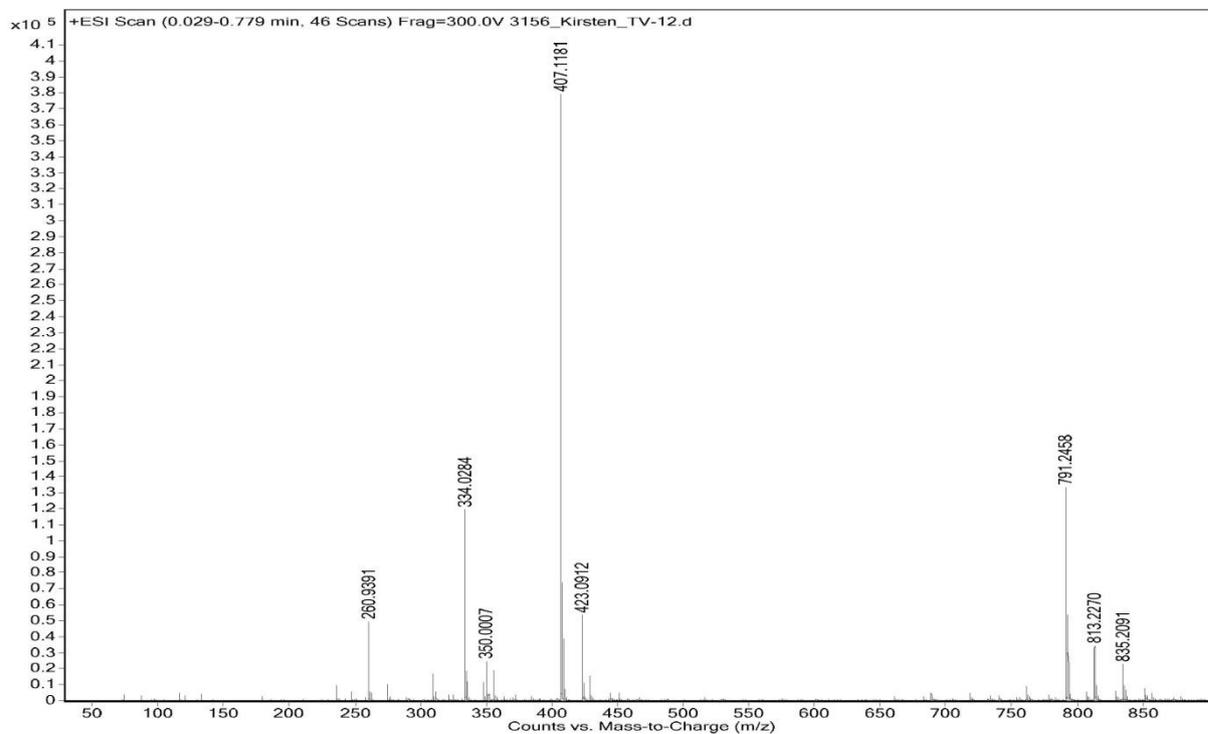


Anexo A1.11. Espectro de infravermelho do complexo **7**, $[\text{Mn}_2\text{Pb}(\text{L}_2)_3]$.

