

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

Thomaz Arruda Wioppiold

**ARQUITETURAS METALO-SUPRAMOLECULARES EM DERIVADOS
AROILB/STIOUREIAS**

Santa Maria, RS
2018

Thomaz Arruda Wioppiold

**ARQUITETURAS METALO-SUPRAMOLECULARES EM DERIVADOS DE
AROILB/STIOUREIAS**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Ciências**

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Santa Maria, RS
2018

Wioppiold, Thomaz
Arquiteturas Metalo-supramoleculares em Derivados
Aroilbistioureias / Thomaz Wioppiold.- 2018.
214 p.; 30 cm

Orientador: Ernesto Schulz Lang
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2018

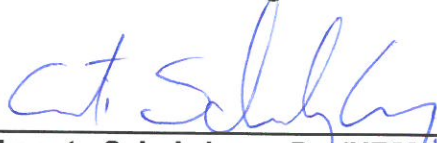
1. Química de coordenação supramolecular 2.
Aroilbistioureia 3. Complexos oligonucleares 4. Polímeros
de coordenação 5. Química hospedeiro-convidado I. Schulz
Lang, Ernesto II. Título.

Thomaz Arruda Wioppiold

**ARQUITETURAS METALO-SUPRAMOLECULARES EM DERIVADOS DE
AROILBISTIOUREIAS**

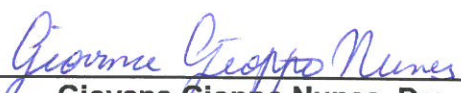
Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Ciências**

Aprovado em 03 de agosto de 2018


Ernesto Schulz Lang, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)


Adriana Castro Pinheiro, Dra.
(UFPEL)


Davi Fernando Back, Dr.
(UFSM)


Giovana Gioppo Nunes, Dra.
(UFPR)


Vanessa Schmidt Giacomelli, Dra.
(UFSM)

Santa Maria, RS
2018

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Paulo e Dora, e
à minha namorada, Kelly*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial aos meus pais, Paulo e Dora, pelo amor incondicional, pelo apoio em toda esta jornada e por serem os principais responsáveis por esta conquista. Também aos meus irmãos, Duani e Kauã e a todos os outros familiares que de alguma maneira contribuíram para a conclusão desta etapa. Também agradeço:

- ao meu orientador, Ernesto Schulz Lang, pela amizade e pela oportunidade concedida para a realização do Doutorado no Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) e pela confiança depositada desde os tempos de iniciação científica.

- ao meu orientador durante o período de doutorado sanduíche no Exterior, Ulrich Abram e também a Adelheid Hagenbach pelo suporte durante a estadia em Berlim

- à banca que se disponibilizou a avaliar este trabalho: Adriana Pinheiro, Davi Back, Giovana Nunes e Vanessa Giacomelli, pela contribuição em melhorar esta tese com a sua vasta expertise.

- à minha namorada, Kelly, por todo o carinho, paciência e pelo apoio incondicional durante todo este processo.

- aos colegas de LMI: Bruno, Camila, Cássia, Jéssica, Felipe, Fabrício, Ana, Artur, Nathália, Giovanny, Marciele e Andressa, bem como aos ex-colegas que agora são Professores: Vânia, Bárbara, Roberta, Melina e Sailer e aos colegas em Berlim: Janine, Suelen, Thang e Arantxa pela companhia e ajuda durante todo este período.

- aos secretários do Programa de Pós-graduação em Química, Ademir e Valéria, por sempre estarem dispostos a resolverem os trâmites burocráticos.

- aos órgãos de fomento, CAPES e CNPq, pelos recursos financeiros para a execução deste trabalho e à CAPES pela concessão das bolsas tanto no país quanto no exterior.

Research is formalized curiosity. It is poking and prying with a purpose. It is a seeking that he who wishes may know the cosmic secrets of the world and they that dwell therein.

(Zora Neale Hurston)

RESUMO

ARQUITETURAS METALO-SUPRAMOLECULARES EM DERIVADOS DE AROILB/STIOUREIAS

AUTOR: Thomaz Arruda Wioppiold
ORIENTADOR: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

O presente trabalho apresenta a síntese e a caracterização de vinte e seis compostos divididos em dois grupos principais. O primeiro deles aborda os compostos contendo o fragmento óxido-rênio(V) $\{\text{ReO}\}^{3+}$ e ligantes benzoil(*N,N*-dietiltioureia) e isoftaloilbis(*N,N*-dietiltioureia) em reações de simples troca com triorganilsilanóis (Me_3SiOH e Ph_3SiOH). Os complexos sintetizados a partir do precursor $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]$ com o ligante BzHtuEt_2 levam a formação de moléculas discretas onde os ligantes silanolatos encontram-se em configuração *trans* ao ligante óxido. Em contrapartida, os complexos em que foi utilizado o ligante bipodal $\text{isoph}(\text{HtuEt}_2)_2$ formaram complexos binucleares com duas configurações distintas. Na estrutura em que contém o ligante trimetilsilanolato ocorre a formação do isômero *syn*, enquanto que a utilização do ligante mais volumoso trifenilsilanolato leva a formação do isômero *anti* devido ao seu efeito estérico. Por outro lado, o segundo grupo envolve os compostos metalo-supramoleculares preparados a partir da coordenação do ligante 2,5-furanoilbis(*N,N*-dietiltioureia) (H_2L^1) com manganês(II), zinco(II) e índio(III). O átomo de manganês(II) mostra-se o mais versátil para a construção tanto de sistemas $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]$ quanto $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]^{2-}$, os quais são utilizados como hospedeiros de diferentes cátions (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ti^+ , Sr^{2+} e Ba^{2+}). As estruturas dos metalacoronandos $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]$ demonstram a influência do solvente em que o composto é cristalizado. O composto contendo uma molécula DMSO coordenado aos metais forma um complexo dinuclear discreto, enquanto o que contém moléculas de MeOH como coligante forma um pseudopolímero com crescimento unidimensional devido a ligações de hidrogênio intermoleculares. A inclusão dos íons Na^+ , Rb^+ , Cs^+ e Ti^+ nas estruturas anteriores, na presença do ânion acetato, leva a formação dos metalacoronatos $\{\text{M} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]\}(\text{OAc})_n$, os quais estão organizados na forma de polímeros de coordenação com crescimento unidimensional, onde os ligantes acetatos atuam como ponte entre as unidades. Não é possível a obtenção desse tipo de estrutura com o íon K^+ devido a formação do metalacriptato $(\text{Et}_3\text{NH})\{\text{K} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]\}_3$, tendo em vista o efeito *template* que o cátion potássio exerce nestas estruturas independente da estequiometria utilizada. Complexos com três ligantes também foram obtidos, no qual os íons H_3O^+ , Rb^+ , Sr^{2+} e Ba^{2+} são encapsulados. As reações do ligante H_2L^1 com acetato de zinco(II) e os íons Na^+ , K^+ ou Cs^+ levam a formação de metalocoronatos com diferentes topologias. A partir da utilização de um metal trivalente como índio(III) é possível a construção de metalacriptandos $[\text{In}_2(\text{L}_3)]$ com os ligantes H_2L^1 e 2,5-tiofenodicarbonilbis(*N,N*-dietiltioureia) (H_2L^2), o qual possui um enxofre como heteroátomo no grupo espaçador. A inclusão de íons NH_4^+ e K^+ em sistemas do tipo $\{\text{M} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_2]\}_3^+$ é identificada somente no ligante contendo o grupo espaçador furano. Complexos mistos também são identificados quando os metais utilizados conseguem ser distinguidos pelos ligantes em sistemas do tipo $\{\text{K} \subset [\text{Mn}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{L}^1)_2]\}_3$. Os compostos foram devidamente caracterizados por difração de raios X em monocristal, além de análises complementares como análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, espectrometria de massa de alta resolução e espectroscopia de ressonância magnética nuclear quando apropriado.

Palavras-chave: Química de coordenação supramolecular, Aroilbistioureia, Complexos oligonucleares, Polímeros de coordenação, Química hospedeiro-convidado, Metais alcalinos e alcalinos terrosos.

ABSTRACT

METALLO-SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES ON AROYLBISTHIOUREAS DERIVATIVES

AUTHOR: Thomaz Arruda Wioppiold
ADVISOR: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

This work presents the synthesis and characterization of twenty-six compounds divided into two main groups. The first one approaches compounds containing the oxidorhenium(V) $\{\text{ReO}\}^{3+}$ moiety and the ligands benzoyl(*N,N*-diethylthiourea) and isophthaloylbis(*N,N*-diethylthiourea) in single exchange reactions with triorganosilanols (Me_3SiOH and Ph_3SiOH). The complexes synthesized from the precursor $(^t\text{Bu}_4\text{N})[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]$ with BzHtuEt_2 ligand lead to the formation of discrete molecules where the silanolato ligands are in the trans configuration to the oxido ligand. In contrast, the binuclear complexes formed with bipodal ligand $\text{isoph}(\text{HtuEt}_2)_2$ lead to the formation of two distinguished complexes. In the structure containing the trimethylsilanolato the syn isomer occurs, whereas the use of the bulky ligand triphenylsilanolato leads to formation of the anti isomer due to its steric effect. On the other hand, the second group involves the metallo-supramolecular compounds prepared from the coordination of the ligand 2,5-furanoylbis(*N,N*-diethylthiourea) with manganese(II), zinc(II) and indium(III). The manganese(II) atom is the most versatile for the construction of both $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]$ and $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]^{2-}$ systems, which are used as hosts for different cations (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Sr^{2+} and Ba^{2+}). The structures of the metallacoronands $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]$ demonstrate the influence of the solvent in which the compounds are crystallized. The compound containing a DMSO molecule coordinated to the metal centers forms a discrete binuclear complex, while the one containing MeOH molecules as a coligand forms a one-dimensional pseudopolymer due to intermolecular hydrogen bonds. The inclusion of the Na^+ , Rb^+ , Cs^+ and Tl^+ ions in the prior structures in the presence of the acetate anion leads to the formation of the metallacoronates $\{\text{M} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]\}(\text{OAc})_n$, which are organized as coordination polymers with unidimensional growth, where the acetates act as a bridge ligand between the units. It is not possible to obtain this type of structure with the K^+ ion due to the formation of the metalacryptate $(\text{Et}_3\text{NH})\{\text{K} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]\}_3$, considering the template effect that the potassium cation exerts on these structures independent of the stoichiometry used. Complexes with three aroylbistioureas have also been obtained, in which the H_3O^+ , Rb^+ , Sr^{2+} and Ba^{2+} ions are encapsulated. The reactions of the ligand H_2L^1 with zinc(II) acetate and Na^+ , K^+ or Cs^+ ions leads to the formation of three metallacoronates with different topologies. From the use of a trivalent metal such as indium(III) it's possible to construct metallacrylates $[\text{In}_2(\text{L})_3]$ with the ligands H_2L^1 and 2,5-thiophenedicarbonylbis(*N,N*-diethylthiourea) (H_2L^2), which has a sulfur as the heteroatom in the spacer group. The inclusion of NH_4^+ and K^+ ions in $\{\text{M} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_2]\}_3$ systems is identified only in the ligand containing the furan spacer group. Mixed metal complexes are also identified when the metals used can be distinguished by the ligands in systems $\{\text{K} \subset [\text{Mn}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{L}^1)_2]\}_3$. The compounds were suitably characterized by single crystal X-ray diffraction, as well as complementary analyzes such as elemental analysis, infrared spectroscopy, high resolution mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy when appropriate.

Keywords: Supramolecular coordination chemistry, Aroylbistioureas, Oligonuclear complexes, Coordination polymers, host-guest chemistry, Alkali and alkaline earth metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Poliéteres e seus respectivos complexos com íons metálicos	24
Figura 2	– Éteres de coroa com diferentes tamanhos e suas respectivas afinidades (log K) por metais alcalinos (M^+)	25
Figura 3	– Representação da estrutura de um criptando e seu complexo com um íon	26
Figura 4	– Polígonos formados a partir de conexão entre vértices com diferentes ângulos e arestas	28
Figura 5	– Abordagem por ligações direcionadas para a construção de polígonos moleculares	30
Figura 6	– Exemplos de complexos formados por interações de simetria e a representação das operações de simetria presentes nestas estruturas	31
Figura 7	– Representação das estruturas dos metalacoronatos VI , VII , VIII e suas respectivas topologias.....	32
Figura 8	– Representação das estruturas dos metalacoronatos IX e X e suas respectivas topologias.....	33
Figura 9	– Representação do metalacriptando XI e metalacriptato XII	34
Figura 10	– Representação das metalacoroas formadas a partir de derivados do ácido hidroxâmico XIII , XIV e XV	35
Figura 11	– Metodologia de síntese para obtenção de benzoil-dialquiltioureas.....	36
Figura 12	– Representação das estruturas do ligante {tereph(HtuEt ₂) ₂ } e dos complexos XVI e XVII	38
Figura 13	– Representação das estruturas do ligante {isoph(HtuEt ₂) ₂ } e dos complexos XVIII e XIX	39
Figura 14	– Representação das estruturas do ligante {dipicol(HtuEt ₂) ₂ } e dos complexos XX , XXI e XXII	41
Figura 15	– Representação das estruturas do ligante {catech(CH ₂ COHtuEt ₂) ₂ } e do complexo XXIII	42
Figura 17	– Representação da estrutura de alguns precursores de tecnécio e rênio em diversos estados de oxidação	46
Figura 17	– Representação da estrutura molecular do composto [ReO(BztuEt ₂) ₂ (OSiMe ₃)] (1a)	49
Figura 18	– Representação da cela unitária do composto 1a com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$	51
Figura 19	– Representação da estrutura molecular do composto [ReO(BztuEt ₂) ₂ (OSiPh ₃)] (1b).....	52
Figura 20	– Representação da cela unitária do composto 1b com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$	54
Figura 21	– Representação da estrutura molecular do complexo [ReO{isoph(tuEt ₂) ₂ }(OSiMe ₃) ₂] (1c)	55
Figura 22	– Representação da cela unitária do composto 1c com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $C2/c$	57
Figura 23	– Representação da estrutura molecular do complexo [ReO{isoph(tuEt ₂) ₂ }(OSiPh ₃) ₂] (1d).....	58
Figura 24	– Representação da cela unitária do Composto 1d com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P\bar{1}$	60
Figura 25	– Representação das estruturas dos derivados de silício testados	61

Figura 26 – Representação da estrutura molecular do metalacoronando [Mn ₂ (L ¹) ₂ (DMSO) ₂] (2a)	65
Figura 27 – Representação da cela unitária do composto 2a com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P\bar{1}$	67
Figura 28 – Representação da estrutura molecular do composto [Mn ₂ (L ¹) ₂ (MeOH) ₄]·2H ₂ O (2b)	68
Figura 29 – Representação do crescimento supramolecular do composto 2b através de ligações de hidrogênio	70
Figura 30 – Representação da cela unitária do composto 2 com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial C ₂ /c	71
Figura 31 – Representação da estrutura molecular do composto {Na(H ₂ O) _{1,14} (MeOH) _{0,86} ⊂ [Mn ₂ (L ¹) ₂ (OAc)] _n (3a)	73
Figura 32 – Representação do crescimento do polímero de coordenação do composto {Na(H ₂ O) _{1,14} (MeOH) _{0,86} ⊂ [Mn ₂ (L ¹) ₂ (OAc)] _n (3a).	75
Figura 33 – Representação da cela unitária do composto 2 com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial C ₂ /c	76
Figura 34 – Representação da unidade básica do composto {M ⊂ [Mn ₂ (L ¹) ₂ (OAc)] _n , onde M = Rb (3b), Cs (3c) e Tl (3d)	77
Figura 35 – Representação das esferas de coordenação do átomo de manganês(II) para os compostos 3b-3d com suas respectivas geometria	78
Figura 36 – Comparação entre as estruturas dos compostos 2a, 3a-3d evidenciando o preenchimento da cavidade e a distorção dos ligantes	79
Figura 37 – Representação do crescimento do polímero de coordenação do composto {M ⊂ [Mn ₂ (L ¹) ₂ (OAc)] _n , onde M = Rb ⁺ (3b), Cs ⁺ (3c), Tl ⁺ (3d)	81
Figura 38 – Representação da cela unitária do composto 3b com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	82
Figura 39 – Representação da cela unitária do composto 3c com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial P ₂ ₁ /n	83
Figura 40 – Representação do par iônico do composto (Et ₃ NH){Q ⊂ [Mn ₂ (L ¹) ₃]·2H ₂ O, onde Q = K ⁺ (4a), H ₃ O ⁺ (4b) e Rb ⁺ (4c)	85
Figura 41 – Representação do ânion {H ₃ O ⊂ [Mn ₂ (L ¹) ₃]} ⁻ do composto 4b	86
Figura 42 – Representação da cela unitária dos compostos 4a-4c com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	88
Figura 43 – Representação da estrutura molecular do composto {K ⊂ [Mn ₂ (HL)(L ¹) ₂]}·H ₂ O (4a')	89
Figura 44 – Representação do pseudodímero formado por duas unidades {K ⊂ [Mn ₂ (HL)(L ¹) ₂]}·H ₂ O	90
Figura 45 – Representação da cela unitária do composto 4a' com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial P ₂ ₁ /n	91
Figura 46 – Representação da estrutura molecular do composto {M(sol _v) ₂ ⊂ [Mn ₂ (L ¹) ₃]}, onde M = Sr (4d) e Ba (4e) e sol _v = H ₂ O (4d) e MeOH (4e)	92
Figura 47 – Representação da cela unitária dos compostos 5d e 5e com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P\bar{1}$	93
Figura 48 – Representação da estrutura molecular do composto {Na(MeOH) ₂ ⊂ [Zn ₂ (L ¹) ₂ (OAc)(MeOH)]} (5b)	96
Figura 49 – Representação da unidade assimétrica do composto 5b	97
Figura 50 – Representação da cela unitária do composto 5b com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial P ₂ ₁ /c	99

Figura 51 – Representação da estrutura molecular do composto $\{K(MeOH) \subset [Zn_2(L^1)_2](OAc)_2\}$ (5c).....	100
Figura 52– Representação da cela unitária do composto 5c com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$	102
Figura 53 – Representação da unidade básica do composto $\{Cs \subset [Zn_2(L^1)_2](OAc)_n\}$ (5d).....	104
Figura 54 – Representação da cela unitária do composto 5c com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1$	105
Figura 55 – Representação da estrutura molecular do composto $\{(H_2O)_{0,4} \subset [In_2(L^1)_3]\} \cdot \frac{1}{4}(H_2O)$ (6a).....	108
Figura 56 – Representação da cela unitária do composto 6a com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $C2/c$	110
Figura 57 – Representação da estrutura molecular do composto $[In_2(L^2)_3]$ (6b)	111
Figura 58 – Representação da cela unitária do composto 6b com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$	113
Figura 59 – Representação das estruturas iônicas dos compostos $\{M \subset [In_2(L^1)_3][In(SPh)_4], \text{ onde } M = NH_4^+ \text{ (6c) e } K^+ \text{ (6d)}\}$	116
Figura 60 – Representação das celas unitárias dos compostos 6c e 6d com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P\bar{1}$	118
Figura 61 – Representação da estrutura molecular dos compostos $\{K \subset [Mn^II M^{III}(L^1)_3]\}; M = Fe \text{ (7a) ou } In \text{ (7b)}\}$	120
Figura 62 – Proposta de auto-organização para os complexos 7a e 7b	122
Figura 63 – Representação da cela unitária dos compostos $\{K \subset [Mn^II M^{III}(L^1)_3]\}; M = Fe \text{ (7a) e } In \text{ (7b)}\}$ com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto [ReO(BztuEt ₂) ₂ (OSiMe ₃)] (1a)	50
Tabela 2 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto [ReO(BztuEt ₂) ₂ (OSiPh ₃)] (1b).....	53
Tabela 3 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto [ReO{isoph(tuEt ₂) ₂ }(OSiMe ₃) ₂] (1c)	56
Tabela 4 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto [ReO{isoph(tuEt ₂) ₂ }(OSiPh ₃) ₂] (1d)	59
Tabela 5 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto 2a	66
Tabela 6 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto 2b	68
Tabela 7 – Propriedades das ligações de hidrogênio (A–H = doador de H, B = aceitador de H).....	69
Tabela 8 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto 3a	74
Tabela 9 – Tabela comparativa de comprimentos (Å) e ângulos de ligações dos compostos 3a-3d	80
Tabela 10 – Tabela comparativa de comprimentos ligações (Å) selecionados dos compostos 4a-4c	86
Tabela 11 – Lista das ligações de hidrogênio presentes no composto 4b	87
Tabela 12 – Tabela comparativa de comprimentos de ligações (Å) selecionados dos compostos 3d e 3e	93
Tabela 13 – Tabela comparativa de comprimentos de ligações (Å) selecionados dos compostos 3a e 5b	97
Tabela 14 – Lista das atribuições dos sinais presentes na análise de ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C para o composto 5b	98
Tabela 15 – Lista das atribuições dos sinais presentes na análise de ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C para o composto 5c	101
Tabela 16 – Tabela comparativa de comprimentos de ligações (Å) selecionados dos compostos 3c e 5d	104
Tabela 17 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto (6a).....	109
Tabela 18 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto 6b	112
Tabela 19 – Lista das atribuições dos sinais presentes na análise de ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C para o composto 6c	114
Tabela 20 – Lista das atribuições dos sinais presentes na análise de ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C para o composto 6d	115
Tabela 21 – Tabela comparativa de comprimentos de ligações (Å) selecionados dos compostos 6c e 6d	117
Tabela 22 – Tabela comparativa de comprimentos ligações (Å) selecionados dos compostos 7a e 7b	121
Tabela 23 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: [ReO(BztuEt ₂) ₂ (OSiMe ₃)] (1a) e [ReO(BztuEt ₂) ₂ (OSiPh ₃)] (1b).....	129

Tabela 24 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}\{\text{OSiMe}_3\}]_2$ (1c) e $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}\{\text{OSiPh}_3\}]_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ (1d)	130
Tabela 25 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{DMSO})_2]$ (2a) e $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2b)	131
Tabela 26 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas dos complexos: $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2 \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}_n$ (3a) e $\{\text{Rb} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}_n$ (3b)	132
Tabela 27 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas dos complexos: $\{\text{Cs} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}_n$ (3c) e $\{\text{TI} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}_n$ (3d)	133
Tabela 28 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $(\text{Et}_3\text{NH})\{\text{K} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4a) e $\{\text{K} \subset [\text{Mn}_2(\text{HL}^1)(\text{L}^1)_2]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4a')	134
Tabela 29 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas dos complexos: $(\text{Et}_3\text{NH})\{\text{H}_3\text{O} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4b) e $(\text{Et}_3\text{NH})\{\text{Rb} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot \text{MeOH}$ (4c)	135
Tabela 30 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $\{\text{Sr}(\text{MeOH})_2 \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4d) e $\{\text{Ba}(\text{MeOH})_2 \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4e)	136
Tabela 31 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura molecular do complexo: $\{\text{Na}(\text{MeOH})_2 \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})(\text{MeOH})\}$ (5b)	137
Tabela 32 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas dos complexos: $\{\text{K}(\text{MeOH}) \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5c) e $\{\text{Cs} \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}_n$ (5d)	138
Tabela 33 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $\{(\text{H}_2\text{O})_{0,4} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot \frac{1}{4}(\text{H}_2\text{O})$ (6a) e $[\text{In}_2(\text{L}^2)_3]$ (6b)	139
Tabela 34 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $\{\text{NH}_4 \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3]\}[\text{In}(\text{SPh})_4]$ (6c) e $\{\text{K} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3]\}[\text{In}(\text{SPh})_4]$ (6d)	140
Tabela 35 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $\{\text{K} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\}$ (7a) e $\{\text{K} \subset [\text{MnFe}(\text{L}^1)_3]\}$ (7b)	141

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

H _x L	Ligante com x hidrogênios ácidos
Ar	grupamento orgânico aromático
R	substituinte orgânico qualquer
R ₁	c-C ₅ H ₉ (ciclo pentano)
Ph	fenil
Bz	benzoiil
en	etilenodiamina
en*	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletano-1,2-diamina
py	piridina
bpy	2,2-bipiridina
tu	tioureia
OAc	acetato
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
tereph	tereftaloil
isoph	isoftaloil
dipicol	dipicoloil
catech	catecol (1,2-dihidróxibenzeno)
MC	Metalacoroa
⊂	contido em
P.F.	Ponto de fusão
A.E.	Análise elementar
I.V.	Infravermelho
RMN	Ressonância magnética nuclear
EM	Espectometria de massas
IES	Ionização por eletrospray
m/z	razão massa/carga
v	banda de estiramento
s	singleto
d	dubleto
dd	dubleto de dubletos
t	tripleto
q	quarteto
m	multipleto
br	<i>broad</i> (sinal largo com multiplicidade não resolvida)

LISTA DE CORES



Fonte: Código de cores adaptado de Jmol.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	ÉTERES DE COROA, CRIPTANDOS E RESPECTIVOS COMPLEXOS COM CÁTIONS METÁLICOS	22
3.2	QUÍMICA DE COORDENAÇÃO SUPRAMOLECULAR.....	26
3.3	ARQUITETURAS METALO-SUPRAMOLECULARES:	31
3.4	AROILB/STIOUREIAS	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	ASPECTOS GERAIS.....	43
4.2	COMPLEXOS MONO E DINUCLEARES DE RÊNIO (V) COM AROILTIOUREIAS E TRIORGANILSILANÓIS (1).....	44
4.2.1	Composto $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2(\text{OSiMe}_3)]$ (1a)	48
4.2.2	Composto $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2(\text{OSiPh}_3)]$ (1b).....	51
4.2.3	Composto $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiMe}_3)_2]$ (1c)	54
4.2.4	Composto $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiPh}_3)_2]$ (1d).....	57
4.2.5	Reações com outros derivados contendo ligações Si-OH.....	60
4.3	COMPLEXOS DE MANGANÊS COM O LIGANTE 2,5-DIFURANOILBIS(N,N-DIETILTIOUREIA) (H_2L^1) (2-4)	63
4.3.1	Metalacoronandos $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]$ (2)	64
4.3.2	Metalacoronato $\{\text{Na} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}_n$ (3a).....	71
4.3.3	Metalacoronatos $\{\text{M} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}_n$ (3b-3d); $\text{M} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{TI}^+$	76
4.3.4	Metalacriptatos $(\text{Et}_3\text{NH})\{\text{Q} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\}$ (4a-4c); $\text{Q} = \text{K}^+, \text{H}_3\text{O}^+$ e Rb^+	83
4.3.5	Metalacriptato $\{\text{K} \subset [\text{Mn}_2(\text{HL}^1)(\text{L}^1)_2]\}$ (4a').....	88
4.3.6	Metalacriptatos $\{\text{M} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\}$ (4d-4e); $\text{M} = \text{Sr}^{2+}$ e Ba^{2+}	91
4.4	COMPLEXOS DE ZINCO COM O LIGANTE 2,5-DIFURANOILBIS(N,N-DIETILTIOUREIA) (H_2L^1) (5).....	94
4.4.1	Metalacoronando $[\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2]$ (5a)	95
4.4.2	Metalacoronato $\{\text{Na} \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})(\text{MeOH})]\}$ (5b)	95
4.4.3	Metalacoronato $\{\text{K}(\text{MeOH}) \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]\}_2$ (5c)	99
4.4.4	Metalacoronato $\{\text{Cs} \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]\}_n$ (5d).....	102
4.5	COMPLEXOS DE ÍNDIO COM LIGANTES AROILBIS(N,N-DIETILTIOUREIAS) (H_2L^1 E H_2L^2) (6).....	106
4.5.1	Metalacriptando $\{(\text{H}_2\text{O})_{0,4} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot \frac{1}{4}(\text{H}_2\text{O})$ (6a)	106
4.5.2	Metalacriptando $[\text{In}_2(\text{L}^2)_3]$ (6b)	110
4.5.3	Metalacriptatos $\{\text{M} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3]\}[\text{In}(\text{SPh})_4]$; $\text{M} = \text{NH}_4^+$ (6c) e K^+ (6d)	113
4.6	COMPLEXOS MISTOS $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{K}^+/\text{M}^{\text{III}}$ (7)	118
4.6.1	Metalacriptatos $\{\text{K} \subset [\text{Mn}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{L}^1)_3]\}$; $\text{M} = \text{Fe}$ (7a) e In (7b)	118
5	PARTE EXPERIMENTAL	125
5.1	MATERIAIS E MÉTODOS	125
5.1.1	Solventes e reagentes.....	125
5.1.2	Métodos de caracterização dos produtos.....	125
5.1.2.1	Medida de ponto de fusão (P.F.)	125
5.1.2.2	Análise Elementar (A.E.)	125
5.1.2.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	126

5.1.2.4	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN de ^1H e ^{13}C)</i>	126
5.1.2.5	<i>Espectrometria de massas de ionização por eletrospray (IES-EM)</i>	126
5.1.2.6	<i>Difração de raios X em monocristal</i>	127
5.2	SÍNTESE DOS COMPOSTOS 1-7	142
5.2.1	Síntese dos compostos de rênio (V) (1)	142
5.2.2	Síntese dos compostos de manganês(II) (2-4)	144
5.2.3	Síntese dos compostos de zinco(II) (5)	149
5.2.4	Síntese dos compostos de índio(III) (6)	151
5.2.5	Síntese dos compostos mistos (7)	154
5.3	SÍNTESE DOS LIGANTES	155
5.3.1	Síntese dos ligantes BzHtuEt₂ e isoph{HtuEt₂}₂	155
5.3.2	Síntese dos ligantes H₂L¹ e H₂L²	155
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	157
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161
	ANEXOS	173
	ANEXO A – PROJEÇÕES ORTEP	173
	ANEXO B – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (IV)	186
	ANEXO C – ESPECTROS DE MASSAS (IES-EM)	199
	ANEXO D – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	211

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a química supramolecular já pode ser considerada um campo de pesquisa bastante desenvolvido (KOLESNICHENKO; ANSLYN, 2017). A área que se notabilizou com as publicações de Charles Pedersen sobre éteres de coroa complexados a metais (PEDERSEN, 1967a, 1967b), teve o termo *supramolecular* utilizado somente em 1978, por Jean-Marie Lehn (LEHN, 1978). Pedersen e Lehn, juntamente com Donald Cram, foram laureados com o Prêmio Nobel em 1987 por suas contribuições na química supramolecular (CRAM, 1988; LEHN, 1988; PEDERSEN, 1988).

O conceito utilizado por Lehn para definir a química supramolecular foi o de “*química além da molécula*” ou, mais precisamente, a área que envolve a formação de espécies químicas mais complexas do que moléculas por si só, as quais são organizadas, principalmente, por interações intermoleculares (não covalentes) (LEHN, 1995). Tais interações incluem ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, π - π , van der Waals e até mesmo ligações metal-ligante (VARSHNEY et al., 2012). Entretanto, não somente forças atrativas estão relacionadas com estes processos, forças repulsivas como as hidrofóbicas e solvofóbicas também desempenham um papel importante na química supramolecular (STEED; ATWOOD, 2009).

O efeito relatado por Pedersen foi que diferentes éteres de coroa (macrociclos) possuíam maiores afinidades por determinados cátions. Este fenômeno representou um passo importante para o desenvolvimento da química hospedeiro-convidado (*host-guest*) (IZATT, 2017). Além disso, tantos outros processos podem ser compreendidos utilizando os conceitos de química supramolecular como, por exemplo, reconhecimento molecular, automontagem molecular, sistemas de moléculas entrelaçadas por ligações mecânicas (GALE, 2000) e engenharia de cristais (TIEKINK, 2012).

No que diz respeito à automontagem molecular (do inglês, *self-assembly*), a química de coordenação pode servir de base para a obtenção de sistemas que não seriam possíveis de serem construídos utilizando-se apenas da química orgânica (SAALFRANK; MAID; SCHEURER, 2008). Neste ponto, a principal vantagem da química inorgânica é a utilização de metais que possuem variados números de oxidação e de coordenação, além de diferentes geometrias (ALVAREZ; RUIZ, 2012).

Por outro lado, a química orgânica contribui com a síntese de ligantes, os quais podem ser projetados para coordenarem-se a diferentes centros metálicos através de ligações com geometria e/ou simetria específica.

Tanto o metal quanto o ligante podem ser considerados subunidades de sistemas supramoleculares, os quais se associam em formas predefinidas. O efeito combinado entre estes componentes pode levar a construção de vários desses sistemas com diferentes geometrias e topologias. O ramo da química supramolecular que aborda a utilização destas ligações metal-ligante é chamado de química de coordenação supramolecular. Além dos diferentes modos de coordenação que os metais possuem, eles também podem inserir propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas, dentre outras, as quais são inerentes aos metais. (CHAKRABARTY; MUKHERJEE; STANG, 2011; HOLLIDAY; MIRKIN, 2001; SAALFRANK; MAID; SCHEURER, 2008)

Desta forma, a partir do *design* de novos ligantes é possível a construção de estruturas inorgânicas semelhantes, por exemplo, a éteres de coroa, as chamadas metalacoroas. Os compostos derivados de outros macrociclos orgânicos como, coronandos, criptandos, esferandos, calixarenos, carcerandos, dentre outros, também possuem seus análogos contendo ligações metal-ligante. Os metalacoronandos, metalacriptandos, metalaesferandos, metalacalixarenos e metalacarcerandos, respectivamente, são capazes de formar sistemas que são conhecidos como metalo-supramolecular. Estes compostos surgiram como uma alternativa aos compostos puramente orgânicos para a síntese de novos tipos de materiais. (MEZEI; ZALESKI; PECORARO, 2007)

Uma vasta opção de ligantes pode ser utilizada para esta finalidade, porém foi escolhido especificamente utilizar ligantes aroiltioureias bipodais devido à experiência do nosso grupo de pesquisa com a colaboração do Prof. Ulrich Abram da Freie Universität Berlin. Esta classe de ligante possui dois conjuntos de quelatos κ^2 -S,O, os quais podem coordenar-se tanto a metais com caráter mais duro devido ao átomo de oxigênio quanto a metais mais macios por causa do átomo de enxofre.

A utilização de um grupo espaçador na separação espacial dos quelatos faz com que estes ligantes tenham a tendência de formar complexos binucleares do tipo M_2L_2 (KOCH et al., 2001; WESTRA; BOURNE; KOCH, 2005) ou M_2L_3 (SCHWADE et al., 2013) dependendo do número de oxidação e geometria do metal. Ambas as estruturas formaram metalomacrociclos com uma cavidade central, porém esta

somente pode ser ocupada por algum outro íon se houver um heteroátomo doador no grupo espaçador do ligante (NGUYEN et al., 2016).

O foco desta tese é na utilização de ligantes aroil*b*istioureias com diferentes metais na construção de metalacoronandos e metalacriptandos, além de seus respectivos complexos com metais alcalinos e alcalinos terrosos. Durante a seção de revisão bibliográfica, estas arquiteturas metalo-supramoleculares serão explicadas de forma mais aprofundada para o melhor entendimento deste trabalho.

Contudo, uma parte do capítulo de resultados e discussão foi reservada para abordar a síntese de complexos de rênio com aroiltioureias e triorganilsilanóis, a qual foi desenvolvida paralelamente durante o período de Doutorado Sanduíche na Freie Universistät Berlin e possuirá uma breve introdução em sua respectiva seção.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a construção de arquiteturas metalo-supramoleculares a partir da utilização de ligantes aroil*b*istioureias com diferentes centros metálicos e estudo da capacidade destes em hospedar cátions em sua estrutura bem como os efeitos causados pela sua inclusão.

Objetivos específicos:

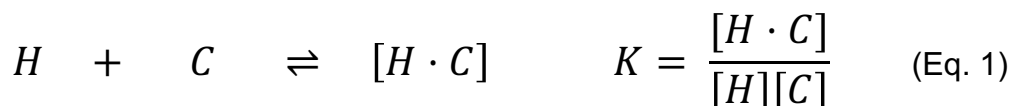
- I. Síntese de ligantes aroil*b*istioureias com grupos espaçadores contendo os heterociclos furano e tiofeno.
- II. Síntese de complexos para formação de metalacoronandos, metalacriptandos e os respectivos complexos metalo-supramoleculares.
- III. Síntese de complexos de rênio(V) com aroiltioureias e triorganilsilanóis.
- IV. Caracterização dos compostos obtidos através de difração raios X em monocristal.
- V. Realização de análises complementares para a caracterização dos compostos como análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C desacoplado e espectrometria de massas no modo IES-EM.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido às inúmeras classes de sistemas supramoleculares, esta revisão terá como propósito a apresentação das estruturas que terão relevância ao decorrer deste trabalho. Por isso, a primeira parte abordará somente as classes de compostos a qual pertencem os éteres de coroa e criptandos. Em um segundo momento será introduzido o conceito de Química de Coordenação Supramolecular, bem como algumas estratégias de síntese para a obtenção destes compostos. Além disso, a terceira parte focará em complexos metalo-supramoleculares análogos aos éteres de coroa e criptandos a partir de metodologias citadas anteriormente. Por último, serão apresentados alguns complexos oligometálicos que foram reportados na literatura com ligantes aroilbistioureias e suas diferentes estruturas.

3.1 ÉTERES DE COROA, CRIPTANDOS E RESPECTIVOS COMPLEXOS COM CÁTIOS METÁLICOS

Os éteres de coroa são uma classe de compostos cíclicos orgânicos que possuem, geralmente, mais de 12 átomos em sua estrutura macrocíclica, sendo que, no mínimo, 4 destes são heteroátomos (oxigênio, nitrogênio, enxofre, etc...). Tais heteroátomos alternam com subunidades de carbono como, por exemplo, etileno (-CH₂CH₂-) ou *orto*-fenileno (*o*-C₆H₄) para uma melhor distribuição espacial destes átomos e uma melhor eficiência para atuarem como ligantes (Hospedeiro H) (GOKEL, 2004). Dessa forma, estes compostos interagem, de forma não covalente, a uma variedade de moléculas/íons (Convidado C) para formarem complexos [H·C] de acordo com o tamanho do macrociclo, número e característica dos heteroátomos e espaçadores orgânicos utilizados. Mais do que isso, eles podem adquirir seletividade a determinadas espécies. Em outras palavras, resume-se em uma maior constante de associação de um convidado (C) com um hospedeiro (H) em detrimento a outros, tendo em vista que este processo se trata de um equilíbrio químico como mostra a Equação 1.



Por exemplo, os éteres de coroa que possuem oxigênio como heteroátomos em sua estrutura são bem conhecidos por sua seletividade aos cátions do grupo dos metais alcalinos (grupo I da tabela periódica). Este fato pode ser explicado por vários fenômenos: um deles é o tipo de ligação que ocorre entre estes íons e compostos contendo o átomo de oxigênio, o qual se enquadra nas interações do tipo íon-dipolo. Estas as quais são as mesmas responsáveis pelo efeito de solvatação, entretanto há mais fatores que explicam sua seletividade.

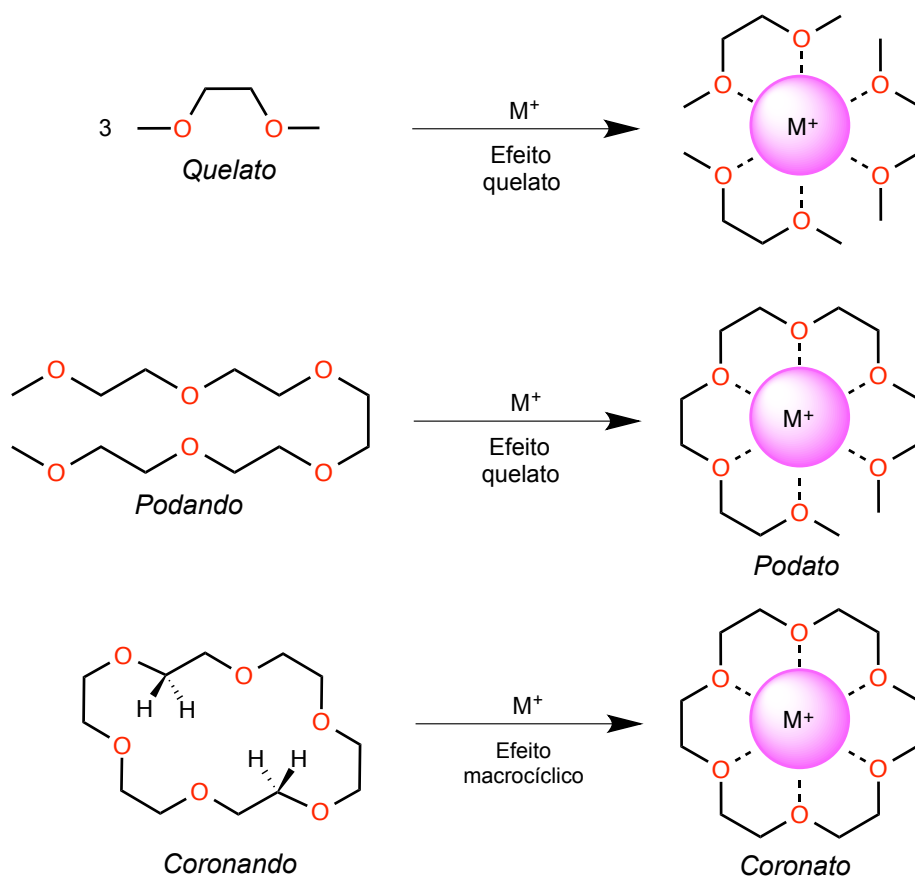
Logo, o que mais colabora para a seletividade desta classe de ligantes são os efeitos quelato e macrocíclico. O primeiro deles refere-se à atuação de mais de um átomo doador da mesma molécula hospedeira interagindo com a espécie convidada. Ou seja, um ligante multidentado tende a formar complexos mais estáveis em comparação a vários ligantes monodentados. Esta estabilidade está diretamente relacionada com a combinação de fatores entrópicos e entálpicos que diminuem a energia livre total do sistema (STEED; TURNER; WALLACE, 2008).

Um exemplo que pode ser citado é o da própria família dos éteres. O éter dietílico (etoxietano – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) possui uma baixíssima afinidade por cátions do grupo I no geral por ser apenas um ligante monodentado. Todavia, quando a molécula possui duas funções éter como no caso do 1,2-dimetoxietano ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) (TANG; ZHAO, 2014), um ligante bidentado, ocorre a formação de complexos com uma maior estabilidade em relação ao anterior. Seguindo esta lógica, pode-se melhorar o quesito de estabilidade ao adicionar cada vez mais funções éteres a molécula até a formação dos poliéteres acíclicos multidentados, pertencentes a classe de ligante chamada de podandos.

Estruturalmente, os podandos e os éteres de coroa são bastante semelhantes, porém o que realmente difere um do outro é a presença do efeito macrocíclico que atua somente nos éteres de coroa, enquanto que os ligantes podandos sofrem o efeito *template*, os quais estão representados na Figura 1.

O efeito *template* ocorre quando ligantes multidentados se moldam ao tamanho de determinado cátion no qual estão interagindo, porém isto requer um gasto energético causado pela mudança de conformação inicial do ligante. Em contrapartida, o efeito macrocíclico refere-se à pré-organização dos macrociclos em uma conformação muito mais favorável para que todos os seus sítios de coordenação possam interagir com o cátion metálico, o que aumenta consideravelmente a estabilidade dos seus complexos.

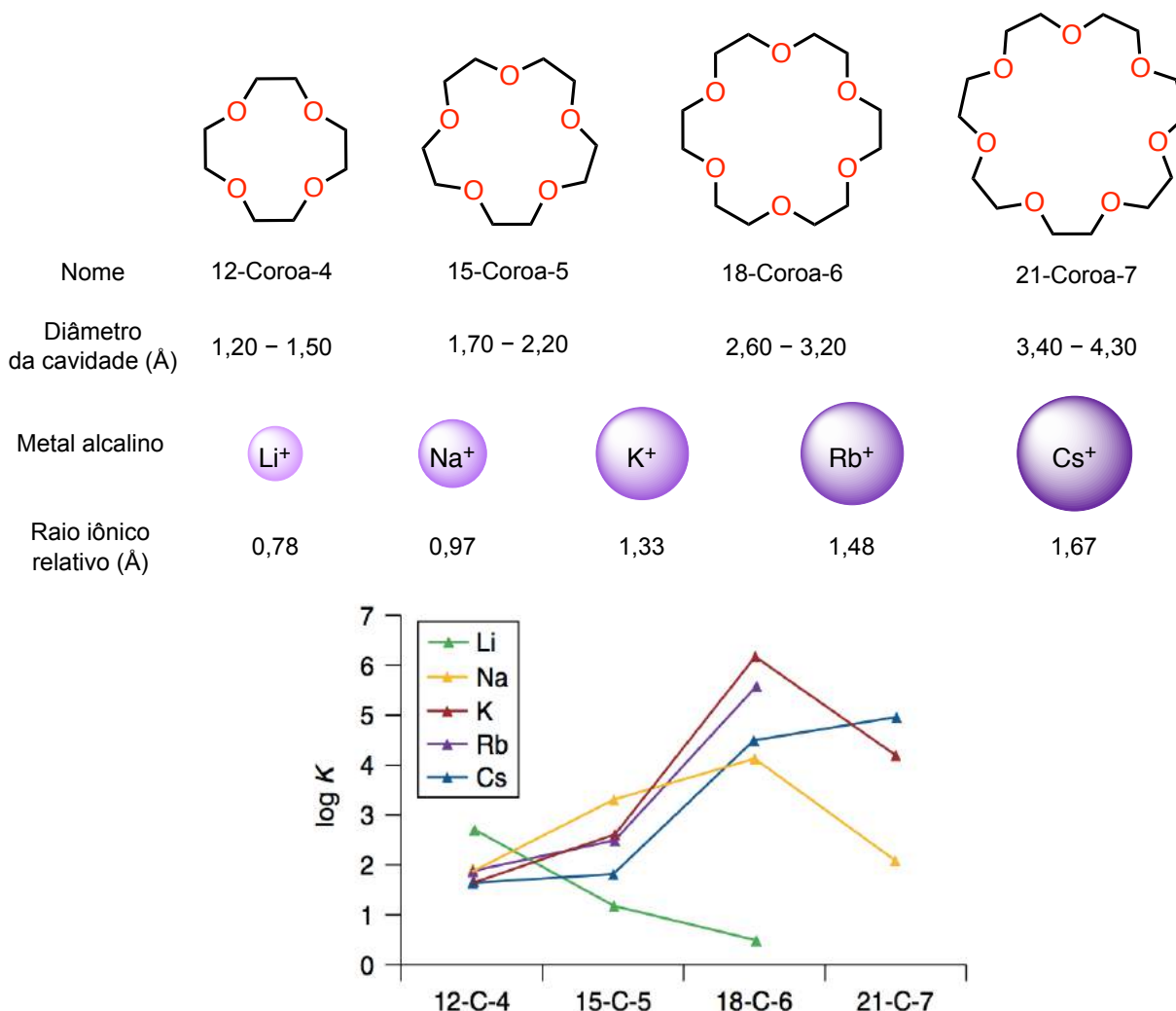
Figura 1 – Poliéteres e seus respectivos complexos com íons metálicos



Fonte: Elaborada pelo autor.

No que diz respeito à terminologia, os éteres de coroa também podem ser chamados de coronandos (incluindo também os macrociclos contendo outros átomos doadores) e os seus respectivos complexos, de coronatos, o que facilita no momento de diferenciar estas duas espécies. Uma característica importante dos coronandos é a presença de uma cavidade central que tem um papel fundamental na seletividade deste ligantes com os cátions dos metais alcalinos, como pode ser analisado na Figura 2. Dessa forma, a construção de poliéteres macrocíclicos com diferentes tamanhos faz com que eles tenham a preferência por determinado cátion, tendo em vista que os seus raios iônicos são crescentes ao decorrer do grupo. Por causa disso, cada um dos íons possui uma determinada afinidade de acordo com o éter de coroa a qual está interagindo.

Figura 2 – Éteres de coroa com diferentes tamanhos e suas respectivas afinidades ($\log K$) por metais alcalinos (M^+)



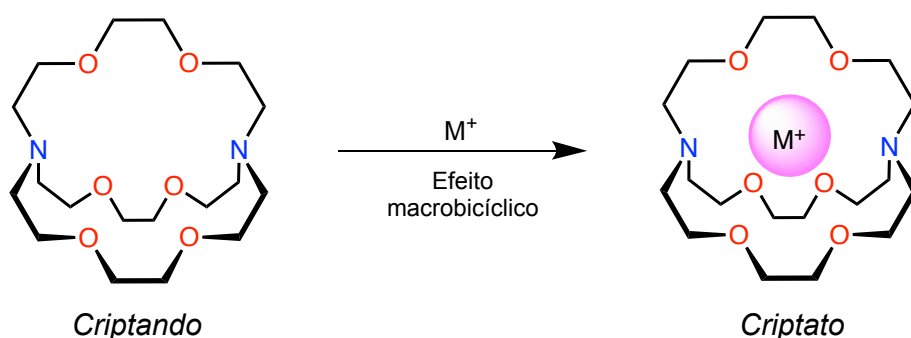
Fonte: Figura adaptada de CRAGG e VAHORA (2012).

A figura anterior comprova que o complexo $[K \subset (18\text{-coroa-6})]^+$ é o que detém a maior constante de associação ($\log K$) dentre os apresentados e, portanto, é o que possui maior estabilidade dentre eles. Entretanto, há ligantes que ligam-se de forma mais seletiva a íons como K^+ devido a adição de um conjunto de átomos doadores para a formação de macrobiciclos. A classe destes compostos é conhecida como criptandos (LINDOY; PARK; SUNG LEE, 2012), pois possuem cavidades as quais assemelham-se a uma cripta. Estes ligantes também formam complexos, os quais são chamados de criptatos.

Diferentemente dos coronandos que possuem uma cavidade bidimensional ou circular, os criptandos possuem uma cavidade com uma dimensão a mais, a qual é

referida como tridimensional ou esférica (LEHN, 1995). Esta característica proporciona um aumento da estabilidade do cátion em seu interior tanto pelo maior número de átomos doadores interagindo com a espécie convidada quanto pela sua melhor adequação espacial. Na Figura 3 está representado um exemplo de criptando e seu respectivo complexo com um cátion metálico (criptato).

Figura 3 – Representação da estrutura de um criptando e seu complexo com um íon



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tanto os éteres de coroa quanto os criptandos possuem diversas aplicações como catalisadores de transferência de fase (GOKEL, 1976), sensores químicos (LI et al., 2017), dentre outras (ZHENG et al., 2012). Também são bastante importantes para o entendimento de sistemas hospedeiro/convidado no que diz respeito a fatores cinéticos e termodinâmicos tanto em sistemas bióticos quanto abióticos (GOKEL; LEEVY; WEBER, 2004). Entretanto, pelo fato destes ligantes serem puramente orgânicos, há uma limitação na construção de sistemas com outras geometrias e propriedades tendo em vista que algumas delas só pode ser obtida a partir de inclusão de certos metais (óptica, eletrônicas, magnéticas). Dessa forma, a química de coordenação pode ser utilizada para a construção de diferentes sistemas a partir da ligação metal-ligante, a qual vai ser explorada na próxima seção.

3.2 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO SUPRAMOLECULAR

A abrangência da química supramolecular é extremamente ampla e, por causa disto, alguns autores a dividem de acordo com as interações responsáveis

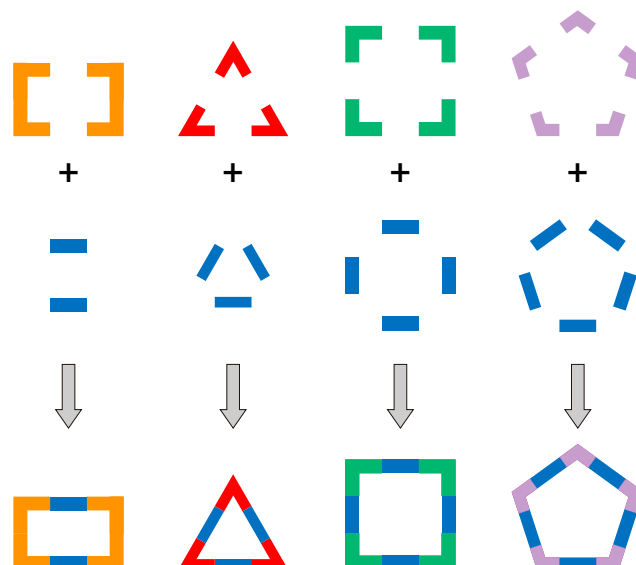
pelo processo de montagem destas estruturas, as quais podem ser representadas por três ramificações principais (CHAKRABARTY; MUKHERJEE; STANG, 2011):

- I) Aquelas em que se utilizam de ligações de hidrogênio para a formação de arquiteturas supramoleculares.
- II) Processos que envolvam outras interações não covalentes, tais como: íon-íon, íon-dipolo, empilhamento π - π , cátion- π , van der Waals e efeitos solvofóbicos.
- III) Aquelas que empregam ligações direcionadas entre metal e ligante.

Devido ao fato de que os primeiros dois processos são formados a partir de interações fracas e pouco direcionais, há um grande desafio em relação ao completo controle destas reações. Todavia, há vantagens significativas ao empregar a química de coordenação como base no que diz respeito ao controle e *design* de novos sistemas. A primeira delas é a característica própria de cada metal em formar complexos com número de coordenação e geometria previsíveis. Além disso, dependendo dos ligantes empregados é possível levar à formação de arquiteturas 2D (bimensional) ou 3D (tridimensional). Desta forma, uma vasta quantidade de estruturas em forma de polígonos (romboides, quadrados, triângulos, retângulos, etc.) e poliedros (tetraedros, cubos, adamantóides, helicatos, etc.) foram sintetizadas e reportadas na literatura.

Por exemplo, na formação de qualquer tipo de polígono molecular sempre ocorre o fenômeno de macrociclicização, o que significa que ao decorrer da formação das ligações entre metais e ligantes ocorre a convergência para o ponto inicial ao contrário de um polímero de coordenação. Na Figura 4 está representada a formação de alguns polígonos a partir da união de duas subestruturas diferentes.

Figura 4 – Polígonos formados a partir de conexão entre vértices com diferentes ângulos e arestas



Fonte: Elaborada pelo autor.

É importante mencionar que tanto o metal quanto o ligante são, neste caso, apenas subunidades destas estruturas e a combinação de uma quantidade finita deles é a responsável pela supramolecularidade destas espécies, motivo o qual este ramo é chamado de química de coordenação supramolecular. Os complexos de coordenação supramolecular são construções discretas e, geralmente, são sintetizadas a partir da mistura entre sais metálicos e ligantes para a formação de um único produto termodinamicamente favorável com altos rendimentos. Como as ligações covalentes coordenadas são as principais contribuintes, este processo também é chamado de automontagem orientada por coordenação (*coordination-driven self-assembly*). (COOK; ZHENG; STANG, 2013)

Há várias estratégias de síntese que foram desenvolvidas nos últimos anos para construções destes tipos de estruturas através de ligações metal-ligante como: (i) *ligações direcionadas* (LEININGER; OLENYUK; STANG, 2000); (ii) *interações de simetria* (CAULDER; RAYMOND, 1999), (iii) *painéis moleculares* (FUJITA et al., 2001); (iv) *weak link* (GIANNESCHI; MASAR; MIRKIN, 2005); e (v) *blocos dimetálicos* (COTTON; LIN; MURILLO, 2001), para citar apenas aquelas que são mais utilizadas. Porém, somente as duas primeiras serão abordadas em mais detalhes nesta revisão devido à sua relevância para os compostos apresentados durante este trabalho.

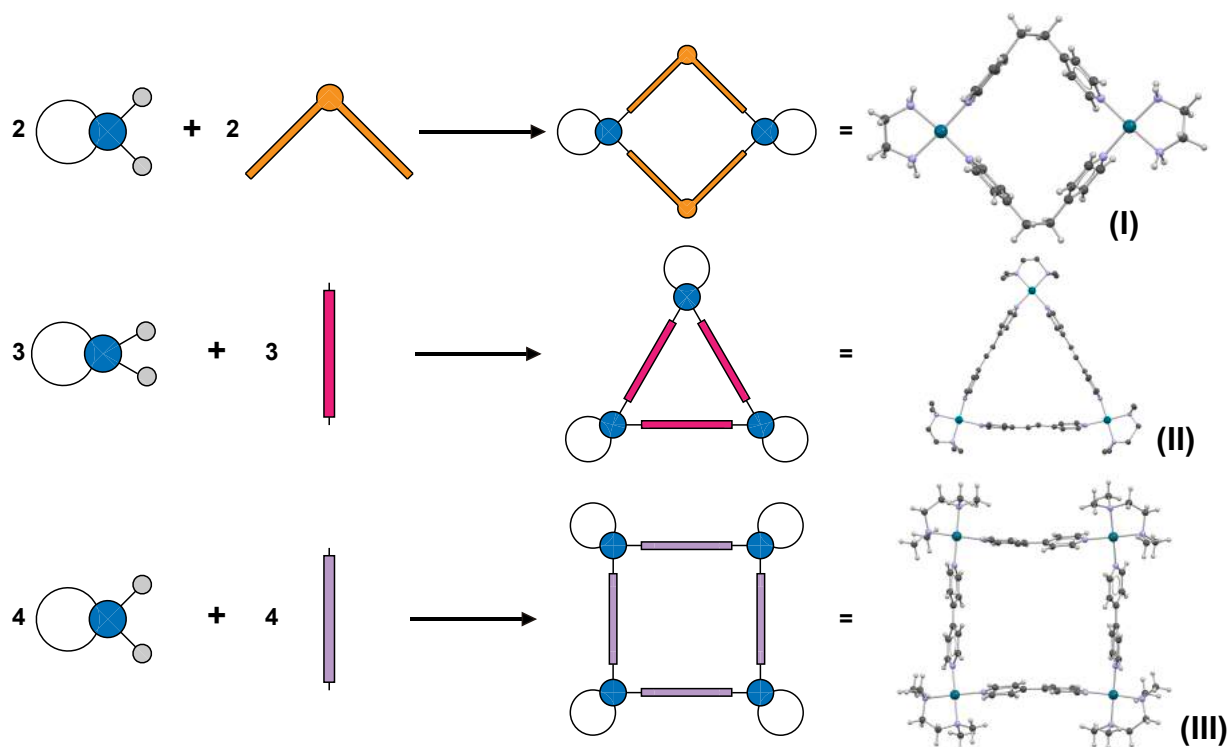
A primeira delas, a estratégia por ligações direcionadas (*directional-bonding approach*), abordada por Stang e colaboradores, também conhecida como biblioteca molecular, tem como princípio a utilização de centros metálicos e ligantes como vértices e arestas com ângulos predefinidos para a construção de polígonos e poliedros. Para a síntese de polígonos moleculares, são utilizados, principalmente, metais com geometrias fixas com algumas posições de coordenação bloqueadas e ligantes ditópicos monodentados para um melhor controle reacional.

Por exemplo, íons de paládio(II) e platina(II) possuem a geometria quadrática como preferencial, na qual há quatro ligantes em sua esfera de coordenação. Dessa forma, se duas dessas posições forem bloqueadas com ligantes pouco lábeis (L) e as outras duas forem ocupadas por ligantes (A) que podem ser facilmente substituídos, dois cenários são possíveis:

- Ligantes *cis* entre si: *cis*-[PtL₂A₂]. O ângulo entre os ligantes lábeis é de 90°
- Ligantes *trans* entre si: *trans*-[PtL₂A₂]. O ângulo entre os ligantes lábeis é de 180°.

De forma análoga, ligantes ditópicos monodentados também podem ter um ângulo preferencial entre seus átomos doadores como, por exemplo, 60°, 90°, 120°, 180°, etc. Logo, a combinação desses ligantes com centros metálicos que possuem duas posições lábeis em posições fixas podem levar a formação de um vasto número de polígonos moleculares. A Figura 5 mostra a formação de alguns desses polígonos a partir de determinadas subunidades, os quais são respectivamente: um romboide M₂L₂ (I), um triângulo M₃L₃ (II) e um quadrado molecular M₄L₄ (III).

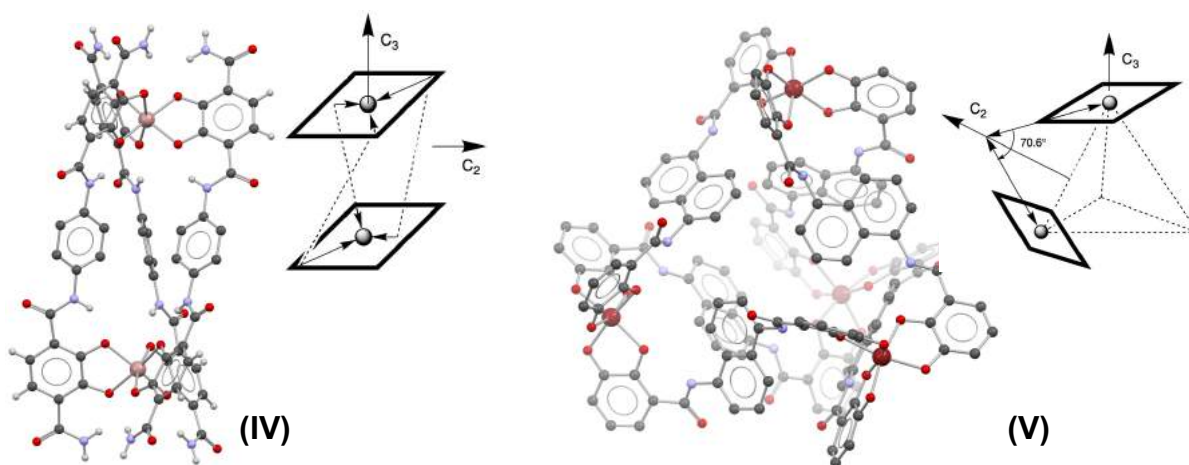
Figura 5 – Abordagem por ligações direcionadas para a construção de polígonos moleculares



(I) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})(4\text{-pyCH}_2)_2]_2(\text{NO}_3)_4$ (FUJITA et al., 1993); (II) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en}^*)(4\text{-pyCH})_2]_3(\text{NO}_3)_6$ (UEHARA; KASAI; MIZUNO, 2010); (III) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en}^*)(4,4'\text{-bpy})]_4(\text{NO}_3)_8$ (UEHARA; KASAI; MIZUNO, 2007).
 Fonte: CSD (Cambridge Structural Database).

A segunda estratégia de síntese trata-se da abordagem por interações de simetria, a qual foi desenvolvida por Raymond, e faz a utilização de centros metálicos nus, ou seja, sem nenhum ligante auxiliar e ligantes quelatos di- ou tritópicos. Diferentemente da estratégia anterior em que são utilizados ligantes politópicos monodentados, esta leva formação de produtos termodinamicamente mais favoráveis devido à presença do efeito quelato nestes ligantes. Entretanto, a principal finalidade desta abordagem é a síntese de compostos com alta simetria para a formação de estruturas do tipo helicatos M_2L_3 (IV) e tetraedros M_4L_6 (V), os quais possuem eixos de rotação C_2 e C_3 como está representado na Figura 6. Neste contexto, os quelatos dos ligantes são apresentados como vetores de coordenação.

Figura 6 – Exemplos de complexos formados por interações de simetria e a representação das operações de simetria presentes nestas estruturas



(IV) $(\text{Me}_4\text{N})_6[\text{Ga}^{\text{III}}_2\text{L}_3]$ (MEYER et al., 1997); (V) $\text{K}_5(\text{Et}_4\text{N})_7[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{L}_6]$ (CAULDER et al., 1998).
 Fonte: CSD (Cambridge Structural Database).

Nenhuma destas estratégias de síntese é definitiva, ou seja, os autores podem mesclá-las na hora de planejar arquiteturas diferentes de acordo com o tipo de estrutura que se deseja construir bem como as propriedades a se obter. Na próxima seção serão abordadas algumas arquiteturas construídas a partir de ligações metal-ligante seguindo estas metodologias as quais possuem a capacidade encapsular diferentes íons metálicos em sua estrutura.

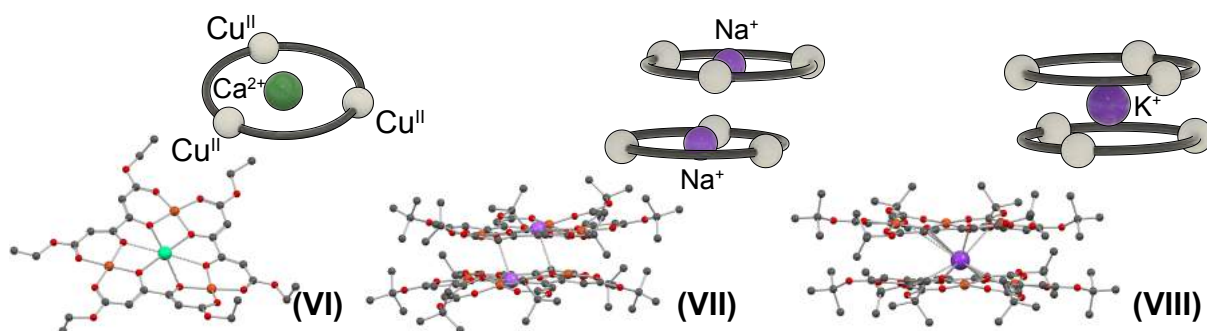
3.3 ARQUITETURAS METALO-SUPRAMOLECULARES:

Vários tipos de estruturas podem ser construídos utilizando as estratégias de síntese citadas anteriormente. Dentre elas, há uma classe importante de compostos que abrange os análogos inorgânicos de sistemas supramoleculares semelhantes aos abordados na Seção 3.1, os quais estão incluídos as metalacoroas, os metalacoronatos e os metalocriptatos. Isto significa que, após a construção do sistema supramolecular a partir de ligações metal-ligante, estes complexos podem atuar como um hospedeiro de íons como, por exemplo, metais de transição, metais alcalinos e também lantanídeos dependendo do tamanho da cavidade formada.

Alguns exemplos contendo essa propriedade foram relatados por Saalfrank e colaboradores (SAALFRANK et al., 1998), o qual utilizam o ligante quetipinato de dialquila $(\text{ROCOCH}_2\text{CO})_2$ como subunidade. A reação entre este ligante e um sal de

cobre(II) na presença de uma base forte (hidróxidos) leva a formação de metalacoroas neutros do tipo M_3L_3 , entretanto é possível a formação de três estruturas com topologias diferentes dependendo do cátion utilizado como contraíon da base. Dessa forma, quando o íon Ca^{2+} é adicionado ocorre a formação de um metalacoronato (VI), enquanto que os íons Na^+ e K^+ levam a formação de um metalacoronato de dois andares (VII) e um metalacoronato sanduíche (VIII) respectivamente (Figura 7). Essas diferenças de estruturas são explicadas pelos diferentes tamanhos de cada um destes íons, os quais se adaptam na configuração mais estável.

Figura 7 – Representação das estruturas dos metalacoronatos VI, VII, VIII e suas respectivas topologias

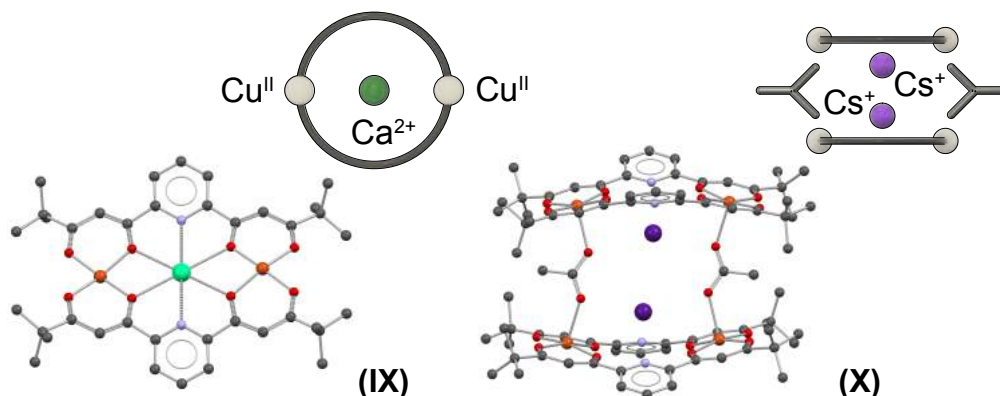


(VI) $\{Ca \subset [Cu^II_3L_3](NO_3)_2\}$; (VII) $\{Na \subset [Cu^II_3L_3](Cu^I Cl_2)_2\}$; (VIII) $\{K \subset [Cu^II_3L_3]_2(OMe)\}$.
 Fonte: CSD (Cambridge Structural Database).

Em outro estudo sobre metalacoronatos, Saalfrank e colaboradores (SAALFRANK et al., 2007) utilizaram um ligante 2,6-piridinil-*bis*(acetilacetato) derivado para a construção de complexos oligonucleares através da química de coordenação supramolecular. Para isto, acetato de cobre(II) foi misturado junto ao ligante para a formação do metalociclo, do tipo M_2L_2 , na presença de dois outros metais (Ca^{2+} e Cs^+) em separado como evidenciado na Figura 8. Na primeira delas em que foi adicionado hidreto de cálcio obteve-se uma topologia semelhante ao composto VI, onde o metal alcalino terroso é encapsulado no centro da cavidade do metalacoronato (IX). Entretanto, quando a reação é realizada com um sal de cério é formada uma estrutura do tipo sanduíche (X) onde dois íons Cs^+ são encapsulados. Este fato é possível devido a ligação em ponte de dois ligantes acetatos, os quais conectam dois metalacoronatos e proporcionam um maior espaço entre estas

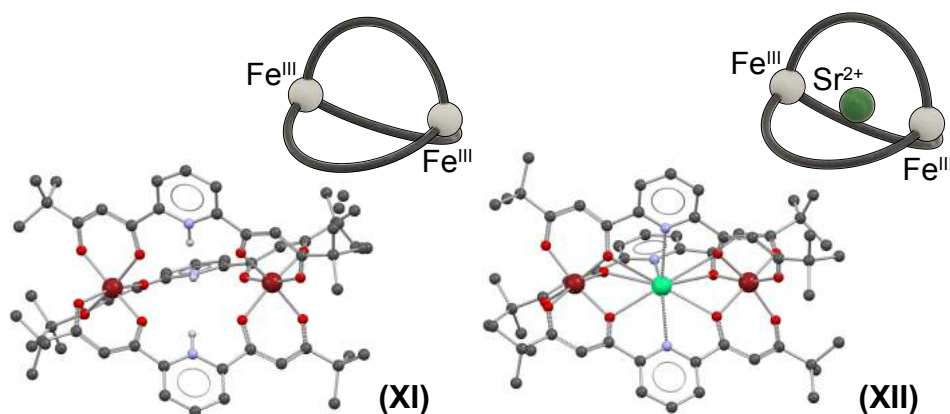
unidades. Nota-se que os íons césio não ocupam o centro da cavidade devido ao seu tamanho ser maior em relação ao íon cálcio.

Figura 8 – Representação das estruturas dos metalacoronatos **IX** e **X** e suas respectivas topologias



(IX) $\{Ca \subset [Cu_2L_2](OAc)_2(MeOH)_2\}$; (X) $\{Cs_2 \subset [Cu_2L_2]_2(OAc)_2\}$.
 Fonte: CSD (Cambridge Structural Database).

Os complexos contendo a mesma classe de ligantes citados anteriormente podem adquirir uma dimensionalidade extra quando um centro metálico com geometria preferencial octaédrica é adicionado ao sistema (Figura 9). Para isto, o metal utilizado pelos autores (SAALFRANK et al., 1998) foi ferro(III), o qual além de possuir a geometria adequada também tem a carga capaz de formar estruturas neutras do tipo M_2L_3 . Entretanto, o que é observado na reação entre o ligante e ferro(III) é a formação de um metalocriptando catiônico (**XII**), onde os átomos de nitrogênio do grupo espaçador piridina atuam como base para capturar três íons hidrogênio (H^+). Além disso, a adição de outros metais com a capacidade de ocuparem a cavidade central foram bem-sucedidas. Uma variedade de íons pode ser encapsulada nestas estruturas como K^+ , Sr^{2+} (**XIII**) e La^{3+} para a formação de metalocriptatos catiônicos com estruturas bastante parecidas exceto pela quantidade de ânions para o balanceamento de cargas.

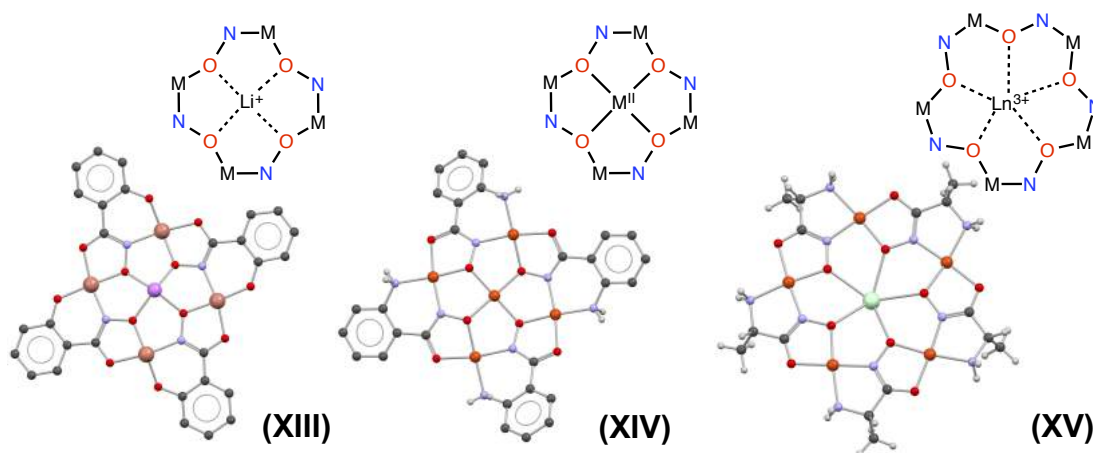
Figura 9 – Representação do metalacriptando **XI** e metalacriptato **XII**

(XI) $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{HL})_3][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_3$; (XII) $\{\text{Sr} \subset [\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{L}_3][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_2$.
 Fonte: CSD (Cambridge Structural Database).

Para a síntese de metalacoroas, uma metodologia bastante explorada é a partir da utilização de ligantes derivados do ácido hidroxâmico $\text{R}(\text{CO})\text{NH}(\text{OH})$, o qual é um derivado das amidas e possui um grupo (OH) como substituinte do átomo de nitrogênio. A síntese desses compostos pode ser facilmente obtida pela reação entre diferentes ácidos carboxílicos (RCOOH) e hidroxilamina (NH_2OH) . Os ligantes derivados, por exemplo, do ácido salicílico, ácido 2-aminobenzóico e alfa- ou beta-aminoácidos possuem uma grande versatilidade devido a presença de quatro átomos doadores.

A reação destes ligantes com diferentes metais (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) leva a formação de estruturas, geralmente planares, com alta nuclearidade. Além disso, ocorre a formação de metalaciclos com a cavidade central sendo formada por unidades $(\text{M-N-O})_n$, as quais se assemelham bastante aos éteres de coroa orgânicos, e possuem a capacidade de hospedar tanto metais alcalinos M^+ (**XIII**), metais de transição M^{2+} (**XIV**) quanto lantanídeos Ln^{3+} (**XV**) (Figura 10). Para estas estruturas, Pecoraro e colaboradores (MEZEI; ZALESKI; PECORARO, 2007) sugerem um modelo de nomenclatura baseado no número de átomos que formam o metalaciclo, seguido por $\text{MC}_{\text{M}(n)}$ (MC = *metallacrown* + o metal utilizado e seu estado de oxidação) e, por último o número de átomos doadores no metalaciclo. Por exemplo, a estrutura **XIII** é representada como $12\text{-MC}_{\text{Mn}^{\text{II}}}\text{-4}$, o que significa que o metalaciclo é formado por 12 átomos, no qual somente 4 atuam como doadores e o metal utilizado para a formação da estrutura é o átomo de manganês(II).

Figura 10 – Representação das metalacoroas formadas a partir de derivados do ácido hidroxâmico **XIII**, **XIV** e **XV**



(XIII) $\text{Li}\{\text{Li} \subset [12\text{-MC}_{\text{Mn}}^{\text{II}}\text{-}4](\text{DMF})_4\text{Cl}_2\}$ (GIBNEY et al., 1996); (XIV) $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}^{\text{II}} \subset [12\text{-MC}_{\text{Cu}}^{\text{II}}\text{-}4]\}$ (GIBNEY et al., 1994); (XV) $\{\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{OH}) \subset [15\text{-MC}_{\text{Cu}}^{\text{II}}\text{-}5]\}$ (STEMMLER et al., 1996).
 Fonte: CSD (Cambridge Structural Database).

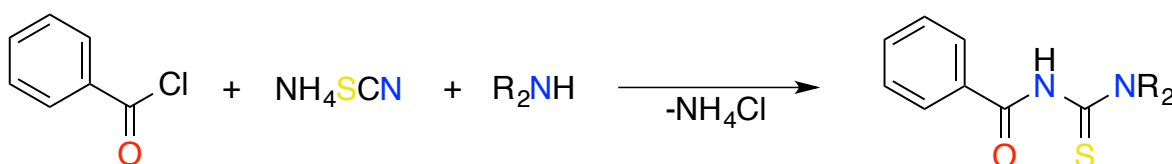
Devida à multifuncionalidade destas estruturas, já foram reportados compostos com diferentes propriedades, desde magnéticas em magnetos moleculares (BORON et al., 2016; BORON; KAMPF; PECORARO, 2010), compostos magnetorefrigerantes (CHOW et al., 2016) e antiferromagnéticos (CHOW et al., 2015) até polímeros de coordenação porosos com crescimento bidimensional (ATZERI et al., 2016) e hospedeiros de ânions (JANKOLOVITS et al., 2012) e α -aminoácidos quirais (LIM et al., 2011).

3.4 AROILB/STIOUREIAS

Uma série de combinações entre átomos doadores a partir várias funções orgânicas podem ser utilizadas como quelato em ligantes para a síntese de compostos de coordenação supramolecular. Geralmente, nestes tipos de estruturas são utilizados ligantes contendo átomos de oxigênio e nitrogênio, os quais possuem um caráter de ligação de duro para intermediário. Deste modo, há, relativamente, poucos exemplos em que tais arquiteturas são construídas a partir de ligantes contendo átomos doadores mais macios como, por exemplo, enxofre. Logo, decidiu-se explorar esta área devido à experiência do nosso grupo de pesquisa em ligantes aroiltioureias na construção destes tipos de compostos.

As aroiltioureias monopodais – $\text{Ar}(\text{CO})\text{NH}(\text{CS})\text{NR}_2$ – são sintetizadas a partir da reação *one-pot* (Figura 11) entre um cloreto de arila, tiocianato de amônio e uma amina (primária ou secundária) e são conhecidas por formar um grande número de complexos com metais de transição. Em sua maioria, estes ligantes são encontrados na forma bidentada ($\kappa^2\text{-S,O}$) monoaniônica devido à desprotonação do hidrogênio ácido presente na estrutura (-NH-). Os complexos mais conhecidos utilizando esse modo de ligação são os que contem metais d^8 (Ni^{II} , Pd^{II} e Pt^{II}) e d^9 (Cu^{II}), os quais formam estruturas do tipo ML_2 , em que os metais adquirem uma geometria quadrática com isomeria preferencial *cis*. Além disso, também foram relatadas estruturas contendo os centros metálicos Co^{III} (WEIQUN et al., 2005), Ru^{III} (SIELER et al., 1990) e Rh^{III} (HABTU et al., 2006a) que geram complexos ML_3 com geometria octaédricas e isomeria facial. Menos comuns são os compostos onde estes ligantes atuam como ligante bidentado neutro, como em um complexo de Re^{I} (ABRAM et al., 1996a), ou em que somente o átomo de enxofre atua como doador ($\kappa\text{-S}$), como nos complexos contendo centros metálicos mais macios (Au^{I} (BENSCH; SCHUSTER, 1992), Pt^{II} (KOCH; BOURNE, 1998) e Hg^{II} (ESTÉVEZ-HERNÁNDEZ et al., 2015)).

Figura 11 – Metodologia de síntese para obtenção de benzoil-dialquiltioureias



Fonte: Elaborada pelo autor.

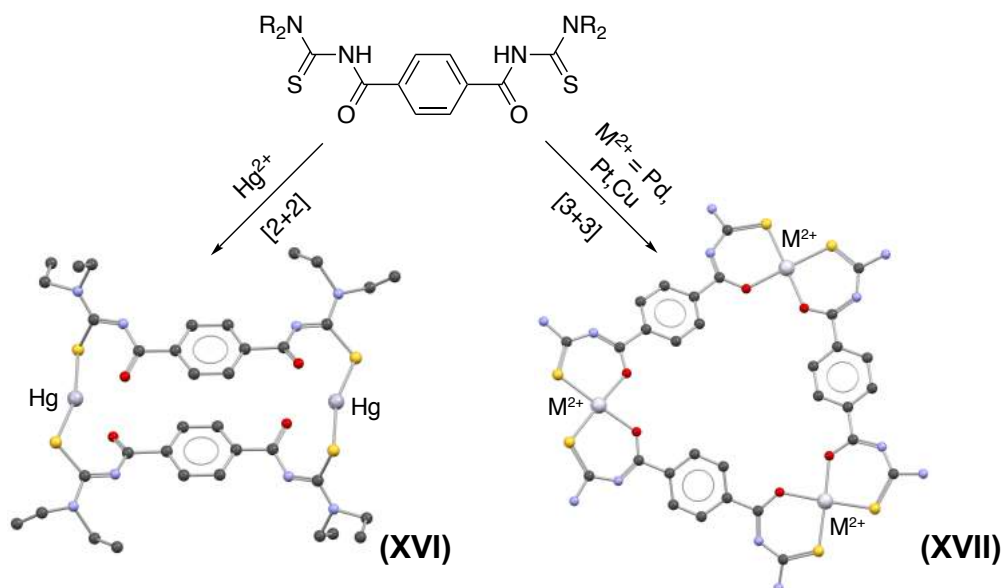
Em termos de aplicabilidade destes compostos, já foram reportadas várias utilizações para os mesmos. Dentre elas está o uso das tioureias como substâncias anti-HIV (VENKATACHALAM; MAO; UCKUN, 2004) e anticâncer (ZHAO et al., 2013), bem como ligantes na extração de metais, principalmente do grupo da platina (HABTU et al., 2006b). Já em relação aos complexos contendo estes ligantes, uma série de compostos contendo platina foram relatadas na literatura contendo propriedades biológicas – antifúngica (DEL CAMPO et al., 2004; DEL CAMPO et al., 2002), antimalárica (EGAN et al., 2004), antitumoral (RODGER et al., 2002). Além disso, complexos de rutênio(II) (GUNASEKARAN et al., 2011a; GUNASEKARAN;

KARVEMBU, 2010), cobre(I) (GUNASEKARAN et al., 2011b) e cobalto(III) (GUNASEKARAN et al., 2012) foram utilizados como catalisadores para oxidação de álcoois e de cádmio(II) (BRUCE; REVAPRASADU; KOCH, 2007) como precursores de nanomateriais. Complexos organometálicos de rutênio(II) foram testados tanto como catalisadores para a hidrogenação assimétrica de cetonas (SHEEBA et al., 2016, 2017) quanto para estudos sobre a sua citotoxicidade *in vitro* (JEYALAKSHMI et al., 2017).

Em contrapartida, as aroilbistioureias, as quais contém duas unidades (CO)NH(CS)NR₂, ainda são pouco exploradas, apesar de seu enorme potencial. A metodologia de síntese destes ligantes é semelhante a relatada anteriormente na Figura 11, exceto pela utilização de dicloretos de diacila o que possibilita a adição de mais um conjunto de quelatos S,O. O ligante bisquelato formado possui um grupo espaçador, geralmente um anel aromático dissubstituído, que serve para separar os quelatos e manter uma certa rigidez na estrutura.

Um dos primeiros exemplos desta classe a serem reportados foi o ligante tereftaloilbis(*N,N*-dietiltioureia) {tereph(HtuEt₂)₂}, o qual possui como grupo espaçador um anel benzênico dissubstituído nas posições 1 e 4 (*para*-fenileno) representado na Figura 12. A automontagem deste ligante com diferentes centros metálicos leva a formação de estruturas com diferentes nuclearidades. Quando o metal utilizado é mercúrio(II) ocorre a formação de um complexo dinuclear M₂L₂ (**XVI**), no qual os átomos de Hg^{II} estão ligados somente aos átomos de enxofre (κ -S), por causa de seu caráter tiofílico (RICHTER et al., 1989a). Entretanto, caso o metal utilizado possua preferência pela geometria quadrática (Cu^{II}, Pd^{II} e Pt^{II}) complexos trinucleares M₃L₃ (**XVII**) são formados, onde os centros metálicos são coordenados por dois quelatos (κ^2 -S,O) e encontram-se em um arranjo na forma de um triângulo equilátero (KOCH et al., 1999; RICHTER et al., 1989b; SELVAKUMARAN; BHUVANESH; KARVEMBU, 2014).

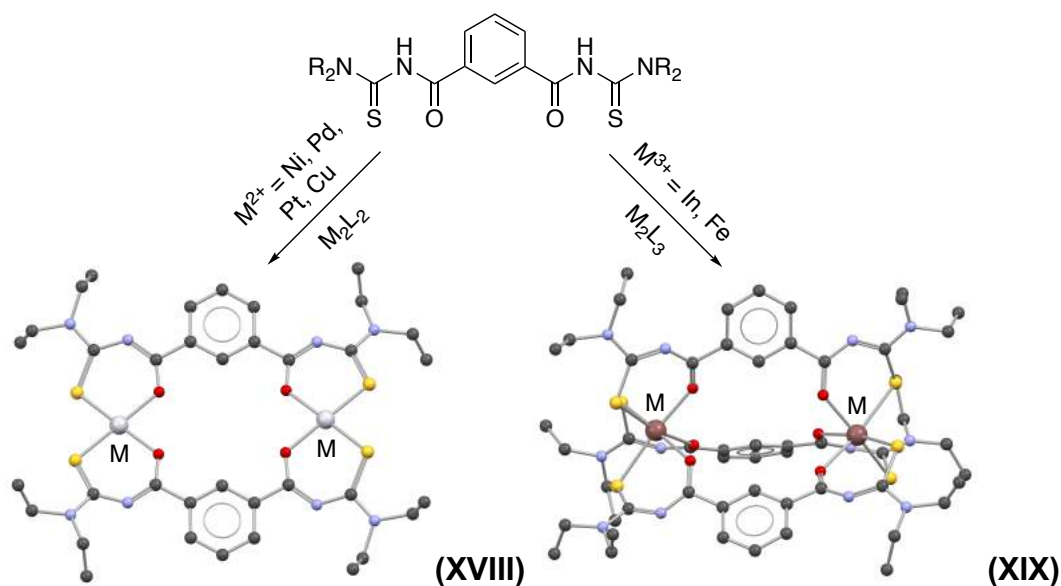
Figura 12 – Representação das estruturas do ligante {tereph(HtuEt₂)₂} e dos complexos **XVI** e **XVII**



(XVI) [Hg₂{tereph(tuEt₂)₂}₂]; (XVII) [M^{II}₃{tereph(tuR₂)₂}₃], onde M = Cu, Pd e Pt e R = Et, ⁿBu e Bn (grupos R foram omitidos para maior clareza).
Fonte: CSD (Cambridge Structural Database).

Uma outra aroilbistioureia que possui um benzeno como grupo espaçador é o ligante isoftaloilbis(N,N-dialquiltioureia) {isoph(HtuR₂)₂}, o qual é substituído nas posições 1 e 3 (*meta*-fenileno) como mostrado na Figura 13. A orientação dos quelatos deste ligante permite a construção de dois tipos de sistemas principais. O primeiro deles é através da utilização de metais com preferência pela geometria quadrática (Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺ e Pt²⁺), os quais formam estruturas planares do tipo M₂L₂ (**XVIII**) (HALLALE; BOURNE; KOCH, 2005; KOCH et al., 1999, 2001; RODENSTEIN et al., 2008; SCHWADE et al., 2013). Além disso, complexos de níquel(II) podem receber outros dois ligantes monodentados (py ou 4-NH₂py) nas posições axiais (KOCH et al., 2001). Já os complexos de platina(II) podem ser oxidados por halogênios X₂ (Cl₂, Br₂ ou I₂) para a formação de complexos octaédricos de platina(IV) onde os ligantes halidos ocupam as posições axiais (WESTRA; BOURNE; KOCH, 2005). Em contrapartida, o segundo sistema baseia-se na utilização de metais trivalentes que adquirem a geometria octaédrica (Fe³⁺ ou In³⁺) para a formação de complexos neutros do tipo M₂L₃ (**XIX**) (PHAM et al., 2017; SCHWADE et al., 2013). As estruturas do ligante {isoph(HtuR₂)₂} e dos complexos **XVIII** e **XIX** estão representados na Figura 13 .

Figura 13 – Representação das estruturas do ligante {isoph(HtuEt₂)₂} e dos complexos **XVIII** e **XIX**



(XVIII) $[M^{II}_2\{\text{isoph}(\text{tuR}_2)_2\}_2]$; (XIX). $[M^{III}_2\{\text{isoph}(\text{tuR}_2)_2\}_3]$;
 Fonte: CSD (Cambridge Structural Database).

Como pode ser visualizado na figura acima, os complexos M_2L_2 e M_2L_3 levam a formação de metalociclos e metalobiciclos respectivamente, os quais possuem em seu interior uma cavidade desocupada principalmente devido a ausência de algum átomo doador no grupo espaçador *meta*-fenileno. Entretanto, com a modificação estrutural do ligante, no qual algum heterociclo aromático é utilizado como grupo espaçador, é possível inserir novas funcionalidades para estes compostos. Por este motivo, ligantes com vários espaçadores vem sendo sintetizados para o estudo da inclusão de diferentes íons metálicos nestas cavidades.

Dessa forma, a troca do grupo *m*-fenileno por piridina substituída nas posições 2 e 6 fornece um átomo doador (N – sp^2) orientado em direção ao centro da cavidade formada pela automontagem de metais e da respectiva aroilbistioureia. O ligante 2,6-dipicolinoilbis(*N,N*-dietiltioureia) {dipicol(HtuEt₂)₂} foi descrito primeiramente por Schröder e colaboradores (SCHRÖDER; BEYER; SIELER, 2000) a partir de um equivalente de cloreto de dipicolinoíla e dois de *N,N*-dietiltioureia, em THF, na presença de Et₃N como base. Entretanto, os autores acima reportaram apenas um polímero de coordenação monometálico de prata(I) com este ligante.

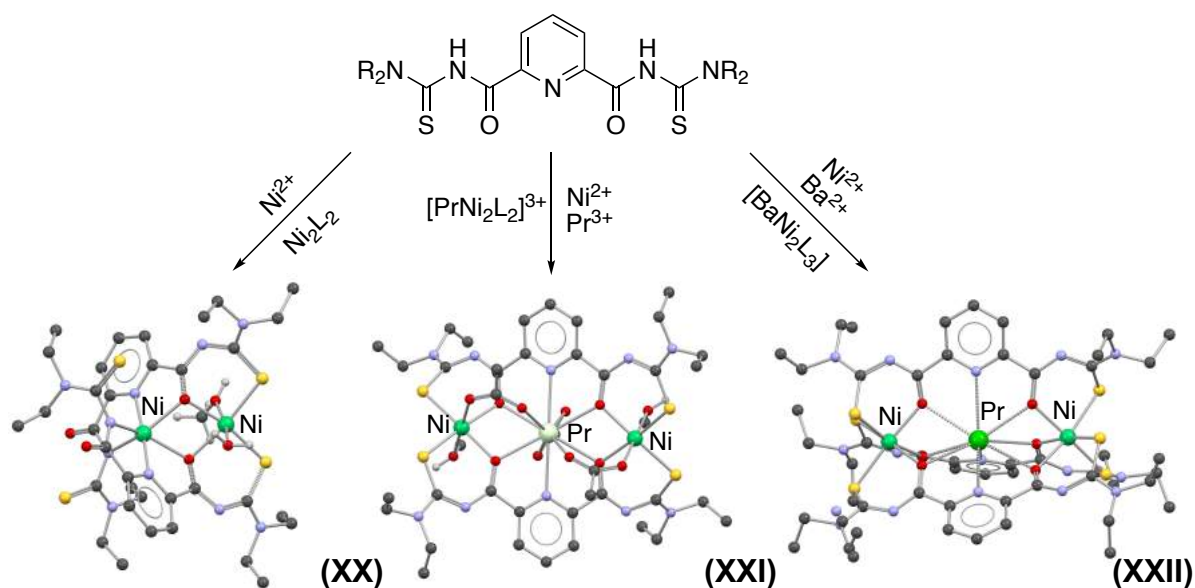
Mais recentemente, vários complexos de níquel(II) foram reportados com este ligante (NGUYEN et al., 2016), em que os modos de coordenação deste metal é

altamente influenciado pela adição de outros íons metálicos ao sistema (Figura 14). A reação direta entre nitrato de níquel(II) e o ligante {dipicol(HtuEt₂)₂} leva a formação do composto dinuclear [Ni₂{dipicol(tuEt₂)₂}₂(MeOH)(H₂O)] (**XX**) em que os átomos metálicos encontram-se coordenados a dois ambientes de coordenação distintos. O primeiro deles, como previsto, adquire uma geometria octaédrica distorcida onde dois quelatos S,O coordenam-se nas posições equatoriais enquanto que uma molécula de metanol e outra de água preenchem as posições axiais. Já o segundo átomo de Ni^{II} encontra-se hexacoordenado através de dois quelatos N,N,O, os quais são formados a partir da rotação de um dos lados do ligante.

Em contrapartida, quando síntese anterior é realizada com a adição de um lantanídeo trivalente, como Pr³⁺, e na presença de ânions acetatos ocorre a formação do complexo trinuclear bimetálico [Ni₂Pr{dipicol(tuEt₂)₂(OAc)₃(MeOH)₂}] (**XXI**) em que os dois átomos de Ni^{II} coordenam-se aos quelatos S,O, enquanto que o íon Pr³⁺ coordena-se no centro do metalociclo formado através dos quelatos O,N,O. A esfera de coordenação dos metais é completada por ligantes acetato e metanol.

Em um terceiro exemplo, sistemas com três ligantes são formados quando o íon bário é adicionado com níquel(II) como no composto [Ni₂Ba{dipicol(tuEt₂)₂}₃] (**XXII**). Neste caso, o ambiente octaédrico que os átomos de Ni^{II} adotam pela coordenação de três quelatos S,O permite a construção de um cavidade tridimensional semelhante aos criptandos aonde o íon Ba²⁺ é hospedado.

Figura 14 – Representação das estruturas do ligante {dipicol(HtuEt₂)₂} e dos complexos **XX**, **XXI** e **XXII**

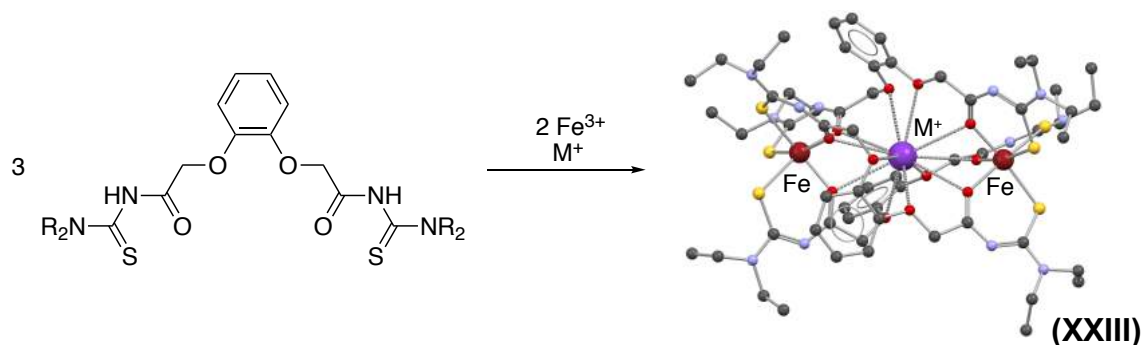


(XX) [Ni₂{dipicol(tuR₂)₂}(MeOH)(H₂O)]; (XXI) [Ni₂Pr{dipicol(tuEt₂)₂(OAc)₃(MeOH)₂]; (XXII) [Ni₂Ba{dipicol(tuEt₂)₂}₃].

Fonte: CSD (Cambridge Structural Database).

Compostos de coordenação supramoleculares derivados de aroil**b**istioureias com um tamanho de cavidade maior podem ser obtidos a partir da utilização de grupos espaçadores com átomos doadores adicionais como é o caso do ligante {catech(CH₂COHtuEt₂)₂} (PHAM et al., 2017), o qual é um catecol derivado. O complexo formado pela reação entre o ligante e ferro(III) foi utilizado como hospedeiro de metais do grupo I devido a presença dos átomos de oxigênio, os quais possuem uma grande afinidade por estes íons. Os metalacriptatos catiônicos construídos {M ⊂ [Fe₂{catech(CH₂COtuEt₂)₂}₃]}(PF₆) (**XXIII**), onde M = K⁺, Rb⁺, Cs⁺ e Tl⁺, possuem estruturas idênticas em que os átomos de Fe^{III} encontram-se em um ambiente octaédrico distorcido pela coordenação de três quelatos S,O, enquanto que os cátions M⁺ são envolvidos por 12 átomos de oxigênio proveniente dos ligantes altamente distorcidos. A estrutura do ligante {catech(CH₂COHtuEt₂)₂} e do complexo **XXIII** estão representados na Figura 15.

Figura 15 – Representação das estruturas do ligante {catech(CH₂COHtuEt₂)₂} e do complexo **XXIII**



(XXIII) $\{M \subset [Fe_2\{catech(CH_2COtuEt_2)_2\}_3](PF_6), M = K^+, Rb^+, Cs^+ \text{ e } TI^+\}$.
 Fonte: CSD (Cambridge Structural Database).

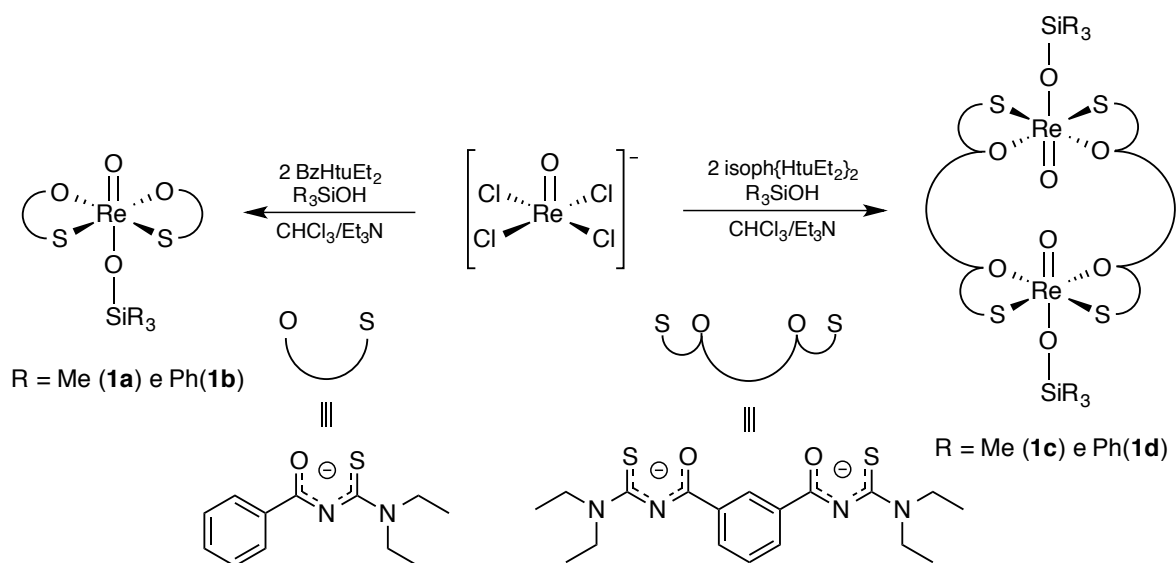
A partir da apresentação dos compostos anteriores contendo ligantes aroilbistioureias, observa-se o quão influente é o grupo espaçador nestas estruturas. Fatores como a rigidez do espaçador e espécie de heteroátomos utilizados desempenham um papel importante na química hospedeiro-convidado tendo em vista os íons a serem hospedados. Logo, de maneira a complementar as descobertas realizadas neste campo de pesquisa, este trabalho apresenta os resultados obtidos com o ligante 2,5-dicarbonilfuranobis(*N,N*-dietiltioureia) (H₂L¹) e 2,5-dicarboniltiofenobis(*N,N*-dietiltioureia) (H₂L²), bem como as arquiteturas metalo-supramoleculares construídas a partir da coordenação com diferentes metais e do encapsulamento de diferentes íons nestas estruturas, os quais serão apresentados no próximo capítulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ASPECTOS GERAIS

Os resultados presentes nesta tese estão segmentados em duas partes principais. Na primeira delas, mais compacta, serão abordados os compostos **1a-1d** obtidos com o precursor de rênio(V) (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[ReOCl₄] e os ligantes aroiltioureias (mono e bipodais) e triorganilsilanóis como representados no Esquema 1. Tais resultados foram provenientes do período de doutorado sanduíche realizado na Freie Universität Berlin, Alemanha, sob a orientação do professor Ulrich Abram.

Esquema 1 – Representação esquemática dos compostos **1a-1d** referentes ao primeiro grupo de resultados



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em contrapartida, a segunda parte, bem mais ampla, concentra-se em apresentar os resultados (**2-7**) obtidos com o ligante 2,5-dicarbonilfuranobis(*N,N*-dietiltioureia) (H_2L^1) e 2,5-dicarboniltiofenobis(*N,N*-dietiltioureia) (H_2L^2) juntamente com suas respectivas arquiteturas construídas a partir da coordenação com diferentes centros metálicos em diferentes estequiometrias. O ligante H_2L^1 , bem como algum complexos contendo átomos de cádmio(II) e chumbo(II) já foram reportados anteriormente (WIOPIOLD, 2014). A continuação do trabalho com este

ligante visa a exploração de sistemas mais complexos tendo em vista a sua versatilidade, principalmente na química hospedeiro-convidado como análogos inorgânicos dos éteres de coroa e criptandos. No Esquema 1 estão representadas as reações para a obtenção dos resultados presentes neste trabalho.

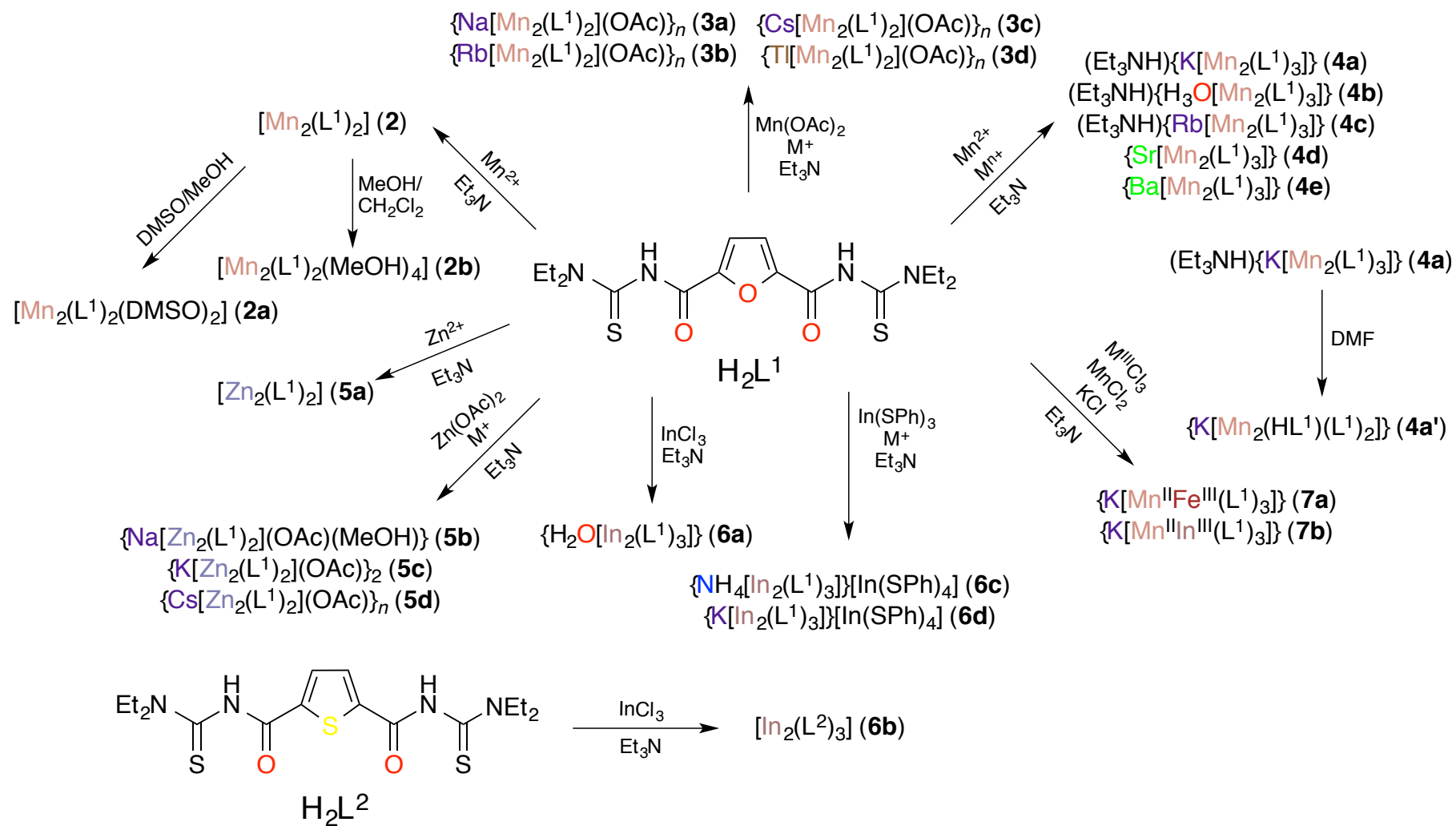
4.2 COMPLEXOS MONO E DINUCLEARES DE RÊNIO(V) COM AROILTIOUREIAS E TRIORGANILSILANÓIS (1)

Complexos contendo metais do grupo 7, como tecnécio e rênio, são bastante importantes na medicina nuclear devido aos seus respectivos radionuclídeos (^{99m}Tc , ^{186}Re , ^{188}Re), os quais são amplamente utilizados em exames de diagnóstico por imagem (ABRAM; ALBERTO, 2006). Estes compostos atuam como emissores de radiação γ (^{99m}Tc) ou β (^{186}Re e ^{188}Re) que podem ser direcionadas no organismo de acordo com a capacidade de bioconjugação (MAZZI et al., 2007) dos ligantes em determinados órgãos ou tecidos específicos (ZOLLE; BREMER; JÁNOKI, 2007). Tal procedimento é muito valioso, pois também pode ser utilizado no tratamento de câncer onde doses controladas de radiação são liberadas diretamente nas células cancerígenas (DE ROSALES; BERRY; BLOWER, 2015; TOLMACHEV, 2008).

A utilização de compostos para esta finalidade requer que os ligantes formem complexos inertes para manter o radiofármaco estável em sua região alvo (VOLKERT; JURISSON, 1996). Dessa forma, vários ligantes quelatos, aniônicos ou neutros, se mostraram eficientes para a coordenação tanto com rênio (ABRAM, 2003) como tecnécio (ALBERTO, 2003). Dentre eles estão as aroiltioureias, as quais são alguns dos ligantes investigados pelo grupo de pesquisa do professor Abram para a coordenação com estes metais.

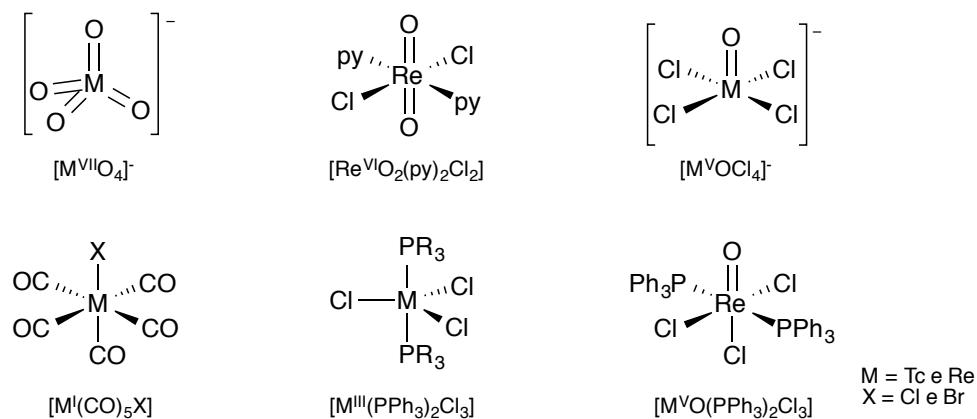
Apesar dos numerosos estados de oxidação dos átomos de tecnécio e rênio, que variam de 0 até +7, os complexos com aroiltioureias estão limitados aos números de oxidação +1 (SCHMITT et al., 2012; MUKIZA et al., 2015a, 2015b), +3 (NGUYEN; ABRAM, 2007; NGUYEN; DEFLON; ABRAM, 2009) e +5 (DILWORTH et al., 1993; HUY; ABRAM, 2007; MAIA et al., 2013; NGUYEN; ABRAM, 2008, 2009; NGUYEN; DEFLON; ABRAM, 2009) que podem ser facilmente obtidos de acordo com o precursor utilizado. Na Figura 16 pode ser visualizado alguns dos precursores mais comuns para rênio e tecnécio em diferentes estados de oxidação.

Esquema 2 – Representação esquemática dos compostos 2-7 referentes ao segundo grupo de resultados



Fonte: Elaborada pelo autor.

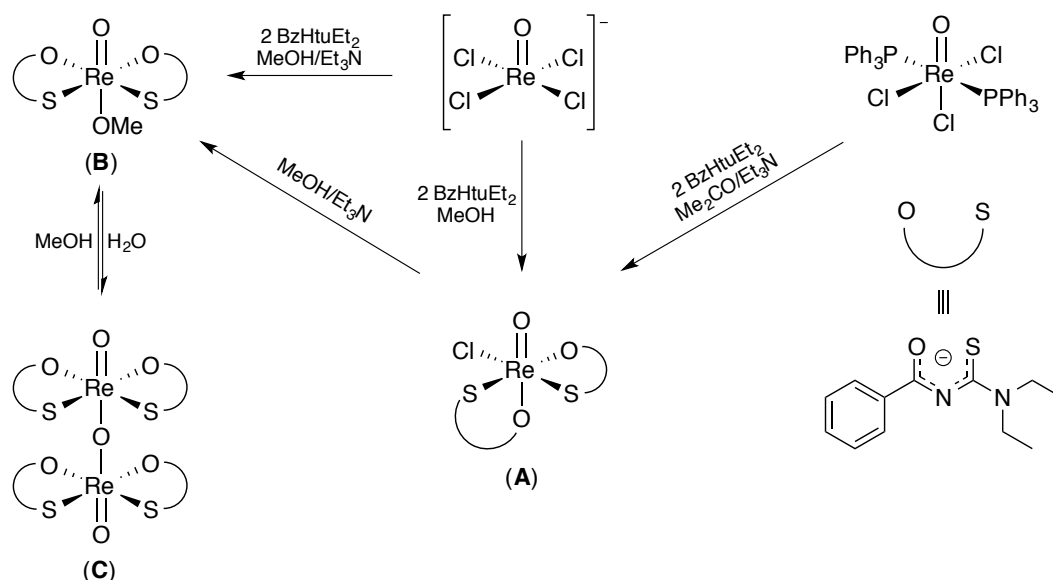
Figura 16 – Representação da estrutura de alguns precursores de tecnécio e rênio em diversos estados de oxidação



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os precursores de rênio $[Re^VOCl_4]^-$ e $[Re^VO(PPh_3)_2Cl_3]$ são os mais comuns, pois permitem a construção de compostos neutros, a partir dos ligantes aroiltiureias na forma monoaniônica com a manutenção do núcleo $\{Re^VO\}^{3+}$. Já os compostos de Tc^V sofrem algumas reações de oxirredução as quais não serão tratados neste trabalho. Alguns dos complexos de Re^V contendo o ligante benzoil(*N,N*-dietiltiureia) ($BzHtuEt_2$) podem ser observados no Esquema 3.

Esquema 3 – Reações dos precursores de Re^V com o ligante $BzHtuEt_2$



Fonte: Adaptado de NGUEYN; ABRAM, 2007.

Nota-se que é possível a obtenção do composto $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2\text{Cl}]$ (**A**) por duas rotas sintéticas distintas: a primeira delas a partir da reação entre $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3]$ e o ligante BzHtuEt_2 , em acetona, na presença de base (NEt_3) (DILWORTH et al., 1993) e a segunda a partir da reação entre $(n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]$ e o mesmo ligante, em metanol, na ausência de base. Entretanto, quando esta última síntese é realizada na presença de base ocorre a formação do complexo $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2\text{OMe}]$ (**B**), no qual ocorre a substituição de um ligante clorido por um metóxido. Além do mais, a reação de hidrólise do complexo **B** leva a formação de um complexo $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{BztuEt}_2)_4]$ (**C**) contendo o núcleo $\{\text{O}=\text{Re}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}\}^{4+}$. (NGUEYN; ABRAM, 2007).

Por esta razão, as atividades realizadas durante o período de estágio no exterior dentro do grupo do professor Abram, basearam-se na funcionalização da posição ocupada pelo ligante metóxido (MeO^-) posição por grupamentos que contenham ligações Si-O para o estudo da estabilidade das ligações Si-O-Re=O, bem como para uma futura ancoragem destes complexos em superfície de sílica como aplicação na ciência de materiais. Alguns compostos organometálicos de rênio que possuem atividade catalítica já foram ancorados em superfície para aplicação em catálise heterogênea (BASSET et al., 2009).

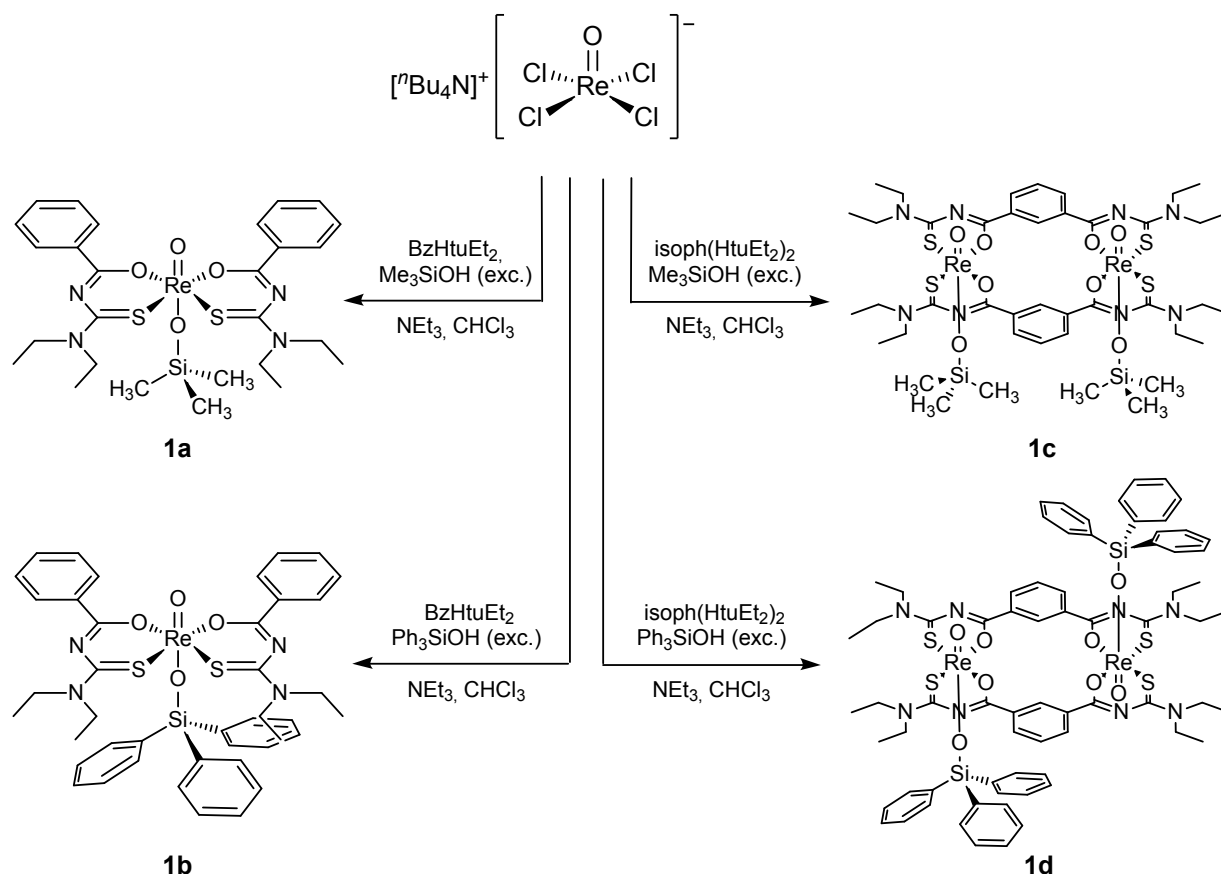
Tendo em vista o que é encontrado na literatura, são poucos os exemplos de compostos caracterizados estruturalmente contendo o núcleo $[\text{Si}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}]$. A maioria deles foram sintetizados a partir do ânion perrenato $[\text{ReO}_4]^-$ (GOSINK et al., 1994; ROESKY et al., 1991; SHELDRIK; SHELDRIK, 1969; WINKHOFER et al., 1992) com diferentes silanóis ou silanodióis. Já os complexos de Re^{V} reportados (PAULO et al., 2000; REDDY et al., 1999) foram obtidos a partir da redução de espécies de Re^{VI} por clortriorganilsilanos ou como intermediário de um ciclo catalítico para a hidrossilação de compostos carbonílicos (NOLIN et al., 2007).

Nenhum dos exemplos de Re^{V} relatados foram sintetizados por reações de substituição de ligantes. Dessa forma, a ideia inicial foi utilizar triorganilsilanóis (R_3SiOH) como fontes de silício, principalmente devido a sua estabilidade e por serem os congêneres mais pesados dos álcoois terciários. Também foram utilizados outros compostos de silício mais complexos, os quais a caracterização estrutural não foi possível e por isso serão discutidos no final deste capítulo.

A estratégia de síntese para estes compostos foi baseada na utilização de um solvente não coordenante, como clorofórmio, para evitar a competição entre ligantes

e solvente. Entretanto, o uso de clorofórmio puro levou a formação de produtos na forma de um óleo. Portanto, para a obtenção de produto na forma cristalina foi sempre necessário a utilização de um contra solvente. No Esquema 4 está representado as reações para obtenção dos compostos **1a-1d**.

Esquema 4 – Metodologia de síntese para a obtenção dos compostos **1a-1d**



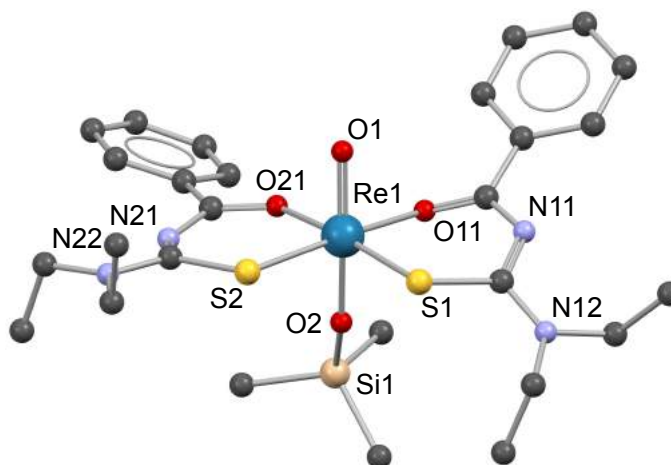
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.1 Composto $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2(\text{OSiMe}_3)]$ (**1a**)

O composto **1a** é formado a partir da reação entre $(\text{nBu}_4\text{N})[\text{ReOCl}_4]$ e dois equivalentes de *N,N*-dietilbenzoiltioureia, em clorofórmio, para a formação *in situ* do complexo $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2\text{Cl}]$ (**A**). A subsequente reação para a substituição do ligante clorido foi realizada ao ser adicionado um excesso de trimetilsilanol e trietilamina (Et_3N) como base. Após o aquecimento do sistema, observou-se a formação de uma solução violeta referente ao produto desejado. Para facilitar a cristalização, adicionou-se acetonitrila (MeCN) na razão 1:1 à mistura. Cristais

adequados para a difração de raios X em monocristal foram obtidos com a comprovação do composto com fórmula $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2(\text{OSiMe}_3)]$ (**1a**), como pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17 – Representação da estrutura molecular do composto $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2(\text{OSiMe}_3)]$ (**1a**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A estrutura deste composto apresenta um complexo mononuclear de rênio com número de coordenação igual a seis em uma geometria octaédrica distorcida, onde os quelatos S,O de dois ligantes benzoiltioureato ocupam as quatro posições equatoriais, enquanto que os ligantes óxido (O^{2-}) e trimetilsilanolato $\{\text{Me}_3\text{SiO}^-\}$ coordenam-se nas posições axiais (arranjo *trans* na unidade $\{\text{O}=\text{Re}-\text{OSiMe}_3\}^{2+}$)

Análises complementares, como espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B1**), mostraram o deslocamento batocrômico da banda de estiramento da carbonila ($\nu\text{C}=\text{O}$) de 1670 cm^{-1} do ligante livre para 1506 cm^{-1} no benzoiltioureato coordenado causada pela diminuição da ordem de ligação da ligação $\text{C}=\text{O}$ decorrente da coordenação com o centro metálico. Também foi possível observar uma banda intensa em 910 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{Re}=\text{O}$. Já a espectrometria de massas (**ANEXO C1**) mostrou a presença dos íon $[\text{ReO}(\text{Et}_2\text{tuBz})_2]^+$ em $m/z = 673$ formado a partir da perda de um fragmento $\{\text{Me}_3\text{SiO}^-\}$.

Em comparação ao complexo $[\text{ReO}(\text{BztuR}_2)_2(\text{OMe})]$ (**B**, Esquema 2), contendo um ligante metóxido ao invés do silanolato, observa-se que o complexo **1a** possui o comprimento de ligação Re1-O2 um pouco maior: $1,907(6)\text{ \AA}$ (em **1a**) e

1,7950(75) Å (em **B**). Este fato sugere que os grupamentos silanolatos ligam-se mais fracamente ao rênio do que o ligante metóxido. Em contrapartida, a ligação Re1-O1 encontra-se na mesma faixa de comprimento quando comparada aos complexos de óxido-rênio(V) com ligantes aroiltioureias (em torno de 1,7 Å). Na Tabela 1 estão representados os principais comprimentos e ângulos de ligações para o composto **1a**.