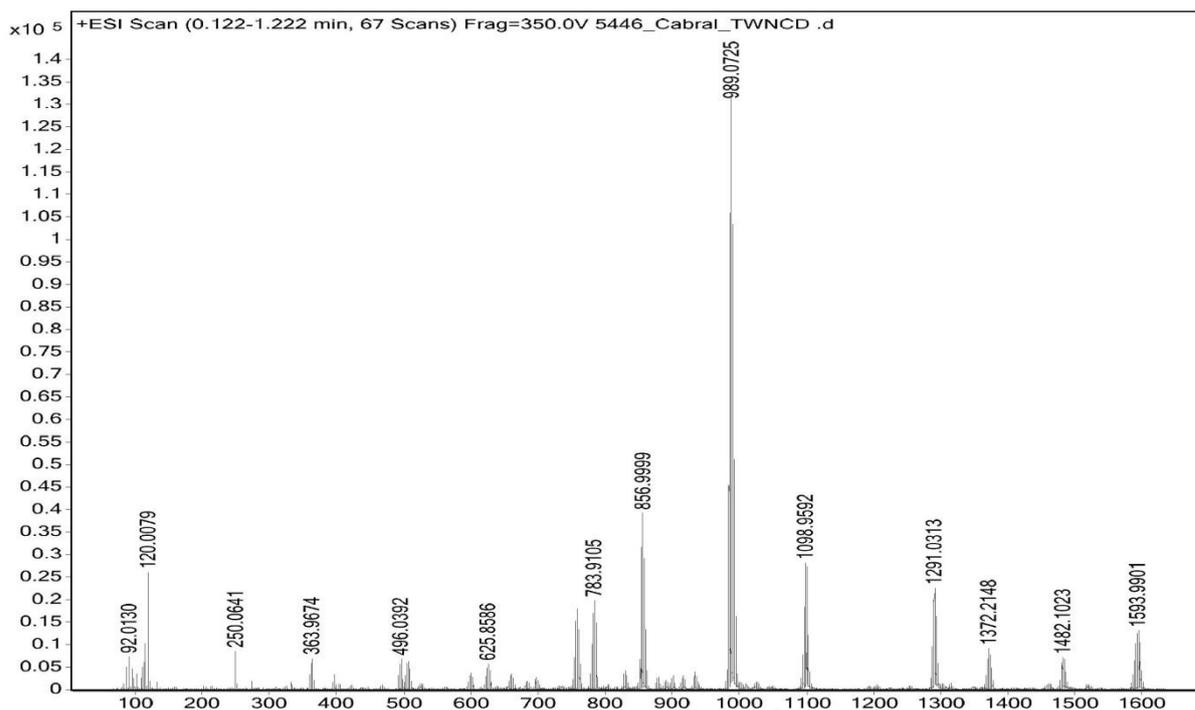
Anexos A2: Espectros de Massas (IES-EM).



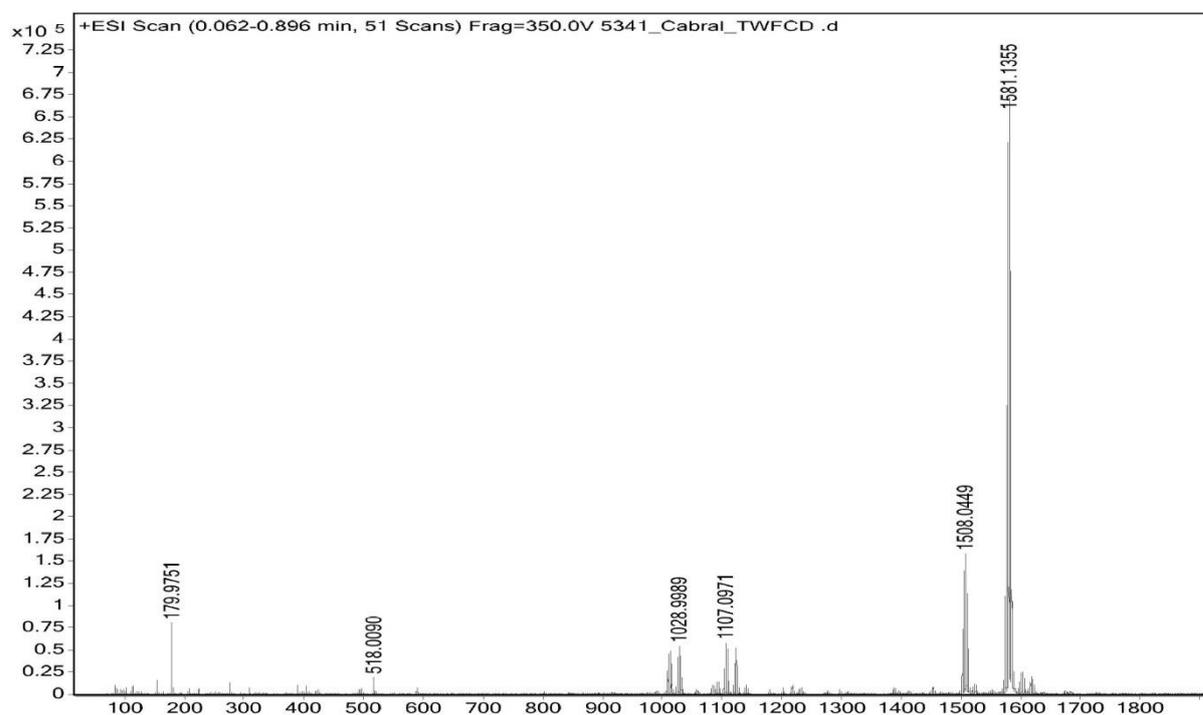
Anexo A2.1. Espectro de massas do ligante H_2L1 , 2,5-dicarbonilpirrolbis(*N,N*-dietiltiourea).