Tabela 1 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto [ReO(BztuEt₂)₂(OSiMe₃)] (**1a**)

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo de ligações (°)					
Re1-O1	1,691 (4)	Re1-O2	1,907 (6)	O11-Re1-S1	92,8(2)	O21-Re1-S1	172,5(2)
Re1-O11	2,115 (4)	Re1-O21	2,106 (4)	O11-Re1-S2	173,5(2)	O21-Re1-S2	91,3(2)
Re1-S1	2,330 (5)	Re1-S2	2,341 (6)	O1-Re1-O11	88,5(2)	O2-Re1-O11	83,8(3)
Si1-O2	1,635 (7)	Si1-C31	1,858 (7)	O1-Re1-O21	87,7(2)	O2-Re1-O21	81,3(3)
Si1-C32	1,865 (6)	Si1-C33	1,852 (6)	O1-Re1-O2	167,1(4)	O2-Re1-S1	91,4(4)
O11-C11	1,274 (9)	O21-C21	1,266 (10)	O1-Re1-S1	99,4(2)	O2-Re1-S2	90,5(4)
S1-C12	1,774 (9)	S2-C22	1,763 (11)	O1-Re1-S2	96,5(3)	S1-Re1-S2	90,4(2)
				O21-Re1-O11	84,8(2)	Re1-O2-Si1	156,3(7)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

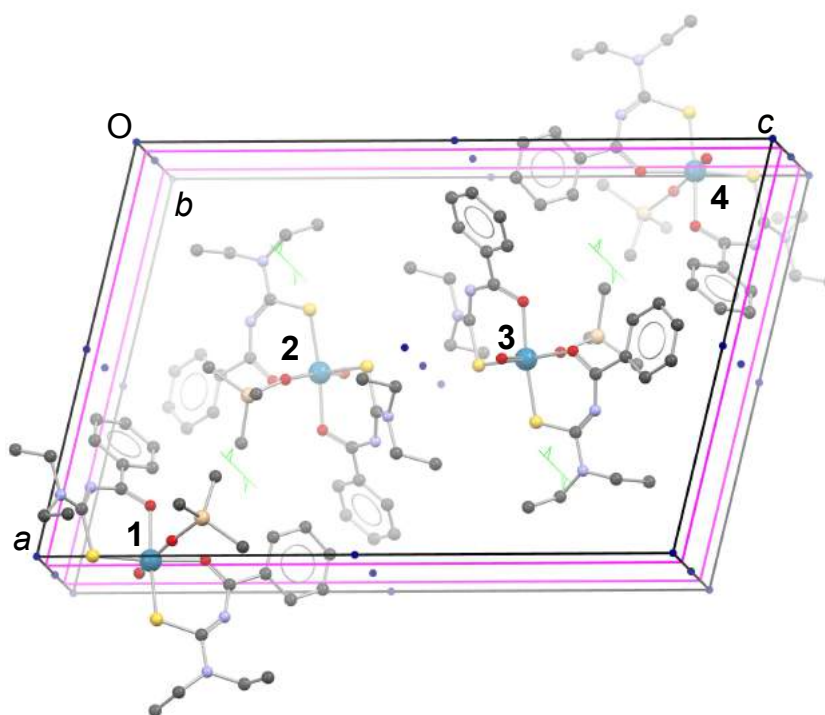
Também é observado que os ligantes benzoiltioureias estão distorcidos em um ângulo de aproximadamente 35,68° entre si do plano equatorial do complexo. Este fenômeno é justificado pela mudança de configuração causada pela substituição do ligante clorido do complexo [ReO(BztuEt₂)₂Cl] (**A**, Esquema 2) por um ligante silanolato (R₃SiO)⁻ no composto **1a**. O arranjo *trans* em relação ao ligante óxido é devido a tendência do fragmento {Re^VO}³⁺ em transferir densidade eletrônica para este tipo de ligante, da mesma forma que ocorre com os alcóxidos (Esquema 1).

O composto **1a** cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial *P2₁/n*, o qual foi escolhido preferencialmente em relação ao grupo espacial *P2₁/c* devido ao menor valor do ângulo β (102,529°). Este grupo espacial é centrossimétrico e apresenta simetria de Laue *2/m*. Devido a presença de centros de inversões ($\bar{1}$) no interior da cela unitária, o número de unidades assimétricas é igual

a 4, o qual é igual ao número de moléculas, pois não há simetria pontual na mesma ($Z = Z' = 4$).

A representação da cela unitária com os conteúdos de cela e operações de simetria está evidenciada na Figura 18. Para correlacionar as quatro moléculas presentes na cela, utilizou-se a molécula 1 como referência. Logo, as operações de simetria para gerar cada uma das moléculas são respectivamente: [1] $1(x, y, z)$; [2] $2_1(\frac{3}{4}, y, \frac{1}{4})$; [3] $n(x, \frac{1}{4}, z)$ e [4] $\bar{1}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Figura 18 – Representação da cela unitária do composto **1a** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$



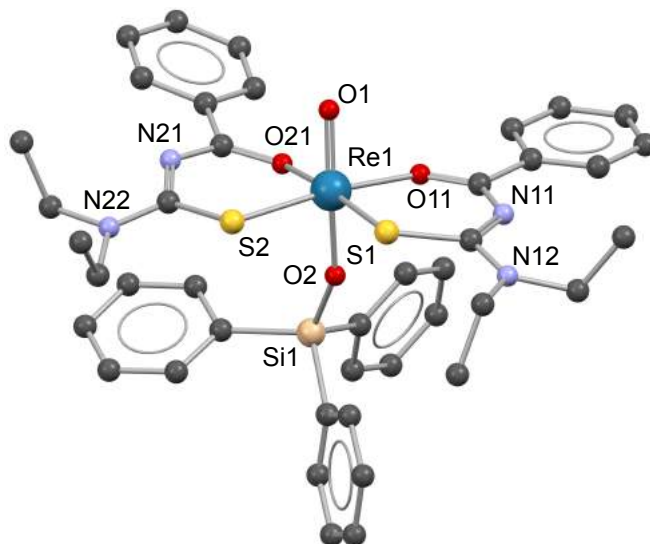
Os operadores de simetria, de acordo com a International Tables for Crystallography (HAHN, 2002), para o grupo espacial $P2_1/n$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (plano de espelhamento-deslizamento do glide n).

4.2.2 Composto $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2(\text{OSiPh}_3)]$ (**1b**)

Seguindo a mesma metodologia de síntese do composto anterior, o composto **1b** foi sintetizado após a reação do complexo **A** (Esquema 2), gerado *in situ*, com um excesso de trifenilsilanol e base (NEt_3). Cristais adequados para a difração de raios X em monocristal foram obtidos e o complexo de composição

[ReO(BztuEt₂)₂(OSiPh₃)] (**1b**), como mostrado na Figura 19, foi evidenciado pela técnica.

Figura 19 – Representação da estrutura molecular do composto [ReO(BztuEt₂)₂(OSiPh₃)] (**1b**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A estrutura possui o mesmo modo de coordenação do complexo **1a**, mostrado anteriormente, com o átomo central de rênio (V) coordenando-se a dois quelatos S,O do ligante benzoiltioureato nas posições equatoriais e um ligante óxido e um trifenilsilanolato em posições axiais, configurando em um complexo *trans* em relação a estes dois ligantes.

Observa-se, ainda, que a utilização do ligante silanolato com três grupamentos fenilas proporciona um maior afastamento do átomo O2 do silanolato ao centro metálico, na grandeza de 1,9481(12) Å em relação a 1,9051(58) Å do complexo **1a**. Este fato pode ser explicado pelo efeito estérico do trifenilsilanolato com os ligantes benzoiltiureias. A Tabela 2 apresenta alguns outros comprimentos de ligação relevantes ao composto **1b** bem como alguns ângulos de ligações.

Tabela 2 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto [ReO(BztuEt₂)₂(OSiPh₃)] (**1b**)

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo de ligações (°)					
Re1-O1	1,6894 (13)	Re1-O2	1,9481 (12)	O1-Re1-O11	88,39(6)	O2-Re1-O21	82,29(5)
Re1-O11	2,1221 (12)	Re1-O21	2,1119 (12)	O1-Re1-O2	167,46(6)	O2-Re1-S1	90,23(4)
Re1-S1	2,3311 (5)	Re1-S2	2,3332 (5)	O1-Re1-O21	90,22(6)	O2-Re1-S2	92,11(4)
Si4-O2	1,6193 (13)	Si4-C31	1,8836 (18)	O1-Re1-S1	97,12(5)	O21-Re1-O11	86,43(5)
Si4-C41	1,8695 (18)	Si4-C51	1,8762 (18)	O1-Re1-S2	98,25(5)	O21-Re1-S1	172,52 (4)
O11-C11	1,279 (2)	O21-C21	1,274 (2)	O11-Re1-S1	92,33(4)	O21-Re1-S2	92,22(4)
S1-C12	1,7507 (18)	S2-C22	1,7599 (19)	O11-Re1-S2	173,23(4)	S1-Re1-S2	88,16(2)
				O2-Re1-O11	81,15(5)	Re1-O2-Si1	156,06 (8)

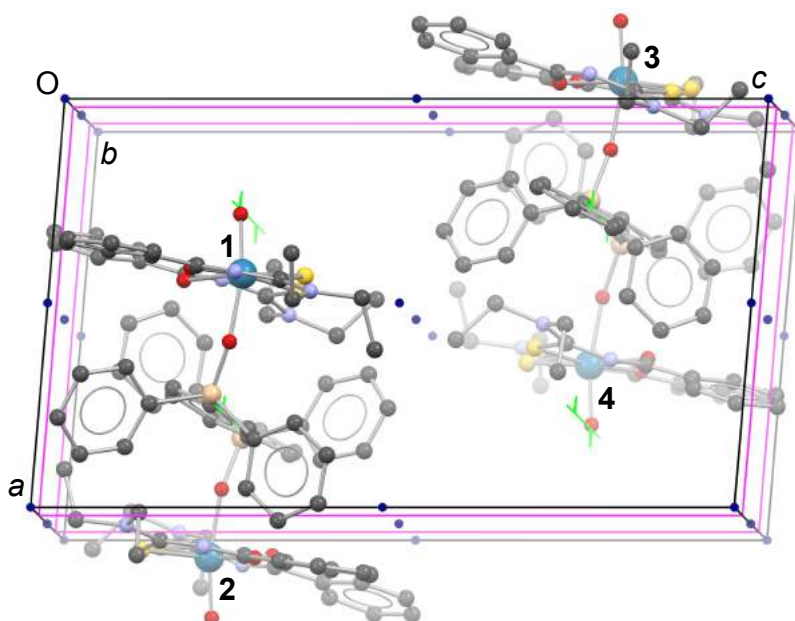
O desvio padrão está representado entre parênteses.

Análises complementares, como espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B2**), evidenciaram o deslocamento da banda de estiramento da carbonila ($\nu_{C=O}$) de 1670 cm^{-1} do ligante livre para 1506 cm^{-1} para o ligante benzoiltioureato coordenado. Também foi possível observar a banda referente ao estiramento rênio-oxigênio ($\nu_{Re=O}$) em 910 cm^{-1} . Já na espectrometria de massas (**ANEXO C2**), foi constatado a formação do íon $[ReO(Et_2tuBz)_2]^+$ ($m/z = 673$) originado devido à perda de um fragmento $\{Ph_3SiO^-\}$ bem como os fragmentos $[M + K]^+$ ($m/z = 987$) e $[M + Na]^+$ ($m/z = 971$).

O composto **1b** cristaliza no mesmo sistema cristalino e grupo espacial que o composto anterior (monoclínico $P2_1/n$). A escolha pela cela alternativa foi devido ao menor ângulo β ($94,631^\circ$). Este grupo espacial é centrossimétrico e possui simetria de Laue $2/m$. A ausência de simetria pontual nas moléculas faz com que o número de unidades assimétricas seja igual ao número de moléculas no interior da cela ($Z=Z'=4$).

A representação da cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria está evidenciada na Figura 20. Para correlacionar as quatro moléculas presentes na cela, utilizou-se a molécula 1 como referência. Logo, as operações de simetria para gerar cada uma das moléculas são respectivamente: [1] 1 (x, y, z); [2] 2_1 ($3/4, y, 1/4$); [3] n ($x, 1/4, z$) e [4] $\bar{1}$ ($1/2, 1/2, 1/2$).

Figura 20 – Representação da cela unitária do composto **1b** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$

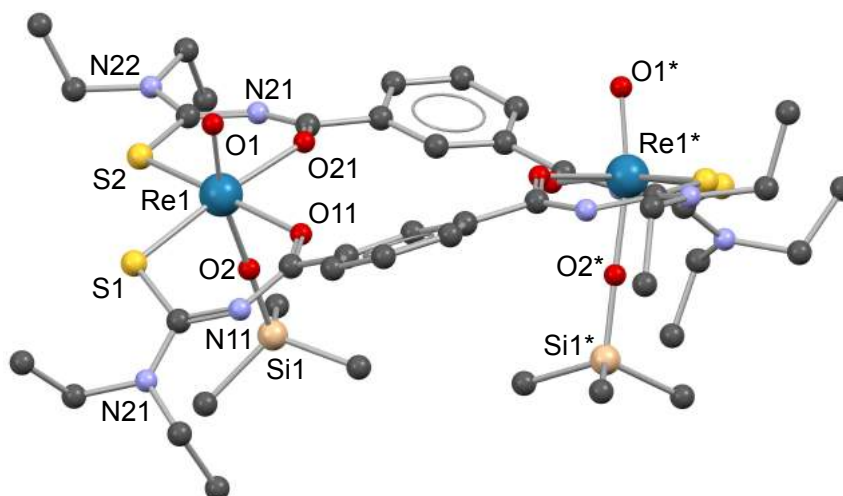


Os operadores de simetria, de acordo com a International Tables for Crystallography, para o grupo espacial $P2_1/n$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (plano de espelhamento-deslizamento do glide n).

4.2.3 Composto $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiMe}_3)]_2$ (**1c**)

O composto a seguir é o primeiro composto, neste trabalho, em que uma aroiltioureia bipodal é utilizada para a formação de complexos dinucleares de rênio (V). Para isto, utilizou-se o ligante isoftaloilbis(*N,N*-dietiltioureia) ($\text{isoph}\{\text{HtuEt}_2\}_2$), onde o grupo espaçador é um benzeno dissustituído nas posições 1,4 (*m*-fenileno). A reação *one-pot* deste ligante com o precursor de rênio (${}^n\text{Bu}_4\text{N}\}[\text{ReOCl}_4]$, excesso de trimetilsilanol e trietilamina proporcionou a formação de cristais, os quais foram analisados por difração de raios X em monocristal e o produto de fórmula $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiMe}_3)]_2$ (**1c**) foi caracterizado estruturalmente como mostra a Figura 21.

Figura 21 – Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiMe}_3)_2]$ (**1c**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os átomos nomeados correspondem a unidade assimétrica. O restante da molécula é obtido através do operador de simetria (*) $-x, +y, \frac{1}{2}-z$.

Este complexo demonstra uma estrutura com dois átomos metálicos, onde as esferas de coordenação de ambos os átomos de rênio são equivalentes entre si. O número de coordenação para o metal é igual a seis com geometria octaédrica distorcida. Cada ligante isoftaloil*bistioureato* coordena-se a dois átomos de rênio através dos quelatos S,O. Um ligante óxido e trimetilsilanolato em posição *trans* completam a esfera de coordenação do átomo central. O complexo também possui uma isomeria *syn* devido aos dois ligantes silanolatos estarem dispostos do plano dos ligantes aroil*bistioureias*.

Da mesma forma que o composto **1a**, no qual utilizou-se trimetilsilanol, os ligantes isoftaloil*bistioureato* não se encontram no mesmo plano, permanecendo distorcidos em um ângulo de, aproximadamente, 38° entre si. Além disso, o ângulo das ligações Re1-O2-Si1 é de cerca de 177° , o que demonstra uma ligação quase linear do átomo do oxigênio devido a interação dos elétrons não ligante (elétrons *n*) do oxigênio com os orbitais 3d do átomo de silício e 5d do rênio. Na Tabela 3, estão representados alguns dos valores de comprimentos e ângulos de ligações referentes ao complexo **1c**.

Tabela 3 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto [ReO{isoph(tuEt₂)₂}(OSiMe₃)₂] (1c)

Comprimento de Ligação (Å)				Ângulo de ligações (°)			
Re1-O1	1,6982 (12)	Re1-O2	1,8957 (13)	O1-Re1-O11	89,35(6)	O2-Re1-O21	82,87(5)
Re1-O11	2,1124 (12)	Re1-O21	2,0972 (12)	O1-Re1-O2	168,89(6)	O2-Re1-S1	92,48(4)
Re1-S1	2,3396 (5)	Re1-S2	2,3416 (5)	O1-Re1-O21	87,77(5)	O2-Re1-S2	90,50(4)
Si1-O2	1,6223 (13)	Si1-C31	1,853 (2)	O1-Re1-S1	96,60(4)	O21-Re1-O11	83,63(5)
Si1-C32	1,835 (3)	Si1-C33	1,860 (2)	O1-Re1-S2	95,92(4)	O21-Re1-S1	174,75(4)
O11-C11	1,2731 (19)	O21-C21	1,2743 (19)	O11-Re1-S1	93,47(3)	O21-Re1-S2	92,74(3)
S1-C12	1,7596 (18)	S2-C22	1,7572 (17)	O11-Re1-S2	173,49(4)	S1-Re1-S2	89,72(2)
				O2-Re1-O11	83,70(5)	Re1-O2-Si1	177,60(9)

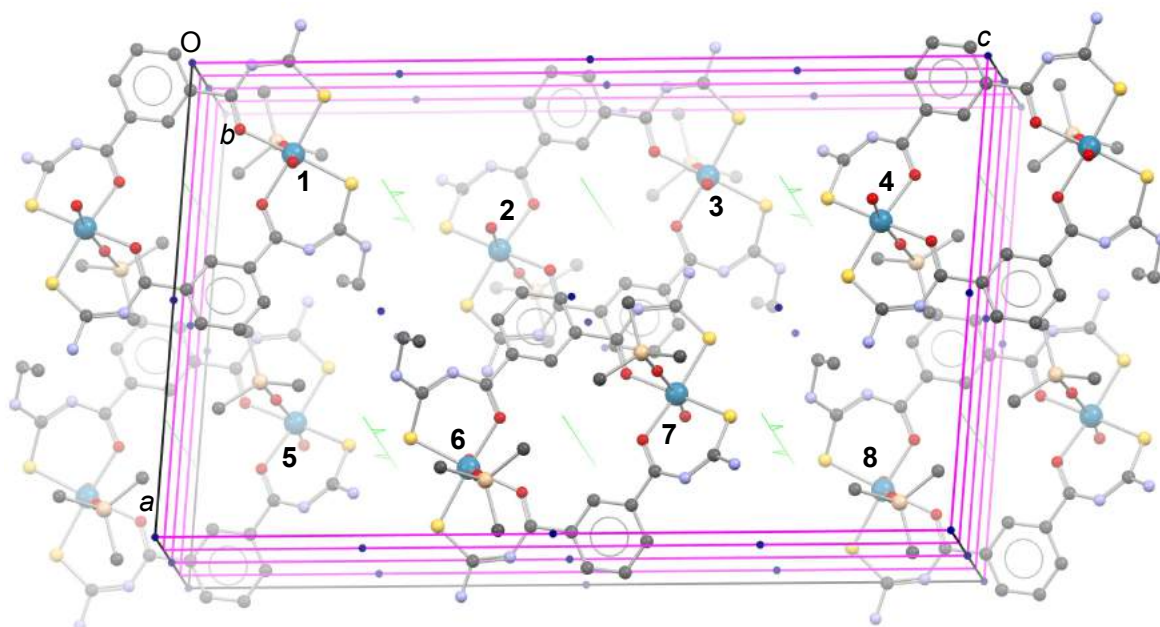
O desvio padrão está representado entre parênteses.

Análises complementares, como a espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B3**), mostraram o deslocamento do estiramento $\nu_{C=O}$ de 1690 cm^{-1} no ligante isoph{HtuEt₂}₂ livre para 1505 cm^{-1} para o ligante coordenado. Também foi observado a presença do estiramento $\nu_{Re=O}$ em 905 cm^{-1} . Na espectrometria de massas (**ANEXO C3**), foi evidenciado a formação dos íons referentes aos fragmentos $[M + K]^+$ ($m/z = 1407$), $[M + Na]^+$ ($m/z = 1391$) e $[M - OSiMe_3]^+$ ($m/z = 1279$).

O composto **1c** cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial *C2/c*. Este grupo espacial é centrossimétrico, possui simetria de Laue *2/m* e também cela centrada na face *C* (Bravais *C*). O número de unidades assimétricas é igual a oito, porém como há um eixo de rotação 2 no centro do complexo (simetria local 2), o número de moléculas no interior da cela unitária é igual a 4 ($Z = 4$, $Z' = 8$).

A representação da cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria está mostrada na Figura 22. Devido à simetria local do complexo, a cela contém 2 moléculas inteiras e 4 metades, por este motivo o átomo de Rênio 1 foi utilizado como referência para gerar as outras unidades assimétricas dentro da cela. Os operadores de simetria são os seguintes: [1] 1 (x, y, z); [2] 2₁ ($\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$); [3] Cela centrada na face *C*: $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; [4] 2 ($\frac{1}{4}, y, \frac{1}{2}$); [5] *Glide c* ($x, 0, z$); [6] $\bar{1}$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$); [7] *Glide n* ($x, \frac{1}{4}, z$); [8] $\bar{1}$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

Figura 22 – Representação da cela unitária do composto **1c** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $C2/c$

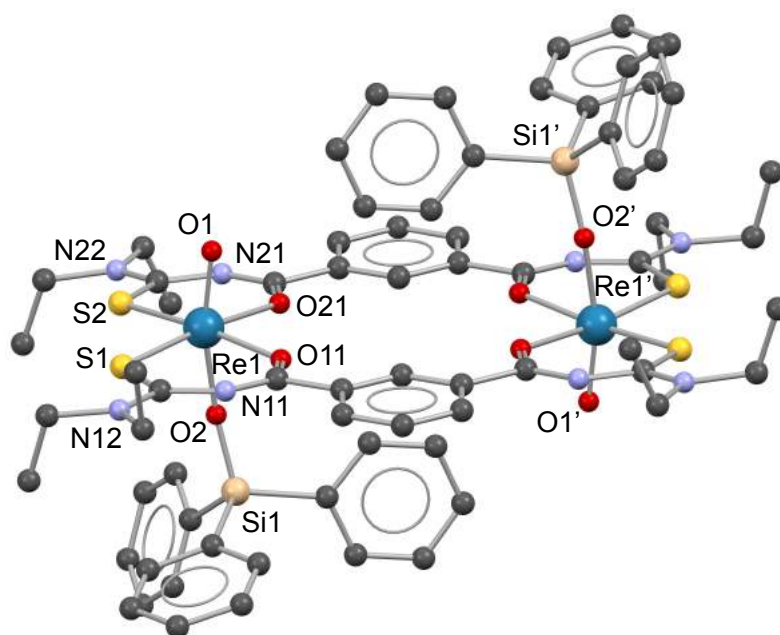


Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $C2/c$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde (eixo de rotação 2), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (planos de espelhamento-deslizamento *glide c* ($x, 0, z$) e *glide n* ($x, \frac{1}{4}, z$)).

4.2.4 Composto $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiPh}_3)_2]$ (**1d**)

O mesmo ligante isoftaloilbis(*N,N*-dietiltioureia), utilizado no complexo anterior, foi utilizado, desta vez, para a reação com $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{ReOCl}_4]$ e trifenilsilanol em presença de base. Cristais adequados para a difração de raios X em monocristal foram obtidos e o complexo de fórmula $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiPh}_3)_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**1d**), representado na Figura 23, foi caracterizado.

Figura 23 – Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiPh}_3)_2]$ (**1d**)



As moléculas de solvato (2 CHCl_3) e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os átomos nomeados correspondem a unidade assimétrica. O restante da molécula é gerado pelo operador de simetria ($'$) $1-x, 1-y, 1-z$.

Da mesma forma que o composto **1c**, este complexo apresenta dois átomos de rênio hexacoordenados em uma geometria octaédrica distorcida. Cada ligante isoftaloilbistioureato coordena-se a dois átomos metálicos em posições equatoriais. Um ligante óxido e um silanolato coordenados nas posições axiais completam a esfera de coordenação do rênio.

Observa-se que, neste complexo, os dois ligantes silanolatos estão em planos diferentes da estrutura o que evidencia a formação do isômero *anti*. Este efeito pode estar relacionado com o efeito estérico causa pela repulsão das densidades eletrônicas dos dois ligantes trifenilsilanolatos, o qual impediu a ligação de outro fragmento em posição *syn*. Também é observado que um anel aromático do ligante silanolato encontra-se perpendicular ao plano dos ligantes benzoiltioureias e direcionado ao centro da cavidade formada pelo grupo espaçador. Os valores de comprimento e ângulos de ligações do composto **1d** podem ser verificados na Tabela 4.

Através de análises complementares, como espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B4**), foi possível observar o deslocamento da banda referente ao estiramento $\nu_{\text{C=O}}$ em 1690 cm^{-1} no ligante $\text{isoph}\{\text{HtuEt}_2\}_2$ para 1502

cm^{-1} no ligante coordenado, bem como o estiramento $\nu_{\text{Re=O}}$ em 908 cm^{-1} . Já na análise por espectrometria de massas (**ANEXO C4**), foi constatado a formação do complexo devido à detecção do fragmento catiônico $[\text{M} - \text{OSiPh}_3]^+$ em $m/z = 1465$.

Tabela 4 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiPh}_3)]_2$ (**1d**)

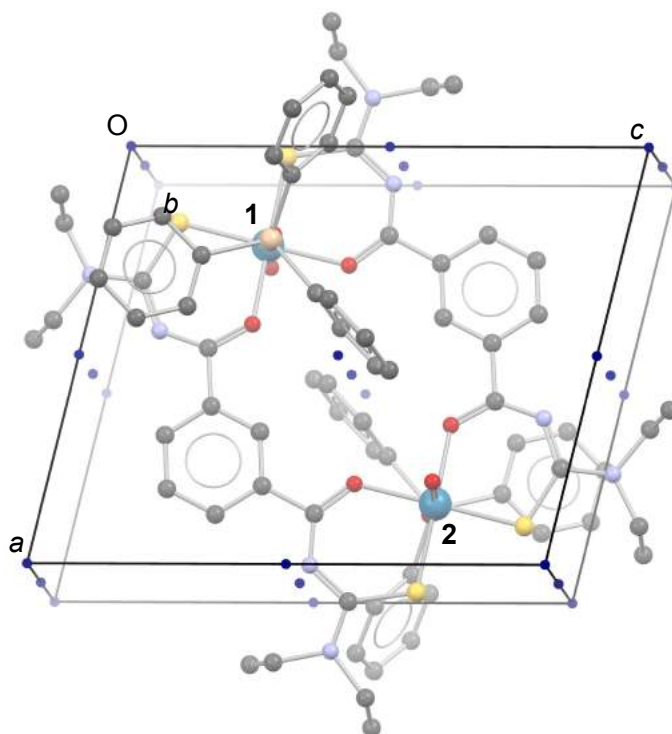
Comprimento de Ligação (Å)				Ângulo de ligações (°)			
Re1-O1	1,693(2)	Re1-O2	1,927(2)	O1-Re1-O11	88,33 (10)	O2-Re1-O11	82,24 (9)
Re1-O11	2,118(2)	Re1-O21	2,1198(19)	O1-Re1-O2	167,06 (10)	O2-Re1-O21	82,14 (9)
Re1-S1	2,3223(9)	Re1-S2	2,3305(9)	O1-Re1-O21	88,40 (9)	O2-Re1-S1	91,56 (7)
Si1-O2	1,621(2)	Si1-C31	1,882(4)	O1-Re1-S1	97,74 (8)	O2-Re1-S2	91,78 (7)
Si1-C41	1,871(3)	Si1-C51	1,877(3)	O1-Re1-S2	97,49 (8)	O21-Re1-S1	173,68 (7)
O11-C11	1,270(3)	O21-C21	1,270(3)	O11-Re1-O21	86,00 (7)	O21-Re1-S2	92,62 (6)
S1-C12	1,746(3)	S2-C22	1,748(3)	O11-Re1-S1	92,63 (6)	S1-Re1-S2	88,10 (3)
				O11-Re1-S2	173,98 (7)	Re1-O2-Si1	165,3 5 (14)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

O composto **1d** cristaliza no sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$. Este grupo espacial é centrossimétrico e possui simetria de Laue $\bar{1}$. O número de unidades assimétricas no interior da cela unitária é igual a 2, porém, como há uma simetria local $\bar{1}$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) no centro do complexo, a cela contém apenas uma molécula ($Z= 1, Z'= 2$).

Na Figura 24 está representada a cela unitária com o conteúdo de cela e os respectivos operadores de simetria para o grupo espacial. Como a cela possui apenas duas unidades assimétricas que formam uma única molécula, os operadores de simetria para os átomos de rênio 1 e 2 são: [1] 1 (x, y, z) e [2] $\bar{1}$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

Figura 24 – Representação da cela unitária do Composto **1d** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P\bar{1}$



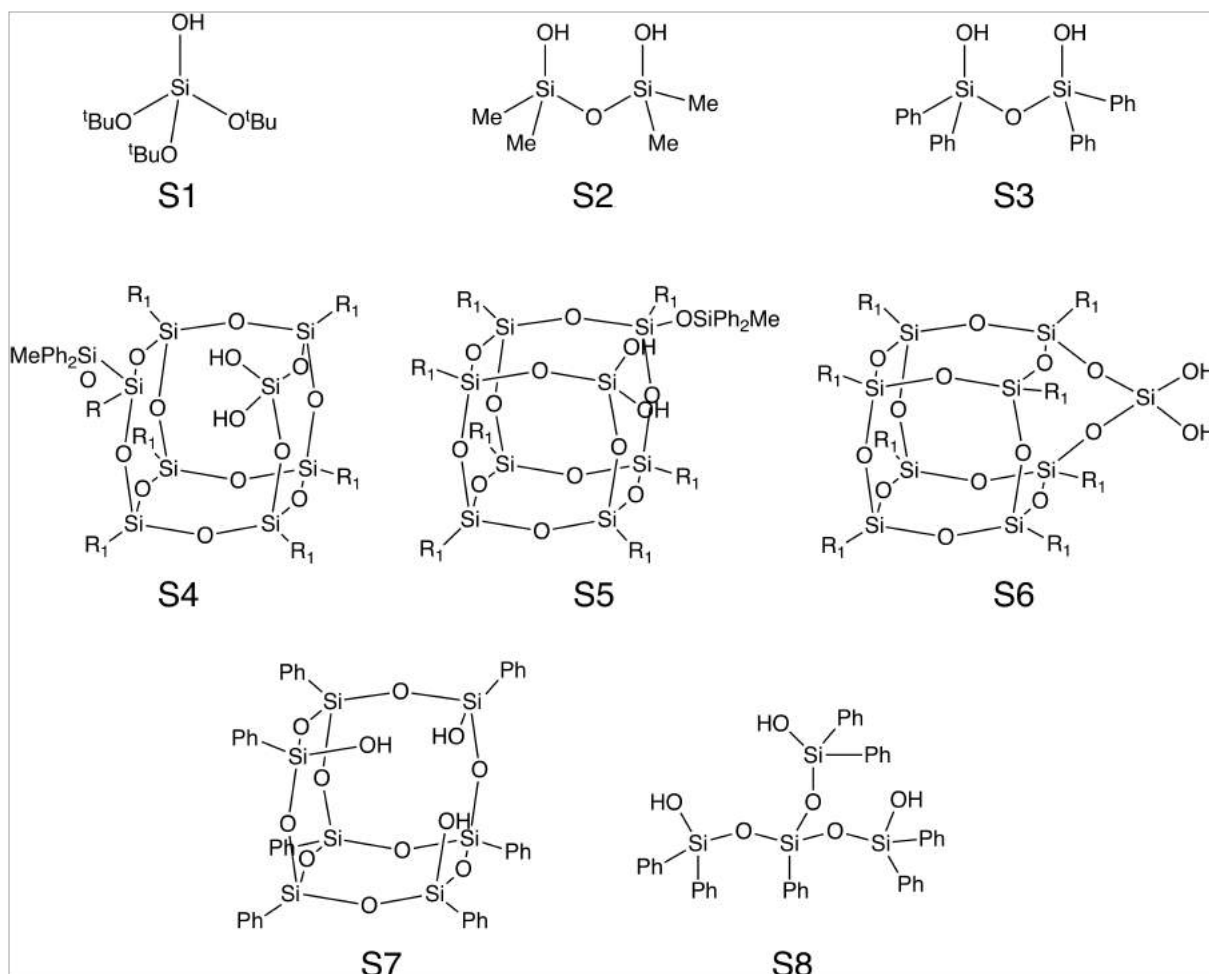
Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P\bar{1}$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$).

4.2.5 Reações com outros derivados contendo ligações Si-OH

Além das reações com os triorganilsilanóis (Me_3SiOH e Ph_3SiOH), também foi investigado o comportamento do fragmento $\{\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2\}^+$ frente a outros derivados de silício contendo ligações Si-OH. Para esta finalidade, foram testados outros oito ligantes silanóis, dos quais sete foram recebidos do grupo de pesquisa do professor Dr. Christian Limberg, da Universidade Humboldt de Berlim, em Berlim, Alemanha, e um adquirido comercialmente – $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$.

Estes ligantes, nomeados de S1-S8 (Figura 25), podem ser classificados de acordo com o número de grupamentos hidroxila presentes em cada estrutura. S1 é o único destes que apresenta apenas um fragmento Si-OH e não apresenta ligações Si-O-Si (siloxano). S2 e S3 são 1,3-silanodióis derivados enquanto que S4-S6 são 1,1-silanodióis (hidroxilas geminais) em estruturas de silsesquioxanos parcialmente condensados. S7 e S8 são silanotrióis em que S7 é um silsesquioxano aberto em um de seus vértices e S8 é um siloxano em uma estrutura menos rígida.

Figura 25 – Representação das estruturas dos derivados de silício testados



R₁ = *c*-C₅H₉

A metodologia de síntese empregada para estes ligantes foi semelhante a da utilizada para os compostos **1a-1d** quanto a utilização de clorofórmio como solvente e trietilamina como base em atmosfera aberta. Os primeiros testes foram realizados apenas com os ligantes S1-S3 devido a menor complexidade dos mesmos e pela possibilidade de prever a formação de algum produto de interesse. Para todos estes casos, após a geração do complexo [ReO(BztuEt₂)₂Cl] (**A**, Esquema 2) *in situ* e a adição dos respectivos silanóis e da base (Et₃N), sob aquecimento, ocorreu a formação de uma solução avermelhada. Porém durante o processo de cristalização houve a deposição de cristais azul esverdeados referente ao composto [Re₂O₃(BztuEt₂)₄] (**C**, Esquema 2) causada pela hidrólise do complexo decorrente da provável liberação de moléculas de água a partir da condensação das unidades Si-OH. Como alternativa, as reações foram repetidas em atmosfera inerte com a

utilização de solventes previamente destilados, as quais levou a formação das mesmas soluções obtidas na condição anterior. Entretanto, houve a formação dos mesmos cristais anteriores só que depois de um tempo bem superior.

Os testes envolvendo os ligantes S4-S8 também não foram bem-sucedidos. Não foi observada reação com os ligantes S4-S6 enquanto que para os ligantes S7 e S8 ocorreu uma visível mudança de coloração de verde para vermelho escuro referente aos prováveis produtos, porém ao decorrer do processo de cristalização houve a deposição de cristais incolores, os quais foram caracterizados como os ligantes iniciais.

Dessa forma, para a caracterização desses novos materiais é necessária uma mudança de metodologia de síntese já que aquela apresentada para os compostos **1a-1d** só se mostrou efetiva para os triorganilsilanóis (Me_3SiOH e Ph_3SiOH). Este trabalho está sendo prosseguido, entretanto foi deixado para o segundo plano devido aos resultados obtidos com os ligantes aroilbistioureias que serão apresentados na seção a seguir.

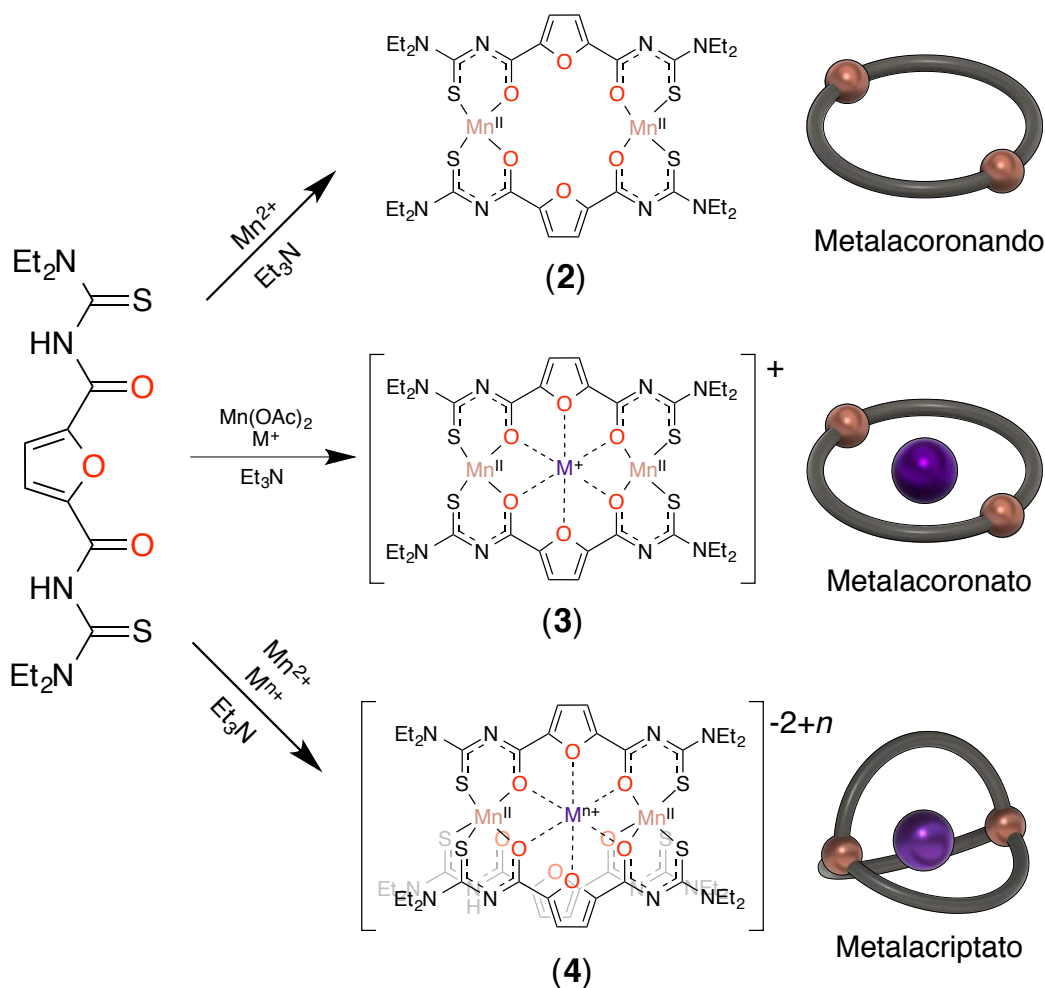
4.3 COMPLEXOS DE MANGANÊS COM O LIGANTE 2,5-DIFURANOILBIS(N,N-DIETILTIOUREIA) (H_2L^1) (2-4)

A partir desta seção serão apresentados os complexos contendo o ligante 2,5-dicarbonilfuranobis(N,N-dietiltiourea) (H_2L^1), o qual foi utilizado como bloco de montagem na construção de arquiteturas metalo-supramoleculares análogas aos éteres de coroa e criptandos. A síntese deste ligante é realizada a partir de modificações no ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) (mais detalhes na seção 5.3.2 da Parte Experimental).

O FDCA foi considerado um dos mais importantes produtos derivados de carboidratos (BOZELL; PETERSEN, 2010). A sua produção a partir de fontes renováveis é bastante interessante como substituto de matérias-primas derivadas de recursos não renováveis. A principal utilização deste ácido é na síntese de poliésteres, principalmente, como um substituto aromático do ácido tereftálico (matéria-prima para a fabricação de polietilenotereftalato – PET) (DAVIS et al., 2011), o qual é produzido a partir do petróleo. Ainda assim, esse composto possui uma pequena variedade de aplicações. Recentemente, muitos autores têm reportado a utilização do FDCA para a construção de MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) (DREISCHARF et al., 2017; EINKAUF et al., 2016; SINGH; NAGARAJA, 2015). Apesar disto, a sua derivatização para a síntese de novos ligantes é praticamente nula, o que faz este produto ter um enorme potencial de exploração, principalmente na química hospedeiro-convidado com a arquitetura de estruturas metalo-supramoleculares devido ao conjunto de átomos [O-C-C-O-C-C-O].

Os primeiros compostos a serem apresentados com o ligante H_2L^1 são os que foram construídos utilizando o átomo de manganês(II), pois o mesmo se mostrou bastante versátil para a formação tanto das metalacoroas, ou metalacoronandos, do tipo $[Mn_2(L^1)_2]$ (2) e metalacoronatos de fórmula $\{M \subset [Mn_2(L^1)_2]\}^+$ (3) quanto para metalacriptatos $\{M \subset [Mn_2(L^1)_3]\}^{-2+n}$ (4). A rota de síntese utilizada para a construção destas estruturas está representada no Esquema 5, bem como suas respectivas topologias.

Esquema 5 – Metodologia geral de síntese para obtenção dos compostos 2-4



M⁺ = Na⁺, Rb⁺, Cs⁺ e Tl⁺; Mⁿ⁺ = H₃O⁺, K⁺, Rb⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺.

4.3.1 Metalacoronandos [Mn₂(L¹)₂] (2)

O composto **2** foi o primeiro complexo dinuclear com metais de transição da primeira série utilizando o ligante 2,5-dicarbonilfuranobis(*N,N*-dietiltiourea) (H₂L¹) a ser caracterizado estruturalmente. O complexo foi obtido a partir da reação do ligante H₂L¹ e um sal de manganês(II) (cloreto ou acetato) na estequiometria 1:1. A reação foi realizada em metanol e na presença de base (NEt₃), para favorecer a precipitação do produto.

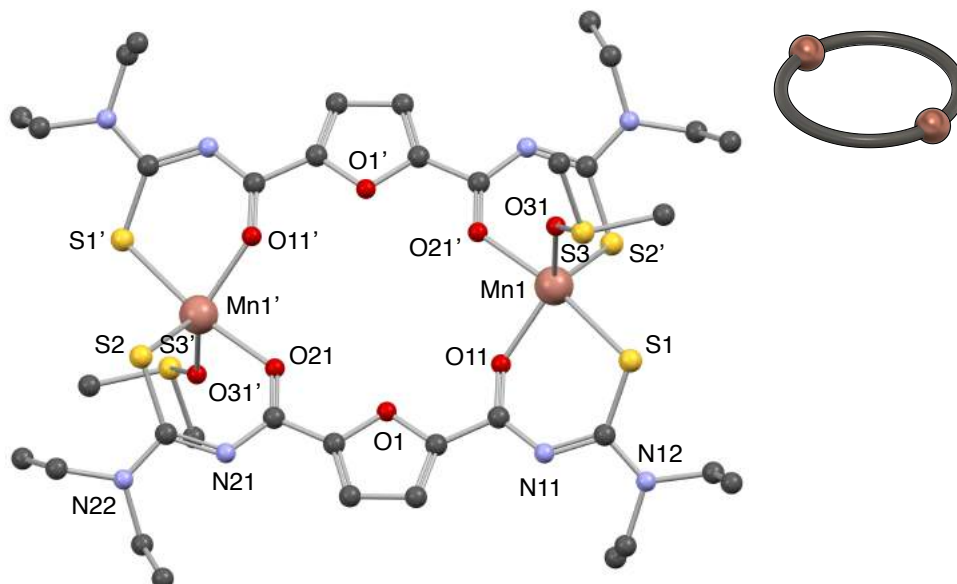
O sólido foi, preliminarmente, analisado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B5**) e ficou evidenciado a ausência da banda ν_{N-H} do ligante livre e o deslocamento da banda $\nu_{C=O}$ de 1693 cm⁻¹ para 1548 cm⁻¹. Tais

informações se referem a desprotonação do ligante e a coordenação dos átomos de oxigênio da carbonila ao centro metálico respectivamente. A espectrometria de massas (**ANEXO C5**) também foi utilizada como análise complementar e os picos de razão massa/carga referente aos íons $[M + H]^+$ ($m/z = 875$), $[M + Na]^+$ em ($m/z = 897$) e $[M + K]^+$ ($m/z = 913$) foram detectados.

Para caracterizar estruturalmente o composto **2** por difração de raios X em monocristal, cristais foram obtidos a partir da dissolução do sólido em duas misturas de solventes diferentes em separado: o composto **2a** foi obtido a partir de uma solução 1:9 DMSO/MeOH enquanto que o composto **2b** foi obtido a partir de uma solução 1:1 MeOH/CH₂Cl₂. Devido às diferenças estruturais desses dois compostos, os mesmos serão discutidos separadamente.

Após ser analisado pela técnica anterior, o composto **2a** revelou um complexo de fórmula $[Mn_2(L^1)_2(DMSO)_2]$ e a sua estrutura está representada na Figura 26.

Figura 26 – Representação da estrutura molecular do metalacoronando $[Mn_2(L^1)_2(DMSO)_2]$ (**2a**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os átomos nomeados correspondem a unidade assimétrica. O restante da molécula é gerado pelo operador de simetria ($'$) 1 -x, -y, 1 -z.

A estrutura apresenta um complexo dinuclear centrossimétrico, onde os quelatos S,O dos dois ligantes $(L^1)^{2-}$ coordenam-se aos átomos de manganês(II). Além disso, uma molécula DMSO coordena-se como ligante auxiliar em cada átomo

metálico, o que configura um número de coordenação igual a cinco para o metal e uma geometria bipirâmide trigonal distorcida conforme o valor do ângulo tau para espécies pentacoordenadas ($\tau_5 = 0,62$). Dessa forma, os átomos O21 e S1 ocupam as posições axiais e o ângulo da ligação O21-Mn1-S1 é de $169,13(3)^\circ$. A ordem dos comprimentos de ligação entre o átomo de Mn1 e os átomos O11 e O21 é de $2,0732(10)$ e $2,1017(10)$ Å respectivamente. Alguns comprimentos de ligação e ângulos de ligações para o composto **2a** podem ser conferidos na Tabela 5.

Tabela 5 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **2a**

Comprimento de ligação (Å)				Ângulo de ligações ($^\circ$)			
Mn1-O11	2.0732(10)	Mn1-O21	2.1017(10)	O11-Mn1-O21	87.19 (4)	O21-Mn1-S1	169.13 (3)
Mn1-O31	2.1038(11)	Mn1-S1	2.5274(4)	O11-Mn1-O31	131.85 (5)	O21-Mn1-S2	86.46 (3)
Mn1-S2	2.4787(4)	O11-C11	1.2714(17)	O11-Mn1-S1	85.80 (3)	O31-Mn1-S1	92.03 (3)
O21-C21	1.2570(17)	S1-C12	1.7278(14)	O11-Mn1-S2	113.75 (3)	O31-Mn1-S2	113.41 (3)
S2-C22	1.7484(14)	S3-O31	1.5257(11)	O21-Mn1-O31	86.47 (4)	S2-Mn1-S1	103.97 (2)
S3-C31	1.7725(15)	S3-C32	1.7761(18)				

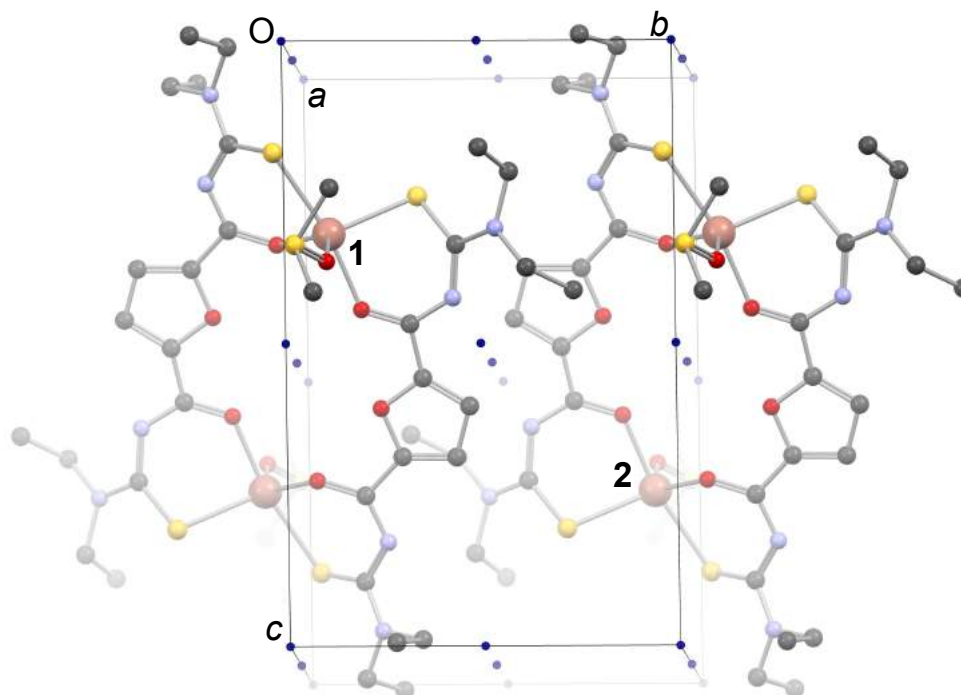
O desvio padrão está representado entre parênteses.

A necessidade de um ligante auxiliar (DMSO) é devido à fraca tendência desse metal bivalente em manter-se em uma geometria quadrática somente pelos quelatos aroiltioureias. Exemplos desse tipo de coordenação são representados somente por complexos de Mn^{II} em ftalocianinas. Já a geometria tetraédrica é desfavorecida por causa da grande torção que é requerida nos fragmentos tioureias tendo em vista a manutenção do complexo dinuclear.

O composto **2a** cristaliza no sistema cristalino triclínico e grupo espacial $P\bar{1}$. Este grupo espacial é centrossimétrico e possui simetria de Laue $\bar{1}$. O número de unidades assimétricas no interior da cela unitária é igual a 2, porém, como há uma simetria local $\bar{1}$ ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) no centro do complexo, a cela contém apenas uma molécula ($Z= 1, Z'= 2$).

Na Figura 27 está representada a cela unitária com o conteúdo de cela e os respectivos operadores de simetria para o grupo espacial. Como a cela possui apenas duas unidades assimétricas que formam uma única molécula, os operadores de simetria para os átomos de manganês 1 e 2 são: [1] 1 (x, y, z) e [2] $\bar{1}$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

Figura 27 – Representação da célula unitária do composto **2a** com o conteúdo de célula e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P\bar{1}$

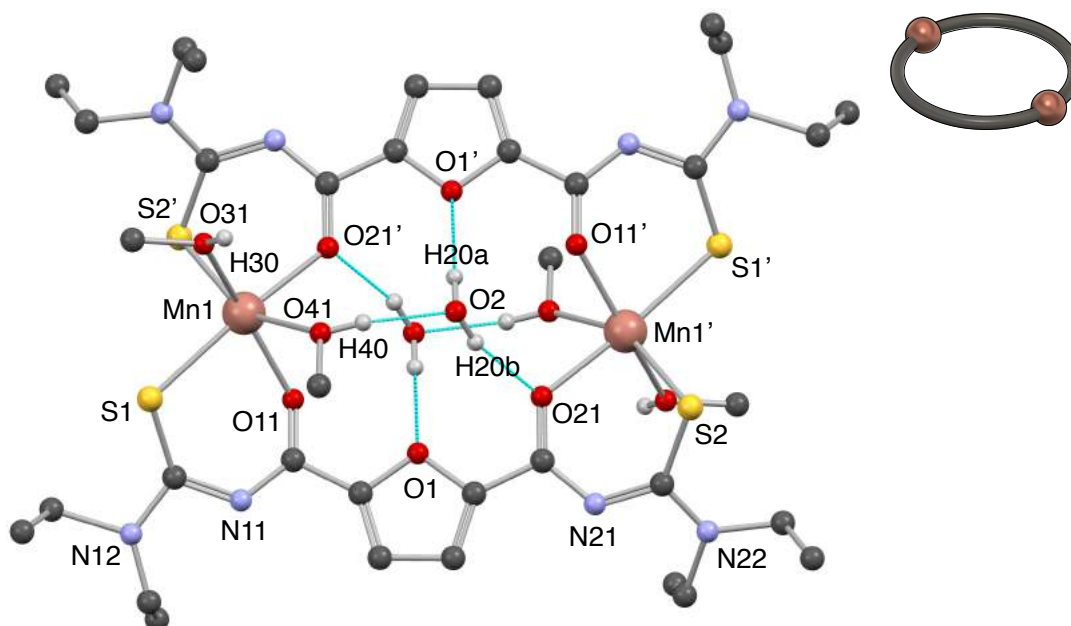


Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P\bar{1}$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$).

A presença do grupo espaçador furano no ligante permite a construção de um metalociclo com propriedades semelhantes à éteres de coroa orgânicos, também chamado de coronandos. De acordo com a nomenclatura utilizada por autores para a descrição das características das metalacoroas, pode-se representar este complexo com sendo do tipo 16-MC_{Mn}-6. Isto permite explorar este tipo de complexo na química hospedeiro-convidado com diferentes espécies, desde íons metálicos como metais alcalinos e alcalinos terrosos até moléculas que possuem a capacidade de fazer ligações de hidrogênio.

Da mesma forma que o complexo anterior, o composto **2b** foi cristalizado a partir da redissolução do composto **2**, porém, desta vez, em uma mistura 1:1 MeOH/CH₂Cl₂. A estrutura determinada a partir da técnica de difração de raios X em monocristal evidenciou a formação do complexo de fórmula [Mn₂(L¹)₂(MeOH)₂] \cdot 2H₂O (**2b**), o qual está representado na Figura 28.

Figura 28 – Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2b**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os átomos nomeados correspondem a unidade assimétrica. O restante da molécula é gerado pelo operador de simetria ($'$) $-x$, $-y$, $-z$. Linhas azul claro referem-se às ligações de hidrogênio.

O composto **2b** mantém a mesma estrutura do exemplo anterior, com a formação de um complexo dinuclear, porém a diferença está no ligante auxiliar. Neste caso, duas moléculas de metanol coordenam-se a cada centro metálico o que proporciona ao átomo de manganês adquirir um número de coordenação igual a seis e uma geometria octaédrica distorcida. As moléculas de metanol neste composto encontram-se em posição *cis* entre si. Observa-se, também, um pequeno alongamento das ligações Mn1-O11 e Mn-O21, em relação ao composto **2a**, devido ao número de coordenação superior neste caso. Outros comprimentos e ângulos de ligações referentes ao compostos **2b** podem ser conferidos na Tabela 6.

Tabela 6 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **2b**

Comprimento de ligação (Å)		Ângulo de ligações (°)					
Mn1-O11	2,1359 (18)	Mn1-O21	2,1498 (18)	O11-Mn1-O21	89,96 (7)	O21-Mn1-S1	174,70 (6)
Mn1-O31	2,2150 (19)	Mn1-O41	2,257 (2)	O11-Mn1-O31	160,30 (8)	O21-Mn1-S2	80,69 (5)
Mn1-S1	2,5343 (8)	Mn1-S2	2,6094 (8)	O11-Mn1-O41	83,83 (8)	O31-Mn1-O41	79,20 (8)
O11-C11	1,260 (3)	O21-C21	1,266 (3)	O11-Mn1-S1	84,79 (5)	O31-Mn1-S1	88,56 (6)

(continuação)

S1-C12	1,713 (3)	S2-C22	1,733 (3)	O11-Mn1-S2	111,33 (6)	O31-Mn1-S2	88,10 (6)
O31-C31	1,432 (3)	O41-C41	1,396 (5)	O21-Mn1-O31	96,66 (8)	O41-Mn1-S1	100,71 (7)
				O21-Mn1-O41	79,44 (8)	O41-Mn1-S2	154,92 (7)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

Além disso, duas moléculas de água (doador-H) se conectam ao complexo através de ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio (aceitador-H) do metalocoronando. Os comprimentos de ligação entre O2-O1' e O2-O21 são de 2,971(3) e 2,862(3) Å respectivamente. Já os ângulos das ligações O2-H20a...O1' e O2-H20b...O21 são de 178,0(4) e 164,0(3)° respectivamente. Segundo a classificação para ligações de hidrogênio (JEFFREY, 1997; STEED; ATWOOD, 2009), estas poderiam ser classificadas como de força moderada de acordo com a Tabela 7, pois as distâncias entre o átomo doador de H (O2) e os átomos aceitadores de H (O1' e O21) estão na faixa de 2,5-3,2 Å e os ângulos são maiores do que 130°.

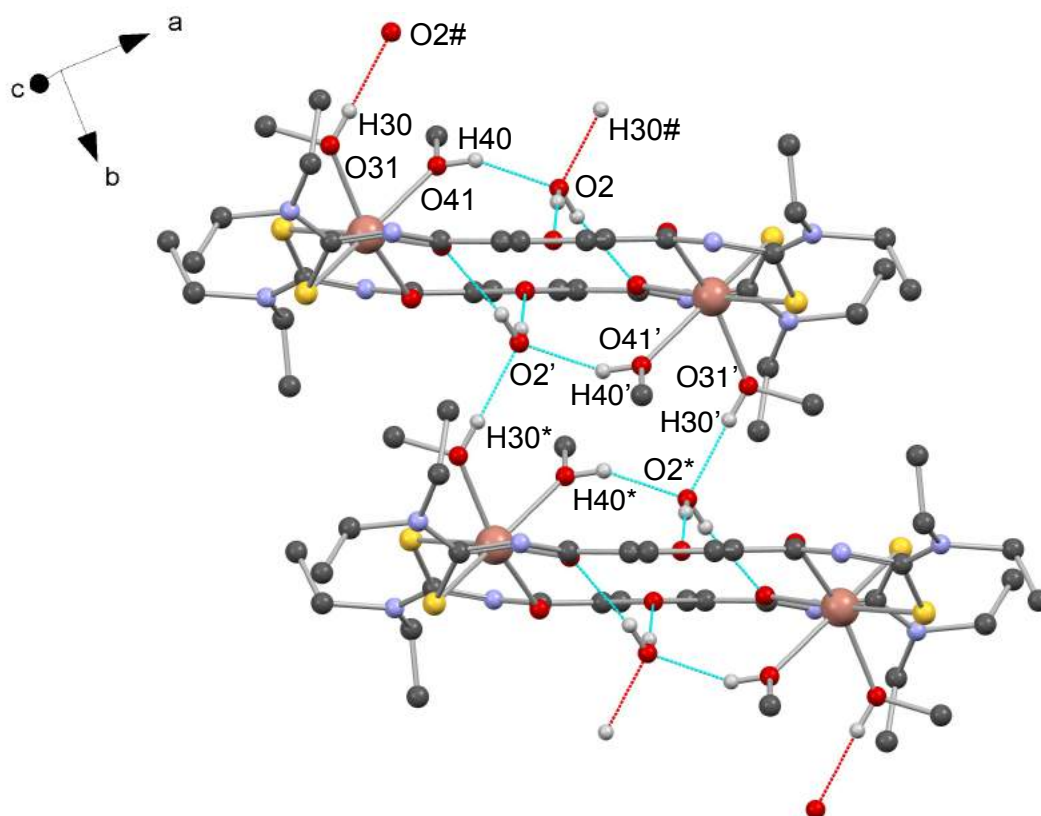
Tabela 7 – Propriedades das ligações de hidrogênio (A–H = doador de H, B = aceitador de H)

	<i>Forte</i>	<i>Moderada</i>	<i>Fraca</i>
Tipo de interação	Fortemente covalente	Majoritariamente eletrostática	Eletrostática/dispersão
Energia de ligação (kJ mol ⁻¹)	60–120	16–60	<12
Comprimentos de ligação (Å)			
H...B	1,2–1,5	1,5–2,2	2,2–3,2
A...B	2,2–2,5	2,5-3,2	3,2-4
Ângulos de ligação (°) A–H...B	175–180	130-180	90–150
Direcionalidade	Fortemente direcional	Média	Pouca
Exemplos	Esponja de prótons HF complexes	Ácidos Álcoois Moléculas biológicas	C–H ligações de hidrogênio O–H...π ligações de hidrogênio

Fonte: Adaptada de (STEED; ATWOOD, 2009)

Complementarmente, as moléculas de água (O2) também atuam como aceitador-H onde as moléculas de metanol coordenadas ao átomo de manganês atuam como doador-H. Há dois tipos de ligações: uma intramolecular entre os átomos O41-H40...O2 e outra intermolecular entre os átomos O31-H30...O2#. Esta última faz com que o complexo tenha uma estrutura supramolecular com crescimento unidirecional na direção cristalográfica [010], a qual está representado na Figura 29.

Figura 29 – Representação do crescimento supramolecular do composto **2b** através de ligações de hidrogênio

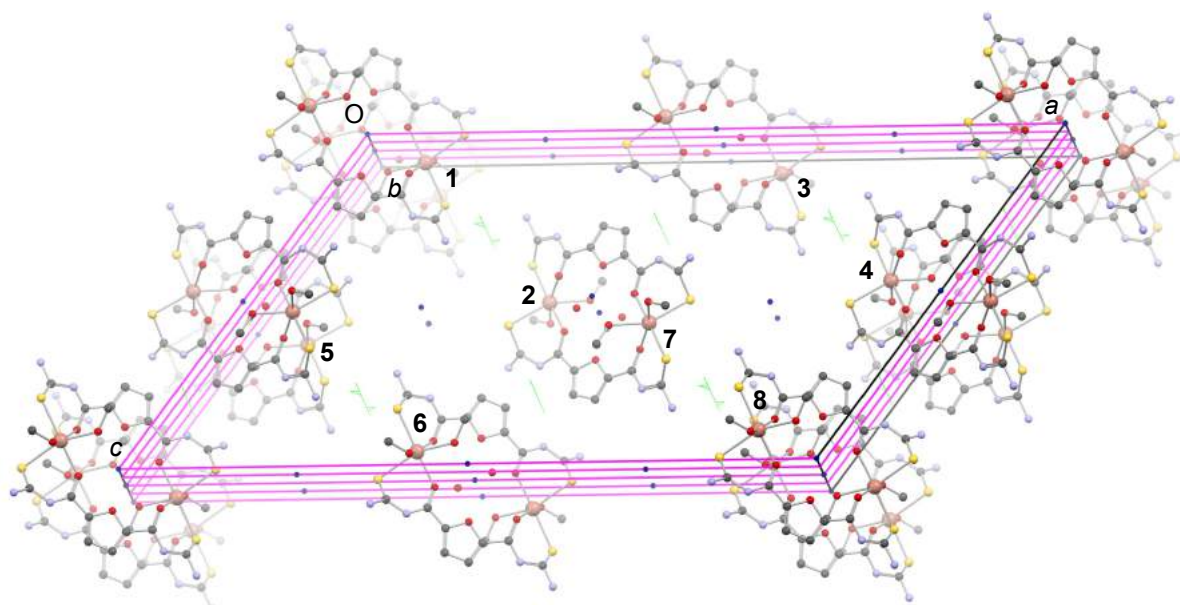


Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os átomos nomeados correspondem a unidade assimétrica. O restante da molécula é gerado pelo operador de simetria (') $-x, -y, -z$; (#) $-x, 1 - y, -z$ e (*) $x, -1 + y, z$.

O composto **2b** cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $C2/c$. Este grupo espacial é centrossimétrico, possui simetria de Laue $2/m$ e também cela centrada na face C (Bravais C). O número de unidades assimétricas é igual a oito, porém como há um centro de inversão no centro do complexo (simetria local $\bar{1}$), o número de moléculas no interior da cela unitária é igual a 4 ($Z= 4, Z'= 8$).

A representação da cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria está mostrada na Figura 30. Devido à simetria local do complexo, apenas considerou-se os átomos metálicos no interior da cela, por este motivo o átomo de Manganês 1 foi utilizado como referência para gerar as outras unidades assimétricas dentro da cela. Os operadores de simetria são os seguintes: [1] $1(x, y, z)$; [2] $2_1(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4})$; [3] Cella centrada na face C: $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; [4] $2(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{2})$; [5] *Glide c* $(x, 0, z)$; [6] $\bar{1}(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; [7] *Glide n* $(x, \frac{1}{4}, z)$ [8] $\bar{1}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Figura 30 – Representação da cela unitária do composto **2** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial *C2/c*



Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial *C2/c* estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde (eixo de rotação 2), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (planos de espelhamento-deslizamento *glide c* $(x, 0, z)$ e *glide n* $(x, \frac{1}{4}, z)$).

4.3.2 Metalacoronato $\{Na \subset [Mn_2(L^1)_2](OAc)\}_n$ (**3a**)

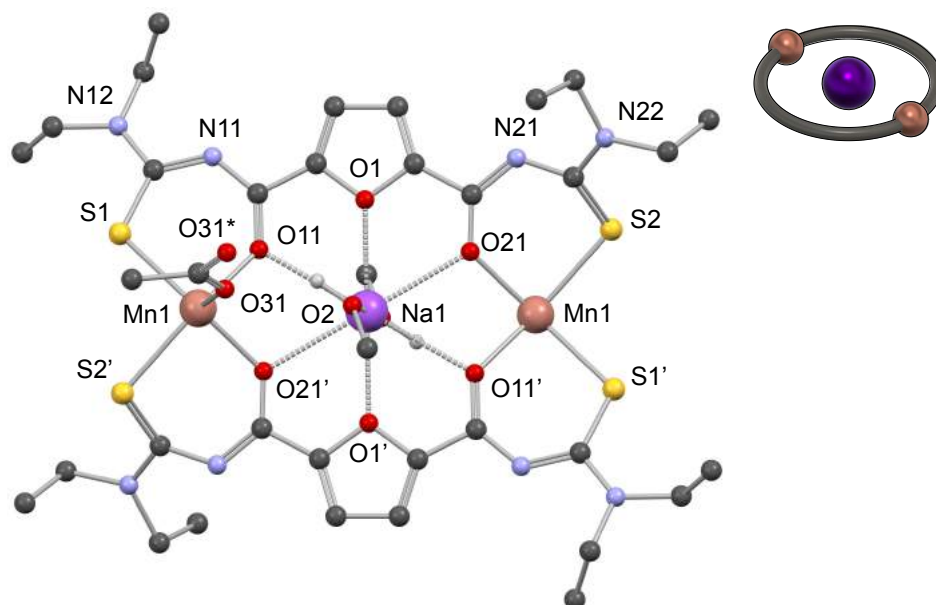
Após a caracterização estrutural dos metalocoronandos $[Mn_2(L^1)_2]$ (**2**) discutidos anteriormente, planejou-se a inclusão de íons metálicos no interior deste tipo de estrutura. Tendo em vista a similaridade desses compostos com éteres de coroa orgânicos, inclusive pelo diâmetro da cavidade ($16-MC_{Mn}-6 = 1,9-2,4 \text{ \AA}$) o que corresponde a um valor próximo daquele encontrado para o 15-Coróa-5 ($1,7-2,2 \text{ \AA}$), decidiu-se então utilizar alguns cátions dos metais alcalinos na síntese dos

metalocoronatos $\{M \subset [Mn_2(L^1)_2]\}^+$ (**3**) devido a característica capacidade dos éteres de coroa orgânicos em ligarem-se seletivamente a estes. Para isto, foram utilizados os seguintes íons: Na^+ (**3a**), Rb^+ (**3b**), Cs^+ (**3c**) e Tl^+ (**3d**). Apesar deste último ser um metal representativo, ele apresenta propriedades semelhantes ao íon rubídio quando no estado de oxidação +1.

O primeiro complexo desse grupo (**3a**) foi sintetizado a partir da reação *one-pot* entre o ligante H_2L^1 com acetato de manganês e acetato de sódio na estequiometria 2:2:1, em metanol, na presença de base. O sólido obtido foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B5**) e observou-se a desprotonação do ligante através do desaparecimento da banda referente ao estiramento N-H (ν_{N-H}) além do deslocamento batocrômico do estiramento C=O ($\nu_{C=O}$) de 1693 cm^{-1} no ligante livre para 1547 cm^{-1} no complexo. Os estiramentos C=O referentes ao ligante acetato não são observados, provavelmente, devido à sobreposição das bandas do ligante. Através da análise por espectrometria de massas (**ANEXO C5**), foi possível a detecção do pico de razão massa/carga 897 pertencente ao fragmento $\{Na \subset [Mn_2(L^1)_2]\}^+$.

A estrutura do composto **3a** foi determinada após a obtenção de cristais adequados para difração de raios X em monocristal a partir da dissolução do produto, obtido anteriormente, em uma mistura 1:1 MeOH/ CH_2Cl_2 . A análise revelou a formação de um polímero de coordenação de fórmula $\{Na(H_2O)_{1,14}(MeOH)_{0,86} \subset [Mn_2(L^1)_2](OAc)\}_n$ e sua unidade básica está representada na Figura 31.

Figura 31 – Representação da estrutura molecular do composto $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{1,14}(\text{MeOH})_{0,86} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})\}_n$ (**3a**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os átomos nomeados correspondem a unidade assimétrica. O restante da molécula é gerado pelo operador de simetria (') $-x, -y, -z$ e (") $x, -y, \frac{1}{2} + z$.

O complexo formado é semelhante ao composto binuclear de manganês **2**, exceto pelo fato de haver um íon sódio inserido à metalacoroa através de ligações íon-dipolo. A esfera de coordenação do íon Na^+ é preenchida por oito átomos de oxigênio, no qual seis deles são proveniente dos ligantes e dois provenientes de duas moléculas de água. A geometria adquirida é uma bipirâmide de base hexagonal, onde moléculas de água/metanol (desordem substitucional) encontram-se nas posições axiais. Neste complexo, os átomos de manganês(II) encontram-se pentacoordenados por dois quelatos S,O além de um átomo de oxigênio de um ligante acetato necessário para contrabalancear a carga do cátion. Diferentemente do composto **2a** (bipiramidal trigonal e $\tau_5 = 0,62$), adquirem uma geometria piramidal quadrática quase ideal conforme o valor do ângulo tau para espécies pentacoordenadas ($\tau_5 = 0,07$).

Observa-se que a ligação entre a molécula de água/metanol (O2) e o átomo de Na1 ($\text{Na1-O2} = 2,370 \text{ \AA}$) é consideravelmente menor que a ligação entre Na1 e os demais átomos de oxigênio que varia na ordem de 2,5087 até 2,7836 Å . Isto pode ser explicado pelo caráter eletrostático dessas ligações, já que tanto a molécula de água como a de metanol possuem um momento de dipolo elétrico

consideravelmente alto (1,85 e 1,69 D). Outros comprimentos e ângulos de ligações podem ser conferidos na Tabela 8.

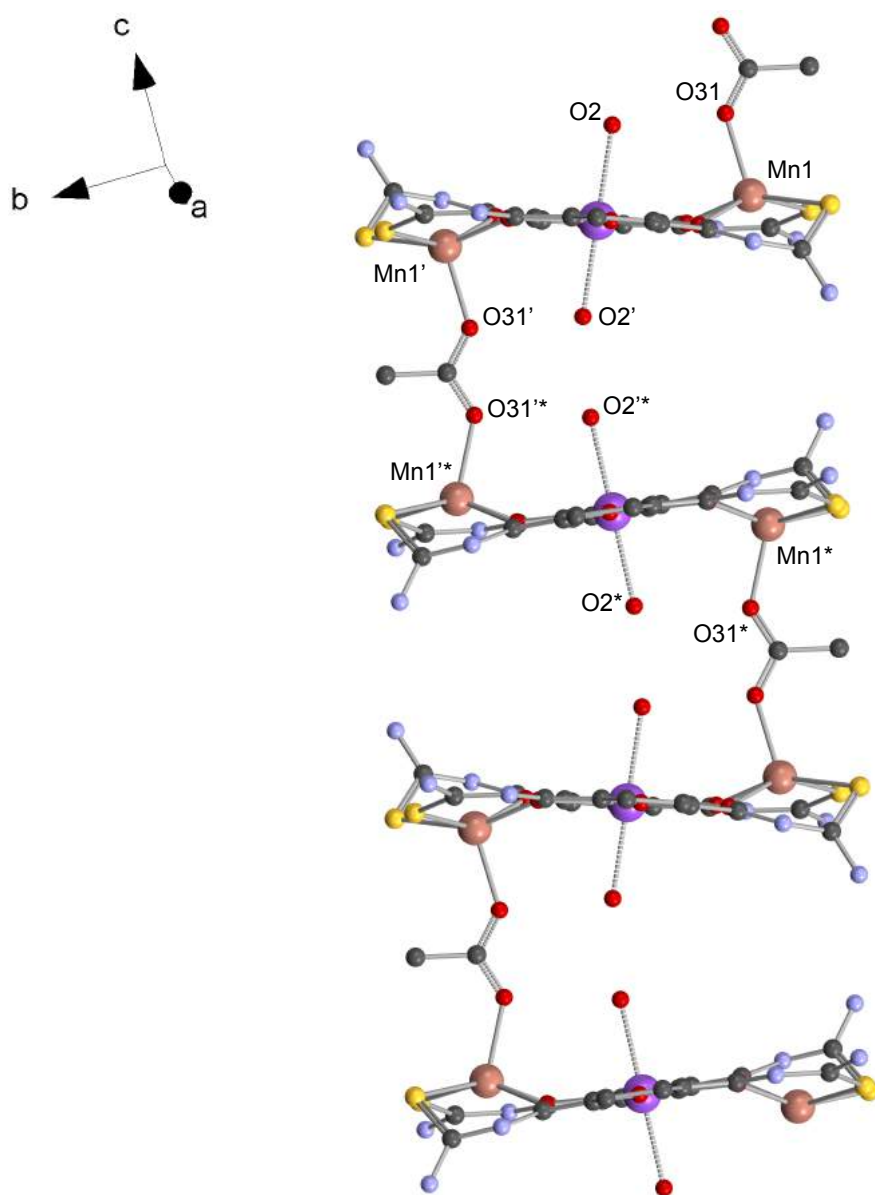
Tabela 8 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **3a**

Comprimento de Ligação (Å)				Ângulo de ligações (°)			
Na1-O1	2,5087 (19)	Na1-O2	2,370 (3)	O1-Na1-O1	180,0	O2-Na1-O21	82,63(9)
Na1-O11	2,7836 (19)	Na1-O21'	2,6644 (19)	O1-Na1-O11	121,22(6)	O2-Na1-O21'	97,37(9)
Mn1-O11	2,082 (2)	Mn1-O21'	2,0902 (18)	O1-Na1-O11	58,78(6)	O21-Na1-O11	119,85(6)
Mn1-O31	2,089 (2)	O31-C31	1,256 (3)	O1-Na1-O11'	121,22(6)	O21-Na1-O11'	60,15(6)
Mn1-S1	2,4802 (10)	Mn1-S2'	2,5391 (10)	O1-Na1-O21	118,93(5)	O21-Na1-O11	119,85(6)
O11-C11	1,262 (3)	O21-C21	1,270 (3)	O1-Na1-O21'	61,08(5)	O21-Na1-O21	180,0
S1-C12	1,723 (3)	S2-C22	1,710 (3)	O1-Na1-O21	118,92(5)	O11-Mn1-O21'	81,82(8)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

Além disso, cada ligante acetato coordena-se a dois centros metálicos de unidades diferentes devido ao modo de coordenação do tipo *anti-anti-μ*-acetato- $1\kappa O,2\kappa O'$ onde cada um dos oxigênios do ânion acetato ligam-se a átomos de manganês diferentes o que resulta na formação de um polímero de coordenação com crescimento unidirecional na direção cristalográfica [001] em uma forma empilhada. A imagem do crescimento das unidades $\{Na(H_2O)_{1,14}(MeOH)_{0,86} \subset [Mn_2(L^1)_2](OAc)\}$ está representado na Figura 32.

Figura 32 – Representação do crescimento do polímero de coordenação do composto $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{1,14}(\text{MeOH})_{0,86} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]_n$ (**3a**).



Os átomos de hidrogênio e os grupos etil do ligante e metil do metanol coordenado foram omitidos para maior clareza. Os átomos nomeados correspondem a unidade assimétrica. O restante da molécula é gerado pelo operador de simetria (') $-x, -y, -z$; (*) $x, y, \frac{1}{2} - z$ e (**) $x, -y, \frac{1}{2} + z$.

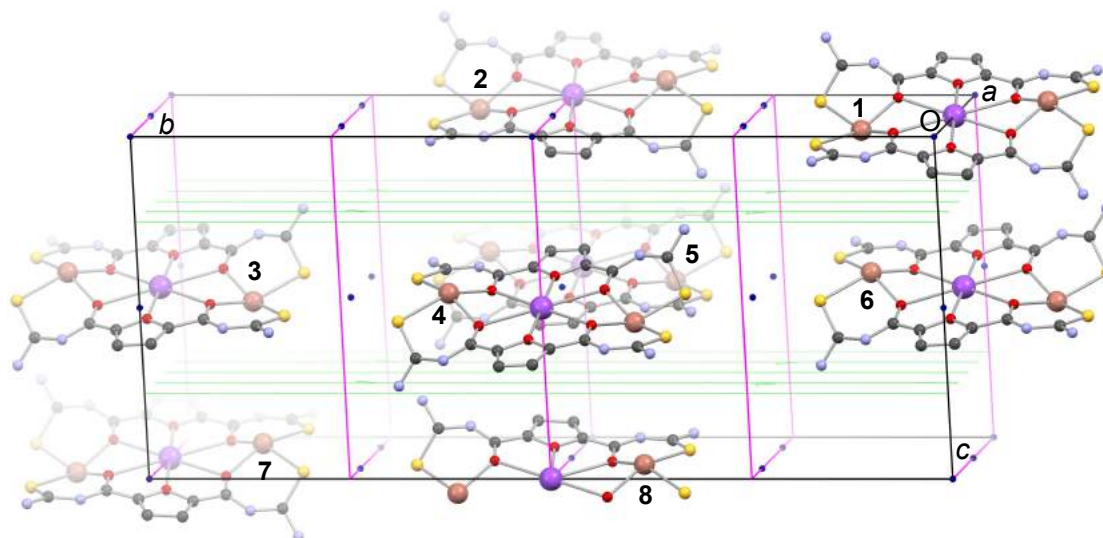
Na projeção da Figura 32 fica melhor evidenciada a posição do íon sódio, o qual encontra-se no mesmo plano do grupo espaçador furano dos dois ligantes. Isto sugere que o tamanho do cátion Na^+ adequa-se perfeitamente a esta estrutura 16-MC_{Mn}-6. Logo, a inclusão de cátions com raio iônico maior pode gerar diferentes estruturas, as quais serão discutidas na próxima seção.

O composto **3a** cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $C2/c$. Este grupo espacial é centrossimétrico, possui simetria de Laue $2/m$ e cela

centrada centrada na face C. O número de unidades assimétricas é igual a oito, porém como há um centro de inversão no centro do complexo (simetria local $\bar{1}$), mais precisamente na mesma posição espacial que o átomo Na1, o número de complexos $\{\text{Na}[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]\}^+$ é igual a 4 ($Z=4$, $Z'=8$).

A representação da cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria está mostrada na Figura 33. Devido à simetria local do complexo, apenas considerou-se os átomos metálicos no interior da cela, por este motivo o átomo de Manganês 1 foi utilizado como referência para gerar as outras unidades assimétricas dentro da cela. Os operadores de simetria são os seguintes: [1] $1(x, y, z)$; [2] Cela centrada na face C: $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; [3] *Glide c* $(x, 0, z)$; [4] $2_1(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4})$; [5] *Glide n* $(x, \frac{1}{4}, z)$; [6] $2(0, y, \frac{1}{4})$; [7] $\bar{1}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e [8] $\bar{1}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$. A projeção na direção [100] foi utilizada para maior clareza.

Figura 33 – Representação da cela unitária do composto **2** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $C2/c$



Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $C2/c$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde (eixo de rotação 2), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (planos de espelhamento-deslizamento *glide c* $(x, 0, z)$ e *glide n* $(x, \frac{1}{4}, z)$).

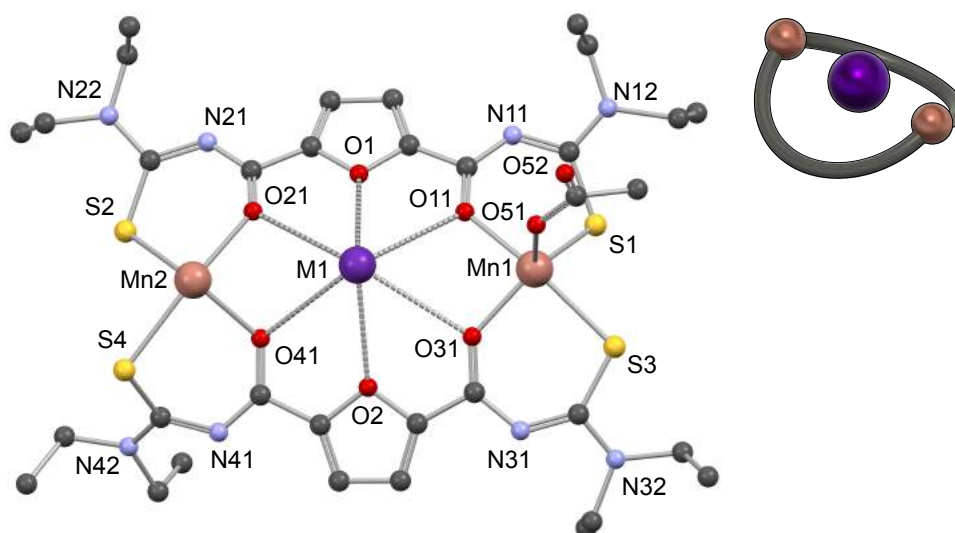
4.3.3 Metalacoronatos $\{\text{M} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}_n$ (**3b-3d**); $\text{M} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+$

Os compostos **3b-3d** foram obtidos a partir da utilização da mesma metodologia de síntese da reação anterior, porém utilizando os cloretos de alguns cátions monovalente com raios iônicos maiores em relação ao íon sódio (Rb^+ , Cs^+ e

Tl⁺). Os sólidos dos produtos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXOS B7-B9**) a qual mostrou tanto o desaparecimento da banda ν_{N-H} quanto o deslocamento da banda $\nu_{C=O}$ referente ao ligante. Através da análise por espectroscopia de massas de cada composto (**ANEXOS C7-C9**), foram detectados os picos de razão massa/carga (m/z) em 959, 1007 e 1079 referentes aos fragmento $\{M[Mn_2(L^1)_2]\}^+$ dos compostos **3b** (M = Rb), **3c** (M = Cs) e **3d** (M = Tl) respectivamente. Nos compostos **3c** e **3d** é possível observar também os picos referentes aos cátions Cs⁺ em 132 e Tl⁺ em 204, os quais são substituídos por cátions mais leves nos metalacoronatos devido ao processo de ionização química.

Todos estes compostos foram analisados por difração de raios X em monocristal após obtenção de cristais adequados para a técnica, a qual revelou a formação de compostos com formula $\{M \subset [Mn_2(L^1)_2](OAc)\}_n$. A estrutura da unidade básica destes compostos está representada na Figura 34.

Figura 34 – Representação da unidade básica do composto $\{M \subset [Mn_2(L^1)_2](OAc)\}_n$, onde M = Rb (**3b**), Cs (**3c**) e Tl (**3d**)

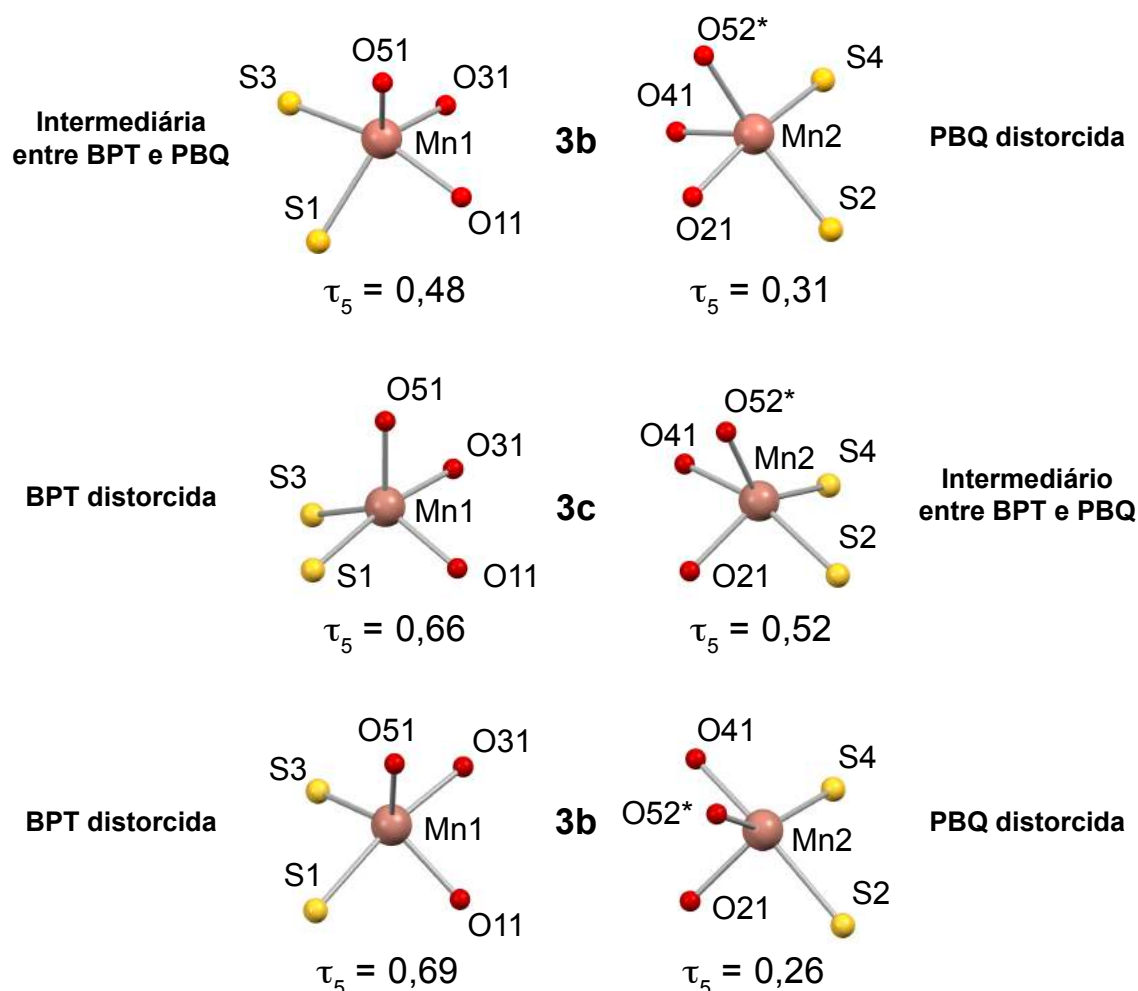


A estrutura contendo Rb(**3b**) foi tomada como referencia para a ilustração. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A elucidação das estruturas desses compostos revelou estruturas semelhantes à anterior (**2a**), com os átomos de manganês(II) pentacoordenados com suas respectivas esferas de coordenação sendo preenchidas pela coordenação de dois quelatos S,O e um oxigênio do ligante acetato que acaba se ligando em ponte em diferentes unidades metalacoronato. Entretanto, as geometrias adotadas

pelos átomos de manganês(II) variam de acordo com o cátion do metal utilizado e variam desde pirâmide de base quadrada até bipirâmide trigonal, como está representado na Figura 35 com os seus respectivos ângulos τ_5 para espécies pentacoordenadas. Diferentemente do composto **3a** onde o íon sódio encontra-se coordenado por duas moléculas de água, os cátions dos metais alcalinos, nos compostos **3b-3d**, não possuem nenhum ligante auxiliar. Além disso, devido ao maior tamanho desses cátions, eles não são hospedados no mesmo plano dos ligante, mas sim em um plano acima.

Figura 35 – Representação das esferas de coordenação do átomo de manganês(II) para os compostos **3b-3d** com suas respectivas geometria



BPT = Bipirâmide trigonal; PBQ = Pirâmide de base quadrada.

Ângulo tau (τ_5) calculado a partir de equação: $\tau_5 = (\beta - \alpha) / 60^\circ$ (ADDISON, 1984), onde α e β correspondem aos dois maiores ângulos. Valores de 0 e 1 correspondem às geometrias similares de PBQ e BPT respectivamente.

Operador de simetria (*) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$ (**3b**), $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ (**3c**), $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ (**3d**).

Esse efeito pode ser avaliado através do comprimento das ligações M-O e o ângulo da ligação O1-M1-O2, onde os compostos contendo raios iônicos semelhantes, como Rb^+ ou Tl^+ , apresentam tanto comprimentos quanto ângulos parecidos. Entretanto, o composto contendo o íon Cs^+ apresenta comprimentos de ligação maiores e o ângulo O1-Cs1-O2 relativamente menor. Logo, quanto maior é o íon que é hospedado maior é a distorção dos ligantes. Para efeito de comparação, a Figura 36 evidencia as diferentes estruturas das metalacoroas **2a**, **3a-3d**, enquanto que na Tabela 9 pode ser encontrado os valores de comprimentos de ligação e ângulo O1-M1-O2 para os compostos **3a-3d**.

Figura 36 – Comparação entre as estruturas dos compostos **2a**, **3a-3d** evidenciando o preenchimento da cavidade e a distorção dos ligantes

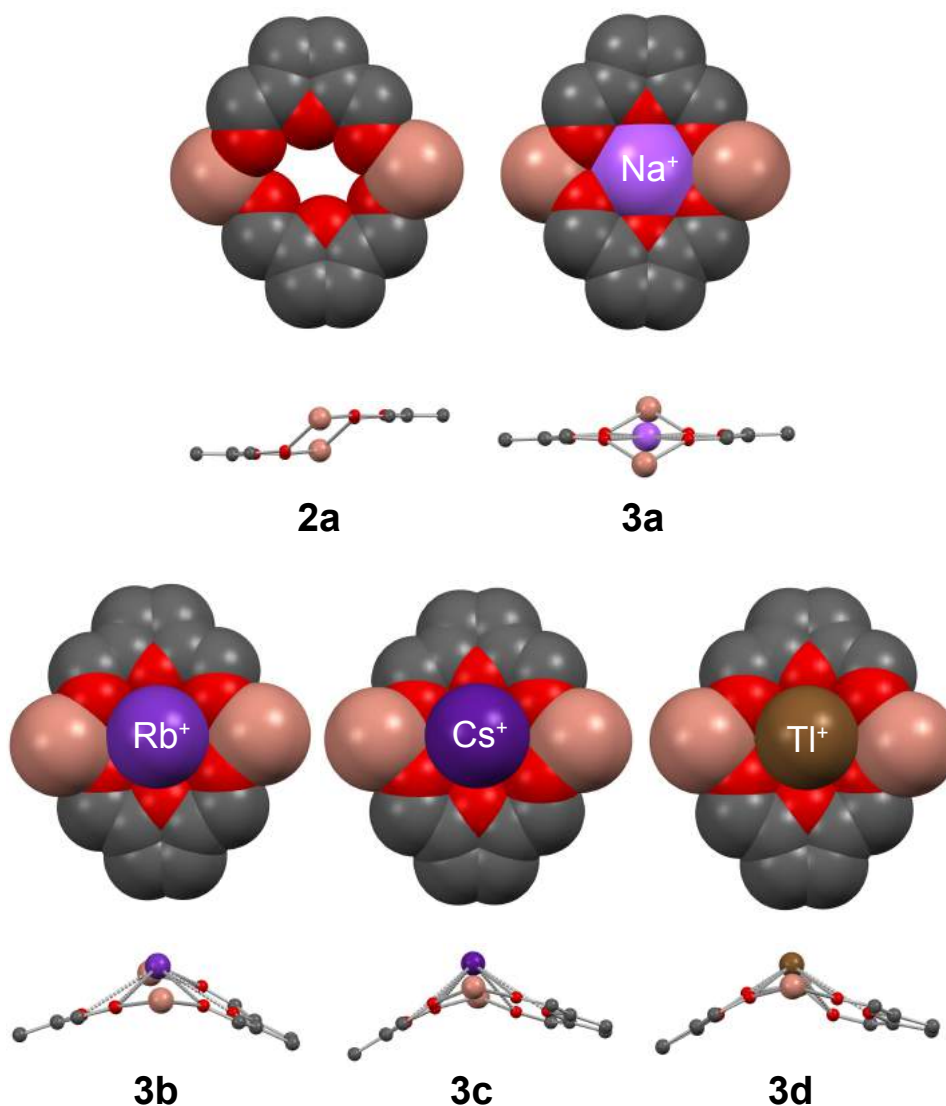


Tabela 9 – Tabela comparativa de comprimentos (Å) e ângulos de ligações dos compostos **3a-3d**

M ⁺	RAIO	M...Mn	Mn...Mn ^c	M-O	Mn-O	Mn-S	Ângulo M∠O
Na	1,32 ^a	3,8112	7,624/ 6,213	2,509(2)/ 2,778(3)	2,082(2)/ 2,090(2)	2,480(1)/ 2,539(1)	180° ^d
Rb	1,66 ^b	3,767/ 3,989	7,643/ 4,402	2,876(7)/ 3,076(6)	2,064(7)- 2,138(7)	2,474(3)/ 2,534(3)	115,62° ^e
Cs	1,81 ^b	3,930/ 4,021	7,699/ 4,848	3,063(3)/ 3,178(3)	2,060(3)- 2,119(3)	2,450(4)/ 2,530(2)	105,69° ^e
Tl	1,64 ^b	3,767/ 3,965	7,614/ 4,376	2,873(8)/ 3,121(8)	2,047(9)- 2,124(9)	2,473(4)/ 2,538(4)	114,36° ^e

O desvio padrão está representado entre parênteses.

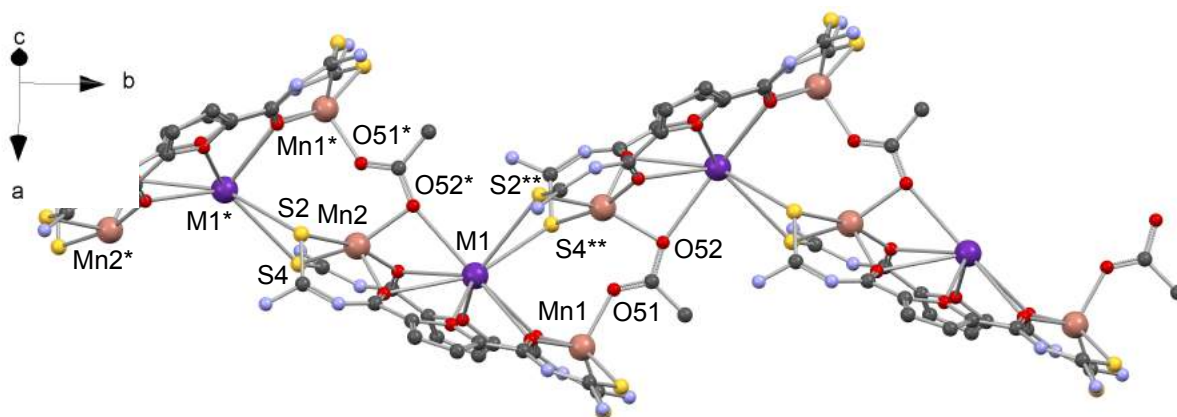
^a para número de coordenação 8; ^b para número de coordenação 6 (SHANNON, 1976)

^c (Mn...Mn intramolecular/Mín. Mn...Mn intermolecular)

^d O1-Na-O1' ; ^e O1-M-O2

Da mesma forma que o composto anterior **3a**, um ânion acetato está presente na estrutura, o que implica na formação de um polímero de coordenação onde cada acetato coordena-se no modo *anti,syn,anti*- μ_3 -acetato-1 κ O,2 κ O',3 κ O'. Esta nomenclatura significa que o ligante acetato se conecta a três metais diferentes, sendo que um oxigênio se coordena somente a um átomo manganês(II) em configuração *anti* e o segundo oxigênio coordena-se a outro átomo de manganês(II) e a um íon céσιο em configurações *syn* e *anti* respectivamente. Os polímeros de coordenação **3b-3d** crescem unidimensionalmente na direção cristalográfica [010] e adquirem uma forma de ziguezague (LEONG; VITTAL, 2011). Na Figura 37 está representada a estrutura genérica dos polímeros de coordenação.

Figura 37 – Representação do crescimento do polímero de coordenação do composto $\{M \subset [Mn_2(L^1)_2(OAc)]_n\}$, onde $M = Rb^+$ (**3b**), Cs^+ (**3c**), Tl^+ (**3d**)



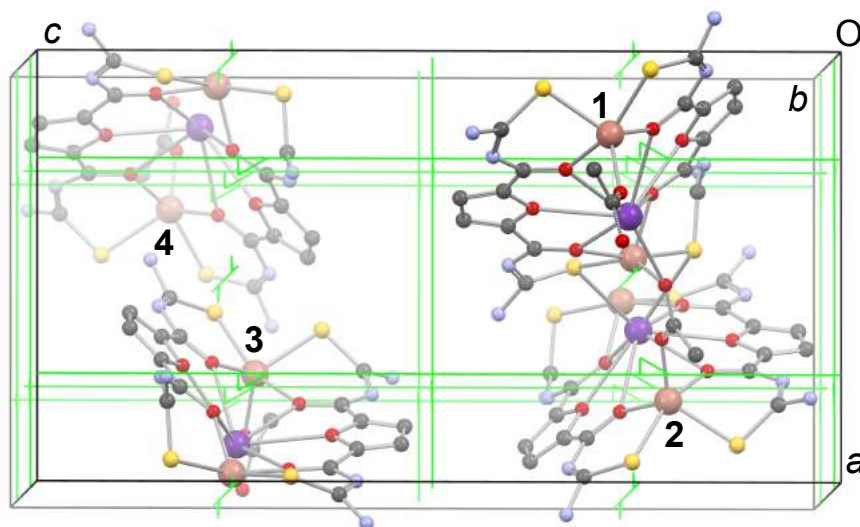
Os átomos de hidrogênio e os grupos etil do ligante foram omitidos para maior clareza. Os átomos nomeados correspondem a unidade assimétrica. O restante da molécula é gerado pelo operador de simetria (*) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$ (**3b**), $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ (**3c**), $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ (**3d**); (**) $-x, -\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$ (**3b**), $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ (**3c**) $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ (**3d**).

A partir do crescimento dos polímeros de coordenação **3b-3d** é possível observar que os cátions Rb^+ , Cs^+ e Tl^+ acabam interagindo com mais átomos do que somente aqueles da metalacoroa. Um deles é o $O52^*$ oriundo do ligante acetato que se liga em ponte entre $M1$ e $Mn2$. As distâncias de ligação entre $M1-O52^*$ estão na ordem de 2,896(7) (**3b – Rb**), 3,224(3) (**3c – Cs**) e 2,904(8) Å (**3d – Tl**). Além disso, dois átomos de enxofre $S2^{**}$ e $S4^{**}$ provenientes de duas unidades tiureais de um complexo adjacente completam a esfera de coordenação para $M1$ que nesse contexto encontra-se enecordenada. Os comprimentos de ligação para $M1 \cdots S2^{**}/M1 \cdots S4^{**}$ encontram-se na grandeza de 3,423(8)/3,607(8) (**3b – Rb**), 3,540(4)/3,653(4) (**3c – Cs**) e 3,313(8)/3,467(8) (**3d – Tl**). Estes valores estão de acordo com aqueles encontrados na literatura contendo as interações $Rb \cdots S$ e $Cs \cdots S$ (CHARALAMPOPOULOS; KARIUKI; HARRIS, 2017) bem como $Tl \cdots S$ (MITCHELL; BOEYENS, 1970), onde o átomo de enxofre provém de tioureias.

Apesar de possuírem estruturas semelhantes, os compostos **3b-3d** cristalizam em dois grupos espaciais diferentes. Os compostos **3b** e **3d** cristalizam no sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial $P2_12_12_1$. Este grupo espacial é não-centrossimétrico e possui simetria de Laue mmm . A cela unitária possui 4 unidades assimétricas que correspondem ao mesmo número de moléculas dentro da cela ($Z = Z' = 4$), pois não há simetria local no complexo.

Na Figura 38 está representada a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria. Para gerar todo o conteúdo de cela utilizou-se a molécula 1 como referência. Os operadores de simetria para gerar as outras moléculas dentro da cela unitária são dados por: [1] 1 (x, y, z), [2] 2_1 ($\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}$), [3] 2_1 ($x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$) e [4] 2_1 ($\frac{1}{4}, 0, z$).

Figura 38 – Representação da cela unitária do composto **3b** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_12_12_1$

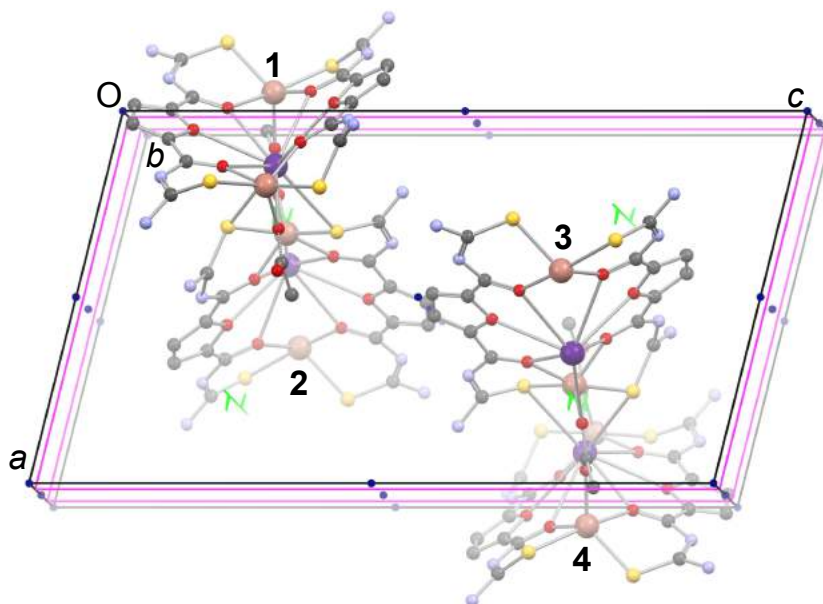


Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P2_12_12_1$ estão mostrados da seguinte forma: linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1).

Em contrapartida o composto **3c** cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$. A cela possui 4 unidades assimétricas que correspondem ao mesmo número de moléculas dentro da cela ($Z = Z' = 4$), devido à ausência de simetria local no complexo.

A Figura 39 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial. Para gerar o conteúdo de cela através de operações de simetria utilizou-se a molécula 1 como referência. Os operadores de simetria correspondentes para completar a cela unitária são dados por: [1] 1 (x, y, z), [2] 2_1 ($\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$), [3] *Glide* n ($x, \frac{1}{4}, z$) e [4] $\bar{1}$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

Figura 39 – Representação da cela unitária do composto **3c** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$



Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P2_1/n$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (plano de espelhamento-deslizamento n).

4.3.4 Metalacriptatos $(Et_3NH)\{Q \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4a-4c**); $Q = K^+$, H_3O^+ e Rb^+

De acordo com os resultados apresentados anteriormente, percebe-se que não fora reportado a estrutura $\{K \subset [Mn_2(L^1)_2]\}^+$ a partir das mesmas condições reacionais e estequiométricas. Isto porque a reação com o íon potássio apresenta um comportamento anômalo para este tipo de complexo. Ao invés da formação do produto desejado, foi possível a caracterização estrutural somente do metalacriptato aniônico $(Et_3NH)\{K \subset [Mn_2(L^1)_3]\} \cdot 2H_2O$ (**4a**) (Figura 40) independente da estequiometria utilizada entre o sal metálico e o ligante H_2L^1 .

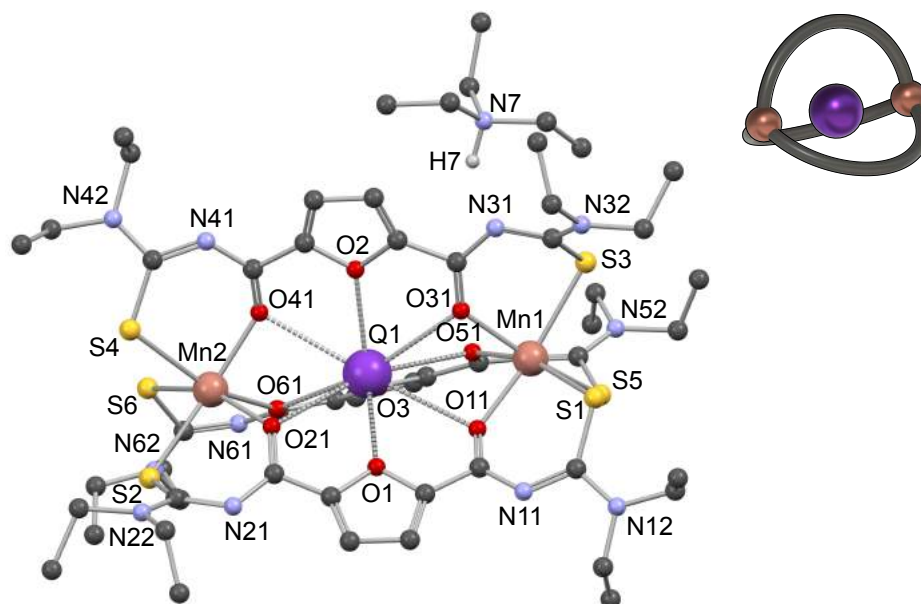
Portanto, é possível a obtenção deste composto tanto na estequiometria 2:2:1 ($H_2L/Mn^{II}/K^+$), mesmo a partir do acetato de manganês(II), quanto na estequiometria 3:2:1. Tal fenômeno pode ser justificado pelo efeito *template* que o íon potássio exerce para a formação do metalacriptato devido a sua maior estabilidade em relação aos metalacoronatos. Por esta razão, também foram realizadas reações com outros metais alcalinos (Na^+ e Rb^+) na estequiometria adequada para a formação dos metalacriptatos.

Entretanto, antes da inclusão de outros metais, decidiu-se investigar o comportamento da cavidade do complexo anterior na ausência de metais alcalinos. Dessa forma, após a reação entre três equivalentes do ligante H_2L^1 com dois de cloreto manganês(II) tetraidratado, esperava-se que ocorresse a formação de um complexo com fórmula $(Et_3NH)_2\{\emptyset \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ com a cavidade desocupada e duas moléculas de trietilamônio como contraíons. Ao contrário do que era previsto, foi obtido um complexo com fórmula $(Et_3NH)\{H_3O \subset [Mn_2(L^1)_3]\} \cdot 2H_2O$ (**4b**) análogo ao composto **4a** com um íon oxônio (H_3O^+) ocupando a cavidade central. A presença deste íon pode ser atribuída às moléculas de água presentes no sal metálico e sua protonação pode ser explicada pelos processos complexos de equilíbrio químico que envolvem estas moléculas, o solvente e a base utilizada. Na literatura é possível encontrar um exemplo de MOF, derivado do ácido 2,5-furanodicarboxílico, o encapsulamento de íons oxônios por estruturas semelhantes a criptandos (SAPCHENKO et al., 2017).

A tentativa para a inclusão de íons como sódio e rubídio foi satisfatória somente para o cátion Rb^+ , o qual levou a formação do composto $(Et_3NH)\{Rb \subset [Mn_2(L^1)_3]\} \cdot 2H_2O$ (**4c**). As reações com o cátion Na^+ não foram bem sucedidas, pois em todas as oportunidades houve a formação do composto **4b** e não do complexo desejado com este íon ocupando a cavidade central.

Todos os compostos citados anteriormente foram analisados por difração de raios X em monocristal após a obtenção de cristais a partir da evaporação lenta da solução mãe. A estrutura geral dos compostos de fórmula geral $(Et_3NH)\{Q \subset [Mn_2(L^1)_3]\} \cdot 2H_2O$, onde $Q = K^+$ (**4a**), H_3O^+ (**4b**) e Rb^+ (**4c**), pode ser visualizada na Figura 38.

Figura 40 – Representação do par iônico do composto $(Et_3NH)\{Q \subset [Mn_2(L^1)_3] \cdot 2H_2O$, onde $Q = K^+$ (**4a**), H_3O^+ (**4b**) e Rb^+ (**4c**)



As moléculas de água de solvato e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A inclusão de mais um ligante aroilbistioureia proporciona a formação de uma cavidade central tridimensional, a qual tem a capacidade de hospedar cátions, preferencialmente, o íon potássio, como no caso do [2.2.2]-Criptando. As estruturas destes compostos apresentam um complexo trinuclear bimetálico, no qual dois átomos de manganês(II) coordenam-se através dos quelatos S,O de três ligantes aroilbistioureias e adquirem uma geometria octaédrica distorcida ($NC = 6$). Em contrapartida, os cátions íons centrais possuem um número de coordenação igual a nove e adquirem uma geometria trigonal prismática triencapsada. Devido ao fato do complexo como um todo ser aniônico, uma molécula de trietilamônio (Et_3NH^+), proveniente da protonação da base utilizada, é necessária para a neutralização da carga.

Embora, as estruturas possuam cátions diferentes ocupando a cavidade central, não foi observado nenhuma diferença significativa em suas estruturas. Na Tabela 10 pode ser visualizado alguns comprimentos de ligações comparativa entre os compostos **4a-4c**.

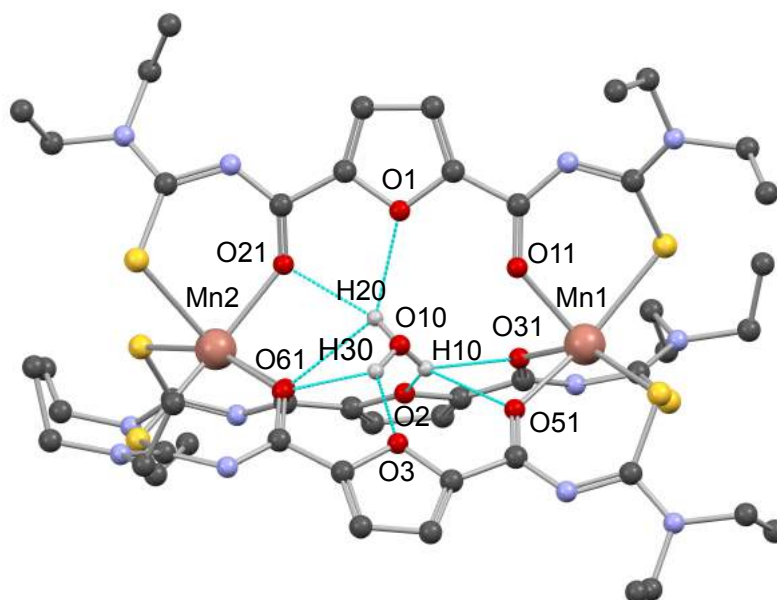
Tabela 10 – Tabela comparativa de comprimentos ligações (Å) selecionados dos compostos **4a-4c**

Q ⁺	RAIO ^a	M...Mn	Mn...Mn	M-O	Mn-O	M-S
H ₃ O		3,700(2)/ 3,758(2)	7,458(2)	2,758(11)/ 2,973(11)	2,142(6)/ 2,198(7)	2,557(3)/ 2,643(3)
K	1,69	3,689(2)/ 3,84(2)	7,531(2)	2,683(4)/ 2,987(4)	2,124(4)/ 2,181(4)	2,556(2)/ 2,612(2)
Rb	1,77	3,718(10)/ 3,761(10)	7,749(3)	2,739(10)/ 2,944(12)	2,147(11)/ 2,177(13)	2,563(6)/ 2,639(6)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

^a para número de coordenação 9 (SHANNON, 1976)

Para realizar a análise sobre as possíveis ligações de hidrogênio presentes no composto **4b** foi necessário a caracterização estrutural de um cristal de melhor qualidade, o qual possibilitou encontrar e fixar os três hidrogênios pertencentes ao cátion oxônio (H₃O⁺). A representação do ânion {H₃O ⊂ [Mn₂(L¹)₃]}⁻ pode ser visualizado na Figura 41.

Figura 41 – Representação do ânion {H₃O ⊂ [Mn₂(L¹)₃]}⁻ do composto **4b**

Os átomos de hidrogênio dos ligantes foram omitidos para maior clareza.

É possível observar que, para o metalacriptato acima, o O10 acaba atuando como doador H a partir dos seus três átomos de hidrogênio (H10, H20 e H30). As distâncias de ligação entre o O10 e os átomos de oxigênio do metalacriptato estão

em uma faixa de 2,75-2,97 Å (Tabela 9), portanto para analisar as possíveis ligações de hidrogênio é necessário mensurar as distâncias entre H...Aceitador bem como o ângulo Doador-H...Aceitador. Dessa forma, foram encontradas três ligações de hidrogênio que se encaixam na definição de ligação de força moderada (JEFFREY, 1997) onde a distância Ace...H é menor que 2,2 Å e o ângulo Doa-H...Ace é maior que 130°. As informações com os comprimentos de ligações para estas ligações estão listadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Lista das ligações de hidrogênio presentes no composto **4b**

	Doa-H (Å)	Ace...H (Å)	Doa...Ace (Å)	Ângulo(°)
O10-H10...O31	0,86(3)	2,2(3)	2,906(4)	144.0(5)
O10-H20...O21	0,86(3)	2,19(15)	2,859(4)	140.0(3)
O10-H30...O61	0,86(3)	2,10(4)	2,887(4)	148.0(5)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

A compreensão dos espectros de infravermelho destes compostos só foi possível após a determinação estrutural dos mesmos. Na espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXOS B10-B12**) foi possível observar o deslocamento do estiramento $\nu_{C=O}$ do ligante livre de 1693 para uma faixa de 1551-1556 cm^{-1} . O estiramento ν_{N-H} pertencente ao ligante livre em 3263 cm^{-1} não foi encontrado, porém a banda que foi encontrada para os compostos **4a-4c** na região de 3415-3416 cm^{-1} pode ser atribuída também a um estiramento ν_{N-H} , porém, desta vez, do cátion trietilamônio (Et_3NH^+).

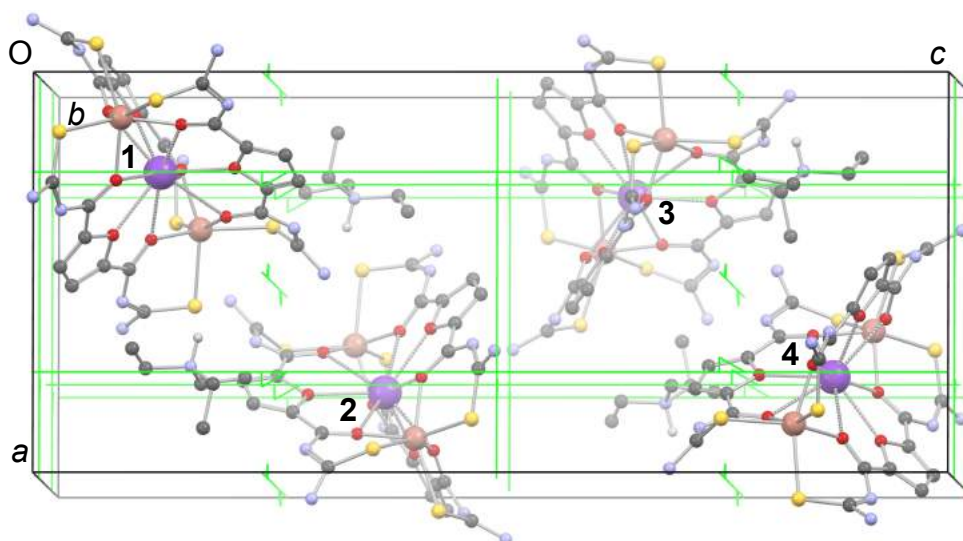
Contudo, a interpretação dos espectros obtidos pela técnica de espectrometria de massas (**ANEXOS C10-C12**) é um pouco mais complicada em relação aos já relatados devido aos vários processos de troca iônica e fragmentação encontrados, causados pela ionização por eletrospray. No espectro do composto **4a**, é possível identificar os fragmentos referentes aos íons $[\{K \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3] + 2\text{H}\}]^+$ ($m/z = 913$) e $\{K \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]\}^+$ ($m/z = 1297$). Já nos outros compostos é possível identificar os mesmos cátions moleculares. Isto pode ser explicado pela maior afinidade dos criptatos, em geral, por íons potássio, os quais estão presente na fonte de ionização do equipamento. Apesar disto, para o composto **4c** puderam ser

identificados os fragmentos $\{[\text{Rb} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3] + \text{K} + \text{H}]^+\}$ ($m/z = 1381$) e $\{[\text{Rb} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]^+\}$ ($m/z = 959$).

Os compostos **4a-4c** cristalizam no sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial $P2_12_12_1$. As células unitárias destes compostos possuem 4 unidades assimétricas que correspondem ao mesmo número de moléculas dentro da célula ($Z = Z' = 4$) por causa do fato de não haver simetria local no complexo.

A cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria está representada na Figura 42. Para gerar todo o conteúdo de cela utilizou-se a molécula 1 como referência. Os operadores de simetria para gerar as outras moléculas dentro da cela unitária são dados por: [1] 1 (x, y, z), [2] 2_1 ($x, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$), [3] 2_1 ($\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, z$) e [4] 2_1 ($\frac{1}{4}, y, \frac{1}{2}$).

Figura 42 – Representação da cela unitária dos compostos **4a-4c** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_12_12_1$



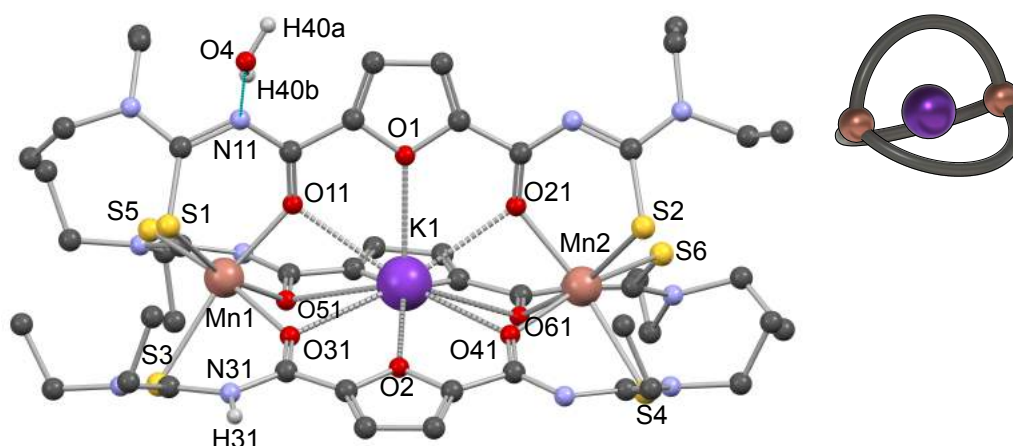
Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P2_12_12_1$ estão mostrados da seguinte forma: linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1).

4.3.5 Metalacriptato $\{\text{K} \subset [\text{Mn}_2(\text{HL}^1)(\text{L}^1)_2]\}$ (**4a'**)

Devido à formação dos metalacriptatos aniônicos **4a-4c**, os quais foram discutidos na seção anterior, a presença de um cátion é necessária para o balanço de carga. Dessa forma, foram apresentados, anteriormente, os compostos onde o cátion molecular trietilamônio $(\text{Et}_3\text{NH})^+$ é responsável por este balanceamento.

Entretanto, ao dissolver o composto **4a** em DMF ocorre a transferência do íon hidrogênio do cátion para uma unidade aroiltioureia do ligante. Este fenômeno pôde ser observado após a análise por difração de raios X em monocristal dos cristais obtidos dessa solução que revelou um compostos com fórmula $\{K \subset [Mn_2(HL)(L^1)_2]\} \cdot H_2O$ (**4a'**), a qual está representado na Figura 43.

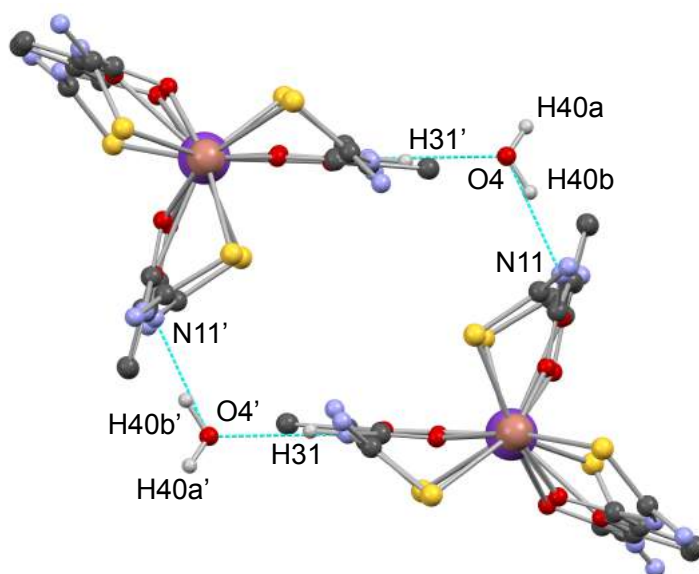
Figura 43 – Representação da estrutura molecular do composto $\{K \subset [Mn_2(HL)(L^1)_2]\} \cdot H_2O$ (**4a'**)



Os átomos de hidrogênio dos carbonos foram omitidos para maior clareza.

A estrutura do complexo se mantém a mesma do complexo **4a**, porém uma unidade aroiltioureia é protonada e uma molécula de água conecta-se ao complexo através de ligações de hidrogênio. A distância entre o doador de hidrogênio O4 e o receptor de hidrogênio N11 é de 2,858(3) Å e o ângulo O4-H40B...N11 tem o valor de 166,53° o que caracteriza esta ligação de força moderada. Além disso a unidade tioureia protonada N31-H31 liga-se ao O4' de uma outra unidade assimétrica o que leva a formação de um pseudodímero o qual pode ser visualizado na Figura 44.

Figura 44 – Representação do pseudodímero formado por duas unidades $\{K \subset [Mn_2(HL)(L^1)_2]\} \cdot H_2O$



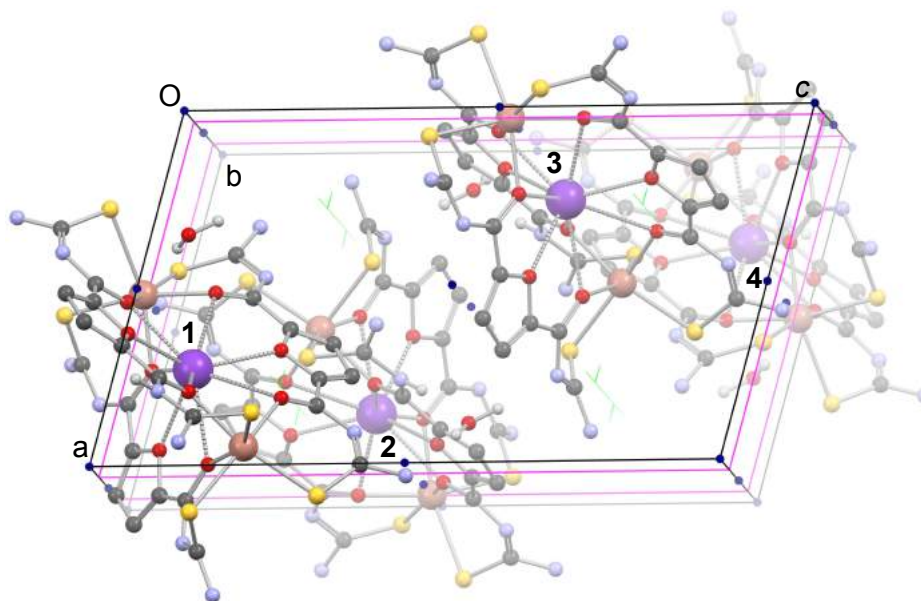
Os átomos de hidrogênio dos carbonos e os grupos etil do ligante foram omitidos para maior clareza. Os átomos nomeados correspondem a unidade assimétrica. O restante da molécula é gerado pelo operador de simetria ($'$) $-x, -y, -z$.

A estrutura demonstra que o átomo O4 também atua como receptor de hidrogênio na formação da ligação $O4 \cdots H31-N31$ a qual possui um ângulo de $171,65^\circ$. A distância entre os átomos O4 e N31 é de $3,046(3) \text{ \AA}$ e, da mesma forma que a ligação anterior, possui uma força moderada.

A análise dos cristais de **4a'** por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B13**) demonstrou a presença de três bandas bem definidas em 3414 , 3474 e 3549 cm^{-1} o que sugere a presença dos estiramentos $N31-H31$, $O4-H40b$ e $O4-H40a$ respectivamente. Além disso, a banda do estiramento $\nu C=O$ do complexo se desloca levemente de 1556 cm^{-1} (composto **4a**) para 1546 cm^{-1} .