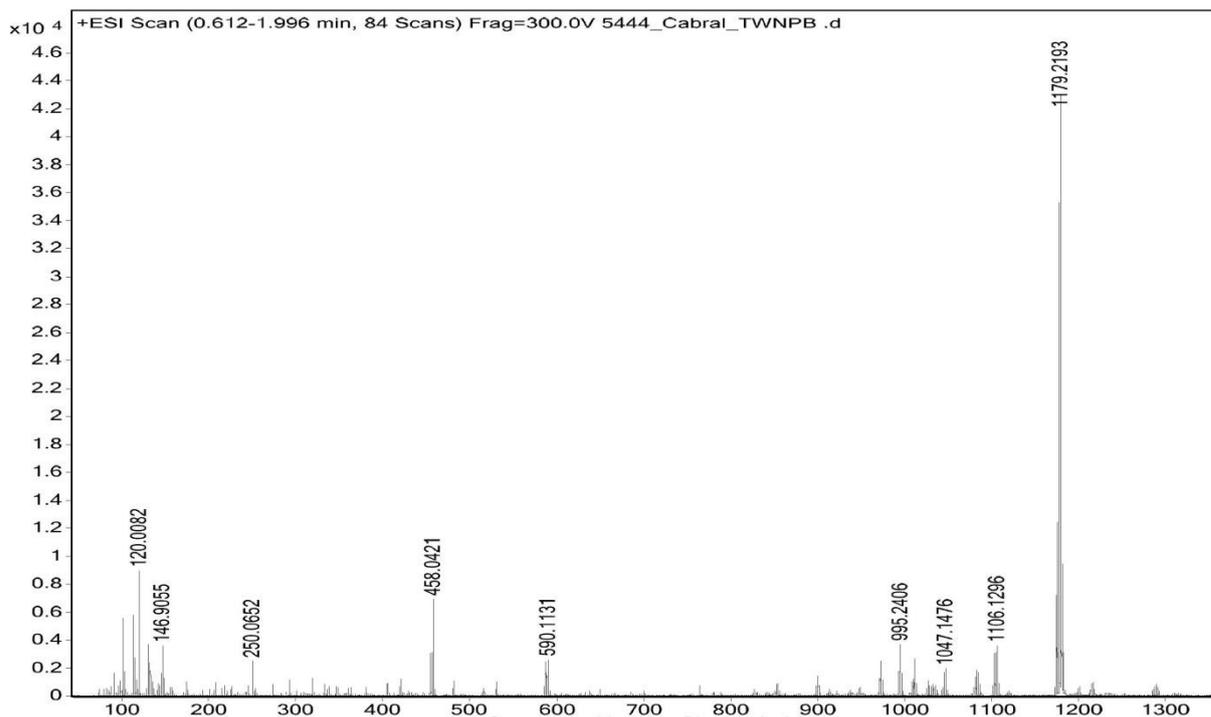
Anexo A2.2. Espectro de massas do ligante H_2L2 , 2,5-dicarbonilfuranobis(*N,N*-dietiltiourea).