O composto **4a'** cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$. A cela possui 4 unidades assimétricas que correspondem ao mesmo número de moléculas dentro da cela ($Z = Z' = 4$) devido à ausência de simetria local no complexo. A Figura 45 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial. Para gerar o conteúdo de cela através de operações de simetria utilizou-se a molécula 1 como referência. Os operadores de simetria correspondentes para completar a cela unitária são dados por: [1] $1(x, y, z)$, [2] $2_1(\frac{3}{4}, y, \frac{1}{4})$, [3] *Glide n* $(x, \frac{1}{4}, z)$ e [4] $\bar{1}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Figura 45 – Representação da cela unitária do composto **4a'** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$



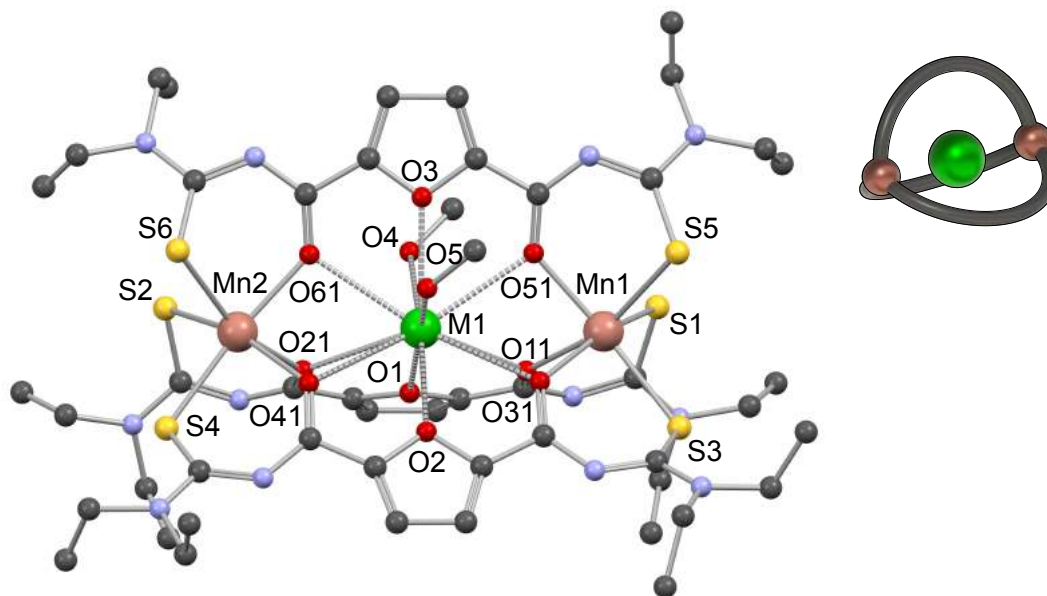
Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P2_1/n$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (plano de espelhamento-deslizamento n).

4.3.6 Metalacriptatos $\{M \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4d-4e**); $M = Sr^{2+}$ e Ba^{2+}

A construção de metalocriptatos de manganês não está limitada somente na inclusão de metais alcalinos na cavidade central. Alguns metais alcalinos terrosos também podem ser utilizados para esta finalidade. Os compostos **4d** e **4e** foram obtidos a partir da reação entre $MnCl_2$ e MCl_2 [$M = Sr$ (**4d**) ou Ba (**4e**)] com o ligante H_2L^1 , em metanol, na presença de base. O produto isolado foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXOS B14-B15**) que demonstrou a desprotonação do ligante e o deslocamento da banda $\nu_{C=O}$ de 1693 cm^{-1} no ligante livre para 1568 (**4d**) e 1564 (**4e**) cm^{-1} . A análise por espectrometria de massas (**ANEXOS C13-C14**) detectou os picos de razão massa/carga 1345 e 1395 referentes aos fragmentos $[SrMn_2(L^1)_3 + H]^+$ e $[BaMn_2(L^1)_3 + H]^+$ respectivamente.

A estrutura cristalina destes compostos foi determinada por difração de raios X em monocristal após a obtenção de cristais provenientes das soluções-mãe das reações. A técnica revelou a formação de compostos com fórmula geral $\{M(\text{solv})_2 \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$, os quais podem ser visualizados na Figura 46.

Figura 46 – Representação da estrutura molecular do composto $\{M(\text{solv})_2 \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\}$, onde M= Sr (**4d**) e Ba (**4e**) e solv = H₂O (**4d**) e MeOH (**4e**)



Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato foram omitidos para maior clareza.

A utilização de íons 2+ para ocupar a cavidade central leva a formação de metalacriptatos neutros. O átomo de metal alcalino terroso, nesta estrutura, encontra-se com número de coordenação igual a 11, no qual o quelato O,O,O de três ligantes aroilbistioureia contribuem com 9 átomos de oxigênio coordenando ao metal. A esfera de coordenação dos metais M²⁺ é completada pela coordenação auxiliar de duas moléculas de água para o cátion Sr²⁺ e metanol para Ba²⁺.

Esta necessidade de ligantes auxiliares não é observada com frequência para os metais alcalinos terrosos em complexos com aroilbistioureias. Um dos exemplos ocorre em um composto bimetálico trinuclear do tipo Co^{II}/Ba²⁺/Co^{II} contendo o ligante 4-clorodipicolinoilbis(*N,N*-dietiltioureia) (SCHWADE, 2014) onde uma molécula de DMSO atua como ligante auxiliar na esfera de coordenação do bário. Uma das possíveis explicações para este fenômeno nos compostos **4d** e **4e** possui relação com o fraco caráter doador dos oxigênios furânicos do ligante.

Apesar de possuírem a mesma estrutura, pode-se diferenciar os dois complexos através dos comprimentos de ligação entre o metal alcalino terroso e os átomos a ele coordenado. Observa-se que o composto de estrôncio (**4d**) possui um comprimento mínimo de ligação M-O menor em relação ao composto de bário (**4e**). Esta diferença está diretamente relacionada ao tamanho de cada um dos íons. A

Tabela 12 mostra uma comparação entre alguns comprimentos ligação dos compostos **4d** e **4e**.

Tabela 12 – Tabela comparativa de comprimentos de ligações (Å) selecionados dos compostos **3d** e **3e**

M	RAIO ^a	M···Mn	Mn···Mn	M-O	Mn-O	M-S
Sr ²⁺	1,54	3,735(2)/ 3,782(3)	7,514(3)	2,584(2)/ 3,107(2)	2,131(2)/ 2,206(2)	2,5103(10)/ 2,6220(10)
Ba ²⁺	1,71	3,768(2)/ 3,779(2)	7,546(2)	2,726(3)/ 2,997(3)	2,171(3)/ 2,198(3)	2,5212(14)/ 2,6171(15)

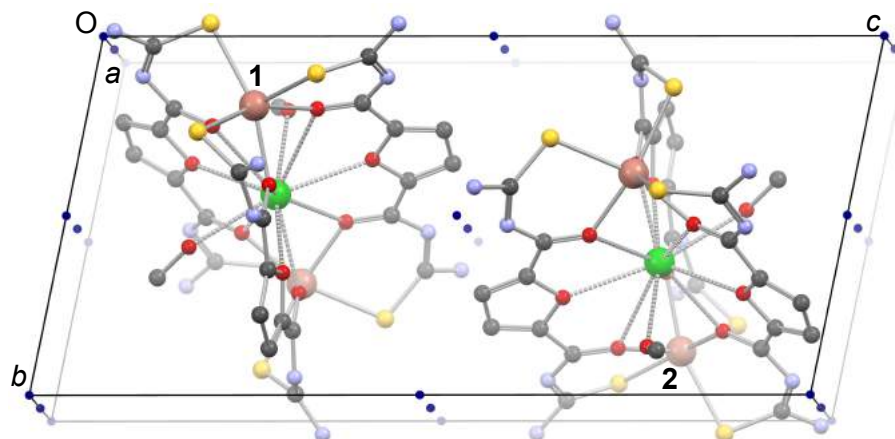
O desvio padrão está representado entre parênteses.

^a para número de coordenação 11, em Å (SHANNON, 1976)

Os compostos **4d** e **4e** são isoestruturais e cristalizam no sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$. Devido ao grupo ser centrossimétrico e não haver nenhuma simetria local na molécula, o número de unidades assimétrica no interior da cela é igual a 2, o que corresponde ao mesmo número de moléculas ($Z = Z' = 2$).

A cela unitária com o conteúdo de cela e as respectivas operações de simetria está representada na Figura 47. A molécula 1 relaciona-se com ela mesma através da operação identidade [1 (x, y, z)] e com a molécula 2 através de um centro de inversão localizado no meio da cela unitária [$\bar{1}$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)].

Figura 47 – Representação da cela unitária dos compostos **5d** e **5e** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P\bar{1}$



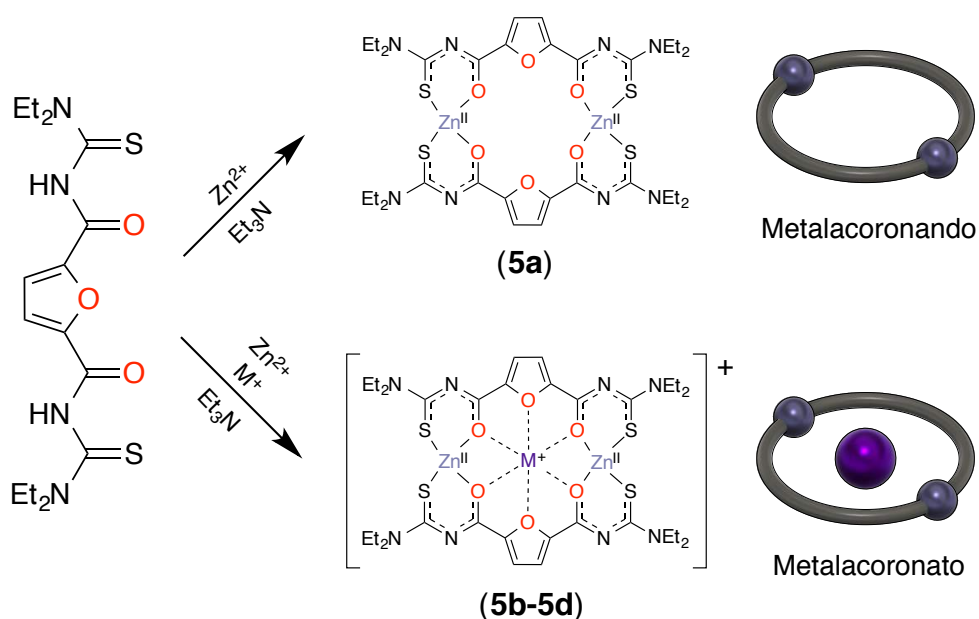
Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P\bar{1}$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$).

4.4 COMPLEXOS DE ZINCO COM O LIGANTE 2,5-DIFURANOILBIS(*N,N*-DIETILTIOUREIA) (H_2L^1) (**5**)

A construção de metalocoronandos do tipo 16-MC-6 não é restrita somente a aos complexos de manganês(II) com o ligante 2,5-difuranoilbis(*N,N*-dietiltiourea). Desta forma, a substituição do átomo metálico por algum outro com característica de coordenação semelhantes pode levar a estruturas similares das que já foram apresentadas. Portanto, neste capítulo serão discutidos os compostos contendo zinco(II) como metal formador do metalocoronando (16-MC_{Zn}-6).

Este metal foi escolhido devido a sua propriedade diamagnética, o que não interfere na técnica de espectroscopia de RMN de 1H e ^{13}C , o que possibilita a caracterização destes compostos. Todavia, apesar do isótopo ^{67}Zn possuir $I = 5/2$, a sua abundância de 4,10% é relativamente pequena. Propriedade a qual é oposta em relação ao átomo de manganês(II) que é paramagnético ($S=5/2$). Apesar de preferir a geometria tetraédrica ($NC=4$), complexos de Zn^{II} também podem adquirir número de coordenação maiores (5 e 6) e outras diferentes geometrias. No Esquema 6 está representada a metodologia para a obtenção dos compostos **5**.

Esquema 6 – Metodologia geral de síntese para obtenção dos compostos **5**



$M^+ = Na^+, K^+ \text{ e } Cs^+$.

4.4.1 Metalacoronando $[\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2]$ (**5a**)

O produto da reação entre o ligante H_2L^1 e acetato de zinco(II) não pôde ser caracterizado estruturalmente por difração de raios X em monocristal nem RMN de ^1H ou ^{13}C em solução, por causa de sua baixa solubilidade nos solventes testados, porém através de outras análises foi possível propor uma estrutura plausível para este composto. Primeiramente, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B16**) demonstrou a complexação do ligante ao metal a partir do desaparecimento da banda $\nu\text{N-H}$ referente ao hidrogênio ácido do ligante como também o deslocamento da banda $\nu\text{C=O}$ de 1693 cm^{-1} no ligante livre para 1543 cm^{-1} . Já a análise por espectrometria de massas (**ANEXO C15**) revelou a presença de picos de razão massa/carga (m/z) em 893 e 915 referente aos fragmentos $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2 + \text{H}]^+$ e $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2 + \text{Na}]^+$ respectivamente. Logo, pode-se deduzir que o composto é um complexo binuclear de zinco(II) com fórmula $[\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2]$ (**5a**) apresentado no Esquema 6, o que também é suportado pela análise elementar.

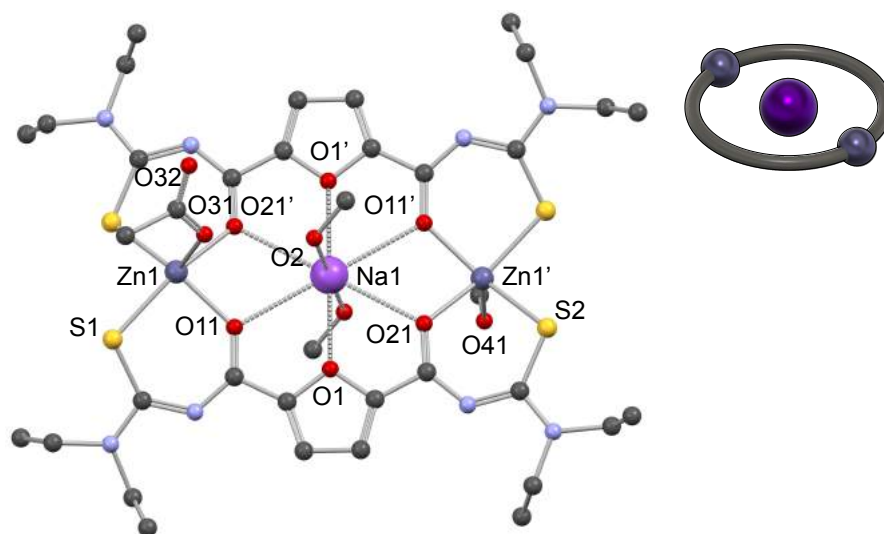
Além disso, avaliou-se a capacidade deste metalacoronando (16-MC_{Zn}-6) em hospedar metais alcalinos como Na^+ , K^+ e Cs^+ para compará-los aos metalocoronatos obtidos com Mn^{II} .

4.4.2 Metalacoronato $\{\text{Na} \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})(\text{MeOH})]\}$ (**5b**)

O composto **5b** foi sintetizado a partir da reação entre acetato de zinco(II) e acetato de sódio com o ligante H_2L^1 , em metanol, na presença de base. O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B17**) que demonstrou a ausência da banda $\nu\text{N-H}$ e o deslocamento da banda $\nu\text{C=O}$ de 1693 para 1546 cm^{-1} . A espectrometria de massas (**ANEXO C16**) identificou o pico de razão massa/carga (m/z) em 915 referente ao fragmento $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2 + \text{Na}]^+$.

A partir da dissolução do sólido obtido anteriormente em uma solução 1:1 $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, cristais adequados para técnica de difração de raios X em monocristal foram obtidos. A estrutura determinada apresentou um complexo de fórmula $\{\text{Na}(\text{MeOH})_2 \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})(\text{MeOH})]\}$ (**5b**) que pode ser visualizado na Figura 48.

Figura 48 – Representação da estrutura molecular do composto $\{\text{Na}(\text{MeOH})_2 \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})(\text{MeOH})]\}$ (**5b**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os átomos nomeados correspondem a unidade assimétrica. O restante da molécula é gerado pelo operador de simetria ($'$) $-x, -y, -z$.

A estrutura apresenta um complexo binuclear de zinco(II) onde os dois átomos metálicos encontram-se pentacoordenados através da coordenação de dois quelatos S,O das unidades aroiltioureias, além de um átomo de oxigênio proveniente de um ligante auxiliar MeOH/AcO⁻. A geometria adotada pelo átomo de zinco(II) é piramidal de base quadrada distorcida de acordo com ângulo tau ($\tau_5 = 0,32$) para espécies pentacoordenadas. Em contrapartida, um íon Na⁺ encontra-se coordenado no centro da metalacoroa e adquire uma geometria hexagonal bipiramidal (NC= 8) no qual os seis átomos de oxigênio em posição equatorial são proveniente dos ligantes que formam o metalociclo enquanto que os dois oxigênios axiais são oriundos de duas moléculas de metanol que atuam como ligantes auxiliares.

Observa-se que, neste composto, os comprimentos de ligação entre Zn-O e Zn-S são ligeiramente menores em relação ao composto **3a** contendo manganês como M^{II}. Este efeito possui relação com o tamanho de cada um dos átomos tendo em vista o mesmo número de coordenação. Além disso, a diminuição dessas ligações no átomo de zinco(II) causa também uma leve contração na cavidade central e no comprimento da ligação Na-O1. Na Tabela 13 pode ser conferido alguns comprimentos de ligações selecionados para estes dois compostos.

Tabela 13 – Tabela comparativa de comprimentos de ligações (Å) selecionados dos compostos **3a** e **5b**

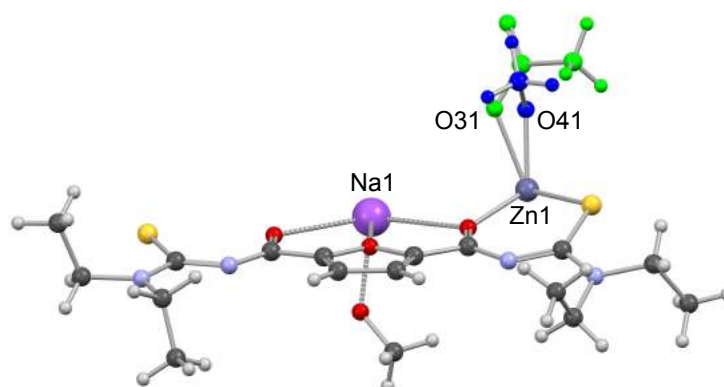
Composto	M ^{II} (RAIO) ^a	M ^{II} ...Na	M ^{II} ...M ^{II}	Na-O1	M ^{II} -O	M ^{II} -S
3a	Mn (0,89)	3,8112 (17)	7,6224 (19)	2,509 (2)	2,082(2)/ 2,090(2)	2,480(1)/ 2,539(1)
5b	Zn (0,82)	3,8606 (18)	7,721 (2)	2,4425 (19)	2,011(2)/ 2,0622(17)	2.3603(11)/ 2.3877(7)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

^a para número de coordenação 5, em Å (SHANNON, 1976)

Em comparação ao composto **3a**, este complexo não forma um polímero de coordenação através da ligação em ponte dos ânions acetato. A estrutura molecular desse composto está relacionada com a sua respectiva unidade assimétrica que contém apenas metade do complexo (simetria pontual $\bar{1}$ no átomo Na1), onde apenas um átomo de zinco(II) está presente. Dessa forma, os ligantes auxiliares do átomo de Zn1, MeOH/AcO⁻, não possuem ocupação inteira, mas sim uma ocupação parcial de 0,5 em cada unidade assimétrica como pode ser observado na Figura 49. Isto configura em uma desordem substitucional (MÜLLER et al., 2010), o que significa que ora o átomo de zinco está coordenado por uma molécula de metanol, ora está coordenado por um ânion acetato ao decorrer de todo o cristal. Entretanto, para manter a neutralidade do complexo é necessário que tenha uma molécula de metanol e um ligante acetato para cada complexo.

Figura 49 – Representação da unidade assimétrica do composto **5b**



Legenda: Verde = O31 (Acetato); Azul = O41 (Metanol).

Pelo fato do átomo de zinco(II) não interferir na técnica de RMN e da grande solubilidade desse complexo em CDCl_3 , análises de RMN de ^1H e ^{13}C (**ANEXOS D1 e D2**) foram realizadas a fim de confirmar a presença do ligante acetato bem como das moléculas de metanol coordenadas. As atribuições dos picos presentes nos espectros foram organizadas e estão dispostas na Tabela 14.

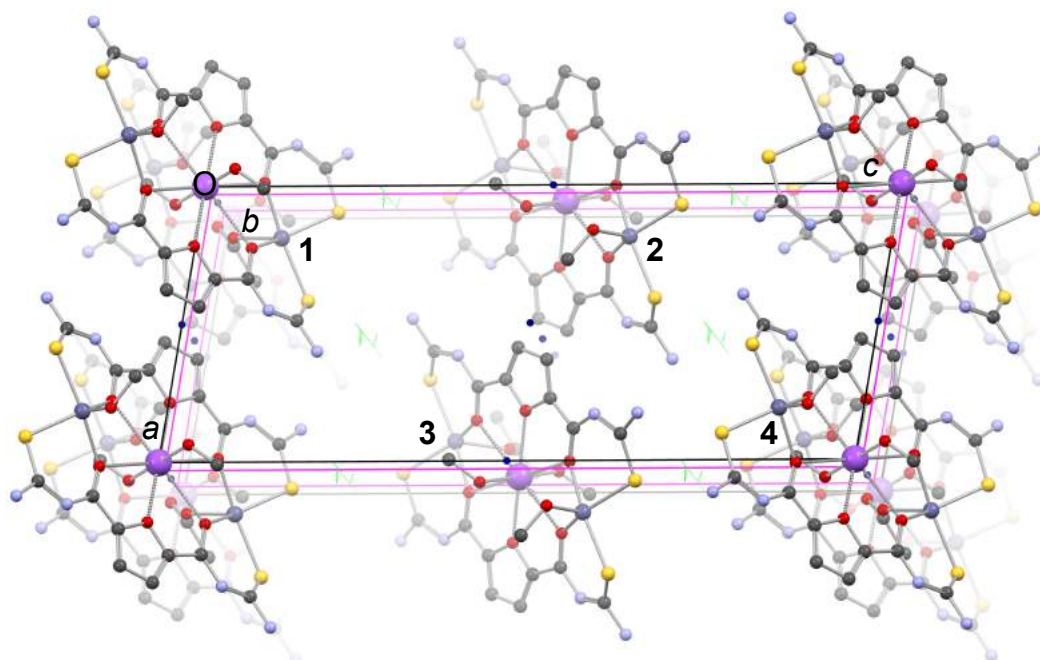
Tabela 14 – Lista das atribuições dos sinais presentes na análise de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C para o composto **5b**

Composto 5b	RMN de ^1H (δ , ppm)	RMN de ^{13}C (δ , ppm)
-CH _{fur}	6,95 (s)	114,40
-C _{fur}	–	153,23
C=O	–	163,60
C=S	–	179,87
-CH ₂ -etil	4,12-3,69 (m)	45,62
		45,43
-CH ₃ etil	1,29 (t, $J = 7,1$ Hz)	13,42
	1,20 (t, $J = 7,1$ Hz)	12,73
-CH ₃ acet	1,79 (s)	24,27
-CO ₂ -acet	–	178,87
CH ₃ MeOH	3,41(s)	50,73

O composto **5b** cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. Este grupo espacial é centrossimétrico, possui simetria de Laue $2/m$. O número de unidades assimétricas é igual a quatro, porém como há um centro de inversão no centro do complexo (simetria local $\bar{1}$), o número de complexos $\{\text{Na}[\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2]\}^+$ é igual a 2 ($Z = 2$, $Z' = 4$).

A representação da cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria está mostrada na Figura 50. Devido à simetria local do complexo, apenas considerou-se os átomos metálicos no interior da cela, por este motivo o átomo de Zinco 1 foi utilizado como referência para gerar as outras unidades assimétricas dentro da cela. Os operadores de simetria são os seguintes: [1] $1(x, y, z)$; [2] *Glide c* $(x, \frac{1}{4}, z)$; [3] $2_1(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4})$ [4] $\bar{1}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Figura 50 – Representação da cela unitária do composto **5b** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/c$



Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P2_1/c$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (planos de espelhamento-deslizamento *glide c* ($x, \frac{1}{4}, z$)).

4.4.3 Metalacoronato $\{K(MeOH) \subset [Zn_2(L^1)_2](OAc)_2\}_2$ (**5c**)

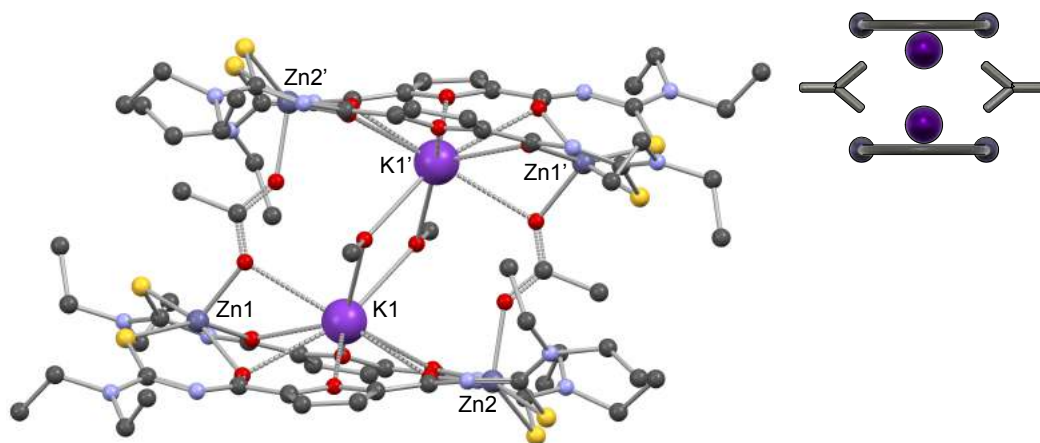
O comportamento do íon potássio também foi estudado nestes sistemas contendo zinco(II) como forma de tentar explicar o que ocorre com o composto contendo manganês(II) que acaba formando o metalacriptato $(Et_3NH)\{K \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4a**). Por esta razão, a reação anterior foi realizada sobre as mesmas condições, exceto pela utilização de um sal de potássio (KCl ou KPF_6) ao invés de um sal de sódio.

O sólido formado durante a reação foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B18**), o qual deixou evidenciado a desprotonação do ligante com o desaparecimento da banda ν_{N-H} presente no ligante livre. Além disso também foi observado o deslocamento da banda referente ao estiramento C=O de 1693 no ligante livre para 1550 cm^{-1} no complexo.

Tentativas de cristalização do produto através da solubilização da amostra sólida não foram viáveis devido à formação do sólido amorfo após lenta evaporação do solvente. Por isso, decidiu-se repetir a reação utilizando a técnica de cristalização

por interface onde os sais metálicos foram dissolvidos em metanol e posteriormente adicionados sobre uma solução contendo o ligante e a base (NEt_3) em diclorometano. Após deixar a mistura em repouso por alguns dias, cristais foram obtidos após a difusão dos solventes, os quais foram analisados posteriormente pela técnica de difração de raios X em monocristal. A técnica então revelou um complexo de fórmula $\{\text{K}(\text{MeOH}) \subset [\text{Zn}_2(\text{L}1)_2](\text{OAc})_2\}$ (**5c**) que pode ser visualizado na Figura 51.

Figura 51 – Representação da estrutura molecular do composto $\{\text{K}(\text{MeOH}) \subset [\text{Zn}_2(\text{L}1)_2](\text{OAc})_2\}$ (**5c**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operador de simetria (') 1-x, 1-y, 1-z.

O composto **5c** possui uma estrutura do tipo metalacoronato de dois andares, semelhante ao complexo **X** da revisão bibliográfica, onde dois complexos $\{\text{K} \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2]\}^+$ são conectados por dois ligantes acetatos e dois metanóis. Os átomos de zinco(II) estão pentacoordenados e adotam uma geometria piramidal de base quadrada ($\tau_5 = 0,33$ para Zn1 e 0,07 para Zn2), onde os centros metálicos estão coordenados por dois quelatos S,O dos ligantes aroilbistioureias e um átomo de oxigênio oriundo do ligante acetato. Já os íons K^+ estão coordenados a seis oxigênios presentes no metalomacrociclo, além de dois átomos de oxigênio de duas moléculas de metanol e um oxigênio de um ligante acetato. Dessa forma, estes íons adquirem um número de coordenação igual a nove em uma geometria complexa.

Como era previsto, o íon potássio não é inserido no centro da cavidade, causando também uma distorção dos ligantes, porém o seu ambiente de

coordenação com nove átomos de oxigênio é semelhante ao encontrado nos metalacriptatos contendo manganês(II). Além disso, a formação de um polímero de coordenação, como acontece para os compostos **3b-3d**, não ocorre, possivelmente, devido a pouca afinidade deste íon com átomos de enxofre, os quais interagem com os cátions mais pesados (Rb^+ , Cs^+ e Tl^+).

Apesar de não haver algum outro metalocoronato análogo contendo o cátion potássio, os comprimentos de ligação deste composto foram comparados com os metalacriptatos **4a** e **4a'**. Mesmo que a esfera de coordenação do íon K^+ seja diferente é possível observar um comportamento semelhante. Neste complexo, os comprimentos de ligação K1-O estão na faixa de 2,746(3)-3,085(3) Å enquanto que as mesmas ligações para os compostos **4a** e **4a'** estão na intervalo de 2,683(4)-2,987(4) e 2,689(2)-2,989(2) Å respectivamente.

Da mesma forma que o composto anterior, o composto **5c** também foi analisado por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C (**ANEXOS D3 e D4**) e os picos presentes nos espectros estão dispostos na Tabela 15.

Tabela 15 – Lista das atribuições dos sinais presentes na análise de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C para o composto **5c**

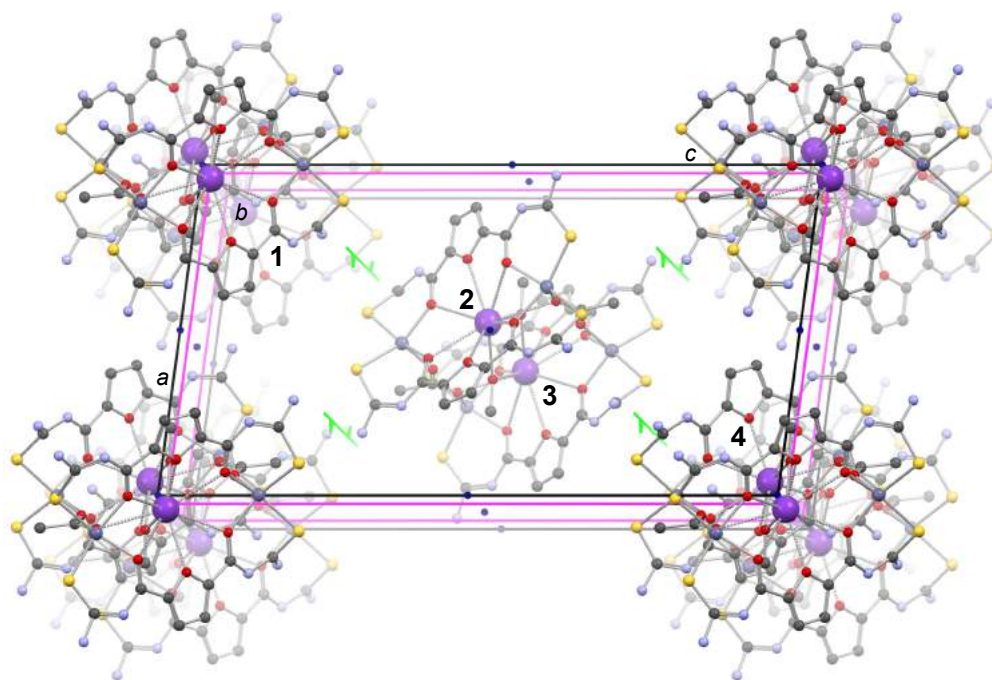
Composto 5c	RMN de ^1H (δ , ppm)	RMN de ^{13}C (δ , ppm)
-CH _{-fur}	6,83 (s)	114,59
-C _{-fur}	–	153,80
C=O	–	163,56
C=S	–	179,18
-CH ₂ ^{-etil}	3,8 (dd, $J = 96,2; 21,5$ Hz)	45,54
		45,40
-CH ₃ ^{etil}	1,27 (t, $J = 7,0$ Hz)	13,36
	1,18 (t, $J = 7,0$ Hz)	12,85
-CH ₃ ^{acet}	2,12 (s)	24,97
-CO ₂ ^{-acet}	–	180,37
CH ₃ ^{MeOH}	3,32 (s)	50,47

O composto **5c** cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P21/n$. Este grupo espacial é centrossimétrico e possui 4 unidades assimétricas no

interior da cela unitária. Considerando que a molécula inteira é formada por duas unidades assimétricas relacionadas através de uma simetria pontual $\bar{1}$, o número de moléculas no interior da cela é igual a 2 ($Z= 2$ e $Z'= 4$).

A Figura 52 mostra a representação da cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria do composto **5c**. Para correlacionar as quatro unidades assimétricas, utilizou-se o fragmento 1 como referência. As operações de simetria para cada uma das moléculas são dadas por: [1] $1(x, y, z)$, [2] $2_1(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4})$, [3] *Glide* $n(x, \frac{1}{4}, z)$ e [4] $\bar{1}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Figura 52– Representação da cela unitária do composto **5c** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$



Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P2_1/n$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (plano de espelhamento-deslizamento *glide* n).

4.4.4 Metalacoronato $\{Cs \subset [Zn_2(L^1)_2](OAc)\}_n$ (5d)

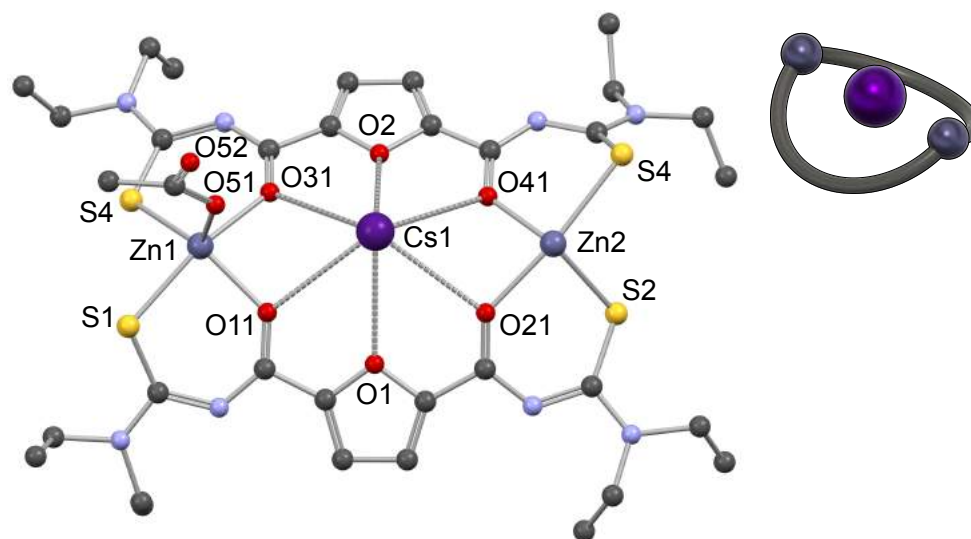
Após o êxito em inserir os íons sódio e potássio no metalocoronando de zinco(II), decidiu-se, então, testar a possibilidade de incluir cátions maiores como, por exemplo, céσιο. Logo, aplicando a mesma metodologia de síntese dos

compostos anteriores, porém substituindo o sal de sódio por cloreto de cério, esperava-se a formação de uma estrutura semelhante ao composto **3c**.

O composto **5d** foi obtido como precipitado após a mistura dos reagentes e logo em seguida analisado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B19**). Esta técnica demonstrou a complexação do ligante ao metal Zn^{II} seguindo os mesmos padrões já discutidos ao decorrer do trabalho. A espectrometria de massas (**ANEXO C17**) também foi utilizada, porém não foi possível a detecção do fragmento $\{Cs \subset [Zn_2(L^1)_2]\}^+$ devido ao fenômeno de troca iônica que pode ocorrer em amostras submetidas a ionização por eletrospray. Dessa forma, foi possível somente a identificação dos fragmentos de razão massa/carga (*m/z*) em 917 e 933 referentes aos fragmentos $[Zn_2L^1_2 + Na]^+$ e $[Zn_2L^1_2 + K]^+$, além do íon Cs^+ em 132.

Devido à baixa solubilidade deste composto foi possível a realização de RMN de ¹H ou ¹³C deste composto. Devido à dificuldade em obter cristais, utilizou-se a técnica de reação em interface para a obtenção de amostra adequada para a difração de raios-X em monocristal. Tal técnica foi idêntica a da utilizada para os compostos **5c**. Os cristais obtidos a partir da difusão lenta entre as soluções dos reagentes foram adequados para ser analisado por difração de raios X em monocristal. A técnica revelou um complexo de fórmula $\{Cs \subset [Zn_2(L^1)_2](OAc)\}_n$. Apesar da unidade assimétrica possuir três complexos, apenas um deles está representado na Figura 53 para melhor visualização.

Figura 53 – Representação da unidade básica do composto $\{Cs \subset [Zn_2(L^1)_2](OAc)\}_n$ (**5d**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

É possível, desde já, observar a semelhança entre este composto e o composto **3c** (discutido na seção 4.3.3). Ainda que os átomos de manganês(II) sejam substituídos por átomos de zinco(II), a estrutura se mantém praticamente a mesma. Entretanto, os átomos de zinco(II) presentes na unidade assimétrica adotam preferencialmente a geometria de bipirâmide trigonal ($\tau_5 = 0,65-0,70$). A inserção do íon césio no centro do metalocoronando e a coordenação do ânion acetato ao zinco permite a formação de um polímero de coordenação com a mesma configuração em relação ao composto **3c**. Entretanto algumas leves diferenças podem ser percebidas. Uma delas é a pequena diminuição dos comprimentos de ligações, os quais podem ser visualizados na Tabela 16, algo que é esperado devido ao menor tamanho do Zn^{II} .

Tabela 16 – Tabela comparativa de comprimentos de ligações (Å) selecionados dos compostos **3c** e **5d**

Composto	$M^{II}(RAIO)^a$	$M^{II} \cdots Cs$	$Cs-O1$	$M^{II}-O$	$M^{II}-S$	Ângulo (°)
3c	Mn (0,89)	3,930(2)/ 4,021(2)	3,063(3)/ 3,178(3)	2,060(3)/ 2,119(3)	2,450(4)/ 2,530(2)	105,69(8)
5c	Zn (0,82)	3,815(2)/ 3,977(2)	3,021(12)/ 3,210(11)	1,968(13)/ 2,115(10)	2,312(4)/ 2,534(4)	97,6(3)/ 105,6(3)

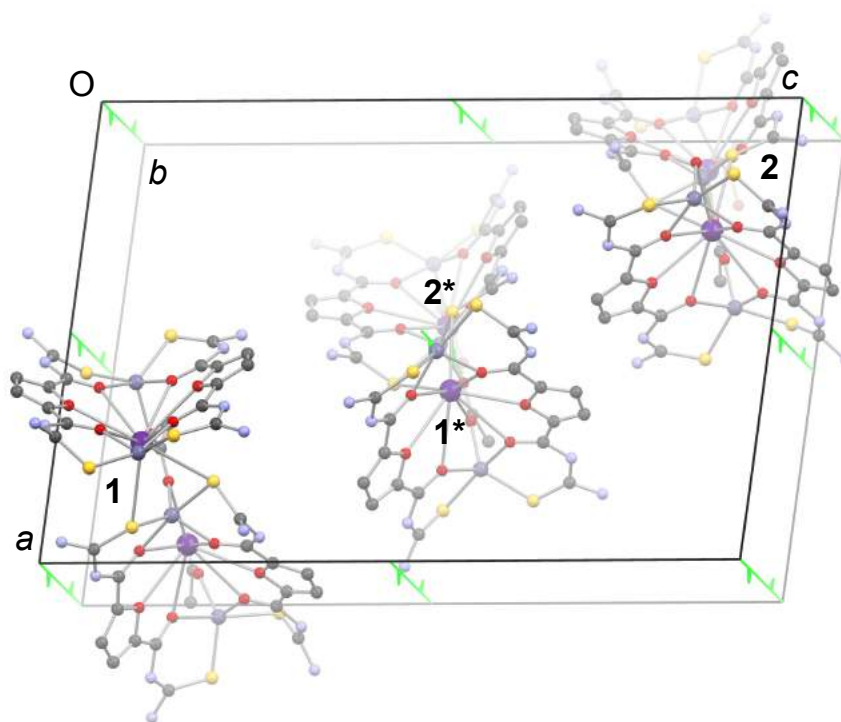
O desvio padrão está representado entre parênteses.

^a para número de coordenação 5, em Å (SHANNON, 1976)

Além disso, o composto **5d** cristaliza no mesmo sistema cristalino (monoclínico), entretanto em grupo espacial de menor simetria ($P2_1$) que o composto **3c** ($P2_1/n$). A cela unitária desse composto possui 2 unidades assimétricas, porém como cada unidade assimétrica contém 3 complexos $\{\text{Cs}[\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2]\}^+$, logo o número de complexos no interior da cela é o dobro deste valor ($Z = 6$ e $Z' = 2$).

A cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria está representada na Figura 54. Para gerar o restante do conteúdo de cela utilizou-se a molécula 1 como referência. Os operadores de simetria para gerar as outras moléculas dentro da cela unitária são dados por: [1] $1(x, y, z)$ e [2] $2_1(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2})$.

Figura 54 – Representação da cela unitária do composto **5c** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1$



Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P2_1$ estão mostrados da seguinte forma: linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1).

4.5 COMPLEXOS DE ÍNDIO COM LIGANTES AROILB/S(N,N-DIETILTIOUREIAS) (H_2L^1 e H_2L^2) (6)

As estruturas apresentadas anteriormente, desde a seção 4.3.1 até a 4.4.3, englobaram somente três tipos de sistemas metalosupramoleculares: metalocoronandos $[M_2L_2]$, metalocoronatos $\{M \subset [M_2L_2]\}^{n+}$ e metalocriptatos $\{M \subset [M_2L_2]\}^{-2+n}$. Por conseguinte, a busca pelo sistema faltante, neste caso os metalocriptandos $[M_2L_3]$, fez com que houvesse a necessidade de se utilizar um outro metal. Logo, para o balanço de carga de três ligantes aroilbistioureatos (L)²⁻, a alternativa é a utilização de dois átomos de um metal trivalente.

Escolheu-se, então, trabalhar com índio(III), o qual possui tamanho de raio iônico semelhante ao manganês(II) ($In^{III} = 0,94 \text{ \AA}$ e $Mn^{II}_{(alto\ spin)} = 0,97 \text{ \AA}$; NC= 6) (SHANNON, 1976). Além disso, este centro metálico é diamagnético e seus compostos podem ser analisados por espectroscopia de RMN de 1H e ^{13}C , exceto quando o momento quadrupolar do índio (^{113}In e ^{115}In , $I = 9/2$) não se manifesta. A seguir, serão discutidos quatro compostos de índio(III) (6), no qual dois deles são metalocriptandos do tipo $[M_2L_3]$ e outros dois são metalocriptatos do tipo $\{M \subset [M_2L_2]\}^+$. A metodologia para estas reações está representada no Esquema 7.

4.5.1 Metalocriptando $\{(H_2O)_{0,4} \subset [In_2(L^1)_3]\} \cdot \frac{1}{4}(H_2O)$ (6a)

O primeiro composto a ser apresentado nesta parte do trabalho, foi obtido através da reação de cloreto de índio e o ligante H_2L^1 , na estequiometria 2:3, em metanol na presença de base. O sólido formado durante a reação, foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho (ANEXO B20), a qual mostrou o desaparecimento da banda de estiramento N-H referente a desprotonação do ligante, bem como o deslocamento da banda de estiramento C=O de 1693 cm^{-1} no ligante livre para 1502 cm^{-1} . Esta informação sugere a complexação dos ligantes ao centro metálico. Além disso, a espectrometria de massas (ANEXO C18) revelou os picos de razão massa/carga (m/z) em 1377 e 1399 referentes aos fragmentos $[In_2L_3 + H]^+$ e $[In_2L_3 + Na]^+$ respectivamente. O composto também foi caracterizado por difração de raios X em monocristal após a obtenção de cristais adequados em uma solução $CH_2Cl_2/MeOH$ (2:1). A estrutura determinada contém fórmula $\{(H_2O)_{0,4} \subset [In_2(L^1)_3]\} \cdot \frac{1}{4}(H_2O)$ (6a) e está representada na Figura 55.

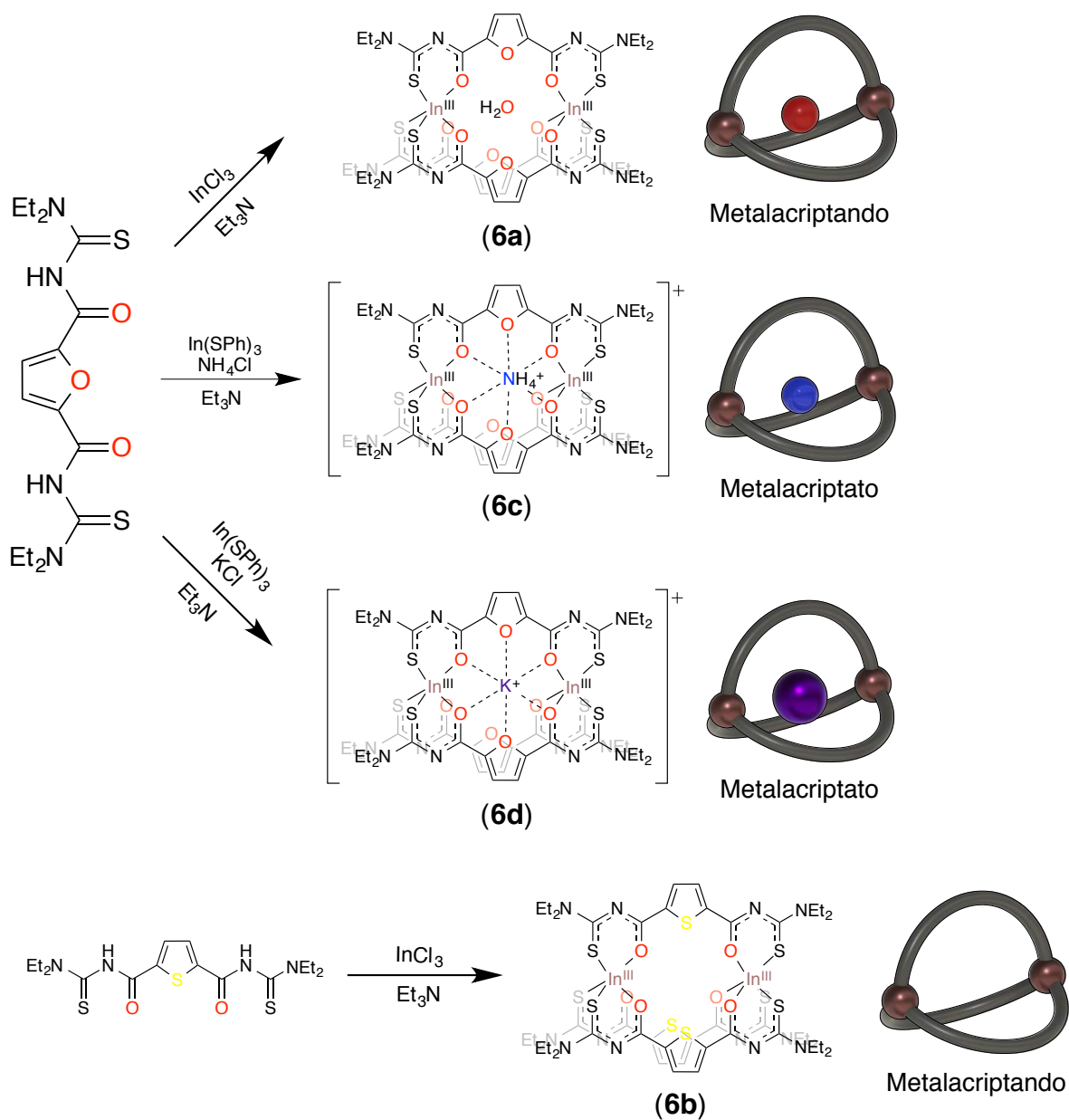
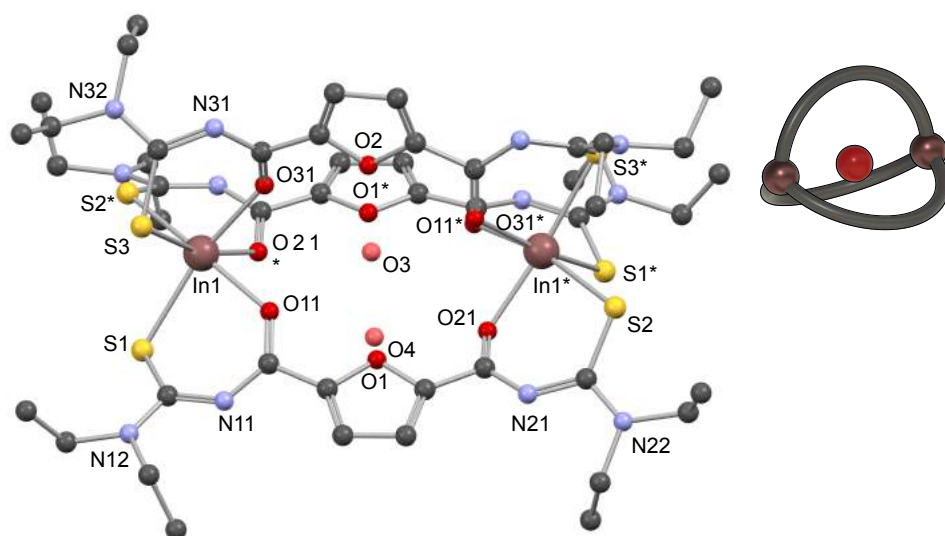
Esquema 7 – Metodologia geral de síntese para obtenção dos compostos **6a-6d**

Figura 55 – Representação da estrutura molecular do composto $\{(H_2O)_{0,4} \subset [In_2(L^1)_3]\} \cdot \frac{1}{4}(H_2O)$ (**6a**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os átomos nomeados correspondem a unidade assimétrica. O restante da molécula é gerado pelo operador de simetria (*) $-x, y, \frac{1}{2} -z$.

O metalocriptando formado é um complexo dinuclear de índio(III) onde cada um desses átomos encontra-se coordenado por três quelatos S,O provenientes dos ligantes aroil*b*istioureias. Dessa forma, cada átomo de In^{III} possui número de coordenação igual a seis e adquire uma geometria octaédrica distorcida. Apesar de ter se esperado que a cavidade central não fosse ocupada, observou-se a hospedagem de uma molécula de água. Entretanto, esta cavidade não é completamente preenchida ao decorrer da estrutura cristalina, já que o átomo O3 ocupa apenas 40% destes espaços, enquanto que o átomo O4 pertencente à molécula de água de solvato está presente em apenas 25% das moléculas.

Em relação aos comprimentos de ligação, nota-se uma semelhança entre as distâncias M-O e M-S deste complexo com os complexos **4d** e **4e**, onde o átomo de manganês(II) encontra-se com número de coordenação e geometria idênticos. Na Tabela 17 podem ser conferidos alguns comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **6a**.

Tabela 17 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto (6a)

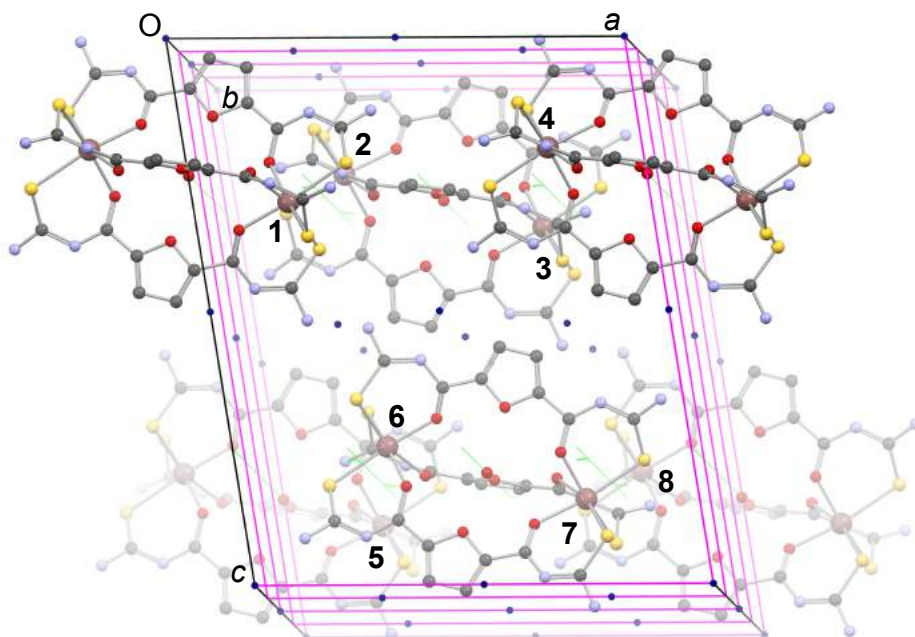
Comprimento de ligação (Å)				Ângulo de ligações (°)			
In1-S1	2,5489(14)	S1-C12	1,751(5)	S3-In1-S1	91,86 (5)	O31-In1-S2*	102,89 (10)
In1-S2*	2,5607(14)	S2-C22	1,732(5)	S2*-In1-S1	92,34 (5)	O31-In1-O21*	81,59 (13)
In1-S3	2,5506(15)	S3-C32	1,744(6)	S2*-In1-S3	90,27 (5)	O11-In1-S1	84,17 (10)
In1-O11	2,151(3)	O11-C11	1,246(5)	O21*-In1-S1	102,25 (10)	O11-In1-S3	102,35 (12)
In1-O21*	2,157(3)	O21-C21	1,265(5)	O21*-In1-S3	165,34 (9)	O11-In1-S21	166,99 (12)
In1-O31	2,174(4)	O31-C31	1,268(6)	O21*-In1-S21	85,21 (8)	O11-In1-O21*	83,30 (13)
				O31-In1-S1	164,59 (10)	O11-In1-O31	81,46 (13)
				O31-In1-S3	85,85 (10)		

O desvio padrão está representado entre parênteses. Operação de simetria (*): -x, y, ½ -z.

O composto **6a** cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial C2/c. Devido a este grupo ser centrossimétrico e possuir cela centrada na face C (Bravais C), o número de unidades assimétricas dentro da cela unitária é igual a 8. Entretanto, por causa da presença de um eixo de rotação de ordem 2 no centro da molécula (simetria local 2), o número de moléculas presentes na cela é igual a 4 (Z= 4 e Z'= 8).

Na Figura 56 está representada a cela unitária do composto **6a** bem como o conteúdo de cela e os operadores de simetria. Para correlacionar as moléculas presentes na cela entre si utilizou-se a molécula 1 como referência. A operação de simetria para gerar cada uma das moléculas é dada por: [1] 1 (x, y, z); [2] 2₁ (¼, y, ¼); [3] Cela centrada na face C: t (½, ½, 0); [4] 2 (¼, y, ½); [5] *Glide c* (x, 0, z); [6] $\bar{1}$ (½, ¼, ¼); [7] *Glide n* (x, ¼, z) [8] $\bar{1}$ (½, ½, ½). É possível observar que os átomos O2 (furano), O3 e O4 (águas) encontram-se alinhados aos eixos de rotação 2 da cela responsáveis pela simetria local do complexo.

Figura 56 – Representação da cela unitária do composto **6a** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $C2/c$



Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $C2/c$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde (eixo de rotação 2), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (planos de espelhamento-deslizamento *glide c* ($x, 0, z$) e *glide n* ($x, \frac{1}{4}, z$)).

4.5.2 Metalacriptando $[\text{In}_2(\text{L}^2)_3]$ (**6b**)

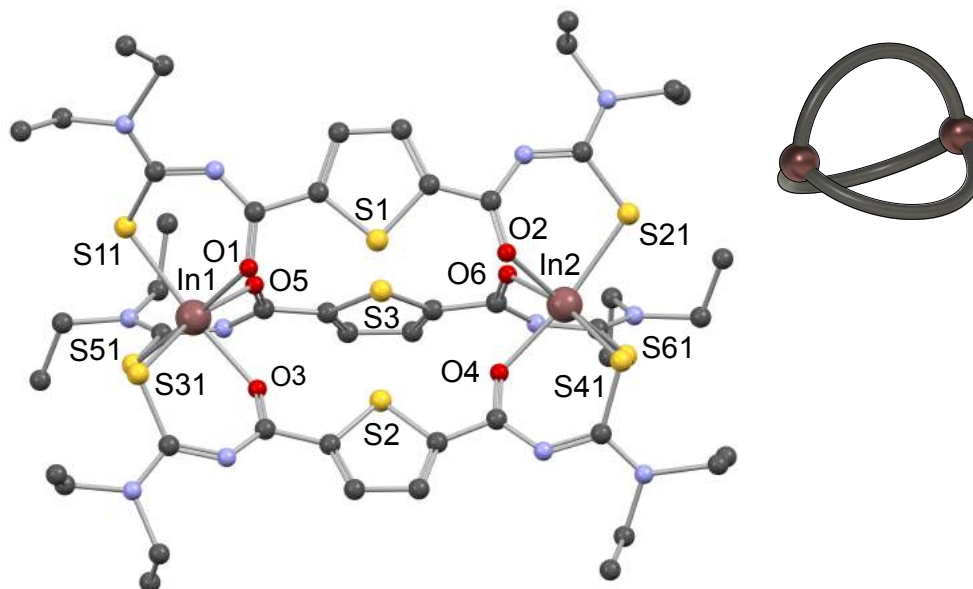
A fim de tentar compreender a característica do composto **6a** em hospedar parcialmente uma molécula de água na estrutura cristalina, planejou-se a síntese de um novo ligante aroilbistioureia para avaliar este fenômeno. Para isto, decidiu-se alterar o grupo espaçador do ligante, o qual foi substituído por um tiofeno derivado. Esta modificação não trás prejuízos à essência do ligante, tendo em vista a alteração de apenas um átomo de sua estrutura: troca do átomo de oxigênio do heterociclo central por um átomo de enxofre.

O ligante 2,5-dicarboniltiofenobis(*N,N*-dietiltioureia) (H_2L^2) foi sintetizado seguindo a mesma estratégia do ligante H_2L^1 e devidamente caracterizado por análise elementar, espectrometria de massa, espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear. Entretanto, a sua estrutura cristalina não pôde ser determinada. Por isto, optou-se por não fazer uma discussão sobre o ligante H_2L^2 , mas somente do complexo que fora obtido com o mesmo.

O composto **6b** foi o primeiro complexo obtido com este ligante e foi sintetizado a partir da reação entre cloreto de índio(III) e o ligante H_2L^2 , em metanol, na presença de base. O sólido formado pôde ser analisado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B21**), a qual demonstrou a complexação do ligante ao metal devido à ausência da banda de $\nu N-H$ relativa ao hidrogênio ácido do ligante livre bem como o deslocamento da banda de $\nu C=O$ de 1658 para 1551 cm^{-1} no produto formado. O composto também foi analisado por espectrometria de massas (**ANEXO C19**) onde foi detectado o pico de razão massa/carga (m/z) referente ao fragmento $[In_2L_3 + H]^+$ em 1425.

A determinação da estrutura deste composto por difração de raios X em monocristal somente foi possível após a sua cristalização a partir de uma solução de CH_2Cl_2 . A técnica revelou a formação de um complexo de fórmula $[In_2(L^2)_3]$ (**6b**) o que já havia sido suportado pela espectrometria de massa. A representação do composto **6b** pode ser visualizada na Figura 57.

Figura 57 – Representação da estrutura molecular do composto $[In_2(L^2)_3]$ (**6b**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

À primeira vista pode-se constatar a ausência de qualquer molécula de água na estrutura, seja no interior da cavidade do metalocriptando ou como solvato. Logo, é possível afirmar que a cavidade central deste complexo possui uma característica hidrofóbica, em decorrência da presença do átomo de enxofre. Este fato pode ser

explicado também através da menor probabilidade da água em fazer ligações de hidrogênio com os oxigênios dos ligantes ($\text{HOH}\cdots\text{O}_{\text{ligantes}}$).

Outro ponto é a orientação dos grupos espaçadores, os quais não estão direcionados ao centro da cavidade devido a sua não ocupação. Assim, ficam livres para adquirir a conformação mais estável dentro do complexo. Os átomos de In^{III} mantêm-se hexacoordenados e com uma geometria octaédrica distorcida, o que não causa uma alteração significativa dos comprimentos de ligação em relação ao composto **6a**. Alguns comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **6b** podem ser conferidos na Tabela 18.

Tabela 18 – Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **6b**

Comprimento de ligação (Å)		Ângulo de ligações (°)					
In1-O1	2,131(5)	In2-O2	2,141(5)	O1-In1-O5	86,1(2)	O2-In2-O6	87,0(2)
In1-O5	2,169(5)	In2-O6	2,166(6)	O1-In1-O3	82,8(2)	O2-In2-O4	83,2(2)
In1-O3	2,171(6)	In2-O4	2,173(6)	O5-In1-O3	84,5(2)	O6-In2-O4	85,2(2)
In1-S51	2,507(3)	In2-S41	2,540(3)	O1-In1-S51	169,67(17)	O2-In2-S41	95,43(18)
In1-S31	2,549(3)	In2-S61	2,541(2)	O5-In1-S51	83,53(16)	O6-In2-S41	172,57(16)
In1-S11	2,551(2)	In2-S21	2,548(3)	O3-In1-S51	96,06(16)	O4-In2-S41	88,10(18)
S11-C12	1,754(9)	O1-C11	1,272(9)	O1-In1-S31	95,60(17)	O2-In2-S61	172,77(18)
S21-C22	1,715(9)	O2-C21	1,265(10)	O5-In1-S31	170,42(16)	O6-In2-S61	85,79(15)
S31-C32	1,703(10)	O3-C31	1,255(11)	O3-In1-S31	86,33(17)	O4-In2-S61	97,10(16)
S41-C42	1,738(11)	O4-C41	1,258(11)	S51-In1-S31	94,57(9)	S41-In2-S61	91,80(9)
S51-C52	1,724(9)	O5-C51	1,268(8)	O1-In1-S11	86,17(16)	O2-In2-S21	85,06(17)
S61-C62	1,719(11)	O6-C61	1,263(9)	O5-In1-S11	99,31(17)	O6-In2-S21	94,11(16)
				O3-In1-S11	168,10(16)	O4-In2-S21	168,25(15)
				S51-In1-S11	95,57(9)	S41-In2-S21	93,08(9)
				S31-In1-S11	90,22(9)	S61-In2-S21	94,55(9)

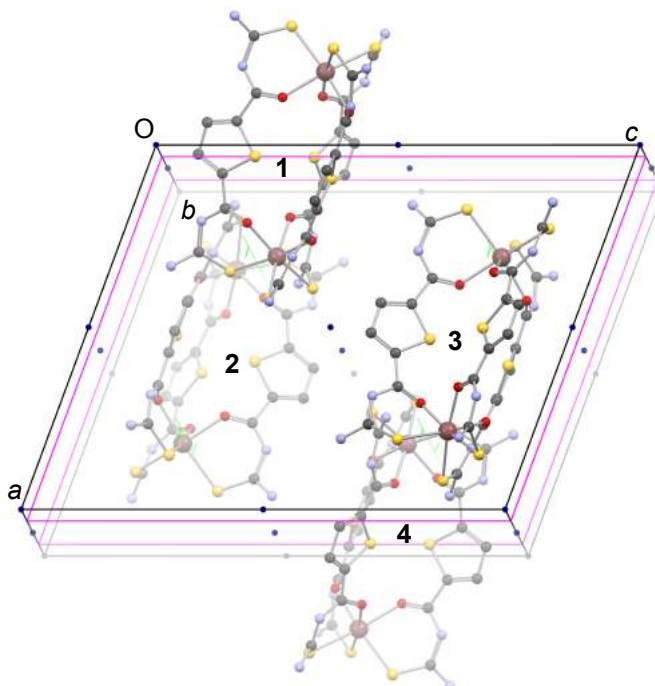
O desvio padrão está representado entre parênteses.

O composto **6b** cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P21/n$. O grupo espacial, o qual é centrossimétrico, possui 4 unidades assimétricas no interior da cela unitária. Como há ausência de simetria local na molécula, o número de unidades assimétricas é o mesmo número de moléculas ($Z=Z'=4$).

A Figura 58 mostra a representação da cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria do composto **6b**. Para correlacionar as quatro moléculas presentes na cela, utilizou-se a molécula 1 como referência. As operações de

simetria para cada uma das moléculas é dada por: [1] 1, [2] 2_1 ($\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$), [3] *Glide n* ($x, \frac{1}{4}, z$) e [4] $\bar{1}$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

Figura 58 – Representação da cela unitária do composto **6b** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$



Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P2_1/n$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (plano de espelhamento-deslizamento *glide n*).

4.5.3 Metalacriptatos $\{M \subset [In_2(L^1)_3]\}[In(SPh)_4]$; $M = NH_4^+$ (**6c**) e K^+ (**6d**)

A utilização do complexo $[In_2(L^1)_3]$ (**6a**) também pode servir para hospedar espécies catiônicas para a formação de metalacriptatos do tipo $\{M^+ \subset [In_2(L^1)_3]\}^+$. Por este motivo, decidiu-se estudar a inclusão de dois cátions a este sistema: amônio e potássio. A inclusão do íon amônio é interessante pois ele pode ser identificado através da utilização da espectroscopia de RMN de 1H , já que o átomo de índio(III) não interfere nesta técnica. Em contrapartida, o íon potássio servirá como comparação já que a cavidade do metalacriptando possui uma grande afinidade por este cátion.

Dessa forma, os compostos **6c** e **6d** foram sintetizados a partir da reação entre $In(SPh)_3$, o ligante H_2L^1 e o respectivo cloreto (NH_4Cl – **6c**, KCl – **6d**) em uma

estequiometria 3:3:2. A reação foi realizada em metanol com a presença de base (NEt_3). A escolha por se utilizar $\text{In}(\text{SPh})_3$ ao invés de InCl_3 , na estequiometria 3:3 (metal/ligante), deve-se ao fato desta espécie formar o ânion $[\text{In}(\text{SPh})_4]^-$, o qual tem como objetivo ser o contraíon para o complexo formado. Além disso, devido a este ânion possuir hidrogênios, ele pode ser identificado por RMN de ^1H e fazer uma diferenciação destes metalacriptatos em relação ao composto **6a**.

Os sólidos obtidos foram analisados por espectroscopia de RMN de ^1H (**ANEXOS D5 e D7**) e de ^{13}C (**ANEXOS D6 e D8**), infravermelho (**ANEXOS B22 e B23**) e espectrometria de massas (**ANEXOS C20 e C21**). A ressonância magnética nuclear de ^1H revelou uma significativa diferença entre estes dois compostos no que diz respeito a presença de um tripleto com deslocamento químico de 8,31 ppm referente ao íon amônio. Teoricamente, o cátion NH_4^+ deveria apresentar somente um singleto já que os seus hidrogênios são equivalentes, porém como o átomo de nitrogênio ocorre em maior abundância na forma de ^{14}N ($I=1$) o que ocorre é o acoplamento $^{14}\text{N}-^1\text{H}$ ($J_{\text{N-H}} = 52,2$ Hz). Também é observado na mesma região, porém com menor intensidade, um dubleto referente ao acoplamento $^{15}\text{N}-^1\text{H}$ ($J_{\text{N-H}} = 75$ Hz). Estes valores estão de acordo com os relatados na literatura para este tipo de cátion (SANDERS et al., 1988). Em ambos espectros podem ser identificados os picos correspondentes ao ligante H_2L^1 : um singleto ($\text{CH}_{(\text{Fur})}$, 3 x 2H), dois quartetos ($\text{CH}_{2(\text{Etil})}$, 12 x 2H) e dois tripletos ($\text{CH}_{3(\text{Etil})}$, 12 x 3H). O ânion $[\text{In}(\text{SPh})_4]^-$ pode ser identificado através da presença de um dubleto ($o\text{-CH-SPh}$, 2 x 4 H) e dois tripletos ($m\text{-CH-SPh}$, 2 x 4 H e $p\text{-CH-SPh}$, 1 x 4 H). As atribuições dos picos encontrados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C podem ser conferidos nas Tabelas 19 e 20.

Tabela 19 – Lista das atribuições dos sinais presentes na análise de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C para o composto **6c**

Composto 6c	^1H (δ , ppm)	^{13}C (δ , ppm)
N-H	8,31 (t, $J_{^{14}\text{N}-^1\text{H}} = 52,2$ Hz) 8,31 (d, $J_{^{15}\text{N}-^1\text{H}} = 75$ Hz)	–
-CH- _{fur}	6,96 (s)	116,48
-C- _{fur}	–	152,46
C=O	–	161,73
C=S	–	176,10

-CH ₂ -etil	3,87 (q, $J = 7,1$ Hz)	46,88
	3,70 (q, $J = 7,1$ Hz)	46,70
-CH ₃ etil	1,27 (t, $J = 7,1$ Hz)	13,42
	1,15 (t, $J = 7,1$ Hz)	13,14
C-S _{SPh}	–	138,86
<i>o</i> -CH-SPh	7,34 (d, $J = 7,3$ Hz)	134,49
<i>m</i> -CH-SPh	6,90 (t, $J = 7,5$ Hz)	127,73
<i>p</i> -CH-SPh	6,84 (t, $J = 7,3$ Hz)	123,52

Tabela 20 – Lista das atribuições dos sinais presentes na análise de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C para o composto **6d**

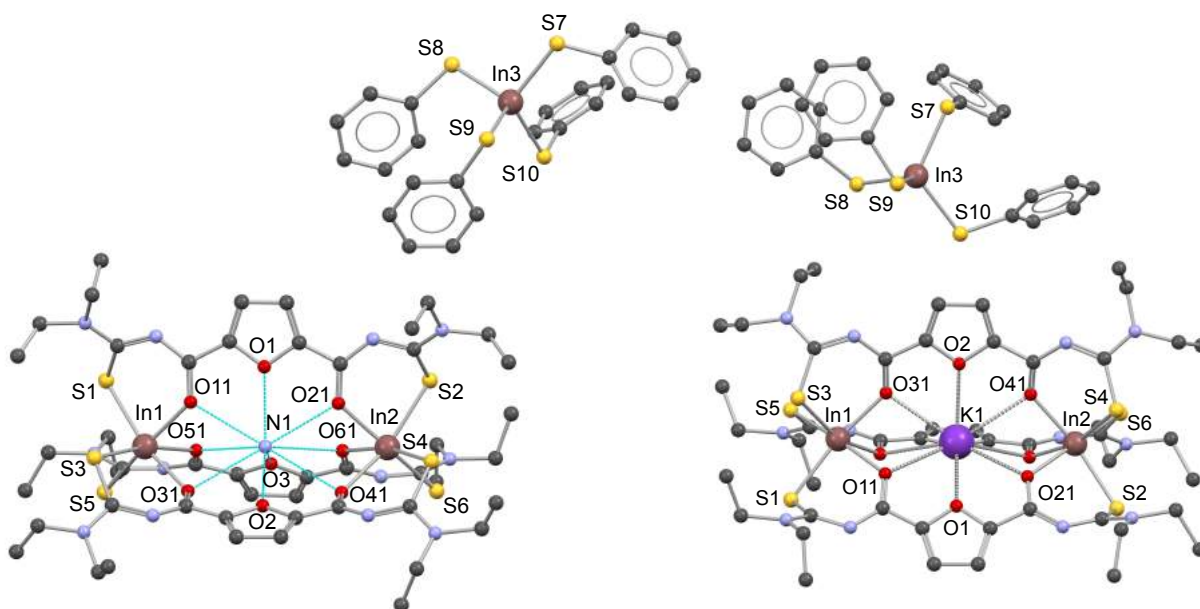
Composto 6d	¹ H (δ, ppm)	¹³ C (δ, ppm)
-CH _{fur}	6,96 (s)	116,26
-C _{fur}	–	152,52
C=O	–	161,83
C=S	–	152,52
-CH ₂ -etil	3,87 (q, $J = 7,0$ Hz)	46,86
	3,70 (q, $J = 6,9$ Hz)	46,64
-CH ₃ etil	1,26 (t, $J = 7,1$ Hz)	13,41
	1,15 (t, $J = 7,1$ Hz)	13,16
C-S _{SPh}	–	138,88
<i>o</i> -CH-SPh	7,34 (d, $J = 7,3$ Hz)	134,49
<i>m</i> -CH-SPh	6,90 (t, $J = 7,5$ Hz)	127,72
<i>p</i> -CH-SPh	6,84 (t, $J = 7,2$ Hz)	123,51

No que diz respeito às informações obtidas na espectroscopia de infravermelho, pode-se identificar a banda de estiramento νN-H em 3314 cm⁻¹ referente ao cátion NH₄⁺ somente para o composto **6c**. Já na espectrometria de massas, não foi possível a identificação do fragmento {NH₄ ⊂ [In₂(L¹)₃]}⁺ para o composto **6c** devido aos fenômenos de troca iônica com cátions Na⁺ e K⁺ durante o processo de ionização. Em contrapartida, o fragmento {K ⊂ [In₂(L¹)₃]}⁺ com razão massa/carga 1415 foi o pico majoritariamente detectado sem nenhum sinal evidente

de troca iônica, o que reitera a estabilidade destes metalacriptatos contendo íons potássio.

A determinação estrutural destas estruturas foi realizada após a obtenção de cristais adequados para a técnica de difração de raios X em monocristal a partir da redissolução dos sólidos em uma mistura 1:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Os compostos iônicos de fórmula $\{\text{M} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3][\text{In}(\text{SPh})_4]$, onde $\text{M} = \text{NH}_4^+$ (**6c**) e K^+ (**6d**) foram caracterizados estruturalmente e as suas representações gráficas podem ser conferidas na Figura 59.

Figura 59 – Representação das estruturas iônicas dos compostos $\{\text{M} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3][\text{In}(\text{SPh})_4]$, onde $\text{M} = \text{NH}_4^+$ (**6c**) e K^+ (**6d**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

As estruturas desses dois complexos apresentam a formação dos metalacriptatos esperados, no qual as cavidades centrais são ocupadas pelos cátions amônio e potássio nos compostos **6c** e **6d** respectivamente. As forças que mantêm o íon NH_4^+ na cavidade são predominantemente ligações de hidrogênio enquanto o íon K^+ é estabilizado através de ligações íon-dipolo. Infelizmente, os átomos de hidrogênio não puderam ser encontrados no mapa de densidade eletrônica. Os átomos de índio continuam a adotar uma geometria octaédrica distorcida nestes sistemas devido à coordenação com três quelatos S,O dos ligantes aroil*b*istiourea. Entretanto, o excesso de $\text{In}(\text{SPh})_3$ leva a formação do ânion

$[\text{In}(\text{SPh})_4]^-$ onde o átomo de índio(III) encontra-se em uma geometria tetrédrica. Apesar destes dois compostos possuírem diferentes empacotamentos, os quais serão discutidas a seguir, os comprimentos de ligação destes dois compostos são bastante parecidos entre si e podem ser conferidos na Tabela 21 a seguir.

Tabela 21 – Tabela comparativa de comprimentos de ligações (Å) selecionados dos compostos **6c** e **6d**

Composto	Cátion	M-O	In-O	In-S _{tu}	In-S _{Ph}	Centroide fur-fur ^a
6c	NH ₄ ⁺	2,686(2)/	2,174(3)/	2,5227(13)/	2,4468(11)/	3,465(3)
		3,020(3)	2,202(3)	2,5528(10)	2,4685(13)	
6d	K ⁺	2,689(2)/	2,184(2)/	2,5327(18)/	2,462(5)/	3,467(3)
		2,979(2)	2,214(2)	2,5646(10)	2,518(2)	

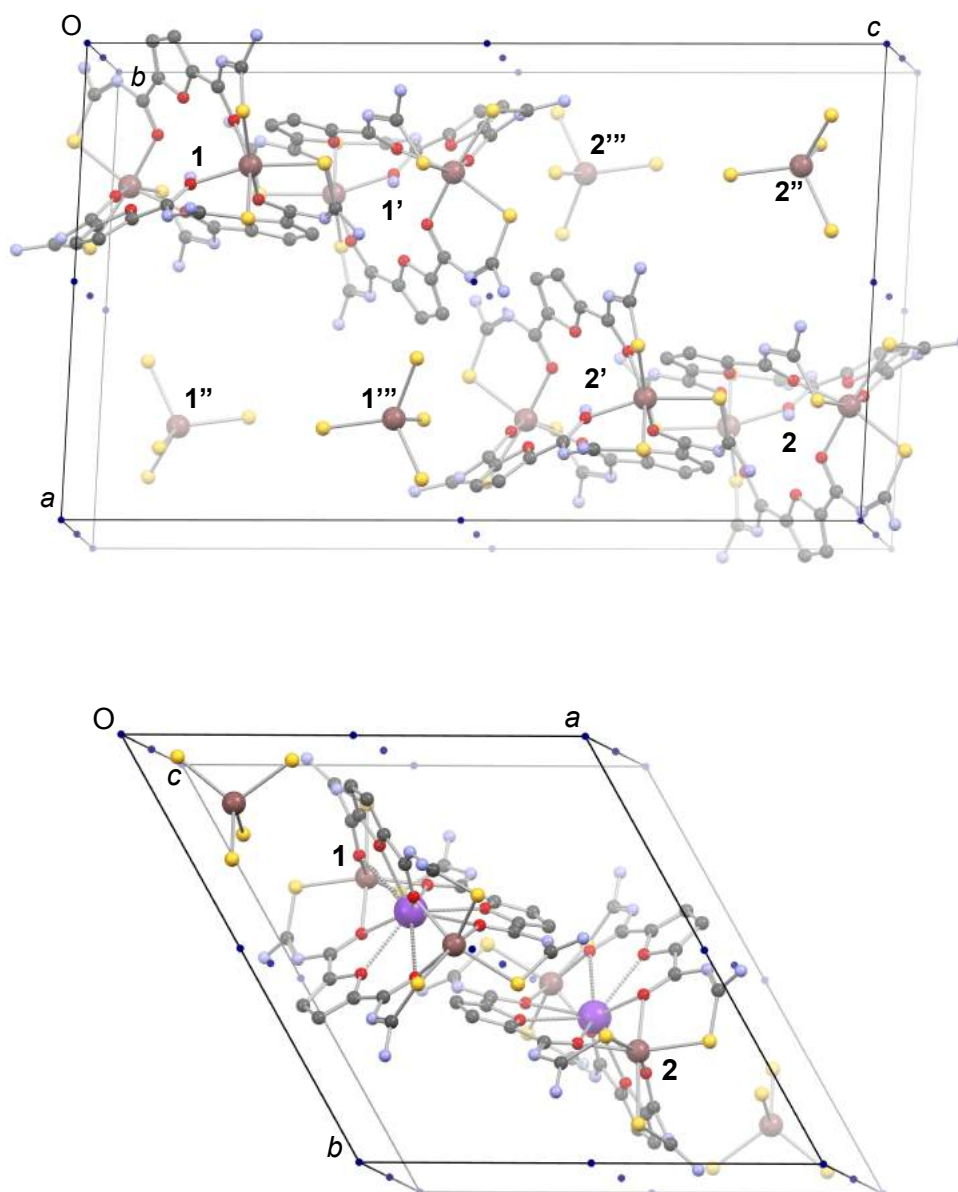
Desvio padrão em parêntese.

^a Distância entre centroides de dois anéis furano intermolecular.

Tanto composto **6c** quanto o composto **6d** cristalizam no sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$. Entretanto, o composto **6c** possui dois pares iônicos em sua unidade assimétrica ($Z = 4$, $Z' = 2$), enquanto que o composto **6d** possui apenas um par iônico ($Z = 2$, $Z' = 1$).

As celas unitárias com o conteúdo de cela e as respectivas operações de simetria estão representadas na Figura 60 respectivamente. A molécula 1 relaciona-se com ela mesma através da operação identidade $[1(x, y, z)]$ e com a molécula 2 através de um centro de inversão localizado no meio da cela unitária $[\bar{1}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})]$.

Figura 60 – Representação das celas unitárias dos compostos **6c** e **6d** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P\bar{1}$



Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P\bar{1}$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$).

4.6 COMPLEXOS MISTOS $Mn^{II}/K^+/M^{III}$ (7)

4.6.1 Metalacriptatos $\{K \subset [Mn^{II}M^{III}(L^1)_3]\}$; $M = Fe$ (7a) e In (7b)

Após a síntese e caracterização dos compostos anteriores, percebeu-se a possibilidade de construir sistemas mais complexos baseada no comportamento

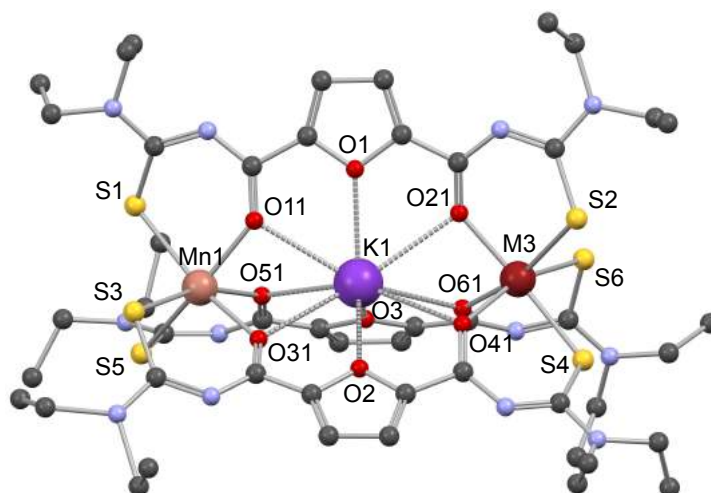
previsível de alguns íons. Por exemplo, o fato da cavidade dos metalacriptandos possuírem uma grande afinidade por íons potássio, os quais podem ser utilizadas para a construção de metalacriptatos aniônicos $\{K \subset [Mn_2(L^1)_3]\}^-$ (**4a**) e catiônicos $\{K \subset [In_2(L^1)_3]\}^+$ (**6c**). Além disso, também pode ocorrer a migração de um íon hidrogênio do meio para um dos nitrogênio internos dos ligantes aroilbístioureias para a formação do metalacriptato neutro $\{K \subset [Mn_2(HL^1)(L^1)_2]\}$ (**4a'**).

A ideia, então, foi de fixar uma estrutura do tipo $\{K \subset (L^1)_3\}^{5-}$, onde a carga do complexo seria neutralizada por dois metais em estados de oxidação diferentes. O preenchimento mais adequado para este tipo de sistema seria a utilização de um metal bivalente e outro trivalente. Devido à capacidade do átomo de manganês(II) em adquirir a geometria adequada para a formação dos metalacriptatos desejados, decidiu-se mantê-lo como fonte de M^{II} e apenas alterar o metal M^{III} . Dessa forma, dois metais trivalentes surgiram como alternativa para serem utilizados, índio(III) e ferro(III), devido ao fato de que ambos estes metais formam complexos octaédricos com derivados de aroilbístioureias.

A metodologia de síntese para a obtenção destes complexos com metais de valência mista foi baseada em reações de auto-organização na utilização dos sais metálicos na forma de cloretos em uma estequiometria 1:1:1:3 (KCl, $MnCl_2$ e $M^{III}Cl$, H_2L^1), em metanol, na presença de base (NEt_3). Nas duas reações houve a formação de precipitados, os quais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXOS C24 e C25**). É possível a observação da ausência de bandas NH do ligante H_2L^1 livre e do deslocamento do estiramento C=O do ligante livre de 1693 cm^{-1} para o complexo formado 1561 (**7a**) e 1550 (**7b**) cm^{-1} .

A elucidação estrutural destes compostos foi possível após a obtenção de cristais adequados para a técnica de difração de raios X em monocristal a partir da redissolução dos sólidos em uma mistura 1:1 $CH_2Cl_2/MeOH$. A caracterização estrutural dos compostos demonstrou a formação de estruturas com fórmula $\{K \subset [Mn^{II}M^{III}(L^1)_3]\}$, onde $M = Fe$ (**7a**) e In (**7b**). A representação geral destas estruturas pode ser visualizada na Figura 61.

Figura 61 – Representação da estrutura molecular dos compostos $\{K \subset [Mn^{II}M^{III}(L^1)_3]\}$; M = Fe (**7a**) ou In (**7b**)



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

As estruturas dos complexos **7a** e **7b** são bem semelhantes entre si. Como esperado, o íon potássio ocupa a cavidade central do metalacriptato em um ambiente de coordenação com nove átomos de oxigênio, oriundos de três ligantes $(L^1)^{2-}$, em uma geometria prismática trigonal triencapuzada. Em contrapartida, os demais metais são coordenados por três quelatos S,O do ligante e adotam uma geometria octaédrica distorcida.

Na caracterização estrutural do composto **7a**, não é possível diferenciar com precisão os átomos de manganês(II) e ferro(III) devido a proximidade de seus números atômicos e, principalmente, por serem isoeletrônicos, o que resulta em fatores de espalhamento praticamente idênticos. Entretanto, a atribuição desses átomos metálicos durante o refinamento da estrutura levou em consideração as distâncias de ligação M-O e M-S. É possível observar que um dos átomos possui distâncias ligeiramente menores em relação ao outro, o qual foi atribuído como Fe^{III} devido ao seu menor raio iônico. As distâncias Mn-O e Mn-S estão de acordo com outros compostos de manganês apresentados neste trabalho.

Para o composto **7b**, no qual foi utilizado índio(III) não ocorre uma diferenciação dos átomos de Mn^{II} e In^{III} para a ocupação de uma posição em especial, possivelmente pela semelhança entre os seus respectivos raios iônicos. Este fato é percebido pois a densidade eletrônica encontrada no mapa de Fourier não corresponde a estes elementos, mas sim algo intermediário. Dessa forma, as

duas posições em que poderiam estar estes metais foi tratada como uma desordem substitucional. O refinamento utilizando estes parâmetros foi satisfatório e a ocupação calculada para cada uma das posições foi de 58,2% Mn/ 41,8% In para o sítio 1 e 43,6% Mn/ 56,4% In para o sítio 2. A Tabela 22 traz uma comparação entre os comprimentos de ligação dos compostos **7a** e **7b**.

Tabela 22 – Tabela comparativa de comprimentos ligações (Å) selecionados dos compostos **7a** e **7b**

M ^{III}	M ^{III} -K	Mn-K	M ^{III} -O	M ^{III} -S	Mn-O	Mn-S	K-O
Fe	3,706(2)	3,688(2)	2,051(2)/ 2,084(2)	2,450(2)/ 2,500(2)	2,105(3)/ 2,117(3)	2,515(2)/ 2,519(2)	2,710(2)/ 2,964(3)
In	3,783(6)	3,780(6)	2,156(7)/ 2,201(6)	2,516(5)/ 2,562(6)	2,143(5)/ 2,191(6)	2,522(6)/ 2,577(7)	2,724(3)/ 2,980(3)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

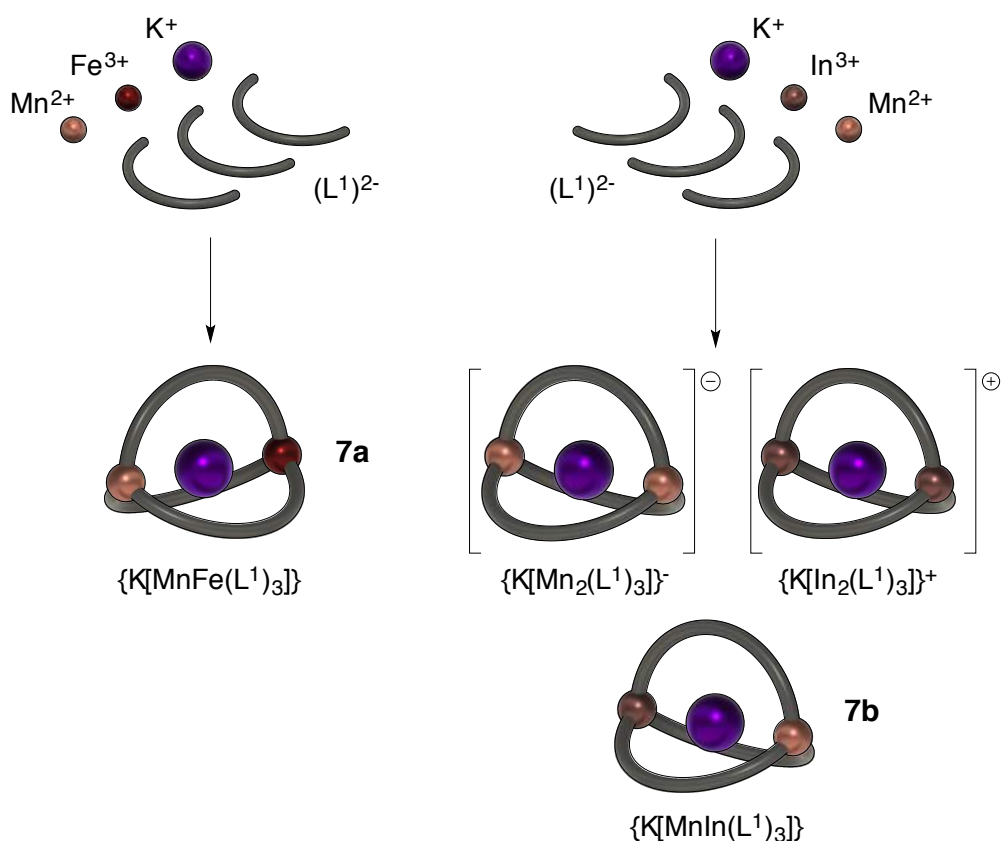
A espectrometria de massas também foi utilizada para analisar os compostos **7a** e **7b** (**ANEXOS C22 e C23**), onde foi possível a identificação dos fragmentos $[M - NEt_2]^+$ e $[M + H]^+$ com razões massa/carga de 1224 e 1297 respectivamente para o composto **7a**. Devido a semelhança de massa atômica para os átomos de manganês e ferro. Além disso, também é encontrado o fragmento referente ao $[M - L^1]^+$ com razão massa/carga de 914, o qual só faz sentido caso o átomo de ferro(III) tenha sofrido redução para ferro (II) durante o processo de análise.

Em contrapartida, para o composto **7b** foram encontrados os fragmentos referentes a mistura dos metais manganês(II) e índio(III) nestas estruturas. O principal pico encontrado é referente ao íon $[KIn_2(L^1)_3]^+$ em 1415 o que indica que estas estruturas estão na forma do par iônico $\{K \subset [In_2(L^1)_3]^+\}$ e $\{K \subset [Mn_2(L^1)_3]^{-}\}$. Entretanto também é encontrado o pico referente $[M + H]$ em 1356 com uma intensidade relativa de 10% em relação ao fragmento anterior.

Uma hipótese para o comportamento destes íons pode ser discutida em relação ao tamanho dos átomos M^{III} em relação ao átomo de Mn^{II}. No caso do composto **7a**, a diferença de tamanho entre as duas espécies ocasiona em uma organização mais específica onde os dois metais de diferentes estados de oxidação são encontrados no mesmo complexo. Contudo, a utilização de um metal como índio(III), o qual apesar de ser trivalente possui um tamanho semelhante ao átomo de manganês(II), faz com que o ligante não distinga estes metais de forma

apropriada fazendo com que se organizassem de uma forma até certo ponto randômica. Na Figura 62 está representada a proposta de organização para estes sistemas.

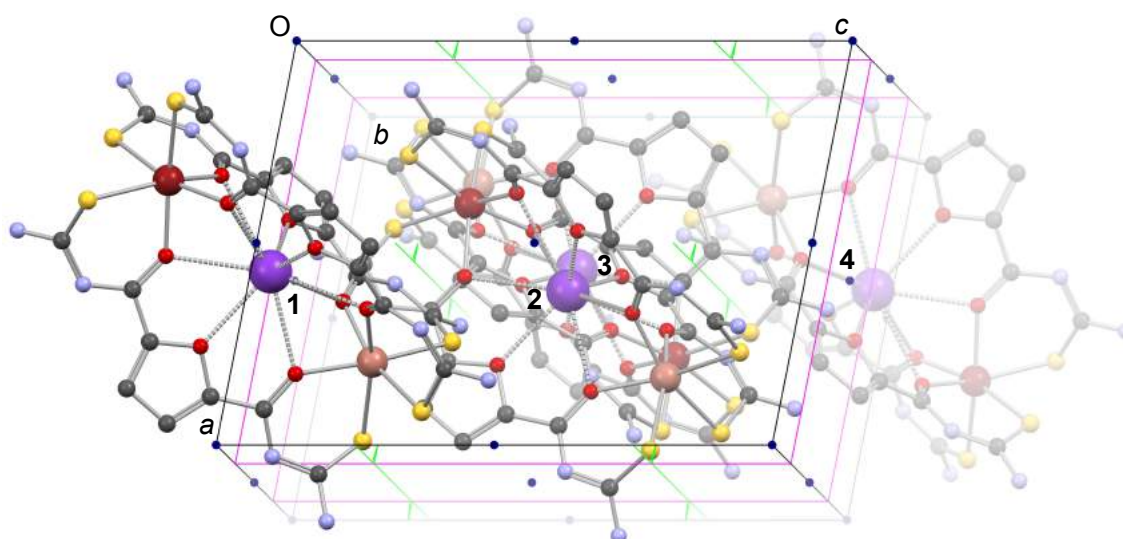
Figura 62 – Proposta de auto-organização para os complexos **7a** e **7b**



Os compostos **7a** e **7b** são isoestruturais e cristalizam no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. Este grupo espacial é centrossimétrico e possui 4 unidades assimétricas no interior da cela unitária. Como há ausência de simetria local na molécula, o número de unidades assimétricas é o mesmo número de moléculas ($Z=Z'=4$).

A Figura 62 mostra a representação da cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria dos compostos **7**. Para correlacionar as quatro moléculas presentes na cela, utilizou-se a molécula **1** como referência. A operação de simetria para cada uma das moléculas é dada por: [1] $1(x, y, z)$, [2] $2_1(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4})$, [3] *Glide* $n(x, \frac{1}{4}, z)$ e [4] $\bar{1}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Figura 63 – Representação da cela unitária dos compostos $\{K \subset [Mn^II M^III(L^1)_3]\}$; M= Fe (**7a**) e In (**7b**) com o conteúdo de cela e os operadores de simetria respectivos ao grupo espacial $P2_1/n$



Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, para o grupo espacial $P2_1/n$ estão mostrados da seguinte forma: ponto azul (centro de inversão $\bar{1}$), linha verde com triângulos (eixo de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosa (plano de espelhamento-deslizamento *glide* n).

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 (ARMAREGO; CHAI, 2013). 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

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

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

5.1.2.2 Análise Elementar (A.E.)

As análises elementares dos compostos **1a-1d** foram realizadas em um analisador elementar Heraeus Vario EL (Elementar Analysensysteme GnbH), pertencente a Freie Universität Berlin (Institut für Chemie und Biochemie), para a determinação percentual em massa de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Os demais compostos foram analisados 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 de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

5.1.2.3 *Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)*

Os espectros referentes às análises de absorção na região do infravermelho foram realizados em um equipamento Bruker Tensor 27, de posse da Universidade Federal de Santa Maria. Os compostos foram misturados com 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} .

5.1.2.4 *Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$)*

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C dos ligantes e dos compostos **5b**, **5c**, **7c** e **7d** foram obtidos de um espectrômetro Bruker DPX-RMN, com frequências de operação de 600 MHz (^1H) e 150 MHz (^{13}C), situados no Departamento de Química – UFSM. Para as análises os compostos foram dissolvidos em solvente deuterado (CDCl_3 em todos os casos) sem tratamento prévio. Os espectros utilizaram como padrão interno tetrametilsilano tanto para ^1H quanto para ^{13}C e os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao sinal de cada solvente utilizado.

5.1.2.5 *Espectrometria de massas de ionização por eletrospray (IES-EM)*

Os espectros de massas dos compostos foram realizados em um equipamento Agilente 6210 IES-EM, 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. As amostras foram preparadas a partir da dissolução dos sólidos com uma pequena quantidade de CH_2Cl_2 seguida pela adição de um solvente polar: acetonitrila (MeCN) ou metanol (MeOH) dependendo da amostra.

5.1.2.6 Difração de raios X em monocristal

Os monocristais obtidos a partir da cristalização e recristalização dos produtos foram analisados em um equipamento de difração de raios X em monocristal marca Bruker modelo D8 Venture e as imagens foram coletadas por um detector de área do tipo CMOS, modelo Photon 100. A fonte de radiação utilizada foi um alvo de molibdênio ou prata com comprimento de onda de radiação igual a 0,71073 Å ($K\alpha$) ou 0,56086 Å ($K\alpha$) respectivamente e monocromador de grafite.

Para a determinação da cela unitária foram realizadas a coleta de duas matrizes (cada uma com conjunto de 12 imagens – ω scan com intervalo de 0,5°), as quais são indexadas pelo programa APEX3 (BRUKER USA, 2015). 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, quatro, com varredura (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 realizada a integração das imagens para diminuir os dados utilizando o programa *SAINTE* e as correções de absorção foram feitas pelo programa *SADABS*. As intensidades finais foram usadas para determinar a solução inicial através do método *Intrinsic Phasing* utilizando o programa *XT/SHELXT* (SHELDRICK, 2015a). Os átomos não localizados durante a solução ou atribuídos de forma equivocada foram localizados ou corrigidos e adicionados em um ciclo de refinamento através do programa *XL/SHELXL* (SHELDRICK, 2015b) na interface *APEX3* ou *Shelxle* (HÜBSCHLE; SHELDRICK; DITTRICH, 2011). Após todos os átomos serem localizados e atribuídos corretamente, alguns outros ciclos de refinamentos foram realizados e o comando *ANIS* foi inserido ao refinamento para adicionar os parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não hidrogenóides. 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 hidrogenóides. Por fim, o parâmetro *w* (*weight*) foi atualizado após a convergência dos valores durante o ciclo de até 10 refinamentos. As Tabelas 23-35 contendo os dados cristalográficos dos compostos 1-7 foram geradas utilizando o programa APEX3.

Os dados de difração de raios X em monocristal dos compostos **1a-1d**, foram obtidos em um difratômetro D8 Venture CCD (**1a-1d**) pertencente a Freie Universität Berlin – Alemanha. Também foi utilizada a interface de solução e refinamento *Olex2* (DOLOMANOV et al., 2009) e WinGX (FARRUGIA, 2012).

Para a representação tridimensional dos compostos determinados por difração de raios X em monocristal utilizou-se o programa de cristalografia *Mercury CSD*, versão 3.10 (MACRAE et al., 2006). Para a representação das elipsoides (**ANEXO A**), utilizou-se o programa *Ortep-3* (FARRUGIA, 2012).

Tabela 23 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: [ReO(BztuEt₂)₂(OSiMe₃)] (**1a**) e [ReO(BztuEt₂)₂(OSiPh₃)] (**1b**)

Composto	1a	1b
Fórmula molecular	C ₂₇ H ₃₉ N ₄ O ₄ ReS ₂ Si	C ₄₂ H ₄₅ N ₄ O ₄ ReS ₂ Si
Cor	Violeta	Violeta
Massa molecular (g mol ⁻¹)	762,17	948,24
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Mo/0,71073
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	15,7648(12)	11,4876(11)
b (Å)	8,6406(6)	17,6862(17)
c (Å)	23,7055(17)	19,7402(19)
α (°)	90,00	90,00
β (°)	102,529(2)	94,631(3)
γ (°)	90,00	90,00
Volume (Å ³)	3152,2(4)	3997,6(7)
Z	4	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1,606	1,58
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	4,063	3,22
F(000)	1528	1912
Dimensões do Cristal (mm)	0,20 × 0,13 × 0,06	0,40 × 0,30 × 0,30
Região de varredura angular 2θ (°)	2,52 a 27,91	2,29 a 29,04
	-20 ≤ h ≤ 20	-15 ≤ h ≤ 15
Índices de Varredura h, k, l	-11 ≤ k ≤ 11	-23 ≤ k ≤ 23
	-31 ≤ l ≤ 31	-26 ≤ l ≤ 26
Reflexões coletadas	91587	114941
Reflexões independentes	7543	9637
R _{int}	0,0290	0,0340
R _{sigma}	0,0139	0,0163
Dados/Restrições/Parâmetros	7543/6/695	9637/0/487
Goodness-of-fit (F ²)	1,251	1,123
Índices de discordância finais [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0,0253; wR ₂ = 0,0457	R ₁ = 0,0172; wR ₂ = 0,0369
Índices de discordância finais [todos dados]	R ₁ = 0,0399; wR ₂ = 0,0530	R ₁ = 0,0218; wR ₂ = 0,0385
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,558/-0,923	0,92/-0,80

* R₁ = Σ|F_o-F_c|/Σ|F_o|; wR₂ = [Σ w(F_o² - F_c²)²/(Σ wF_o²)²]^{1/2}.

Tabela 24 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: [ReO{isoph(tuEt₂)₂}(OSiMe₃)₂] (1c) e [ReO{isoph(tuEt₂)₂}(OSiPh₃)₂·2CHCl₃] (1d)

Composto	1c	1d
Fórmula molecular	C ₄₂ H ₆₆ N ₈ O ₈ Re ₂ S ₄ Si ₂	C ₇₄ H ₈₀ Cl ₆ N ₈ O ₈ Re ₂ S ₄ Si ₂
Cor	Violeta	Violeta
Massa molecular (g mol ⁻¹)	1367,84	1978,98
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Mo/0,71073
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	C2/c	P $\bar{1}$
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	28,350(4)	12,0920(5)
b (Å)	11,5601(14)	13,3834(6)
c (Å)	17,034(2)	14,5038(6)
α (°)	90,00	112,1920(10)
β (°)	94,035(3)	90,3980(10)
γ (°)	90,00	112,7180(10)
Volume (Å ³)	5568,8(12)	1972,34(15)
Z	4	1
ρ_{calc} (g/cm ³)	1,631	1,666
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	4,589	3,465
F(000)	2720	988
Dimensões do Cristal (mm)	0,25 × 0,2 × 0,08	0,32 × 0,30 × 0,29
Região de varredura angular 2 θ (°)	2,22 a 28	2,75 a 28,33
	-37 ≤ h ≤ 37	-16 ≤ h ≤ 14
Índices de Varredura h, k, l	-15 ≤ k ≤ 15	-17 ≤ k ≤ 17
	-19 ≤ l ≤ 22	-19 ≤ l ≤ 19
Reflexões coletadas	66701	42469
Reflexões independentes	6713	9791
R _{int}	0,0259	0,0252
R _{sigma}	0,0134	0,0207
Dados/Restrições/Parâmetros	6713/0/305	9791/0/520
Goodness-of-fit (F ²)	1,083	1,080
Índices de discordância finais [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0144; wR ₂ = 0,0378	R ₁ = 0,0261; wR ₂ = 0,0650
Índices de discordância finais [todos dados]	R ₁ = 0,0170; wR ₂ = 0,0387	R ₁ = 0,0297; wR ₂ = 0,0673
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,10/-0,707	1,476/-1,005

* R₁ = $\sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$; wR₂ = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (\sum wF_o^2)]^{1/2}$.

Tabela 25 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{DMSO})_2]$ (**2a**) e $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2b**)

Composto	2a	2b
Fórmula molecular	$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_6$	$\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4$
Cor	Amarelo	Amarelo
Massa molecular (g mol^{-1})	1031,12	1035,67
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Mo/0,71073
Temperatura (K)	100(2)	295(2)
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$C2/c$
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	8,2942(5)	38,054(3)
b (Å)	9,7221(6)	7,1933(5)
c (Å)	15,1901(9)	22,7889(19)
α (°)	89,268(2)	90
β (°)	76,951(2)	125,784(2)
γ (°)	85,505(2)	90
Volume (Å ³)	1189,57(12)	5060,3(7)
Z	1	4
ρ_{calc} (g/cm^3)	1,439	1,359
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	0,849	0,725
F(000)	538	2170
Dimensões do Cristal (mm)	0,173 × 0,100 × 0,052	0,416 × 0,086 × 0,080
Região de varredura angular 2θ (°)	2,51 a 30,56	2,20 a 31,02
	$-11 \leq h \leq 11$	$-54 \leq h \leq 54$
Índices de Varredura h, k, l	$-13 \leq k \leq 13$	$-9 \leq k \leq 10$
	$-21 \leq l \leq 21$	$-32 \leq l \leq 32$
Reflexões coletadas	45608	125768
Reflexões independentes	7279	7918
R_{int}	0,0965	0,0773
R_{sigma}	0,0576	0,0367
Dados/Restrições/Parâmetros	7279/0/277	7918/8/326
Goodness-of-fit (F^2)	1,030	1,083
Índices de discordância finais [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0339$; $wR_2 = 0,0819$	$R_1 = 0,0596$; $wR_2 = 0,1633$
Índices de discordância finais [todos dados]	$R_1 = 0,0495$; $wR_2 = 0,0967$	$R_1 = 0,0962$; $wR_2 = 0,1884$
Densidade eletrônica residual ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0,436/-0,512	1,404/-0,351

* $R_1 = \Sigma|F_o - F_c|/\Sigma|F_o|$; $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/(\Sigma wF_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabela 26 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas dos complexos: $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2 \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}_n$ (**3a**) e $\{\text{Rb} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}_n$ (**3b**)

Composto	3a	3b
Fórmula molecular	$\text{C}_{34,86}\text{H}_{51,59}\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{10}\text{NaS}_4$	$\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{RbS}_4$
Cor	Amarelo escuro	Amarelo
Massa molecular (g mol^{-1})	1000,96	1019,22
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Mo/0,71073
Temperatura (K)	296(2)	297(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrômbico
Grupo espacial	$C2/c$	$P2_12_12_1$
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	10,6118(5)	12,7592(7)
b (Å)	32,5388(12)	15,2549(9)
c (Å)	14,4681(6)	23,8608(14)
α (°)	90	90
β (°)	100,651(2)	90
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	4909.7(4)	4644,3(5)
Z	4	4
ρ_{calc} (g/cm^3)	1,346	1,458
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	0,744	1,818
F(000)	2077	2088
Dimensões do Cristal (mm)	$0,393 \times 0,186 \times 0,044$	$0,167 \times 0,098 \times 0,042$
Região de varredura angular 2θ (°)	2,28 a 26,37	2,17 a 30,49
	$-13 \leq h \leq 13$	$-18 \leq h \leq 14$
Índices de Varredura h, k, l	$-40 \leq k \leq 40$	$-16 \leq k \leq 21$
	$-18 \leq l \leq 18$	$-34 \leq l \leq 18$
Reflexões coletadas	31354	18822
Reflexões independentes	4963	12130
R_{int}	0,0376	0,0507
R_{sigma}	0,0258	0,1808
Dados/Restrições/Parâmetros	4963/0/313	12130/30/544
Goodness-of-fit (F^2)	0,980	1,036
Índices de discordância finais [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0403$; $wR_2 = 0,0982$	$R_1 = 0,0706$; $wR_2 = 0,1500$
Índices de discordância finais [todos dados]	$R_1 = 0,0599$; $wR_2 = 0,1076$	$R_1 = 0,1905$; $wR_2 = 0,1845$
Densidade eletrônica residual (e \AA^{-3})	0,773/-0,523	0,839/-0,919
Parâmetro Flack		0,039(14)

* $R_1 = \Sigma|F_o - F_c|/\Sigma|F_o|$; $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(\Sigma wF_o^2)^{1/2}$.

Tabela 27 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas dos complexos: {Cs \subset [Mn₂(L¹)₂](OAc)}_n (**3c**) e {Tl \subset [Mn₂(L¹)₂](OAc)}_n (**3d**)

Composto	3c	3d
Fórmula molecular	C ₃₄ H ₄₇ CsMn ₂ N ₈ O ₈ S ₄	C ₃₄ H ₄₇ Mn ₂ N ₈ O ₈ S ₄ Tl
Cor	Amarelo	Amarelo
Massa molecular (g mol ⁻¹)	1066,82	1138,28
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Mo/0,71073
Temperatura (K)	298(2)	100(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrômico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	13,000(6)	12,6483(12)
b (Å)	15,671(7)	15,0738(17)
c (Å)	23,265(11)	23,542(2)
α (°)	90	90
β (°)	104,05(3)	90
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	4598(4)	4494,6(8)
Z	4	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1,541	1,682
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	1,565	4,370
F(000)	2160	2264
Dimensões do Cristal (mm)	0,196 × 0,084 × 0,042	0,220 × 0,180 × 0,110
Região de varredura angular 2θ (°)	2,22 a 30,64	2,27 a 30,62
	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 18
Índices de Varredura <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 21
	-32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-30 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflexões coletadas	111463	25708
Reflexões independentes	13736	12666
R _{int}	0,0628	0,1240
R _{sigma}	0,0687	0,3141
Dados/Restrições/Parâmetros	13736/0/523	12666/156/523
Goodness-of-fit (F ²)	1,014	0,977
Índices de discordância finais [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0517; wR ₂ = 0,1109	R ₁ = 0,0800; wR ₂ = 0,1150
Índices de discordância finais [todos dados]	R ₁ = 0,1348; wR ₂ = 0,1372	R ₁ = 0,2039; wR ₂ = 0,1405
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,792/-0,656	1,899/-2,331
Parâmetro <i>Flack</i>		0,029(10)

* R₁ = Σ|F_o-F_c|/Σ|F_o|; wR₂ = [Σ w(F_o² - F_c²)²/(Σ wF_o²)²]^{1/2}.

Tabela 28 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $(Et_3NH)\{K \subset [Mn_2(L^1)_3]\} \cdot 2H_2O$ (**4a**) e $\{K \subset [Mn_2(HL^1)(L^1)_2]\} \cdot H_2O$ (**4a'**)

Composto	4a	4a'
Fórmula molecular	$C_{54}H_{82}KMn_2N_{13}O_{11}S_6$	$C_{48}H_{69}KMn_2N_{12}O_{10}S_6$
Cor	Amarelo	Amarelo
Massa molecular ($g\ mol^{-1}$)	1429,65	1314,19
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Mo/0,71073
Temperatura (K)	100(2)	102(2)
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	13,4761(10)	10,412(2)
b (Å)	16,4505(13)	33,603(7)
c (Å)	30,861(2)	17,832(4)
α (°)	90	90
β (°)	90	105,59
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	6841,5(9)	6009,0(2)
Z	4	4
ρ_{calc} (g/cm^3)	1,388	1,451
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	0,676	0,761
F(000)	2996	2734
Dimensões do Cristal (mm)	0,248 × 0,149 × 0,068	0,320 × 0,078 × 0,056
Região de varredura angular 2θ (°)	2,33 a 28,38	2,17 a 30,55
	$-18 \leq h \leq 15$	$-14 \leq h \leq 14$
Índices de Varredura h, k, l	$-21 \leq k \leq 22$	$-47 \leq k \leq 47$
	$-41 \leq l \leq 41$	$-25 \leq l \leq 25$
Reflexões coletadas	100021	205312
Reflexões independentes	17054	18381
R_{int}	0,1018	0,0563
R_{sigma}	0,1136	0,0346
Dados/Restrições/Parâmetros	17054/0/800	18381/0/809
Goodness-of-fit (F^2)	1,036	1,031
Índices de discordância finais [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0613$; $wR_2 = 0,1313$	$R_1 = 0,0361$; $wR_2 = 0,0753$
Índices de discordância finais [todos dados]	$R_1 = 0,1178$; $wR_2 = 0,1480$	$R_1 = 0,0584$; $wR_2 = 0,0825$
Densidade eletrônica residual ($e\ \text{\AA}^{-3}$)	1,100/-0,856	0,905/-0,804
Parâmetro Flack	0,00(2)	

* $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (\sum wF_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabela 29 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas dos complexos: $(Et_3NH)\{H_3O \subset [Mn_2(L^1)_3]\} \cdot 2H_2O$ (**4b**) e $(Et_3NH)\{Rb \subset [Mn_2(L^1)_3]\} \cdot MeOH$ (**4c**)

Composto	4b	4c
Fórmula molecular	$C_{56}H_{90}Mn_2N_{13}O_{11}S_6$	$C_{55}H_{85}Mn_2N_{13}O_{10}RbS_6$
Cor	Amarelo	Amarelo
Massa molecular ($g\ mol^{-1}$)	1423,64	1476,06
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Mo/0,71073
Temperatura (K)	100(2)	116(2)
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	14,2439(12)	14,2136(7)
b (Å)	16,1182(15)	16,1828(7)
c (Å)	29,918(2)	30,0517(11)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	6868,8(10)	6912,4(5)
Z	4	4
ρ_{calc} (g/cm^3)	1,377	1,418
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	0,614	1,308
F(000)	3004	3076
Dimensões do Cristal (mm)	0,576 × 0,300 × 0,218	0,451 × 0,304 × 0,200
Região de varredura angular 2θ (°)	2,34 a 30,61	2,34 a 30,58
	$-20 \leq h \leq 19$	$-20 \leq h \leq 20$
Índices de Varredura h, k, l	$-23 \leq k \leq 22$	$-23 \leq k \leq 23$
	$-39 \leq l \leq 42$	$-42 \leq l \leq 42$
Reflexões coletadas	79970	155686
Reflexões independentes	21052	21022
R_{int}	0,0365	0,0480
R_{sigma}	0,0460	0,0492
Dados/Restrições/Parâmetros	21052/7/846	21022/0/800
Goodness-of-fit (F^2)	1,044	1,079
Índices de discordância finais [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0475$; $wR_2 = 0,1074$	$R_1 = 0,0564$; $wR_2 = 0,1471$
Índices de discordância finais [todos dados]	$R_1 = 0,0619$; $wR_2 = 0,1134$	$R_1 = 0,0682$; $wR_2 = 0,1532$
Densidade eletrônica residual ($e\ \text{\AA}^{-3}$)	0,872/-0,701	1,982/-0,867
Parâmetro Flack	0,021(4)	0,13(2)

* $R_1 = \Sigma|F_o - F_c|/\Sigma|F_o|$; $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/(\Sigma wF_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabela 30 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $\{\text{Sr}(\text{MeOH})_2 \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4d**) e $\{\text{Ba}(\text{MeOH})_2 \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4e**)

Composto	4d	4e
Fórmula molecular	$\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{Mn}_2\text{N}_{12}\text{O}_{11}\text{S}_6\text{Sr}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{BaMn}_2\text{N}_{12}\text{O}_{11}\text{S}_6$
Cor	Amarelo	Amarelo
Massa molecular (g mol^{-1})	1409,07	1458,79
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Mo/0,71073
Temperatura (K)	100(2)	295(2)
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	9,9971(9)	10,3506(13)
b (Å)	15,9598(14)	16,2649(19)
c (Å)	21,199(2)	21,311(2)
α (°)	86,252(3)	85,515(4)
β (°)	77,087(3)	78,027(4)
γ (°)	78,690(3)	75,933(4)
Volume (Å ³)	3232,0(5)	3403,0(7)
Z	2	2
ρ_{calc} (g/cm^3)	1,448	1,424
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	1,463	1,181
F(000)	1460	1496
Dimensões do Cristal (mm)	0,376 × 0,294 × 0,086	0,322 × 0,271 × 0,120
Região de varredura angular 2θ (°)	2,34 a 28,43	2,31 a 30,74
	$-13 \leq h \leq 13$	$-14 \leq h \leq 14$
Índices de Varredura h, k, l	$-19 \leq k \leq 21$	$-23 \leq k \leq 23$
	$-28 \leq l \leq 28$	$-30 \leq l \leq 30$
Reflexões coletadas	123909	263289
Reflexões independentes	16168	20959
R_{int}	0,0573	0,0641
R_{sigma}	0,0434	0,0390
Dados/Restrições/Parâmetros	16168/20/807	20959/1/769
Goodness-of-fit (F^2)	1,062	1,103
Índices de discordância finais [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0464$; $wR_2 = 0,0863$	$R_1 = 0,0586$; $wR_2 = 0,1316$
Índices de discordância finais [todos dados]	$R_1 = 0,0824$; $wR_2 = 0,1053$	$R_1 = 0,1011$; $wR_2 = 0,1559$
Densidade eletrônica residual ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0,825/-1,051	0,932/-0,964

* $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (\sum wF_o^2)]^{1/2}$.

Tabela 31 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura molecular do complexo: $\{\text{Na}(\text{MeOH})_2 \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})(\text{MeOH})\}$ (**5b**)

Composto	5b
Fórmula molecular	$\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{NaO}_{11}\text{S}_4\text{Zn}_2$
Cor	Incolor
Massa molecular (g mol^{-1})	1070,02
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073
Temperatura (K)	100(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
<i>Dimensões da cela unitária</i>	
a (Å)	9,8036(9)
b (Å)	10,1491(9)
c (Å)	24,3706(19)
α (°)	90
β (°)	99,372(3)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2392,5
Z	2
ρ_{calc} (g/cm^3)	1,485
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	1,249
F(000)	1113
Dimensões do Cristal (mm)	0,278 × 0,142 × 0,090
Região de varredura angular 2θ (°)	2,18 a 30,56
	$-14 \leq h \leq 13$
Índices de Varredura h, k, l	$-14 \leq k \leq 14$
	$-30 \leq l \leq 34$
Reflexões coletadas	98828
Reflexões independentes	7317
R_{int}	0,0305
R_{sigma}	0,0143
Dados/Restrições/Parâmetros	7317/1/292
Goodness-of-fit (F^2)	1,042
Índices de discordância finais [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0534$; $wR_2 = 0,1164$
Índices de discordância finais [todos dados]	$R_1 = 0,0729$; $wR_2 = 0,1302$
Densidade eletrônica residual ($e \text{ \AA}^{-3}$)	1,239/-1,549

* $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (\sum wF_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabela 32 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas dos complexos: $\{K(MeOH) \subset [Zn_2(L^1)_2](OAc)_2\} \cdot 2CH_2Cl_2$ (**5c**) e $\{Cs \subset [Zn_2(L^1)_2](OAc)_n\}$ (**5d**)

Composto	5c	5d
Fórmula molecular	$C_{72}H_{10}Cl_4K_2N_{16}O_{18}S_8Zn_4$	$C_{34}H_{47}CsN_8O_8S_4Zn_2$
Cor	Incolor	Incolor
Massa molecular ($g\ mol^{-1}$)	2221,68	1081,20
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Ag/0,56086
Temperatura (K)	120(2)	100(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1$
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	13,8872(9)	17,2249(14)
b (Å)	13,3566(9)	15,1054(11)
c (Å)	25,9303(18)	26,0685(19)
α (°)	90	90
β (°)	97,081(2)	97,451(2)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	4773,0	6725,5
Z	2	6
ρ_{calc} (g/cm^3)	1,546	1,602
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	1,437	1,113
F(000)	2296	3276
Dimensões do Cristal (mm)	0,296 × 0,047 × 0,039	0,150 × 0,048 × 0,032
Região de varredura angular 2θ (°)	2,20 a 30,62	1,88 a 20,09
Índices de Varredura h, k, l	$-17 \leq h \leq 19$	$-21 \leq h \leq 21$
	$-18 \leq k \leq 19$	$-18 \leq k \leq 18$
	$-36 \leq l \leq 37$	$-31 \leq l \leq 31$
Reflexões coletadas	67160	169421
Reflexões independentes	14657	25591
R_{int}	0,0614	0,1028
R_{sigma}	0,0682	0,0739
Dados/Restrições/Parâmetros	14657/1/573	25591/7/1472
Goodness-of-fit (F^2)	1,086	1,121
Índices de discordância finais [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0647$; $wR_2 = 0,1576$	$R_1 = 0,0734$; $wR_2 = 0,1589$
Índices de discordância finais [todos dados]	$R_1 = 0,1027$; $wR_2 = 0,1703$	$R_1 = 0,0855$; $wR_2 = 0,1647$
Densidade eletrônica residual ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0,976/-2,233	2,773/-2,593
Parâmetro Flack		0,054(9)

* $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (\sum wF_o^2)]^{1/2}$.

Tabela 33 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $\{(H_2O)_{0,4} \subset [In_2(L^1)_3]\} \cdot \frac{1}{4}(H_2O)$ (**6a**) e $[In_2(L^2)_3]$ (**6b**)

Composto	6a	6b
Fórmula molecular	$C_{48}H_{71,3}In_2N_{12}O_{11,65}S_6$	$C_{48}H_{66}In_2N_{12}O_6S_9$
Cor	Incolor	Incolor
Massa molecular (g mol ⁻¹)	1409,12	1423,29
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Mo/0,71073
Temperatura (K)	297(2)	296(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/c$	$P2_1/n$
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	16,890(4)	16,708(3)
b (Å)	18,151(5)	19,127(3)
c (Å)	20,433(5)	20,677(4)
α (°)	90	90
β (°)	99,591(8)	109,986(5)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	6177	6210.0(2)
Z	4	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	1,515	1,522
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	1,013	1,100
F(000)	2880	2904
Dimensões do Cristal (mm)	0,165 × 0,088 × 0,052	0,310 × 0,070 × 0,060
Região de varredura angular 2θ (°)	2,45 a 25,80	1,86 a 26,40
	$-20 \leq h \leq 20$	$-20 \leq h \leq 20$
Índices de Varredura h, k, l	$-22 \leq k \leq 22$	$-23 \leq k \leq 23$
	$-24 \leq l \leq 23$	$-25 \leq l \leq 25$
Reflexões coletadas	36555	85333
Reflexões independentes	5875	12656
R_{int}	0,0964	0,1779
R_{sigma}	0,0801	0,2507
Dados/Restrições/Parâmetros	5875/0/365	12656/0/624
Goodness-of-fit (F^2)	1,012	0,983
Índices de discordância finais [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0441$; $wR_2 = 0,1018$	$R_1 = 0,0700$, $wR_2 = 0,2459$
Índices de discordância finais [todos dados]	$R_1 = 0,1033$; $wR_2 = 0,1182$	$R_1 = 0,2459$, $wR_2 = 0,1518$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,77/-0,53	1,05/-0,78

* $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (\sum wF_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabela 34 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $\{\text{NH}_4 \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3][\text{In}(\text{SPh})_4]\}$ (**6c**) e $\{\text{K} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3][\text{In}(\text{SPh})_4]\}$ (**6d**)

Composto	6c	6d
Fórmula molecular	$\text{C}_{72}\text{H}_{90}\text{In}_3\text{N}_{13}\text{O}_9\text{S}_{10}$	$\text{C}_{72}\text{H}_{86}\text{In}_3\text{KN}_{12}\text{O}_9\text{S}_{10}$
Cor	Incolor	Incolor
Massa molecular (g mol^{-1})		
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Ag/0,56086
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	16,4021(7)	15,870(5)
b (Å)	19,4849(9)	16,446(4)
c (Å)	27,5556(14)	19,529(6)
α (°)	102,645(2)	84,871(5)
β (°)	91,611(2)	73,594(7)
γ (°)	101,188(2)	61,240(6)
Volume (Å ³)	8406,7(7)	4280,0(2)
Z	4	2
ρ_{calc} (g/cm^3)	2,611	1,527
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	2,224	0,608
F(000)	6640	2000
Dimensões do Cristal (mm)	0,085 × 0,077 × 0,070	0,352 × 0,144 × 0,094
Região de varredura angular 2θ (°)	2,15 a 28,35	1,85 a 23,63
	$-21 \leq h \leq 21$	$-22 \leq h \leq 22$
Índices de Varredura h, k, l	$-26 \leq k \leq 26$	$-23 \leq k \leq 23$
	$-36 \leq l \leq 36$	$-27 \leq l \leq 27$
Reflexões coletadas	230828	134004
Reflexões independentes	41878	26046
R_{int}	0,1044	0,0609
R_{sigma}	0,0968	0,0446
Dados/Restrições/Parâmetros	41878/0/1949	26046/0/1130
Goodness-of-fit (F^2)	1,014	1,067
Índices de discordância finais [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0509$; $wR_2 = 0,0866$	$R_1 = 0,0397$; $wR_2 = 0,0964$
Índices de discordância finais [todos dados]	$R_1 = 0,1108$; $wR_2 = 0,1004$	$R_1 = 0,0707$; $wR_2 = 0,1144$
Densidade eletrônica residual ($e \text{ \AA}^{-3}$)	2,38/-1,296	2,214/-2,188

* $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (\sum wF_o^2)]^{1/2}$.