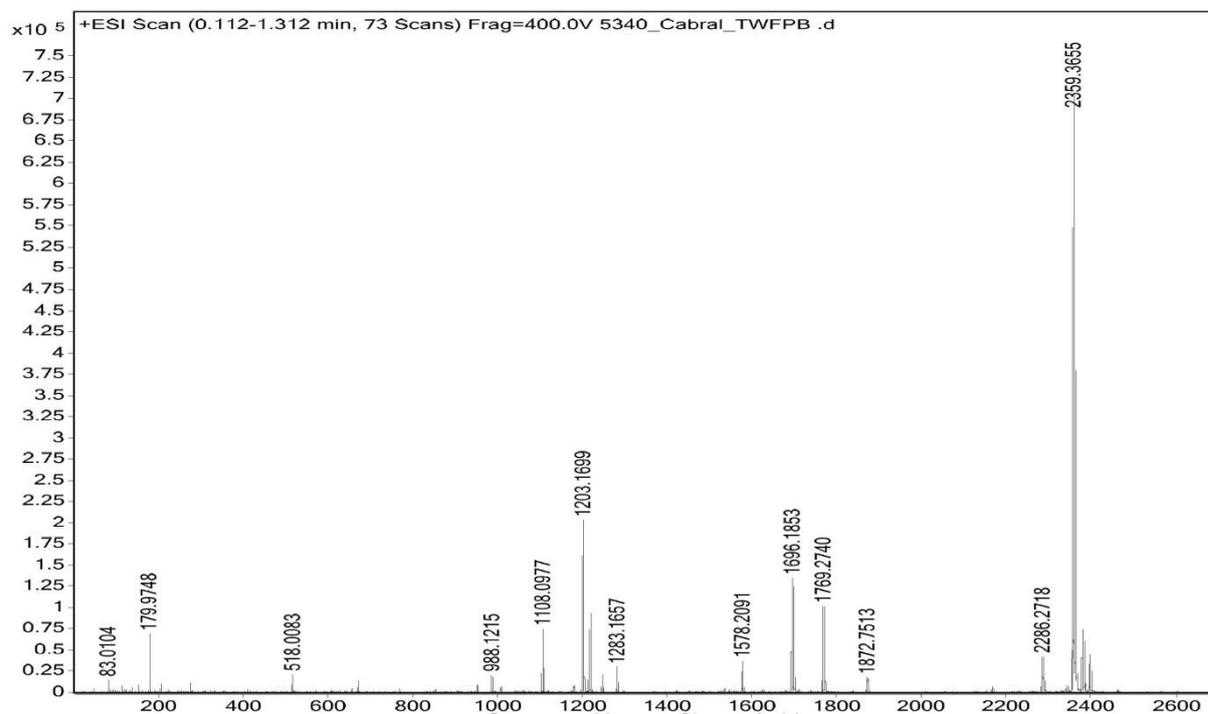
Anexo A2.3. Espectro de massas do sólido do complexo 1, $[Cd_2(L1)_2]$.



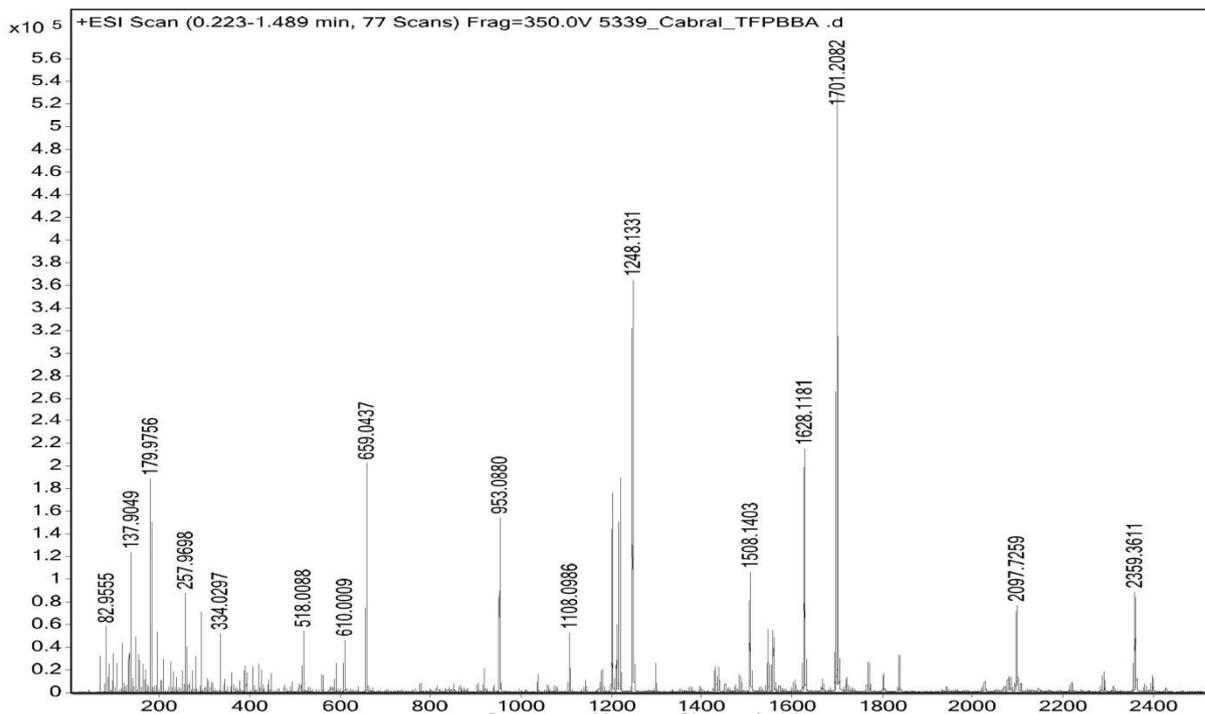
Anexo A2.4. Espectro de massas do sólido do complexo 2, $[Cd_2(L2)_2]$.