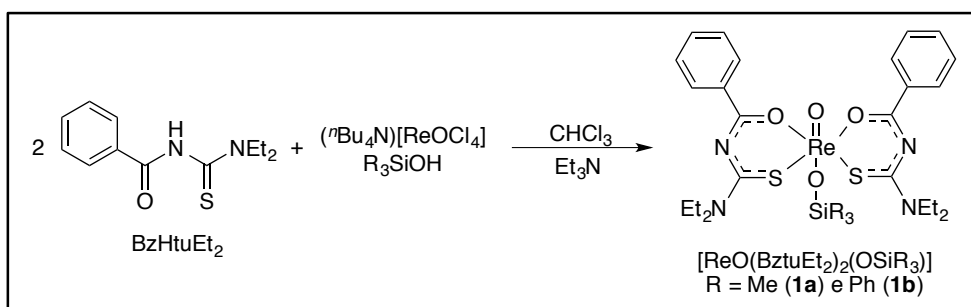
Tabela 35 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares dos complexos: $\{K \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**7a**) e $\{K \subset [MnFe(L^1)_3]\}$ (**7b**)

Composto	7a	7b
Fórmula molecular	C ₄₈ H ₆₆ FeKMnN ₁₂ O ₉ S ₆	C ₄₈ H ₆₆ In _{0,98} KMn _{1,02} N ₁₂ O ₉ S ₆
Cor	Vermelho	Laranja
Massa molecular (g mol ⁻¹)	1297,37	1355,25
Ânodo/Comprimento de onda (Å)	Mo/0,71073	Ag/0,56086
Temperatura (K)	294(2)	100(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	10,931(2)	10,8447(5)
b (Å)	38,272(8)	37,9658(14)
c (Å)	14,761(3)	14,7631(7)
α (°)	90	90
β (°)	101,04(3)	102,1950(10)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	6061.0(2)	5941,2(5)
Z	4	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1,422	1,515
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	0,784	0,494
F(000)	2704	2794
Dimensões do Cristal (mm)	0,158 × 0,072 × 0,056	0,129 × 0,075 × 0,041
Região de varredura angular 2θ (°)	2,39 a 26,43	1,98 a 22,00
	-13 ≤ h ≤ 12	-14 ≤ h ≤ 14
Índices de Varredura h, k, l	-47 ≤ k ≤ 47	-50 ≤ k ≤ 50
	-18 ≤ l ≤ 18	-19 ≤ l ≤ 19
Reflexões coletadas	110793	155363
Reflexões independentes	12411	14795
R _{int}	0,1051	0,1091
R _{sigma}	0,0612	0,0567
Dados/Restrições/Parâmetros	12411/21/763	155363/32/699
Goodness-of-fit (F ²)	1,049	1,148
Índices de discordância finais [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0,0567; wR ₂ = 0,1009	R ₁ = 0,0680; wR ₂ = 0,1209
Índices de discordância finais [todos dados]	R ₁ = 0,1138; wR ₂ = 0,1162	R ₁ = 0,0919; wR ₂ = 0,1284
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,628/-0,408	0,848/-0,892

* $R_1 = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (\Sigma wF_o^2)]^{1/2}$.

5.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS 1-7

5.2.1 Síntese dos compostos de rênio (V) (1)

5.2.1.1 Compostos $[ReO(BztuEt_2)_2(OSiMe_3)]$ (**1a**) e $[ReO(BztuEt_2)_2(OSiPh_3)]$ (**1b**)

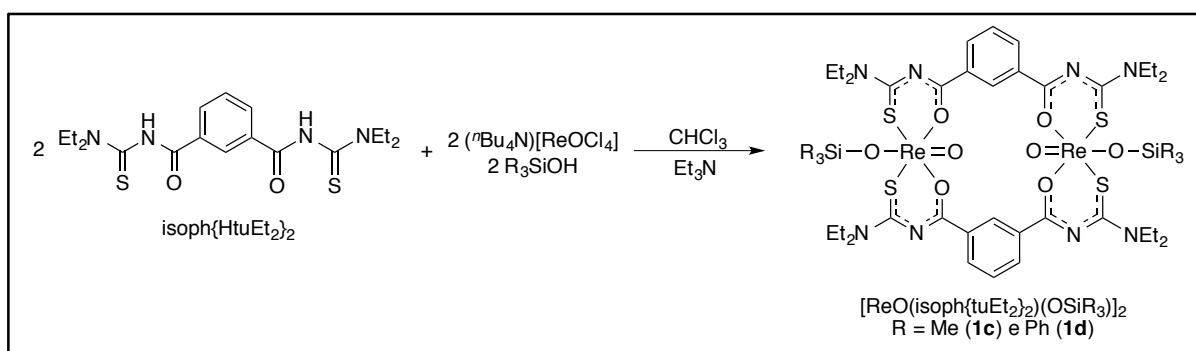
$[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{ReOCl}_4]$ (0,1 mmol; 58 mg) dissolvido em CHCl_3 (3 mL), foi adicionado a uma solução do ligante HBztuEt_2 (0,2 mmol; 47 mg) dissolvidos em CHCl_3 (3 mL) para a formação de uma solução verde. Em seguida, o respectivo triorganilsilanol (0,15 mmol; **1a** – Me_3SiOH e **1b** – Ph_3SiOH) em excesso e NEt_3 (0,1 mL) foram adicionados e a mistura foi agitada por 2 horas na temperatura de 40 °C. Foi observado a mudança de coloração da mistura para uma solução violeta escura. Após o resfriamento da reação até temperatura ambiente, o volume da solução foi reduzido à metade do volume e 3 mL de MeCN foram adicionados lentamente como contra solvente para facilitar a cristalização. Cristais violetas foram obtidos após dois dias através da difusão dos solventes à 0 °C.

Caracterização do composto **1a**: Sólido cristalino violeta, estável ao ar. Rendimento = 62% (47 mg). $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_4\text{ReS}_2\text{Si}$ (762,17). Análise Elemental: C = 36,83 (calc. 36,88); H = 4,73 (calc. 4,86); N = 7,89 (calc. 8,19); S = 8,87 (calc. 9,38) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3064 (w), 2973 (m), 2933 (m), 1587 (m), 1506 (vs), 1417 (vs), 1355 (s), 1245 (s), 1139 (m), 981 (s), 899 (s), 836 (s), 714 (s). IES⁺-EM (m/z) – 673,1356 $[\text{M} - \text{OSiMe}_3]^+$ (calc. 673,1317).

Caracterização do Composto **1b**: Sólido cristalino violeta, estável ao ar. Rendimento = 65% (61 mg). $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_4\text{ReS}_2\text{Si}$ (948,26). Análise Elemental: C = 53,66 (calc. 53,20); H = 4,86 (calc. 4,78); N = 5,86 (calc. 5,91); S = 7,01 (calc. 6,76) %.

Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3064 (w), 2976 (m), 2933 (m), 1587 (m), 1505 (vs), 1412 (vs), 1356 (s), 1248 (m), 1111 (m), 910 (s), 741 (s), 707 (m), 514 (s). RMN de ^1H (400 MHz; CDCl_3 ; δ , ppm): 1,25 (t, 6H, CH_3), 1,31 (t, 6H, CH_3), 3,77-3,95 (m, 8H, CH_2), 7,04 (t, 6H, Ph_{Si} , *m*-H), 7,17 (t, 3H, Ph_{Si} , *p*-H) 7,32-7,37 (m, 6H, Ph_{Si} , *o*-H), 7,38-7,66 (m, 8H, Ph_{Bz} , *m*-H and *p*-H), 8,28-8,33 (m, 2H, Ph_{Bz} , *o*-H). IES⁺-EM (*m/z*) – 987,1848 [$\text{M} + \text{K}$]⁺ (calc. 987,1846); 971,2116 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ (calc. 971,2106); 673,1331 [$\text{M} - \text{OSiPh}_3$]⁺ (calc. 673,1317).

5.2.1.2 Compostos $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiMe}_3)]_2$ (**1c**) e $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiPh}_3)]_2$ (**1d**)



$[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{ReOCl}_4]$ (0,1 mmol; 58 mg) dissolvido em CHCl_3 (3 mL), foi adicionado a uma solução do ligante $\text{isoph}\{\text{HtuEt}_2\}_2$ (0,1 mmol; 40 mg) dissolvidos em CHCl_3 (3 mL) para a formação de uma solução verde. Em seguida, o respectivo triorganilsilanol (0,15 mmol; **1c** – Me_3SiOH e **1d** – Ph_3SiOH) em excesso e NEt_3 (0,1 mL) foram adicionados e a mistura foi agitada por 2 horas na temperatura de 40 °C. Foi observado a mudança de coloração da mistura para uma solução violeta escura. Após o resfriamento da reação até temperatura ambiente, o volume da solução foi reduzido à metade do volume e 3 mL de MeCN foram adicionados lentamente como contra solvente para facilitar a cristalização. Cristais violetas foram obtidos após uma semana através da difusão dos solventes à 0 °C.

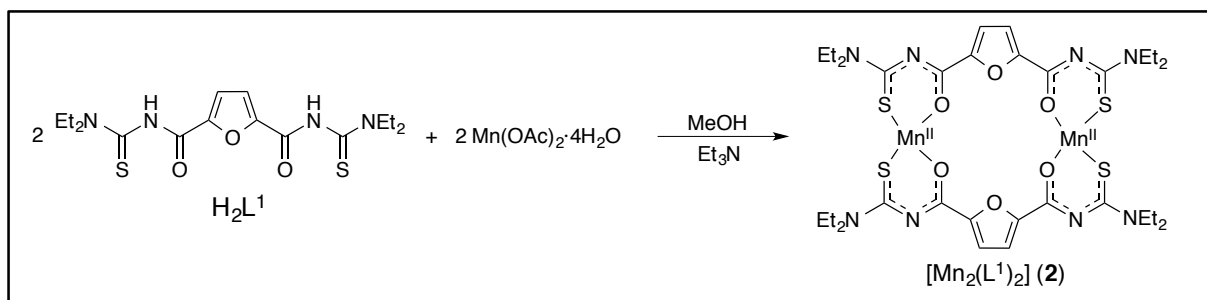
Caracterização do composto **1c**: Sólido cristalino violeta, estável ao ar. Rendimento = 68% (46 mg). $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{O}_8\text{Re}_2\text{S}_4\text{Si}_2$ (1368,25). Análise Elementar: C = 42,42 (calc. 42,56); H = 4,92 (calc. 5,16); N = 7,06 (calc. 7,35); S = 8,72 (calc. 8,41) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 2962 (m), 2933 (m), 1588 (m), 1505 (vs), 1478 (s), 1427

(vs), 1354 (s), 1258 (m), 1078 (m), 905 (s), 839 (m), 726 (m). IES⁺-EM (m/z) – 1407,2216 [M + K]⁺ (calc. 1407,2177); 1391,2472 [M + Na]⁺ (calc. 1391,2438); 1279,2157 [M – OSiMe₃] (calc. 1279,2117).

Caracterização do Composto **1d**: Sólido cristalino violeta, estável ao ar. Rendimento = 58% (50 mg). C₇₂H₇₈N₈O₈Re₂S₄Si₂ (1740,35). Análise Elementar: C = 49,77 (calc. 49,69); H = 4,55 (calc. 4,52); N = 6,58 (calc. 6,44); S = 7,45 (calc. 7,37) %. Infravermelho (KBr, cm⁻¹): 2975 (m), 2933 (m), 1588 (m), 1502 (vs), 1475 (m), 1415 (vs), 1352 (s), 1254 (m), 1077 (m), 908 (s), 700 (m), 511 (s). IES⁺-EM (m/z) – 1465,2538 [M – OSiPh₃]⁺ (calc. 1465,2587).

5.2.2 Síntese dos compostos de manganês(II) (2-4)

5.2.2.1 Composto [Mn₂(L¹)₂] (2)

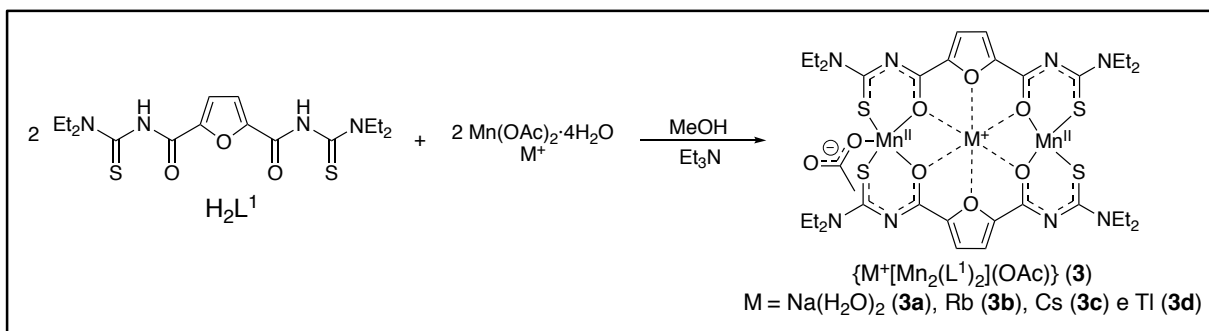


Em uma solução de Mn(OAc)₂·4H₂O (0,2 mmol; 49 mg) em MeOH (4 mL), foi adicionado o ligante H₂L¹ (0,2 mmol; 77 mg) e NEt₃ (0,1 mL). Observou-se a formação instantânea de um precipitado laranja. A reação foi mantida sob agitação por uma hora e o precipitado foi filtrado em funil simples e seco sob vácuo. Para a obtenção dos composto **2a** e **2b**, 20 mg do produto foram dissolvidos em 5 mL de uma solução 1:9 (DMSO/MeOH) e 1:1 (MeOH/CH₂Cl₂) respectivamente para a formação de cristais adequados para difração de raios X.

Caracterização do composto **2**: Sólido amarelo. Rendimento = 88% (77 mg). C₃₂H₄₄Mn₂N₈O₆S₄ (874,10). Análise Elementar: C = 43,97 (calc. 43,93); H = 5,03 (calc. 5,07); N = 12,86 (calc. 12,81) %. Infravermelho (KBr, cm⁻¹): 2977, 2932, 1548, 1491, 1403, 1352, 1257, 1222, 1144, 1108, 1093, 1076, 1008, 969, 932, 880, 811,

764. IES⁺-EM (m/z) – 897,0984 [M + Na]⁺ (calc. 897,0925), 913,0721 [M + K]⁺ (calc. 913,0664); 1297,1941 [M + L¹ + K + 2H]⁺ (calc. 1297,1954).

5.2.2.2 Compostos {M⁺[Mn₂(L¹)₂](OAc)}_n (**3**)



Em uma solução de Mn(OAc)₂·4H₂O (0,2 mmol, 49 mg) e do respectivo sal metálico (MX) em excesso (0,12 mmol; **3a** – NaOAc, 10 mg; **3b** – RbCl, 15 mg; **3c** – CsCl, 20 mg e **3d** – TlCl, 29 mg) em MeOH (4 mL), adicionou-se o ligante H₂L¹ (0,2 mmol, 77 mg) e Et₃N (0,1 mL). A mistura foi mantida sob agitação e observou-se a formação de um precipitado de coloração alaranjada após cerca de 0,5 h de reação. Após 2 horas, o precipitado foi filtrado e seco sob vácuo. Para a cristalização, 20 mg do produto foram dissolvidos em uma mistura 1:1 de CH₂Cl₂/MeOH.

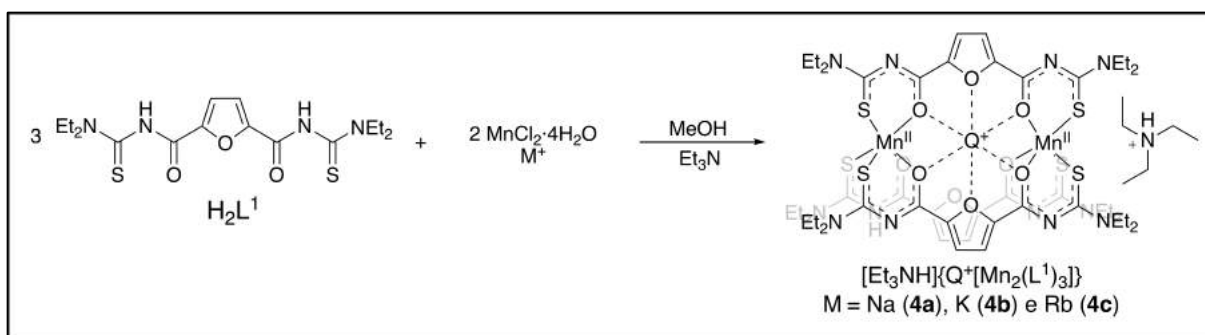
Caracterização do composto **3a**: Sólido amarelo alaranjado. Rendimento = 64% (63 mg). PF = 207-210 °C. C₃₄H₅₁Mn₂N₈NaO₁₀S₄ (992,13). Análise Elementar: C = 41,33 (calc. 41,13); H = 5,17 (calc. 5,18); N = 10,95 (calc. 11,29) %. Infravermelho (KBr, cm⁻¹): 2978, 2931, 1543, 1496, 1404, 1350, 1257, 1219, 1195, 1080, 1010, 875, 810, 763. IES⁺-EM (m/z) – 897,0951 [M – OAc]⁺ (calc. 897,0925).

Caracterização do composto **3b**: Sólido amarelo alaranjado. Rendimento = 66% (67 mg). PF = 270 °C (dec.). C₃₄H₄₇Mn₂N₈O₈RbS₄ (1018,03). Análise Elementar: C = 40,04 (calc. 40,06); H = 4,76 (calc. 4,65); N = 10,89 (calc. 10,99) %. Infravermelho (KBr, cm⁻¹): 2976, 2932, 1592, 1549, 1494, 1400, 1351, 1258, 1221, 1195, 1145, 1107, 1077, 1009, 971, 880, 812, 763. IES⁺-EM (m/z) – 959,0166 [M – OAc]⁺ (calc. 959,0145).

Caracterização do composto **3c**: Sólido amarelo alaranjado. Rendimento = 68% (72 mg). PF: 285 °C (dec.). $C_{34}H_{47}CsMn_2N_8O_8S_4$ (1066,02). Análise Elementar: C = 38,11 (calc. 38,38); H = 4,41 (calc. 4,44); N = 10,75 (calc. 10,50) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 2975, 2932, 1591, 1547, 1494, 1398, 1351, 1293, 1258, 1220, 1195, 1145, 1107, 1077, 1010, 971, 880, 812, 763. IES⁺-EM (m/z) – 132,9045 [Cs]⁺ (calc. 132,9054); 1007,0084 [M – OAc]⁺ (calc. 1007,0081).

Caracterização do composto **3d**: Sólido amarelo alaranjado. Rendimento = 68% (78 mg). $C_{34}H_{47}Mn_2N_8O_8S_4TI$ (1138,09). Análise Elementar: C = 35,46 (calc. 35,88); H = 3,96 (calc. 4,16); N = 9,35 (calc. 9,84) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 2975, 2932, 1591, 1547, 1494, 1399, 1351, 1293, 1258, 1221, 1195, 1145, 1107, 1077, 1009, 971, 880, 812, 762. IES⁺-EM (m/z) – 204,9772 [TI]⁺ (calc. 204,9744); 1079,0877 [M – OAc]⁺ (calc. 1079,0772)

5.2.2.3 Compostos $[Et_3NH][Q \subset [Mn_2(L^1)_3]]$ (**4a-4c**)



Em uma solução de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2 mmol, 40mg) e do respectivo sal de metal alcalino em excesso (**4a** – KCl, 9 mg e **4c** – RbCl, 15 mg) em MeOH (4 mL), adicionou-se o ligantes H_2L^1 (0,3 mmol, 115 mg) e Et_3N (0,2 mL). A mistura foi mantida sob agitação e observou-se a formação de um precipitado de coloração laranja após cerca de 0,5 h de reação. Após 2 horas, o precipitado foi filtrado e seco sob vácuo. Para a cristalização, 20 mg do produto foram dissolvidos na mistura 1:1 de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$.

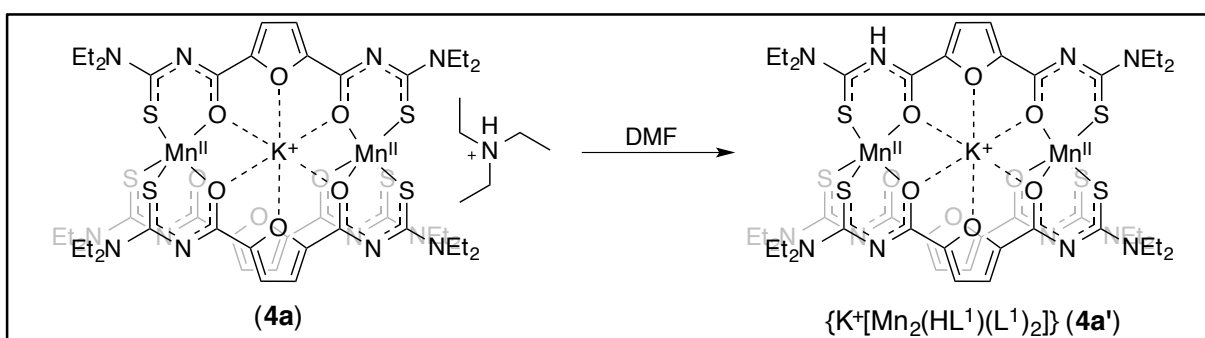
O composto **4b** foi sintetizada nas mesmas condições anteriores, exceto pela não adição de metais alcalinos ou como subproduto na reação em que o íon sódio foi utilizado.

Caracterização do Composto **4a**: Sólido amarelo alaranjado. Rendimento = 64% (90 mg). PF: 212-214 °C. $C_{54}H_{82}KMn_2N_{13}O_9S_6$ (1381,33). Análise Elemental: C = 45,63 (calc. 46,05); H = 6,29 (calc. 6,02); N = 12,27 (calc. 12,47) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3415, 2974, 2931, 1556, 1492, 1401, 1352, 1291, 1256, 1221, 1194, 1144, 1108, 1078, 1007, 971, 881, 812, 764. IES⁺-EM (m/z) – 913,0674 [M – Et₃NH – L¹]⁺ (calc. 913,0664); 1297,1871 [M – Et₃NH + 2H]⁺ (calc. 1297,1954).

Caracterização do Composto **4b**: Sólido amarelo alaranjado. Rendimento = 60% (83 mg). $C_{54}H_{85}Mn_2N_{13}O_{10}S_6$ (1377,36). Análise Elemental: C = 46,53 (calc. 47,05); H = 6,32 (calc. 6,22); N = 12,79 (calc. 13,21) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3415, 2975, 2932, 1551, 1500, 1403, 1352, 1292, 1257, 1219, 1197, 1145, 1107, 1078, 1009, 971, 880, 813, 762. IES⁺-EM (m/z) – 913,0745 [M – Et₃NH – L¹ – H₃O + K]⁺ (calc. 913,0664).

Caracterização do Composto **4c**: Sólido amarelo alaranjado. Rendimento = 76% (109 mg). $C_{54}H_{86}Mn_2N_{13}O_{11}S_6Rb$ (1443,12). Análise Elemental: C = 43,62 (calc. 43,79); H = 5,72 (calc. 5,85); N = 12,30 (calc. 12,29) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3416, 2974, 2931, 1553, 1492, 1400, 1352, 1290, 1255, 1221, 1194, 1144, 1107, 1078, 1008, 971, 881, 812, 764. IES⁺-EM (m/z) – 959,0228 [M – Et₃NH – L]⁺ (calc. 913,0145); 1381,1006 [M – Et₃NH + H + K]⁺ (calc. 1381,0994).

5.2.2.4 Composto {K ⊂ [Mn₂(HL¹)(L¹)₂]} (**4a'**)

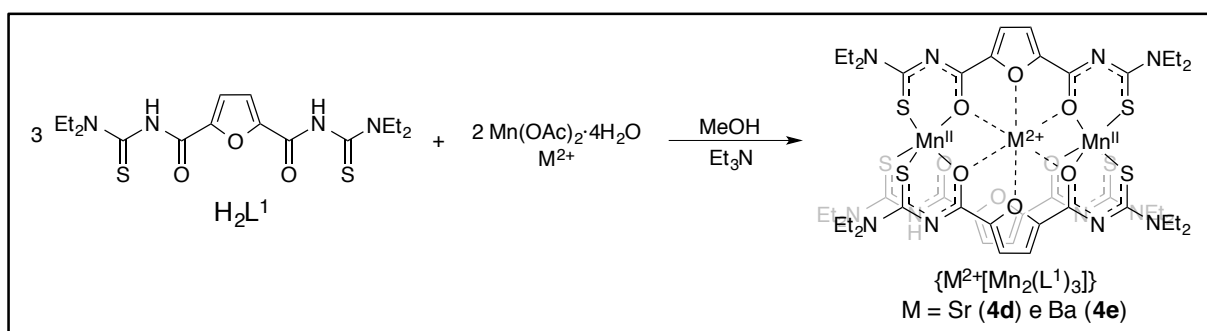


O composto **4a** (41 mg, 0,03 mmol) foi dissolvido em DMF (3 mL). A solução de coloração laranja foi filtrada e o filtrado foi deixado em repouso. Após 3 dias,

cristais laranjas foram obtidos, os quais foram filtrados, secos sob vácuo e quantificados.

Caracterização do Composto **4a'**: Sólido cristalino laranja. Rendimento = 43,8% (17 mg). $C_{48}H_{67}KMn_2N_{12}O_9S_6$ (1314,20). Análise Elementar: C = 44,92 (calc. 44,43); H = 5,47 (calc. 5,20); N = 12,80 (calc. 12,95) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3549, 3474, 3414, 2976, 2933, 1546, 1494, 1398, 1351, 1257, 1221, 1195, 1145, 1107, 1094, 1077, 1009, 970, 879, 811, 759.

5.2.2.5 Compostos $\{M \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4d-4e**)



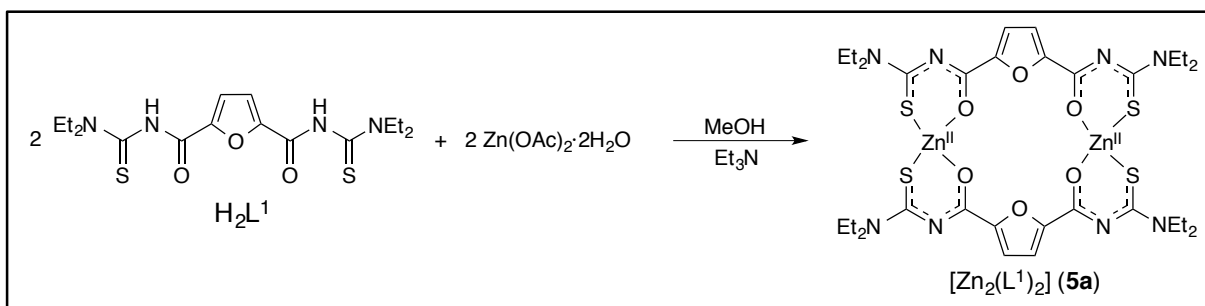
Em uma solução de $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2 mmol, 49mg) e do respectivo sal de metal alcalino terroso, em excesso, (0,15 mmol; **6a** – $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 39 mg e **6b** – $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 36 mg) em MeOH (4 mL), adicionou-se o ligante H_2L^1 (0,3 mmol, 115 mg) e Et_3N (0,2 mL). A mistura foi mantida sob agitação e observou-se a formação de um precipitado de coloração laranja durante a reação. Após 2 horas, o precipitado foi filtrado em funil simples e seco sob vácuo. Cristais foram obtidos tanto na solução mãe quanto na dissolução do produto na mistura 1:1 de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$.

Caracterização do Composto **4d**: Sólido laranja. Rendimento = 73% (103 mg). PF: 259-261 °C (dec.). $C_{50}H_{78}Mn_2N_{12}O_{13}S_6Sr$ (1444,20). Análise Elementar: C = 41,09 (calc. 41,); H = 5,10 (calc. 5,72); N = 11,60 (calc. 12,50)%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 2973, 1931, 1568, 1494, 1401, 1352, 1314, 1255, 1144, 1105, 1077, 1009 972, 881, 815, 756. IES⁺-EM (m/z) – 1345,1341 $[M - 2\text{MeOH} + \text{H}]^+$ (calc. 1345,1295); 1367,1171 $[M - 2\text{MeOH} + \text{Na}]^+$ (calc. 1367,1114); 1383,0898 $[M - 2\text{MeOH} + \text{K}]^+$ (calc. 1383,0854).

Caracterização do Composto **4e**: Sólido laranja. Rendimento = 75% (109 mg). PF: 305-307 °C. $C_{50}H_{74}BaMn_2N_{12}O_{11}S_6$ (1458,17). Análise Elementar: C = 40,46 (calc. 41,17); H = 5,17 (calc. 5,11); N = 11,38 (calc. 11,52)%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 2972, 2931, 1564, 1495, 1400, 1354, 1312, 1291, 1255, 1145, 1104, 1079, 1013, 974, 882, 814, 759. IES⁺-EM (m/z) – 1395,1199 [M – 2MeOH + H]⁺ (calc. 1395,1291); 1417,1031 [M – 2MeOH + Na]⁺ (calc. 1417,1111).

5.2.3 Síntese dos compostos de zinco(II) (5)

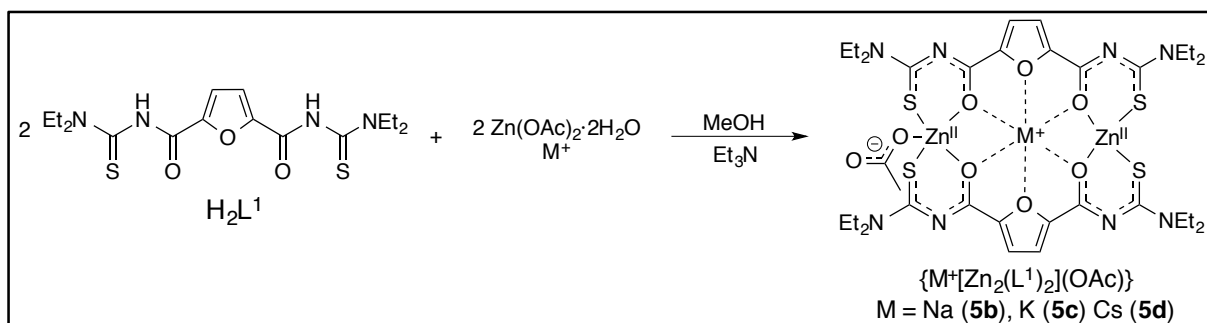
5.2.3.1 Composto $[Zn_2(L^1)_2]$ (**5a**)



Em uma solução de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2 mmol; 44 mg) em 4 mL de MeOH, foi adicionado o ligante H_2L^1 (0,2 mmol; 77 mg) e NEt_3 (0,1 mL). Observou-se a formação imediata de um precipitado branco. A reação foi mantida sob agitação por uma hora e o precipitado foi filtrado em funil simples e seco sob vácuo.

Caracterização do composto **5a**: Sólido incolor. Rendimento = 90% (80 mg). $C_{32}H_{44}N_8O_6S_4Zn_2$ (892,08). Análise Elementar: C = 42,75 (calc. 42,91); H = 4,88 (calc. 4,95); N = 12,17 (calc. 12,51). Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3441, 2976, 2932, 1541, 1500, 1402, 1351, 1260, 1218, 1146, 1094, 1077, 1010, 968, 878, 808, 762. IES⁺-EM (m/z) – 899,0917 [M + Li]⁺ (calc. 899,1010); 917,0722 [M + Na]⁺ (calc. 917,0716).

5.2.3.2 Compostos $\{M \subset [Zn_2(L^1)_2](OAc)\}$, $M = Na^+$ (**5b**), K^+ (**5c**), Cs^+ (**5d**)



Em uma solução de $Zn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,2 mmol, 44mg) e do respectivo metal alcalino (0,12 mmol; **5b** – NaOAc, 10 mg; **5c** – KPF₆, 22 mg **5d** – CsCl, 20 mg), dissolvidos em MeOH (4 mL), adicionou-se o ligante H_2L^1 (0,2 mmol, 77 mg) e Et_3N (0,1 mL). A mistura foi mantida sob agitação e observou-se a formação de um precipitado de coloração cinza claro após cerca de 0,5 h de reação. Após 2 horas, o precipitado foi filtrado e seco sob vácuo.

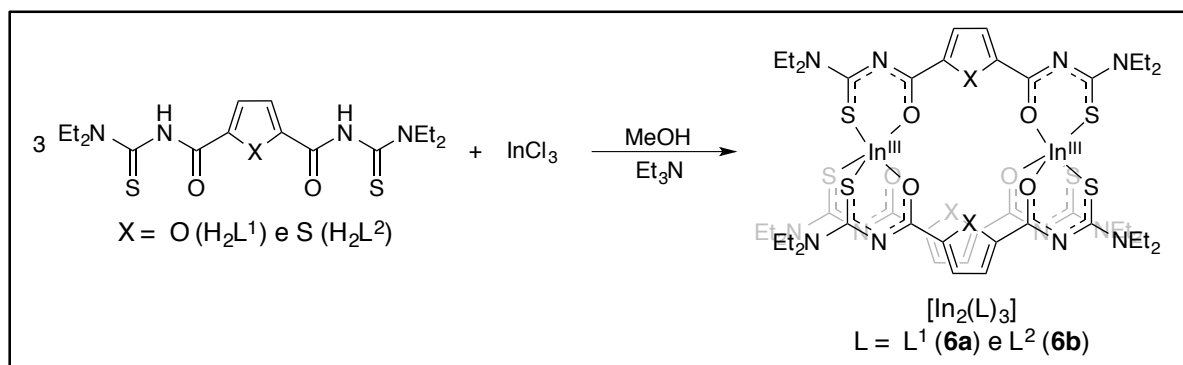
Para a cristalização do composto **5b**, 20 mg do produto foram dissolvidos em uma mistura 1:1 de $CH_2Cl_2/MeOH$. Em contrapartida, para a obtenção de cristais dos compostos **5c** e **5d**, os sais metálicos foram dissolvidos em MeOH e em seguida foram adicionados a uma solução contendo o ligante H_2L^1 e NEt_3 . Cristais foram obtidos após cinco dias a partir da difusão dos solventes.

Caracterização do composto **5b**: Sólido cinza claro. Rendimento = 79% (80 mg). $C_{37}H_{59}N_8NaO_{13}S_4Zn_2$ (1015,15). Análise Elementar: C = 40,23 (calc. 40,18); H = 4,96 (calc. 5,38); N = 10,05 (calc. 10,13) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 2975, 2933, 1546, 1497, 1402, 1352, 1259, 1221, 1146, 1094, 1077, 1009, 973, 881, 811, 765. RMN de 1H (600 MHz; $CDCl_3$; δ , ppm): 6,95 (s, 4H, CH_{fur}); 4,12-3,69 (m, 16H, CH₂ etil); 3,41 (s, CH₃ MeOH) 1,79 (s, 3H, CH₃ acet) 1,29 (t, J = 7,1 Hz, 12H, CH₃ Etil) e 1,20 (t, J = 7,1 Hz, 12H, CH₃ etil). RMN de ^{13}C (150 MHz; $CDCl_3$; δ , ppm): 179,87 (C=S); 178,87 (-CO₂ acet); 163,6 (C=O); 153,23 (-C-_{fur}); 114,4 (-CH-_{fur}); 50,73 (CH₃ MeOH); 45,62 e 45,43 (-CH₂ etil); 24,27 (CH₃ MeOH); 13,42 e 12,73 (CH₃ etil). IES⁺-EM (m/z) – 917,0765 [M – OAc]⁺ (calc. 917,0716); 933,0490 [M – NaOAc + K]⁺ (calc. 933,0456).

Caracterização do composto **5c**: Sólido cinza claro. Rendimento = 87% (84 mg). $C_{70}H_{102}K_2N_{16}O_{18}S_8Zn_4$ (2051,93). Análise Elementar: C = 40,85 (calc. 40,97); H = 5,09 (calc. 5,01); N = 10,77 (calc. 10,92) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3425, 2976, 2933, 1547, 1495, 1403, 1352, 1258, 1221, 1197, 1145, 1108, 1077, 1009, 972, 881, 811, 765. RMN de 1H (600 MHz; $CDCl_3$; δ , ppm): 6,83 (s, 4H, CH_{fur}); 3,80 (dd, $J = 96,2$; 21,5 Hz, 16H, CH₂ etil); 2,12 (s, 3H, CH₃ acet) 1,27 (t, $J = 7,0$ Hz, 12H, CH₃ etil) e 1,18 (t, $J = 7,0$ Hz, 12H, CH₃ etil). RMN de ^{13}C (150 MHz; $CDCl_3$; δ , ppm): 180,37 (-CO₂- acet); 179,18 (C=S); 163,56 (C=O); 153,80 (-C- fur); 114,59 (-CH- fur); 50,47 (CH₃ MeOH); 45,54 e 45,40 (-CH₂- etil); 24,97 (CH₃ MeOH); 13,36 e 12,85 (CH₃ etil).

Caracterização do composto **5d**: Sólido cinza claro. Rendimento = 84% (91 mg). $C_{34}H_{47}CsN_8O_8S_4Zn_2$ (1084,00). Análise Elementar: C = 37,71 (calc. 37,54); H = 4,36 (calc. 4,36); N = 10,06 (calc. 10,30) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 2976, 2933, 1549, 1502, 1401, 1352, 1259, 1218, 1145, 1094, 1077, 1011, 968, 878, 808, 761. IES⁺-EM (m/z) – 132,9063 [Cs]⁺ (calc. 132,9054); 917,0756 [M – CsOAc + Na]⁺ (calc. 917,0716); 933,0508 [M – CsOAc + K]⁺ (calc. 933,0456).

5.2.4 Síntese dos compostos de índio(III) (6)



5.2.4.1. Composto $[\text{In}_2(\text{L}^1)_3]$ (**6a**)

Em uma solução de InCl_3 (0,2 mmol, 44 mg), dissolvidos em MeOH (4 mL) anidro, adicionou-se o ligante H_2L^1 (0,3 mmol; 115 mg) e Et_3N (0,2 mL). Observou-se a formação imediata de um precipitado branco. A mistura foi mantida por 1 hora sob agitação e o precipitado foi filtrado e seco sob vácuo. Cristais incolores foram obtidos após dissolver o produto (30 mg) em 4 mL de CH_2Cl_2 .

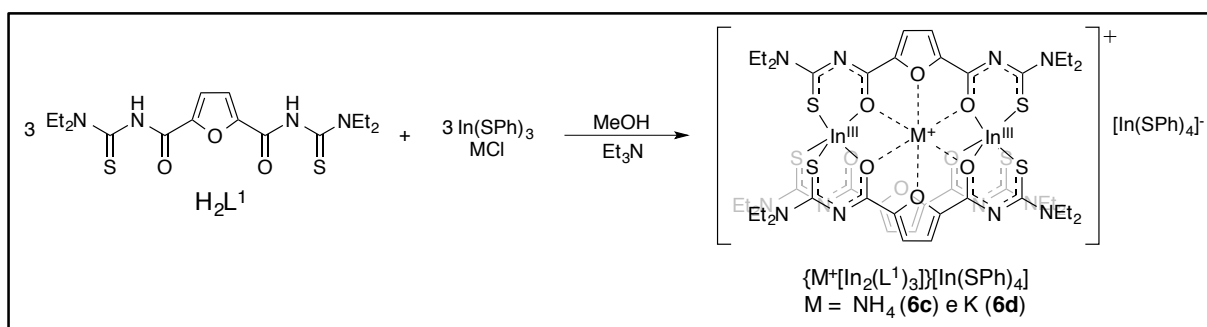
Caracterização do composto **6a**: Sólido incolor. Rendimento = 82% (88 mg). $C_{48}H_{70}In_2N_{12}O_{11}S_6$ (1084,00). Análise Elemental: C = 39,58 (calc. 40,80); H = 4,58 (calc. 4,99); N = 11,06 (calc. 11,89) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}) – 2976, 2934, 1550, 1511, 1408, 1353, 1259, 1201, 1146, 1077, 1012, 876, 808, 758. IES⁺-EM (m/z) – 1415,1189 [M + K]⁺ (calc. 1415,1114).

5.2.4.2. Composto $[In_2(L^2)_3]$ (**6b**)

Em uma solução de $InCl_3$ (0,2 mmol, 44 mg), dissolvidos em MeOH (4 mL) anidro, adicionou-se o ligante H_2L^2 (0,3 mmol; 120 mg) e Et_3N (0,2 mL). Observou-se a formação imediata de um precipitado bege. A mistura foi mantida por 1 hora sob agitação e o precipitado foi filtrado e seco sob vácuo. Cristais incolores foram obtidos após dissolver o produto (10 mg) em 5 mL de CH_2Cl_2 .

Caracterização do composto **6b**: Sólido bege. Rendimento = 92% (130 mg). $C_{48}H_{66}In_2N_{12}O_6S_9$ (1424,08 $g \cdot mol^{-1}$). Análise Elemental: C = 40,47 (calc. 40,45); H = 4,68 (calc. 4,67); N = 11,46 (calc. 11,79) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 2976, 2934, 1551, 1509, 1404, 1353, 1258, 1201, 1145, 1095, 1077, 1012, 967, 876, 808, 757, 683. IES⁺-EM (m/z) – 1425,0860 [M+H]⁺ (calc. 1425,0870).

5.2.4.3. Compostos $\{NH_4 \subset [In_2(L^1)_3]\}[In(SPh)_4]$ (**6c**) e $\{K \subset [In_2(L^1)_3]\}[In(SPh)_4]$ (**6d**)



Em uma solução contendo $In(SPh)_3$ (0,3 mmol; 132 mg) e o respectivo sal do cátion monovalente (0,15 mmol; **6c** – NH_4Cl , 8 mg; **6d** – KCl , 13 mg) em MeOH (5 mL) anidro, adicionou-se o ligante H_2L^1 (0,3 mmol; 115 mg) e Et_3N (0,2 mmol). Após cerca de 0,5 hora, observou-se a formação de um precipitado cinza claro. A mistura

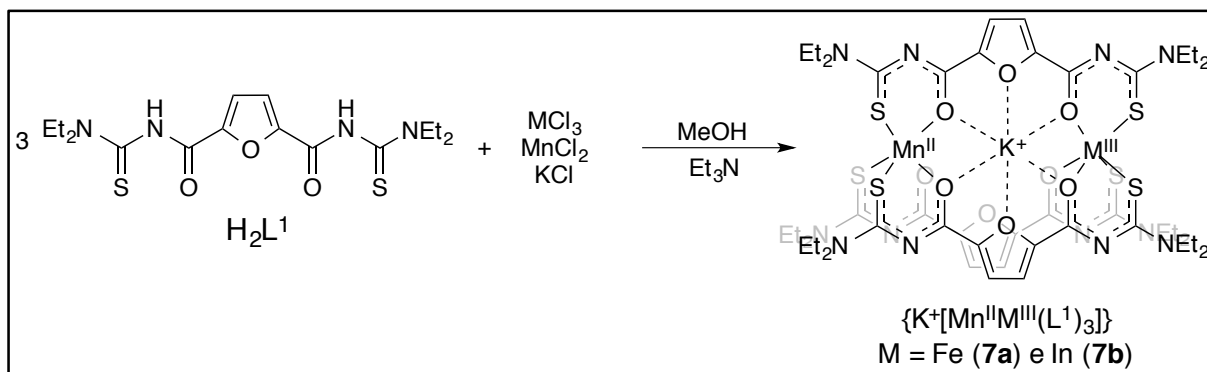
foi mantida sob agitação por cerca de 2 horas, filtrada em funil simples e seca sob vácuo. Cristais foram obtidos após 3 dias na solução-mãe.

Caracterização do composto **6c**: Sólido cinza claro. Rendimento = 78% (152 mg). $C_{72}H_{90}In_3N_{13}O_{10}S_{10}$ (1961,12). Análise Elementar: C = 43,87 (calc. 44,02); H = 4,62 (calc. 4,72); N = 9,13 (calc. 9,27) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3300, 3064, 2975, 2931, 1558, 1528, 1474, 1405, 1352, 1296, 1257, 1196, 1148, 1104, 1080, 1013, 972, 933, 876, 811, 752, 694. RMN de 1H (600 MHz; $CDCl_3$; δ , ppm): 8,31 (t, $J_{14N-1H} = 52,2$ Hz, 4H, NH_4^+); 7,34 (d, 8H, *o*-CH- $_{SPh}$); 6,96 (s, 6H, CH $_{fur}$); 6,90 (t, 8H, *m*-CH- $_{SPh}$); 6,84 (t, 4H, *p*-CH- $_{SPh}$); 3,87 (q, $J = 7,1$ Hz, 12H, $-CH_2$ -etil); 3,70 (q, $J = 7,1$ Hz, 12H, $-CH_2$ -etil) 1,27 (t, $J = 7,1$ Hz, 18H, $-CH_3$ etil) e 1,15 (t, $J = 7,1$ Hz, 18H, $-CH_3$ etil). RMN de ^{13}C (150 MHz; $CDCl_3$; δ , ppm): 176,10 (C=S); 161,73 (C=O); 152,46 (-C- $_{fur}$); 138,86 (C-S $_{SPh}$); 134,49 (*o*-CH- $_{SPh}$); 127,73 (*m*-CH- $_{SPh}$); 123,52 (*p*-CH- $_{SPh}$); 116,48 (-CH- $_{fur}$); 46,88 e 46,70 ($-CH_2$ -etil); 13,42 e 12,14 (CH_3 etil). IES $^+$ -EM (m/z) – 1399,1490 [M – In(SPh) $_4$ – NH_4 + Na] $^+$ (calc. 1399,1375); 1415,1224 [M – In(SPh) $_4$ – NH_4 + K] $^+$ (calc. 1415,1114).

Caracterização do composto **6d**: Sólido cinza claro. Rendimento = 81% (160 mg). $C_{72}H_{88}In_3KN_{12}O_{10}S_{10}$ (1984,07). Análise Elementar: C = 43,10 (calc. 43,55); H = 4,32 (calc. 4,47); N = 8,40 (calc. 8,46) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3064, 2975, 1932, 1561, 1534, 1513, 1474, 1407, 1353, 1297, 1258, 1211, 1197, 1149, 1105, 1080, 1012, 971, 876, 812, 752, 694. RMN de 1H (600 MHz; $CDCl_3$; δ , ppm): 7,34 (d, $J = 7,3$ Hz, 8H, *o*-CH- $_{SPh}$); 6,96 (s, 6H, $-CH_{fur}$); 6,90 (t, $J = 7,5$ Hz, 8H, *m*-CH- $_{SPh}$); 6,84 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H, *p*-CH- $_{SPh}$); 3,87 (q, $J = 7,0$ Hz, 12H, $-CH_2$ -etil); 3,70 (q, $J = 6,9$ Hz, 12H, $-CH_2$ -etil) 1,26 (t, $J = 7,1$ Hz, 18H, $-CH_3$ etil) e 1,15 (t, $J = 7,1$ Hz, 18H, $-CH_3$ etil). RMN de ^{13}C (150 MHz; $CDCl_3$; δ , ppm): 175,75 (C=S); 161,83 (C=O); 152,52 (-C- $_{fur}$); 138,88 (C-S $_{SPh}$); 134,49 (*o*-CH- $_{SPh}$); 127,72 (*m*-CH- $_{SPh}$); 123,51 (*p*-CH- $_{SPh}$); 116,26 (-CH- $_{fur}$); 46,86 e 46,64 ($-CH_2$ -etil); 13,41 e 12,16 (CH_3 etil). IES $^+$ -EM (m/z) – 1415,1238 [M – In(SPh) $_4$] $^+$ (calc. 1415,1114).

5.2.5 Síntese dos compostos mistos (7)

5.2.5.1. Composto $\{K^+ [Mn^{II}M^{III}(L^1)_3]\}$, $M = Fe(7a)$ e $In(7b)$



Em uma solução de MCl_3 (0,1 mmol; **7a** – FeCl_3 , 16 mg e **7b** – InCl_3 , 22 mg), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol; 20 mg) e KCl (0,1 mmol; 8 mg) em MeOH (6 mL), foi adicionado o ligante H_2L^1 (0,3 mmol; 115 mg) e Et_3N (0,2 mL). Após cerca de 0,5 h de reação, foi observado a formação de um precipitado (**7a** – marrom escuro e **7b** – laranja). A mistura foi mantida sob agitação por cerca de 2 horas, filtrada sob funil simples e seca sob vácuo. Cristais foram obtidos após a dissolução dos compostos **7a-7b** (30 mg) em uma mistura 1:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$.

Caracterização do Composto **7a**: Sólido vermelho escuro. Rendimento = 84% (105 mg). $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{FeKMnN}_{12}\text{O}_9\text{S}_6$ (1296,18). Análise Elementar: C = 43,96 (calc. 44,44); H = 4,98 (calc. 5,13); N = 12,54 (calc. 12,95) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 2974, 1931, 1550, 1504, 1403, 1352, 1315, 1292, 1256, 1220, 1196, 1146, 1107, 1007, 973, 881, 844, 814, 761. IES⁺-EM (m/z) – 1297,1828 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (calc. 1297,1845).

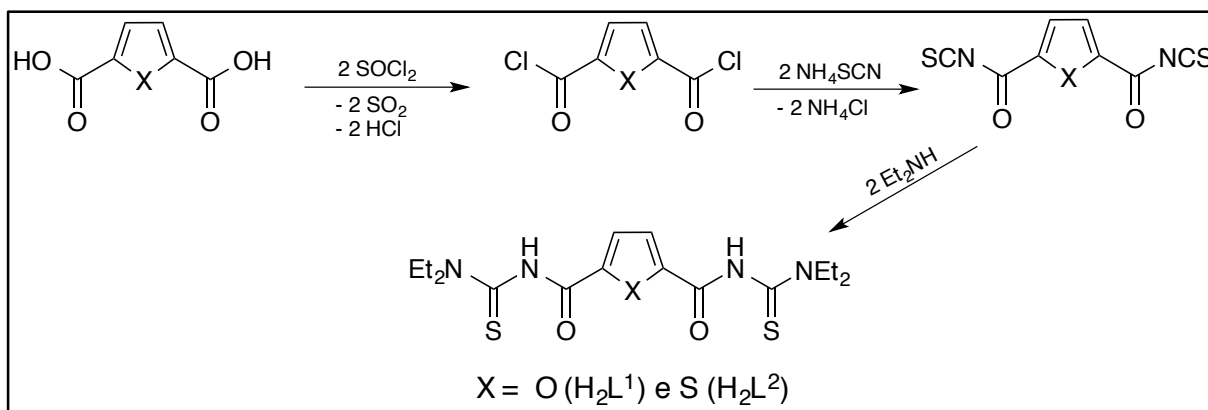
Caracterização do Composto **7b**: Sólido laranja. Rendimento = 79% (107 mg). $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{KMnInN}_{12}\text{O}_9\text{S}_6$ (1355,15). Análise Elementar: C = 41,48 (calc. 42,5); H = 4,8 (calc. 4,9); N = 11,8 (calc. 12,39) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 2975, 2932, 1555, 1506, 1404, 1352, 1316, 1290, 1256, 1220, 1196, 1144, 1107, 1078, 1009, 972, 878, 811, 759. IES⁺-EM (m/z) – 1356,1563 $[\text{KMnIn}(\text{L}^1)_3 + \text{H}]^+$ (calc. 1356,1534); 1415,1222 $[\text{KIn}_2(\text{L}^1)_3]^+$ (calc. 1415,1114).

5.3 SÍNTESE DOS LIGANTES

5.3.1 Síntese dos ligantes BzHtuEt₂ e isoph{HtuEt₂}₂

Os ligantes *N,N*-dietil-*N'*-benzoiltioureia (BzHtuEt₂) e isoftaloilbis(*N,N*-dietiltioureia) {isoph(HtuEt₂)₂} foram sintetizados conforme os procedimentos reportados na literatura (DOUGLASS; DAINS, 1934; KOCH et al., 2001; RODENSTEIN; RICHTER; KIRMSE, 2007). As devidas análises foram realizadas para comprovar a formação dos produtos e a pureza dos mesmos.

5.3.2 Síntese dos ligantes H₂L¹ e H₂L²



A síntese dos ligantes 2,5-dicarbonilfuranobis(*N,N*-dietiltioureia) (H₂L¹) e 2,5-dicarboniltiofenobis(*N,N*-dietiltioureia) (H₂L²) foi realizada em duas etapas distintas: na primeira delas, a cloração dos respectivos ácidos dicarboxílicos com cloreto de tionila e, na segunda, a reação do dicloreto de aroíla com tiocianato de amônio e a dietilamina.

Em um balão de 100 mL duas bocas, previamente flambado e acoplado a um condensador de refluxo, adicionou-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. A reação foi mantida sob refluxo à 80° C durante 4 horas 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.

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 (NH_4SCN), referentes à estequiometria de cada ligante, dissolvidos em 30 mL de acetona 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, relativo ao cloreto de trietilamônio, e a mudança de coloração da solução de incolor para laranja-avermelhado. Após a completa adição, aguardou-se 30 minutos e ao funil foi adicionado 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 à temperatura de 40°C por aproximadamente 1 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 restante do ligante.

Caracterização do Ligante H_2L^1 : Sólido com coloração de areia. Rendimento = 63% (2,32 g). PF: 156-158 $^\circ\text{C}$. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$ (384,516). Análise Elementar: C = 50,07 (calc. 49,98); H = 6,38 (calc. 6,29); N = 14,49 (calc. 14,57) %. Infravermelho (KBr, 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 (400 MHz; CDCl_3 ; δ , ppm) – 9,48 (b, 2H, NH_{tu}); 7,18 (s, 2H, CH_{furan}); 4,02 (s, 4H, CH_2); 3,64 (s, 4H, CH_2); 1,34 (s, 12H, CH_3). IES⁺-EM (m/z) – 407 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺; 423 [$\text{M} + \text{K}$]⁺; 791 [$2\text{M} + \text{Na}$]⁺.

Caracterização do Ligante H_2L^2 : Sólido com coloração de areia. Rendimento = 71% (2,48 g). PF: 136-138 $^\circ\text{C}$. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$ (400,581). Análise Elementar: C = 47,98 (calc. 47,62); H = 6,04 (calc. 6,02); N = 13,99 (calc. 14,01) %. Infravermelho (KBr, cm^{-1}) – 3293 (m), 2974 (w), 2934 (w), 1658 (s), 1533 (s), 1459 (m), 1434 (m), 1283 (s), 1222 (vs), 1130 (m), 840(w), 792 (w), 740 (w). RMN ^1H (400 MHz; CDCl_3 ; δ , ppm) – 8,82 (b, 2H, NH_{tu}); 7,68 (s, 2H, CH_{furan}); 3,98 (s, 4H, CH_2); 3,64 (s, 4H, CH_2); 1,32 (s, 12H, CH_3). IES⁺ EM (m/z) – 423 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺; 439 [$\text{M} + \text{K}$]⁺.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 CONCLUSÃO

Tendo em vista os objetivos estabelecidos e os resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que:

A metodologia de síntese baseada na adição de triorganilsilanolatos, via mecanismo de simples troca, mostrou-se uma rota sintética apropriada para a obtenção dos complexos de rênio(V) com ligantes aroiltioureias e triorganilsilanolatos (**1a-1d**). Entretanto, não foi obtido sucesso ao tentar expandir esta metodologia para outros silanóis.

O ligante 2,5-dicarbonilfuranobis(*N,N*-dietiltioureia) (H_2L^1) mostrou-se bastante versátil para a construções de arquiteturas metalo-supramoleculares análogas aos éteres de coroa, coronandos e criptandos a partir da coordenação com diferentes metais como manganês(II) (**2-4**), zinco(II) (**5**) e índio(III) (**6**). Estas estruturas também foram utilizadas como hospedeiras de diversos íons como os cátions dos metais alcalinos Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+ , dos metais alcalinos terrosos Sr^{2+} e Ba^{2+} , além de H_3O^+ , NH_4^+ e Tl^+ .

Os compostos de manganês(II) foram capazes de formar redes supramoleculares unidimensionais a partir de ligações de hidrogênio (**2b**) ou polímeros de coordenação (**3a-3d**) do mesmo modo que o composto **5c** contendo zinco(II) e o cátion céσιο. Entretanto, tais estruturas poliméricas só foram obtidas devido a utilização de sais metálicos contendo o ânion acetato, o qual atuou como ligante em ponte entre as unidades metalacoronatos.

Ficou evidenciado também a melhor adequação espacial do íon sódio em sistemas metalacoronatos onde este íon é encapsulado no mesmo plano dos ligantes no centro da cavidade. Em contrapartida, o íon potássio leva a formação de dois tipos de estruturas de acordo com o metal utilizado. As reações com manganês(II) e índio(III) formam metalacriptatos, enquanto que a utilização de zinco(II) gera um metalacoronato de dois andares.

Os metalacriptandos construídos com o átomo de índio(III) mostrou que, mesmo na ausência de cátions metálicos, a cavidade formada no composto $[In_2(L^1)_3]$ (**7a**) pode hospedar uma molécula de água. Porém, com a utilização de um outro ligante com um átomo de enxofre no grupo espaçador, esta mesma cavidade

adquire um caráter mais hidrofóbico em relação à anterior. Já a adição dos cátions NH_4^+ e K^+ ao complexo $[\text{In}_2(\text{L}^1)_3]$ levou a formação de metalacriptatos, os quais foram caracterizados também por RMN de ^1H e de ^{13}C .

As reações com uma mescla de metais demonstraram diferentes comportamentos quanto a utilização de metais trivalentes. Para o composto contendo ferro(III) (**7a**), o qual possui um raio iônico menor em relação ao átomo de manganês(II), o metalacriptato formado contém os dois metais no mesmo complexo. Entretanto, quando se utilizou o átomo de índio(III) ocorre uma distribuição até certo ponto randômica neste tipo de estrutura devido a semelhança de tamanho entre In^{III} e Mn^{II} .

Em relação ao trabalho como um todo, ficou demonstrado que as *aróilbistioureas* surgem como uma nova classe de ligantes com bastante potencial dentro da química de coordenação supramolecular para a construção de diversas tipo de arquiteturas metalo-supramoleculares. Além disso, pôde-se compreender um pouco mais sobre o comportamento destes ligantes frente a diferentes metais o que auxilia na racionalização de novas reações, bem como no planejamento de utilização destes compostos para futuras aplicações.

6.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Em razão dos resultados apresentados nesta tese, as propostas de continuação estão relacionadas à:

Implementação de novas metodologias de síntese para que seja possível a obtenção dos complexos de Re(V) com silanóis mais complexos como os abordados na seção 4.2.5.

Tentativa de inserção de átomos de lantanóides Ln^{3+} em estruturas do tipo metalacriptato $\{\text{Ln} \subset [\text{M}^{\text{II}}_2(\text{L}^1)_3]^+\}$ contendo átomos de manganês a fim de estudar as propriedades magnéticas de tais complexos e sua potencial utilização como magnetos moleculares ou agentes de imagem em ressonância magnética nuclear.

Exploração dos metalacoronatos $\{\text{M}^+ \subset [\text{M}^{\text{II}}_2(\text{L}^1)_2]^+\}$ como blocos construtores na preparação de diferentes polímeros de coordenação com crescimento uni- ou bi- ou tridimensional com a utilização de dicarboxilatos $[\text{O}_2\text{C-R-CO}_2]^{2-}$ ou tricarboxilatos ou outros ligantes multitópicos.

Avaliação dos metalacoronandos $[M^{II}_2(L^1)_2]$ como hospedeiros de α -aminoácidos tendo em vista o caráter zwitteriônico ($^+H_3N-CHR-CO_2^-$) destas espécies, os quais podem interagir tanto com o centro metálico do metalacoronando através do grupo carboxilato quanto com o metalomacrociclo pela unidade amônio. A cadeia lateral R também pode desempenhar um importante papel nestas estruturas, bem como os isômeros utilizados. Além disso, também pode ser estudada a seletividade destes metalacoronandos quanto a um determinado aminoácido em específico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAM, U. et al. Ligand exchange reactions starting from $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]^{2-}$. Synthesis, characterization and structures of rhenium(I) tricarbonyl complexes with thiourea and thiourea derivatives. **Inorganica Chimica Acta**, v. 248, n. 2, p. 193–202, 1996.
- ABRAM, U. Rhenium. Em: **Comprehensive Coordination Chemistry II**. Oxford: Pergamon, 2003. p. 271–402.
- ABRAM, U.; ALBERTO, R. Technetium and rhenium - Coordination chemistry and nuclear medical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 8, p. 1486–1500, 2006.
- ALBERTO, R. Technetium. Em: **Comprehensive Coordination Chemistry II**. Oxford: Pergamon, 2003. p. 127–270.
- ALVAREZ, S.; RUIZ, E. Self-Assembly of Coordination Compounds: Design Principles. Em: **Supramolecular Chemistry**. John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L. **Purification of Laboratory Chemicals**. 7th Editio ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2013.
- ATZERI, C. et al. Design of 2D Porous Coordination Polymers Based on Metallacrown Units. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 19, p. 6482–6486, 2016.
- BASSET, J.-M. et al. Preparation of Single Site Catalysts on Oxides and Metals Prepared via Surface Organometallic Chemistry. Em: **Modern Surface Organometallic Chemistry**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. p. 23–73.
- BENSCH, W.; SCHUSTER, M. Chemie Komplexierung von Gold mit N , N-Dialkyl-N -benzoylthioharnstoffen : Die Kristallstruktur von N,N-Diethyl-N-benzoylthioureatogold (I)-chlorid Complex Formation of Gold with N,N-Dialkyl-N'-benzoylthiourea. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 611, p. 99–102, 1992.
- BORON, T. T. et al. The Nature of the Bridging Anion Controls the Single-Molecule Magnetic Properties of DyX_4M 12-Metallacrown-4 Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 20, p. 10597–10607, 2016.
- BORON, T. T.; KAMPF, J. W.; PECORARO, V. L. A mixed 3d-4f 14-metallacrown-5 complex that displays slow magnetic relaxation through geometric control of magnetoanisotropy. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 20, p. 9104–9106, 2010.
- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - the US Department of Energy's "Top 10" revisited. **Green Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 539–554, 2010.
- BRUCE, J. C.; REVAPRASADU, N.; KOCH, K. R. Cadmium(II) complexes of N,N-diethyl-N'-benzoylthio(seleno)urea as single-source precursors for the preparation of

CdS and CdSe nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, v. 31, n. 9, p. 1647, 2007.