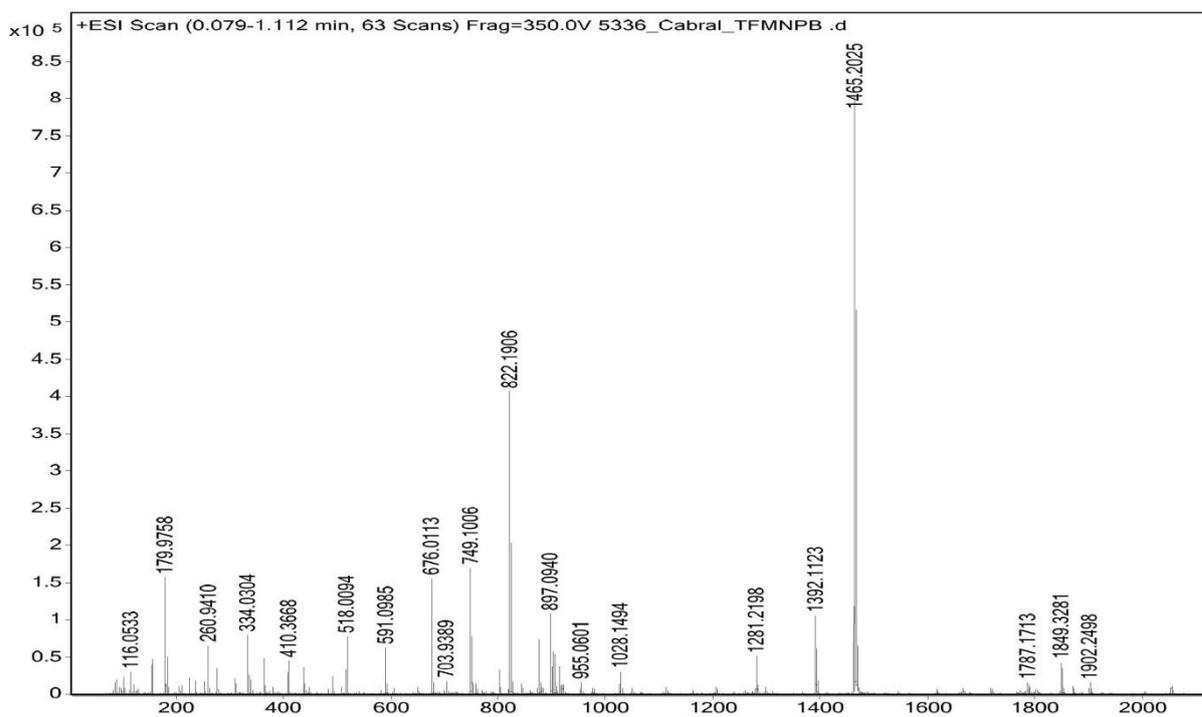
Anexo A2.5. Espectro de massas do complexo 4, $[Pb_2(L1)_2]$.



Anexo A2.6. Espectro de massas do complexo 5, $[Pb_2(L2)_2]_2$.



Anexo A2.7. Espectro de massas do complexo 6, $[\text{Pb}_2\text{Ba}(\text{L}2)_3]$.



Anexo A2.8. Espectro de massas do complexo 7, $[\text{Mn}_2\text{Pb}(\text{L}2)_3]$.