BRUKER USA. **APEX3, SAINT e SABADS** Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, , 2015.

CAMPO, R. DEL et al. *N*-benzoyl-*N'*-alkylthioureas and their complexes with Ni(II), Co(III) and Pt(II) - Crystal structure of 3-benzoyl-1-butyl-1-methyl-thiourea: Activity against fungi and yeast. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 98, n. 8, p. 1307–1314, 2004.

CAULDER, D. L. et al. The Self-Assembly of a Predesigned Tetrahedral M₄L₆ Supramolecular Cluster. **Angewandte Chemie International Edition**, n. 13, p. 1840–1843, 1998.

CAULDER, D. L.; RAYMOND, K. N. The rational design of high symmetry coordination clusters. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 8, p. 1185–1200, 1999.

CHAKRABARTY, R.; MUKHERJEE, P. S.; STANG, P. J. Supramolecular coordination: Self-assembly of finite two- and three-dimensional ensembles. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 11, p. 6810–6918, 2011.

CHARALAMPOPOULOS, V. G.; KARIUKI, B. M.; HARRIS, K. D. M. Complexes of thiourea with alkali metal bromides and iodides: Structural properties, mixed-halide and mixed-metal materials, and halide exchange processes. **Crystal Growth and Design**, v. 17, n. 2, p. 786–793, 2017.

CHOW, C. Y. et al. Assessing the exchange coupling in binuclear lanthanide(III) complexes and the slow relaxation of the magnetization in the antiferromagnetically coupled Dy₂ derivative. **Chemical Science**, v. 6, n. 7, p. 4148–4159, 2015.

CHOW, C. Y. et al. Synthesis and Magnetic Characterization of Fe(III)-Based 9-Metallacrown-3 Complexes Which Exhibit Magnetorefrigerant Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 20, p. 10238–10247, 2016.

COOK, T. R.; ZHENG, Y. R.; STANG, P. J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 1, p. 734–777, 2013.

COTTON, F. A.; LIN, C.; MURILLO, C. A. Supramolecular arrays based on dimetal building units. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 10, p. 759–771, 2001.

CRAGG, P. J.; VAHORA, R. Crown and Lariat Ethers. Em: **Supramolecular Chemistry**. John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

CRAM, D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 8, p. 1009–1020, 1988.

DAVIS, S. E. et al. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 55–60, 2011.

DE ROSALES, R. T. M.; BERRY, D. J.; BLOWER, P. J. **BIFUNCTIONAL BISPHOSPHONATE COMPLEXES OF ^{99m}Tc AND ^{188}Re FOR DIAGNOSIS AND THERAPY OF BONE METASTASES** IAEA radioisotopes and radiopharmaceuticals series.

DEL CAMPO, R. et al. Thiourea derivatives and their nickel(II) and platinum(II) complexes: Antifungal activity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 89, n. 1–2, p. 74–82, 2002.

DILWORTH, J. R. et al. The preparation of rhenium(V) oxo and imido complexes with Et₂NCSNHCOPh and Et₂NCSBC(NH)Ph. The x-ray crystal structure of [ReOCl(PhCONCSNET₂)₂]. **Polyhedron**, v. 12, n. 2, p. 221–225, jan. 1993.

DOLOMANOV, O. V et al. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 2, p. 339–341, 2009.

DOUGLASS, I. B.; DAINS, F. B. Some Derivatives of Benzoyl and Furoyl Isothiocyanates and their Use in Synthesizing Heterocyclic Compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 56, n. 3, p. 719–721, 1 mar. 1934.

DREISCHARF, A. C. et al. Green Synthesis of Zr-CAU-28: Structure and Properties of the First Zr-MOF Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 2270–2277, 20 fev. 2017.

EGAN, T. J. et al. In vitro antimalarial activity of a series of cationic 2,2'-bipyridyl- and 1,10-phenanthrolineplatinum(II) benzoylthiourea complexes. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 47, n. 11, p. 2926–2934, 2004.

EINKAUF, J. D. et al. Hole-Size Relationships in the Assembly of a Furandicarboxylate-Based Metallolinker in Praseodymium Coordination Polymers Synthesized under Basic Conditions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2016, n. 7, p. 1085–1092, 2016.

ESTÉVEZ-HERNÁNDEZ, O. et al. Dinuclear and polymeric Hg(II) complexes with 1-(2-furoyl)thiourea derivatives: Their crystal structure and related properties. **Polyhedron**, v. 97, p. 148–156, 2015.

FARRUGIA, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An update. **Journal of Applied Crystallography**, v. 45, n. 4, p. 849–854, 2012.

FUJITA, M. et al. Palladium(II)-Directed Assembly of Macrocyclic Dinuclear Complexes Composed of (en)Pd²⁺ and Bis(4-pyridyl)-Substituted Bidentate Ligands. Remarkable Ability for Molecular Recognition of Electron-Rich Aromatic Guests. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 4, p. 1574–1576, 1993.

FUJITA, M. et al. Molecular paneling via coordination. **Chemical Communications**,

n. 6, p. 509–518, 2001.

GALE, P. A. Supramolecular chemistry: from complexes to complexity. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 358, n. 1766, p. 431–453, 2000.

GIANNESCHI, N. C.; MASAR, M. S.; MIRKIN, C. A. Development of a coordination chemistry-based approach for functional supramolecular structures. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, n. 11, p. 825–837, 2005.

GIBNEY, B. R. et al. Copper(II) 12-Metallacrown-4: Synthesis, Structure, Ligand Variability, and Solution Dynamics in the 12-MC-4 Structural Motif. **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 22, p. 4840–4849, 1994.

GIBNEY, B. R. et al. Structural Evaluation and Solution Integrity of Alkali Metal Salt Complexes of the Manganese 12-Metallacrown-4 (12-MC-4) Structural Type. **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 21, p. 6184–6193, 1996.

GO KEL, G. W. Principles and Synthesis Applications in Crown Ether Chemistry. **Synthesis-Stuttgart**, n. 1976(3), p. 168–184, 1976.

GO KEL, G. W.; LEEVY, W. M.; WEBER, M. Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Material and Biological Models. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 5, p. 2723–2750, 2004.

GO KEL, G. W. Crown Ethers. Em: **Encyclopedia of Supramolecular Chemistry**. CRC Press, 2004. p. 326–333.

GOSINK, H.-J. et al. Synthesis and Structures of Cyclic and Acyclic Metallasiloxanes of Groups 5-7. **Organometallics**, v. 13, n. 9, p. 3420–3426, 1 set. 1994.

GUNASEKARAN, N. et al. Ruthenium(II) carbonyl complexes with N-[di(alkyl/aryl)carbamoithiyl] benzamide derivatives and triphenylphosphine as effective catalysts for oxidation of alcohols. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 64, n. 3, p. 491–501, 2011a.

GUNASEKARAN, N. et al. Monodentate coordination of N-[di(phenyl/ethyl)carbamoithiyl]benzamide ligands: synthesis, crystal structure and catalytic oxidation property of Cu(I) complexes. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 46, p. 12519–12526, 2011b.

GUNASEKARAN, N. et al. Chemical Trischelate complexes of cobalt(III) with N-[di(alkyl/aryl)carbamoithiyl]benzamide derivatives: Synthesis, crystallography and catalytic activity in TBHP oxidation of alcohols. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 353–354, p. 156–162, 2012.

GUNASEKARAN, N.; KARVEMBU, R. Synthesis, characterization, and catalytic applications of Ru(III) complexes containing N-[di(alkyl/aryl)carbamoithiyl]benzamide derivatives and triphenylphosphine/triphenylarsine. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, n. 8, p. 952–955, 2010.

HABTU, M. M. et al. Competitive bulk liquid membrane transport and solvent extraction of some transition and post-transition metal ions using acylthiourea ligands as ionophores. **New Journal of Chemistry**, v. 30, n. 5, p. 1155–1162, 2006.

HAHN, EDITED BY T. **International tables for crystallography. Volume A, Space-group symmetry**. Fifth, revised edition. Dordrecht; London: Published for the International Union of Crystallography by Kluwer Academic Publishers, 2002., 2002.

HALLALE, O.; BOURNE, S. A.; KOCH, K. R. Metallamacrocyclic complexes of Ni(II) with 3,3,3',3'-tetraalkyl-1,1'-aroylbis(thioureas): crystal and molecular structures of a 2:2 metallamacrocycle and a pyridine adduct of the analogous 3:3 complex. **CrystEngComm**, v. 7, n. 25, p. 161, 2005.

HOLLIDAY, B. J.; MIRKIN, C. A. Strategies for the Construction of Supramolecular Compounds through Coordination Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 11, p. 2022–2043, 2001.

HÜBSCHLE, C. B.; SHELDRIK, G. M.; DITTRICH, B. ShelXle: A Qt graphical user interface for SHELXL. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1281–1284, 2011.

HUY, N. H.; ABRAM, U. Rhenium and Technetium Complexes with N,N-Dialkyl-N'-benzoylthioureas. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 13, p. 5310–5319, 1 jun. 2007.

IZATT, R. M. Charles J. Pedersen's legacy to chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 9, p. 2380–2384, 2017.

JANKOLOVITS, J. et al. Influencing the size and anion selectivity of dimeric Ln³⁺[15-Metallacrown-5] compartments through systematic variation of the host side chains and central metal. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 8, p. 4527–4538, 2012.

JEFFREY, G. A. **An Introduction to Hydrogen Bonding**. [s.l.] Oxford University Press, 1997.

JEYALAKSHMI, K. et al. Synthesis of Ru(II)–benzene complexes containing aroylthiourea ligands, and their binding with biomolecules and in vitro cytotoxicity through apoptosis. **New Journal of Chemistry**, v. 41, p. 2672–2686, 2017.

KOCH, K. R. et al. Self-assembly of 2:2 and 3:3 metallamacrocyclic complexes of platinum. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 91, p. 3157–3161, 1999.

KOCH, K. R. et al. Self-assembly of 2:2 metallomacrocyclic complexes of Ni(II) and Pd(II) with 3,3,3H,3H-tetraalkyl-1,1H-isophthaloylbis(thioureas). Crystal and molecular structures of cis-[Pd(L2-S,O)]₂ and the adducts of the corresponding Ni(II) complexes: [Ni(L1-S,O)(pyridine)₂]₂. **Journal of Molecular Structure**, v. 561, p. 185–196, 2001.

KOCH, K. R.; BOURNE, S. Protonation mediated interchange between mono- and b

/ dentate coordination of *N*-benzoyl-*N',N'*-dialkylthioureas : crystal structure of trans-bis (*N*-benzoyl-*N',N'*-di(*n*-butyl)thiourea-*S*)-diiodoplatinum(II). **Journal of Molecular Structure**, v. 441, p. 11–16, 1998.

KOLESNICHENKO, I. V.; ANSLYN, E. V. Practical applications of supramolecular chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 9, p. 2385–2390, 2017.

LEHN, J. **Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives**. 1995.

LEHN, J. -M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 1, p. 89–112, 1988.

LEHN, J. M. Cryptates: inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules. **Pure and Applied Chemistry**, v. 50, n. 9–10, p. 871–892, 1978.

LEININGER, S.; OLENYUK, B.; STANG, P. J. Self-Assembly of Discrete Cyclic Nanostructures Mediated by Transition Metals. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 3, p. 853–908, 2000.

Li et al. Recent progress in the design and applications of fluorescence probes containing crown ethers. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46, n. 9, p. 2437–2458, 2017.

LIM, C.-S. et al. Gd(III)[15-metallacrown-5] recognition of chiral α -amino acid analogues. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 11, p. 4832–4841, 2011.

LINDOY, L. F.; PARK, K.-M.; SUNG LEE, S. Cryptands and Spherands. Em: **Supramolecular Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

MACRAE, C. F. et al. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 39, n. 3, p. 453–457, 2006.

MAIA, P. I. DA S. et al. Rhenium mixed-ligand complexes with *S,N,S*-tridentate thiosemicarbazone/thiosemicarbazide ligands. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 14, p. 5111, 2013.

MAZZI, U. et al. Technetium in Medicine. Em: ZOLLE, I. (Ed.). . **Technetium-99m Pharmaceuticals: Preparation and Quality Control in Nuclear Medicine**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. p. 7–58.

MEYER, M. et al. Rearrangement Reactions in Dinuclear Triple Helicates1. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 23, p. 5179–5191, 1997.

MEZEI, G.; ZALESKI, C. M.; PECORARO, V. L. Structural and Functional Evolution of Metallacrowns. 2007.

MUKIZA, J. et al. Crystal structure of bis(μ_2 -*S*-(*Z*)-3-(hydroxido(phenyl)methylene)-1,1-diphenylthiourea- κ O,*S,S*)hexacarbonyl dirhenium(I), $C_{60}H_{52}N_4O_8Re_2S_2$. **Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures**, v. 230, n. 1, p. 23–26, 2015a.

MUKIZA, J. et al. Crystal structure of fac- κ O,S-(Z)-1,1-diethyl-3-(hydroxido(phenyl)methylene)thiourea-(κ S'(Z)-1,1-diethyl-3-(hydroxido(phenyl)methylene)-thiourea)-tricarbonyl rhenium(I), $C_{27}H_{31}N_4O_5ReS_2$. **Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures**, v. 230, n. 1, p. 50–52, 2015b.

MÜLLER, P. et al. Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL. **Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL**, v. 9780198570769, p. 1–232, 2010.

NGUYEN, H. H. et al. 2,6-Dipicolinoylbis(N,N-dialkylthioureas) as versatile building blocks for oligo- and polynuclear architectures. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 26, p. 10771–10779, 2016.

NGUYEN, H. H.; ABRAM, U. N-Picolyl-N'-benzoylthiourea, H2picbtu - A new ligand with a remarkable coordination mode. Synthesis and structures of H2picbtu and its tetrameric oxorhenium(V) complex. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 12, p. 1478–1480, 2008a.

NGUYEN, H. H.; ABRAM, U. Synthesis and reactivity of structurally analogous phenylimido and oxo complexes of rhenium(V) with N,N-dialkyl-N'-benzoylthioureas. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 634, n. 9, p. 1560–1564, 2008b.

NGUYEN, H. H.; ABRAM, U. Rhenium and technetium complexes with tridentate S,N,O ligands derived from benzoylhydrazine. **Polyhedron**, v. 28, n. 18, p. 3945–3952, 2009.

NGUYEN, H. H.; DEFLON, V. M.; ABRAM, U. Mixed-ligand complexes of technetium and rhenium with tridentate benzamidines and bidentate benzoylthioureas. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 21, p. 3179–3187, 2009.

NOLIN, K. A. et al. Analysis of an Unprecedented Mechanism for the Catalytic Hydrosilylation of Carbonyl Compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 47, p. 14684–14696, 28 nov. 2007.

PAULO, A. et al. Cationic Re(V) Oxo Complexes with Poly(pyrazolyl)borates: Synthesis, Characterization, and Stability. **Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 25, p. 5669–5674, 1 dez. 2000.

PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, n. 26, p. 7017–7036, 1967a.

PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, n. 10, p. 2495–2496, 1 maio 1967b.

PEDERSEN, C. J. The discovery of crown ethers (Nobel address). **Angewandte Chemie**, v. 100, n. 8, p. 1053–1059, 1988.

PHAM, C. T. et al. Iron(III) Metallacryptand and Metallacryptate Assemblies Derived from Aroylbis(N,N-diethylthioureas). **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 18, p. 11406–11416, 2017.

REDDY, K. R. et al. Rhenium(V) Dioxo Complexes with Dihydrobis(pyrazolyl)borates: Synthesis and Reactivity toward Electrophilic Substrates. **Inorganic Chemistry**, v. 38, n. 19, p. 4278–4282, 1 set. 1999.

RICHTER, R. et al. Kristall- und Molekülstruktur eines neuartigen Dimetallamacrocyclus: cyclo-Di[quecksilber- μ -[1,1,1',1'-tetraethyl-3,3'-terephthaloylbis-thioureato(2-)-S:S']]. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 578, n. 1, p. 198–204, 1989.

RODENSTEIN, A. et al. Synthese, struktur und EPR-untersuchungen von binuklearen bis(N,N,N''',N''''-tetraisobutyl-N,N''-isophthaloylbis(thioureato))-komplexen des Cu^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Cd^{II} und Pd^{II}. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 634, n. 5, p. 867–874, 2008.

RODENSTEIN, A.; RICHTER, R.; KIRMSE, R. Synthese und Struktur von N,N,N''',N''''-Tetraisobutyl-N',N''-isophthaloylbis(thioharnstoff) und Dimethanol-bis(N,N,N''',N''''-tetraisobutyl-N',N''-isophthaloylbis(thioureato))dicobalt(II). **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 633, n. 10, p. 1713–1717, 2007.

RODGER, A. et al. Anti-tumour platinum acylthiourea complexes and their interactions with DNA. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 19, p. 3656–3663, 2002.

ROESKY, H. W. et al. Modellreaktionen von Metalloxiden an Silicium-Sauerstoff-Oberflächen. **Chemische Berichte**, v. 124, n. 9, p. 1913–1915, 1991.

SAALFRANK et al. Self-Assembly of {2}-Metallacryptands and {2}-Metallacryptates. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 1998, n. 9, p. 1313–1317, 1998.

SAALFRANK, R. W. et al. Crown Ethers, Double-Decker, and Sandwich Complexes: Cation-Mediated Formation of Metallatopomer Coronates. **Angewandte Chemie International Edition**, p. 1994–1997, 1998.

SAALFRANK, R. W. et al. Threading Cesium Ions: Metal, Host, and Ligand Control in Supramolecular Coordination Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, p. 265–268, 2007.

SAALFRANK, R. W.; MAID, H.; SCHEURER, A. Supramolecular Coordination Chemistry: The Synergistic Effect of Serendipity and Rational Design **Angewandte Chemie International Edition**, p. 8794–8824, 2008.

SANDERS, J. K. M. et al. Isotope effects on proton chemical shifts and coupling constants in the ammonium ions ^{15}N , ^{14}N $\text{NH}_4\text{-nD}_n^+$. **Chemical Physics Letters**, v. 143, n. 5, p. 471–476, 1988.

SAPCHENKO, S. A. et al. A Cryptand Metal–Organic Framework as a Platform for the Selective Uptake and Detection of Group I Metal Cations. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 10, p. 2286–2289, 2017.

SCHMITT, B. et al. Monomeric/dimeric complexes of fac-[Re(CO)₃]⁺ with benzoylthiourea derivatives. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 24, p. 136–139, 2012.

SCHRÖDER, U.; BEYER, L.; SIELER, J. Synthesis and X-ray structure of a new silver(I) coordination polymer assembled as one-dimensional chains. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 3, n. 11, p. 630–633, nov. 2000.

SCHWADE, V. D. et al. Indium(III), lead(II), gold(I) and copper(II) complexes with isophthaloylbis(thiourea) ligands. **Polyhedron**, v. 55, p. 155–161, 2013.

SCHWADE, V. D. **Compostos de coordenação envolvendo aroil(N,N-dialquilcalcogenoureas) monopodais e bipodais**. Universidade Federal de Santa Maria, 2014.

SELVAKUMARAN, N.; BHUVANESH, N. S. P.; KARVEMBU, R. Self-assembled Cu(II) and Ni(II) metallamacrocycles formed from 3,3,3',3'-tetrabenzyl-1,1'-aroylbis(thiourea) ligands: DNA and protein binding studies, and cytotoxicity of trinuclear complexes. **Dalton Trans.**, v. 43, n. 43, p. 16395–410, 2014.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

SHEEBA, M. M. et al. RSC Advances chiral D/L-phenylalanine derived aroylthiourea ligands for enantioselective reduction of pro-chiral. **RSC Advances**, v. 6, n. 2, p. 68494–68503, 2016.

SHEEBA, M. M. et al. Asymmetric hydrogenation of pro-chiral ketones catalyzed by chiral Ru(II)-benzene organometallic compounds containing amino acid based aroylthiourea ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 831, p. 45–49, 2017.

SHELDRIK, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 2015a.

SHELDRIK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry**, v. 71, n. Md, p. 3–8, 2015b.

SHELDRIK, G. M.; SHELDRIK, W. S. Crystal and molecular structure of trimethylsilyl perrhenate, Me₃SiOReO₃. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, n. 0, p. 2160, 1969.

SIELER, J. et al. Kristall- und Molekülstruktur von Tris(1,1-diethyl-3-benzoylthioureato)ruthenium(III). **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v.

580, n. 1, p. 167–174, 1990.

SINGH, D.; NAGARAJA, C. M. Auxiliary Ligand-Assisted Structural Variation of Cd(II) Metal–Organic Frameworks Showing 2D → 3D Polycatenation and Interpenetration: Synthesis, Structure, Luminescence Properties, and Selective Sensing of Trinitrophenol. **Crystal Growth & Design**, v. 15, n. 7, p. 3356–3365, 2015.

STEED, J.; TURNER, D.; WALLACE, K. **Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry**. 2005.

STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. Concepts. Em: **Supramolecular Chemistry**. John Wiley & Sons, Ltd, 2009. p. 1–48.

STEMMLER, A. J. et al. Facile preparation of face differentiated, chiral 15-metallacrown-5 complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 47, p. 11962–11963, 1996.

TANG, S.; ZHAO, H. Glymes as versatile solvents for chemical reactions and processes: from the laboratory to industry. **RSC Advances**, v. 4, n. 22, p. 11251, 2014.

TIEKINK, E. R. T. Crystal Engineering. Em: **Supramolecular Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

TOLMACHEV, V. Targeted Radionuclide Tumor Therapy: Biological Aspects. Em: ERIKSSON, D. et al. (Eds.). . **Targeted Radionuclide Tumor Therapy: Biological Aspects**. [s.l.] Springer, 2008. p. 145–174.

UEHARA, K.; KASAI, K.; MIZUNO, N. Syntheses and characterizations of palladium-based molecular triangle/square compounds and hybrid composites with polyoxometalates. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 7, p. 2563–2570, 2007.

UEHARA, K.; KASAI, K.; MIZUNO, N. Synthetic and computational studies on factors controlling structures of molecular triangles and squares and their equilibrium in solutions. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 4, p. 2008–2015, 2010.

VARSHNEY, D. B. et al. Supramolecular Interactions. Em: **Supramolecular Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

VENKATACHALAM, T. K.; MAO, C.; UCKUN, F. M. Effect of stereochemistry on the anti-HIV activity of chiral thiourea compounds. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v. 12, n. 15, p. 4275–4284, 2004.

VOLKERT, W. A.; JURISSON, S. Technetium-99m chelates as radiopharmaceuticals. Em: YOSHIHARA, K.; OMORI, T. (Eds.). . **Technetium and Rhenium Their Chemistry and Its Applications**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996. p. 123–148.

WEIQUN, Z. et al. *N*-Benzoyl-*N'*-dialkylthiourea derivatives and their Co(III) complexes: Structure, and antifungal. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 99, n.

6, p. 1314–1319, 2005.

WESTRA, A. N.; BOURNE, S. A.; KOCH, K. R. First metallamacrocyclic complexes of Pt(. **Chemical Communications**, v. 3, 2005.

WINKHOFER, N. et al. [^tBuSiO(ReO₄)]₄, a Model Compound for Metal Oxides on Silicate Surfaces—Synthesis from the Stable Triol ^tBuSi(OH)₃ and Re₂O₇. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 31, n. 5, p. 599–601, 1992.

WIOPIOLD, T. A. **Aroilbis(N,N-dietiltioureatos) de cádmio(II) e chumbo(II): síntese e caracterização**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, 2014.

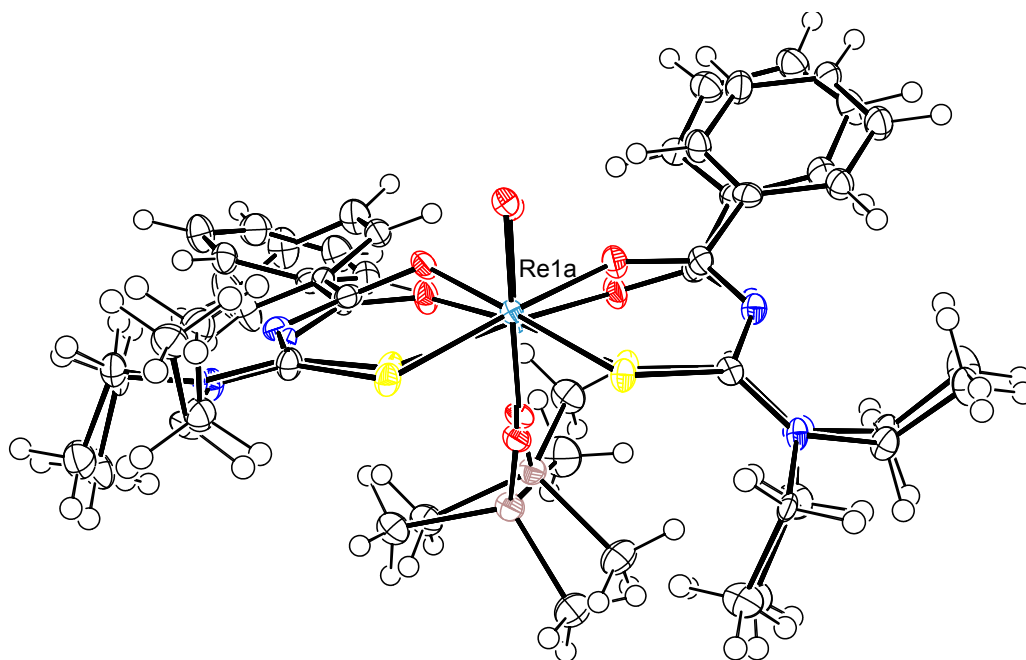
ZHAO, Y. et al. HY-1 induces G₂/M cell cycle arrest in human colon cancer cells through the ATR-Chk1-Cdc25C and Weel pathways. **Cancer Science**, v. 104, n. 8, p. 1062–1067, 2013.

ZHENG, B. et al. Supramolecular polymers constructed by crown ether-based molecular recognition. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 5, p. 1621–1636, 2012.

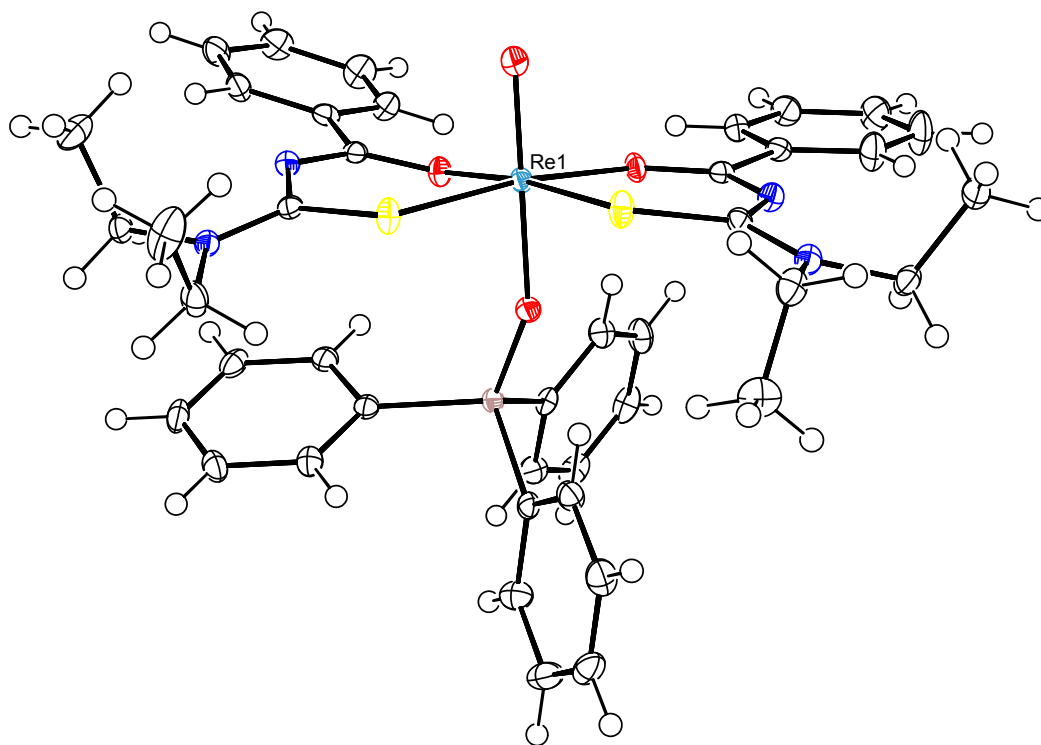
ZOLLE, I.; BREMER, P. O.; JÁNOKI, G. Monographs of ^{99m}Tc Pharmaceuticals. Em: ZOLLE, I. (Ed.). . **Technetium-99m Pharmaceuticals: Preparation and Quality Control in Nuclear Medicine**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. p. 173–337.

ANEXOS

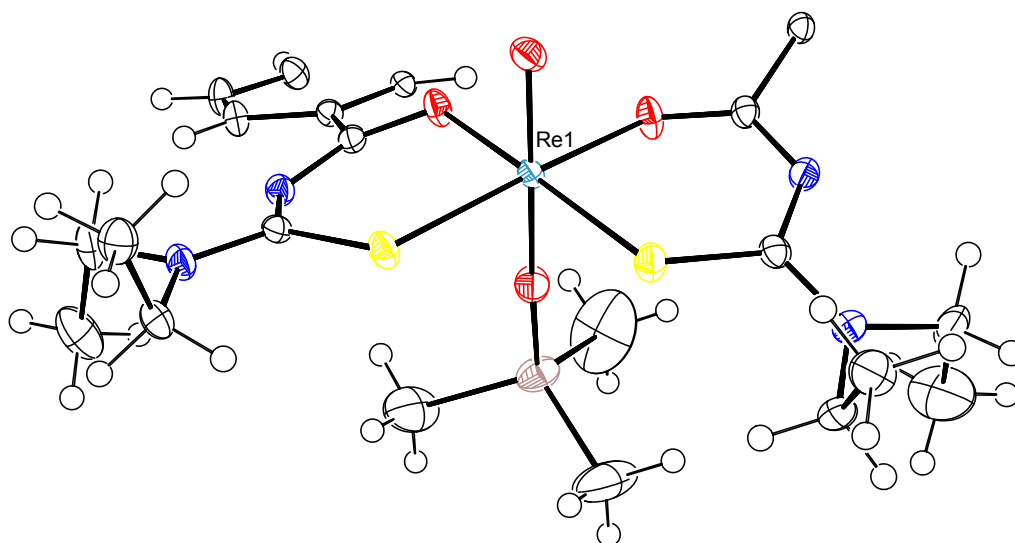
ANEXO A – Projeções ORTEP



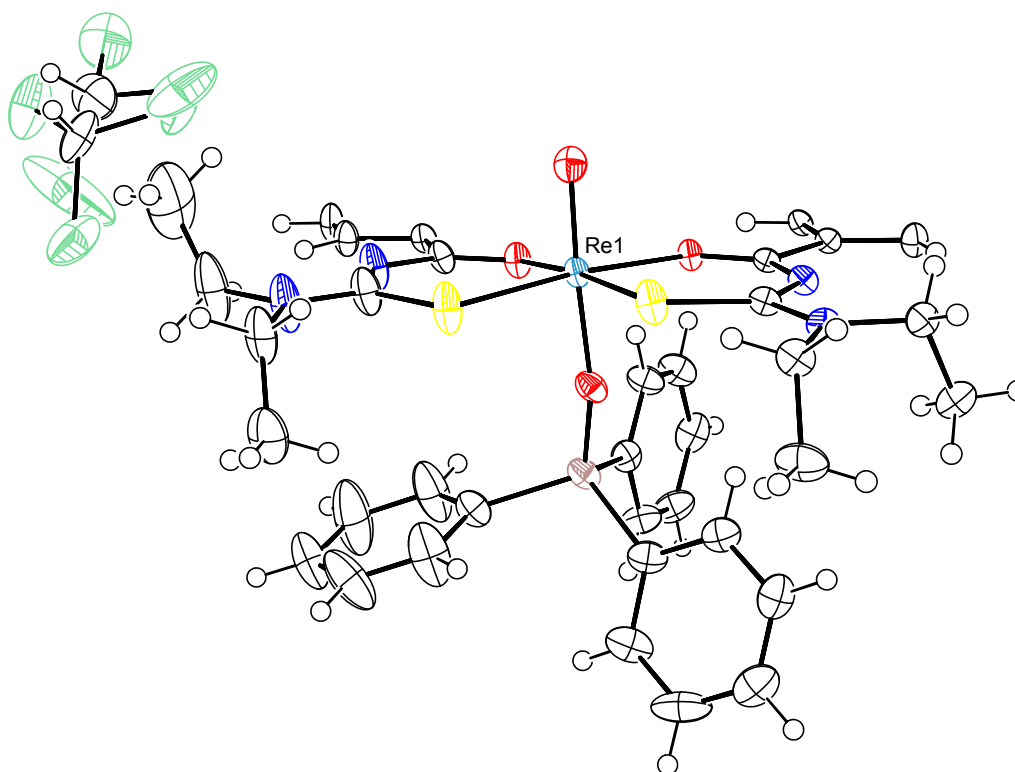
ANEXO A1 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2(\text{OSiMe}_3)]$ (**1a**).
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



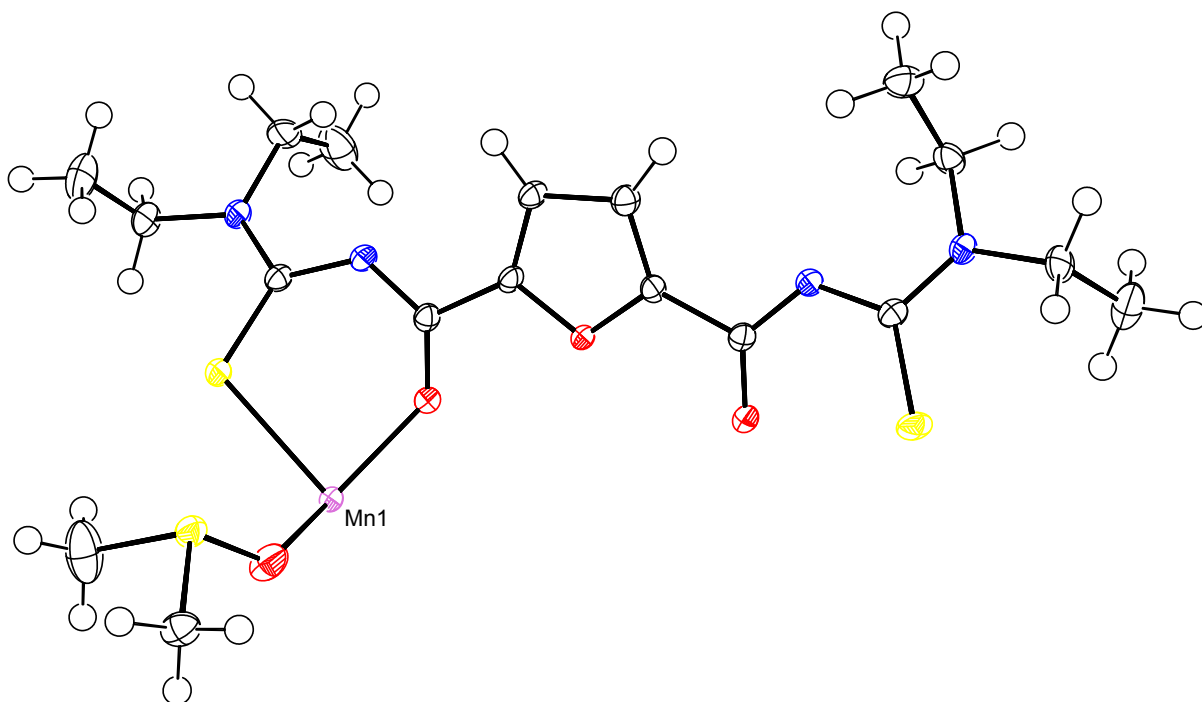
ANEXO A2 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2(\text{OSiPh}_3)]$ (**1b**).
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



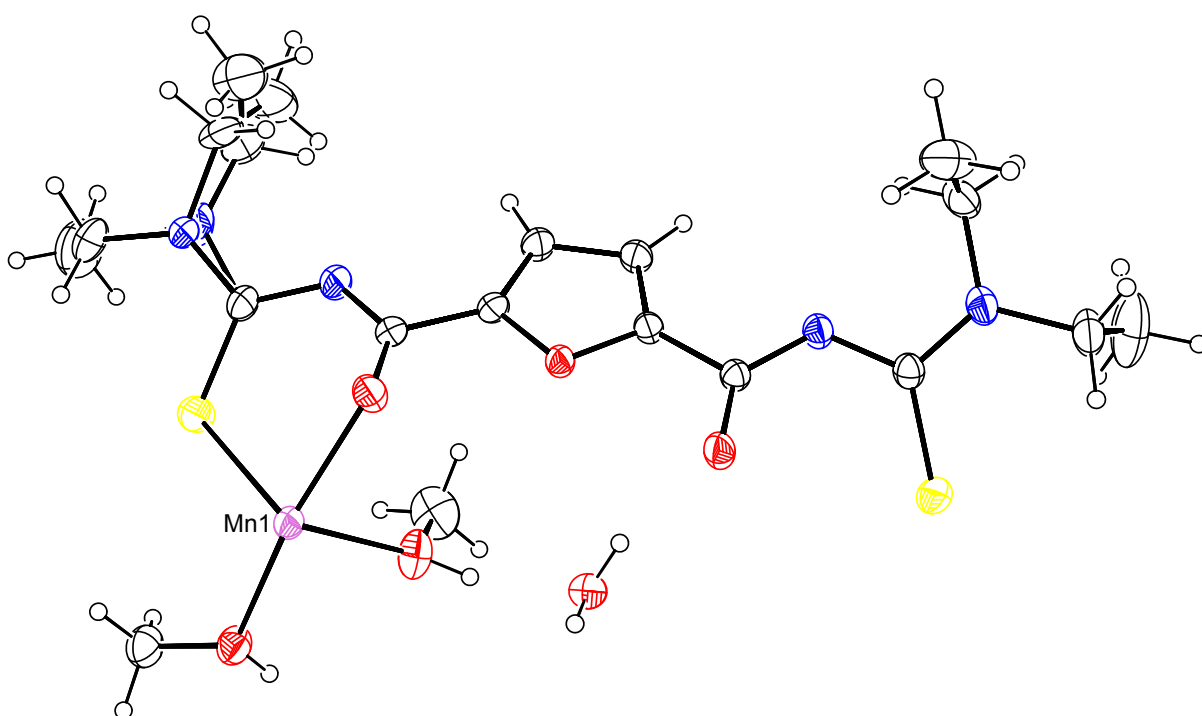
ANEXO A3 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiMe}_3)_2]$ (**1c**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



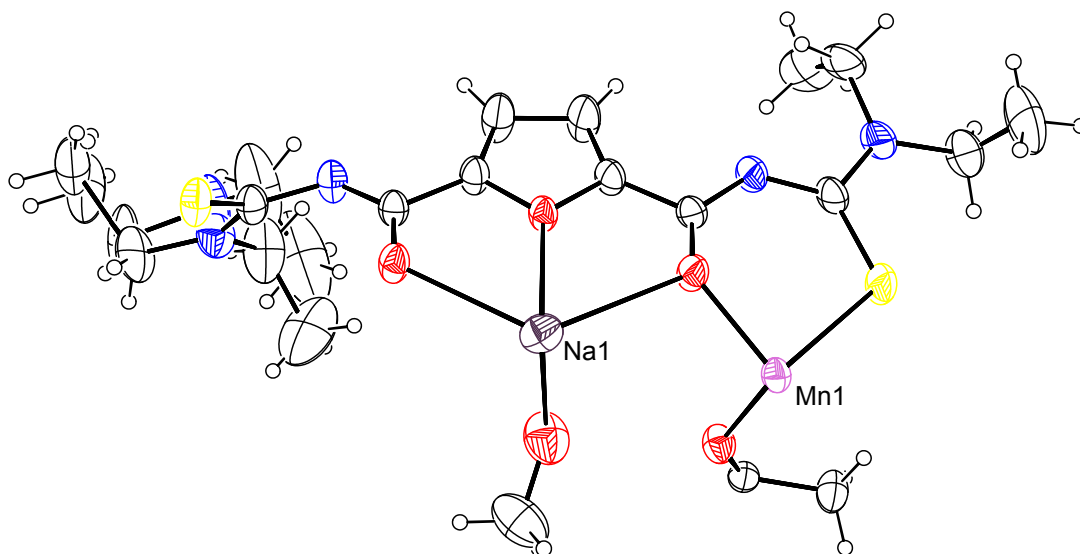
ANEXO A4 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiPh}_3)_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**1d**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



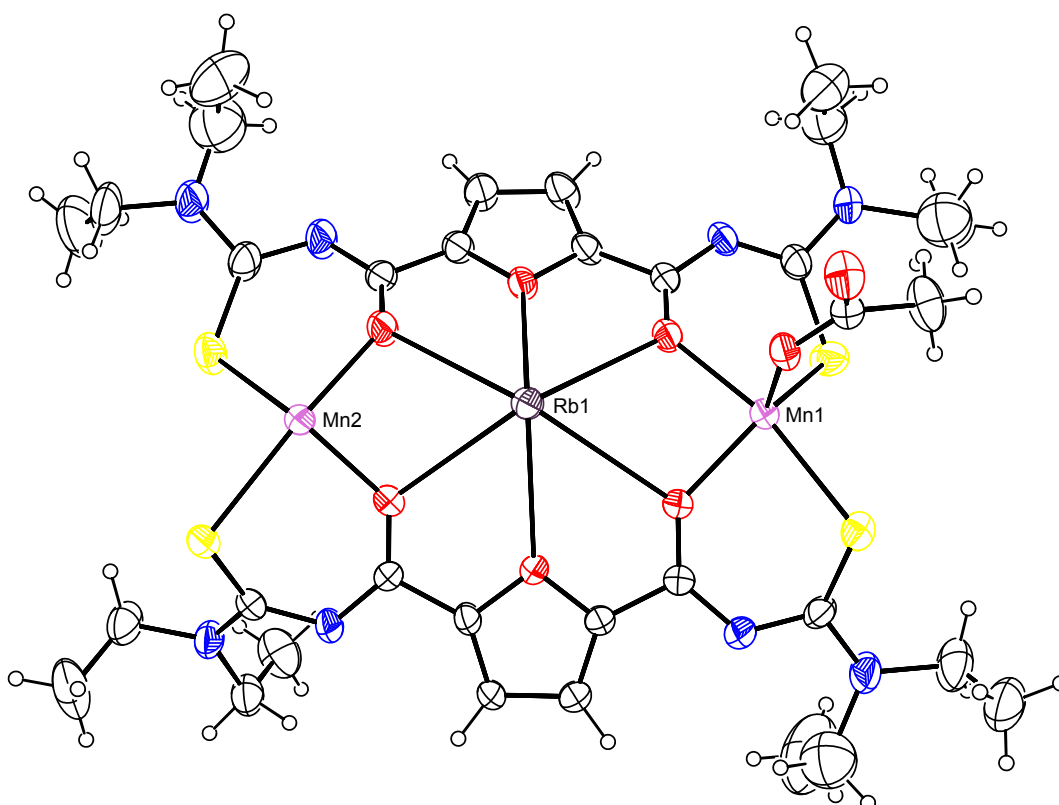
ANEXO A5 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{DMSO})_2]$ (**2a**).
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 70% de probabilidade ocupacional.



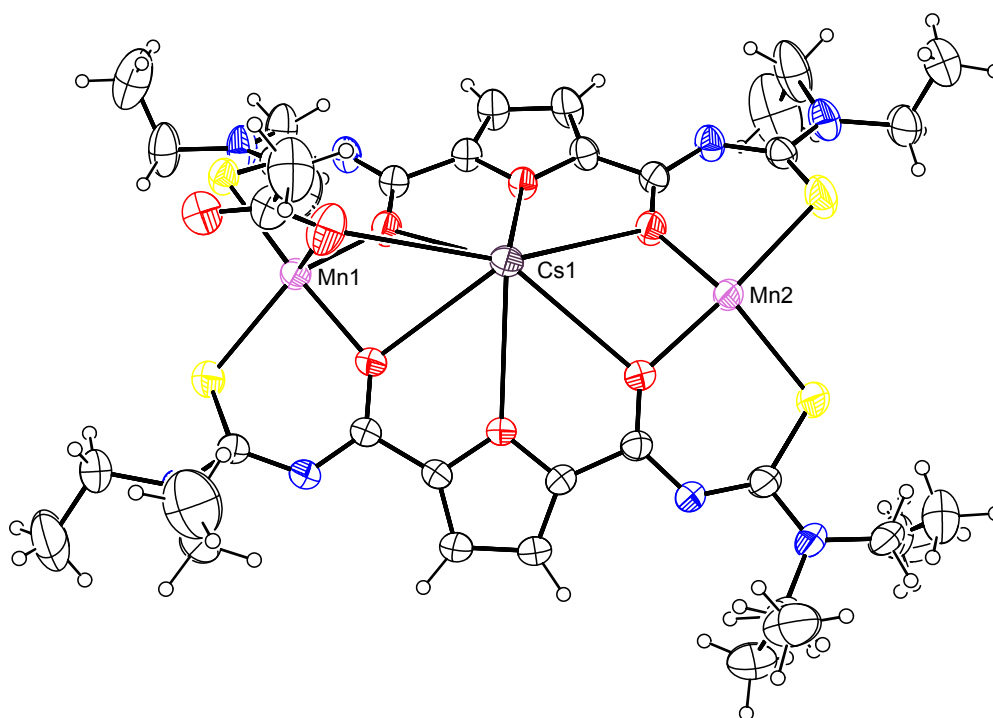
ANEXO A6 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2b**).
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



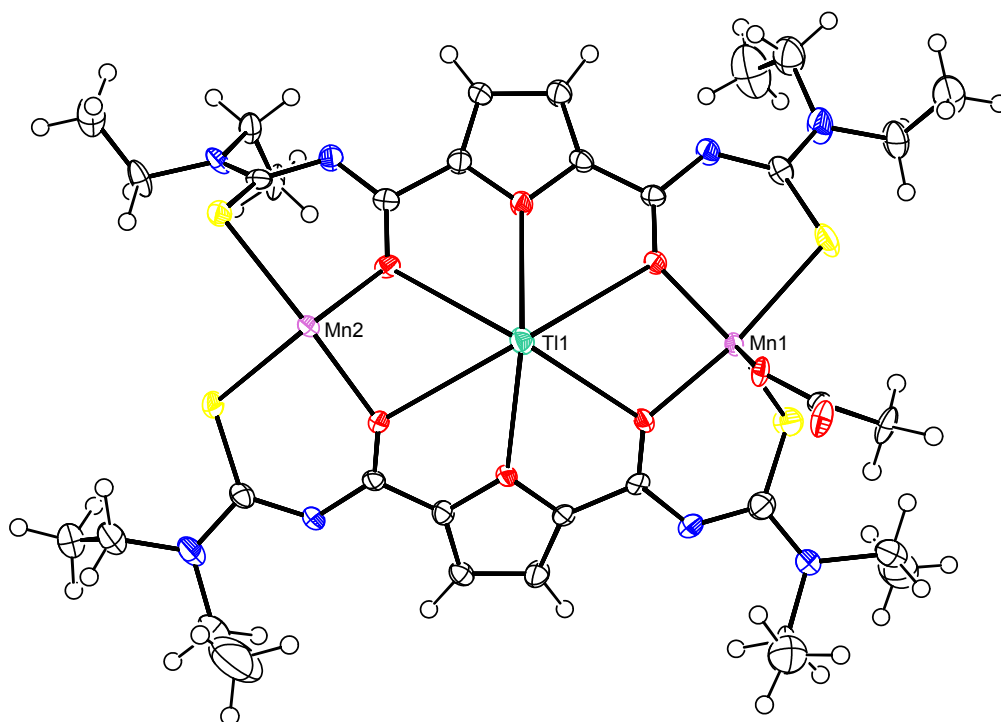
ANEXO A7 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{1,14}(\text{MeOH})_{0,86} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]_n\}$ (**3a**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.



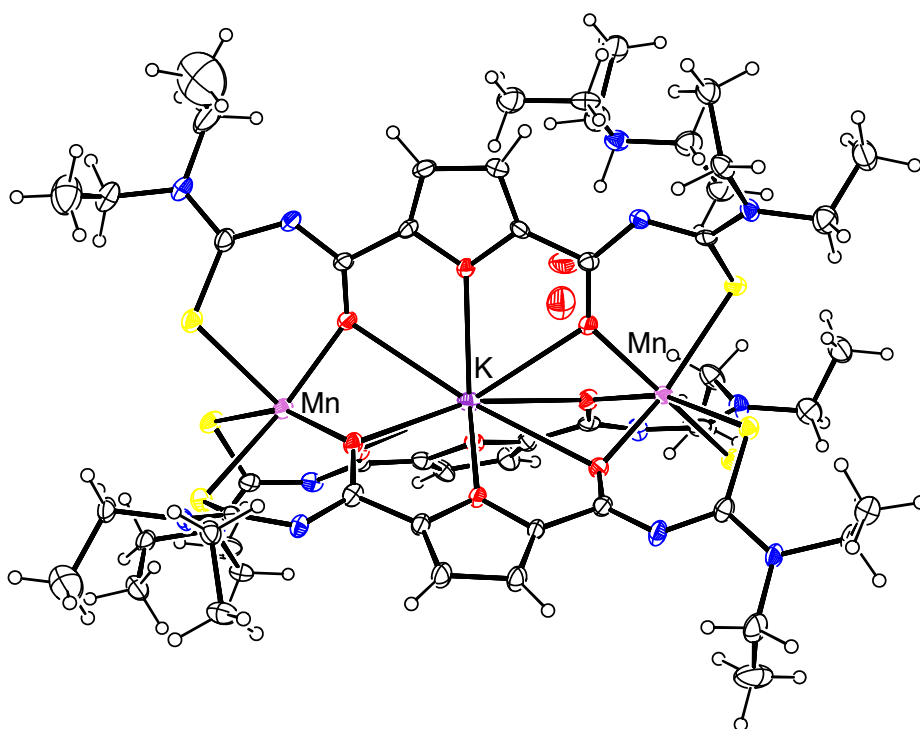
ANEXO A8 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{\text{Rb} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]_n\}$ (**3b**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.



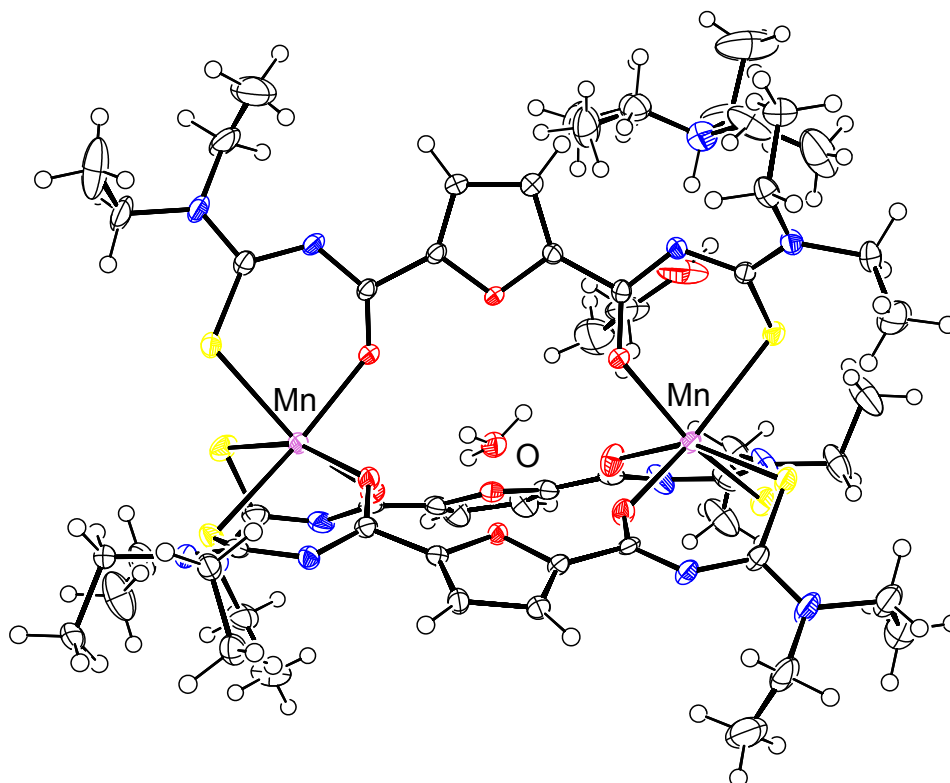
ANEXO A9 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{\text{Cs} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]_n$ (**3c**).
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.



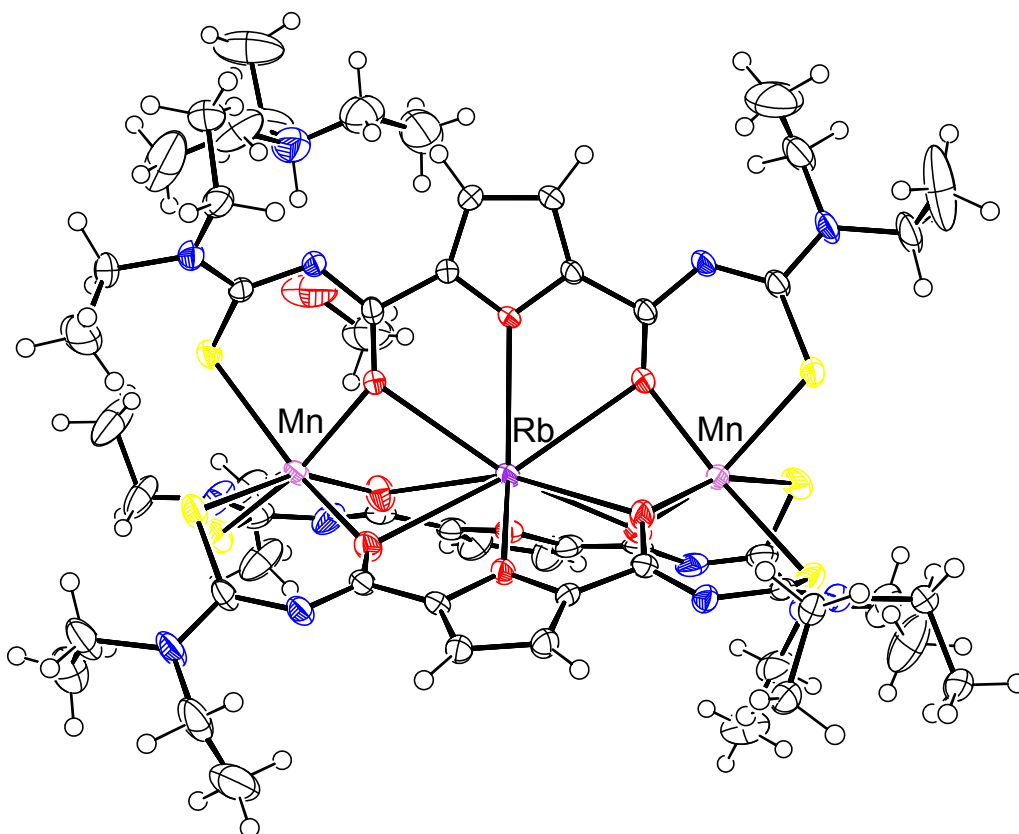
ANEXO A10 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{\text{Tl} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]_n$ (**3d**).
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



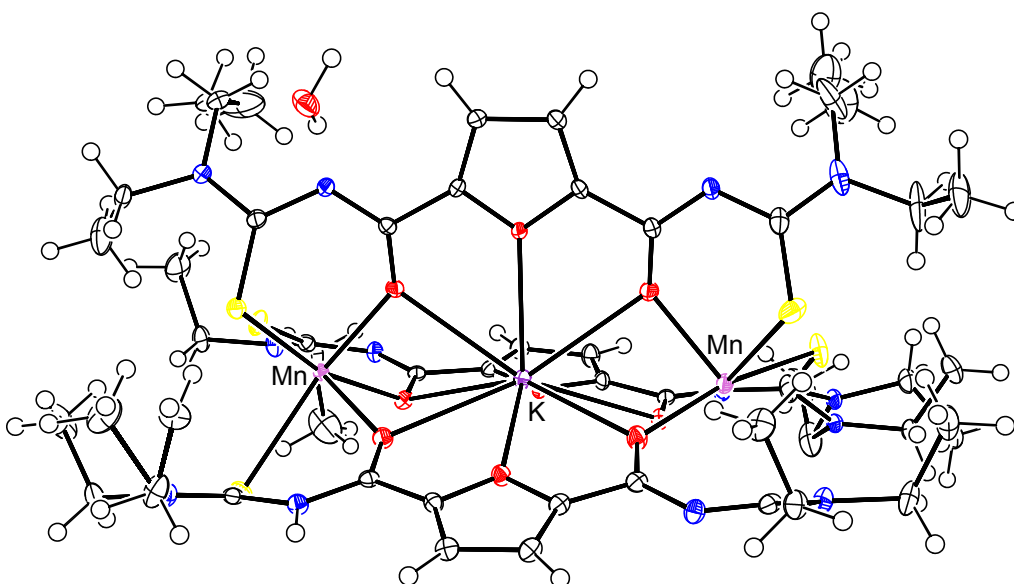
ANEXO A11 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $(\text{Et}_3\text{NH})\{\text{K} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4a). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



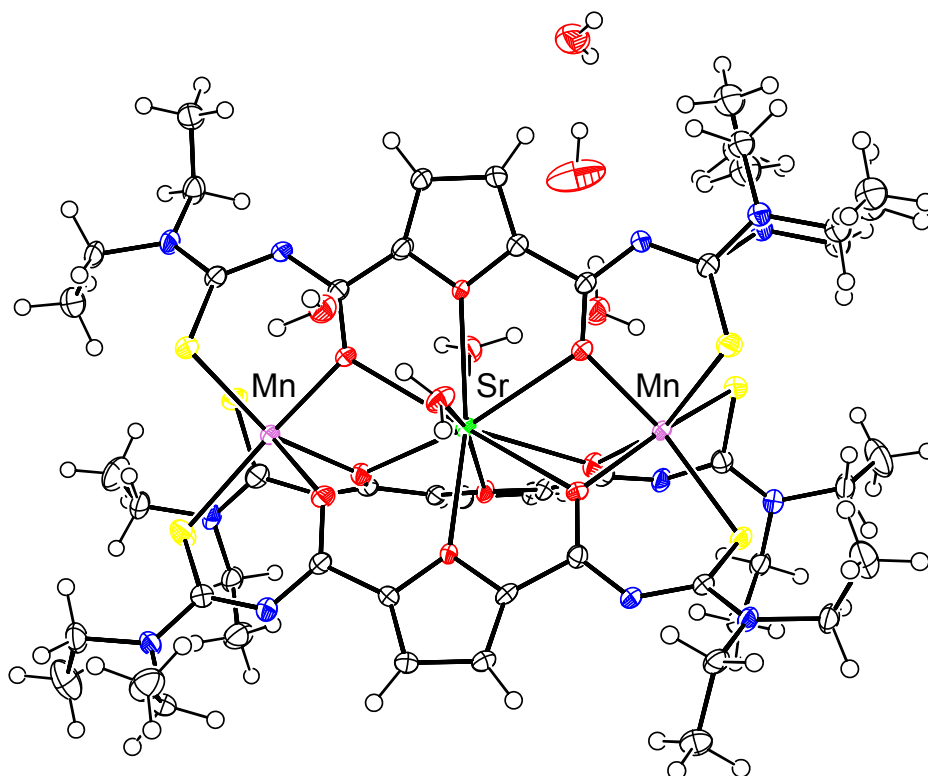
ANEXO A12 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $(\text{Et}_3\text{NH})\{\text{K} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot \text{EtOH}$ (4b). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



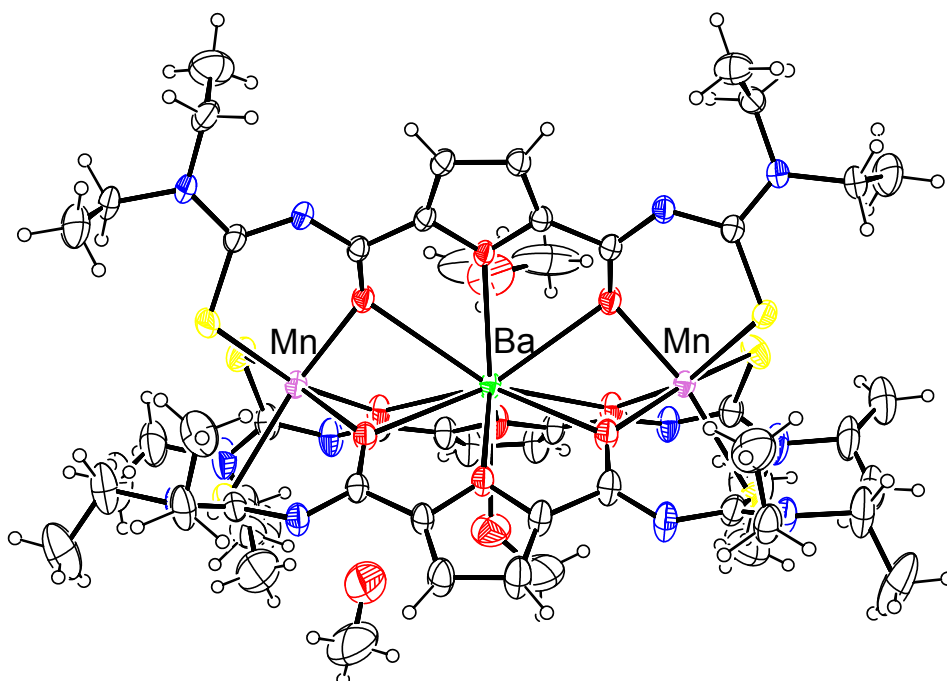
ANEXO A13 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $(\text{Et}_3\text{NH})\{\text{Rb} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot \text{MeOH}$ (**4c**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



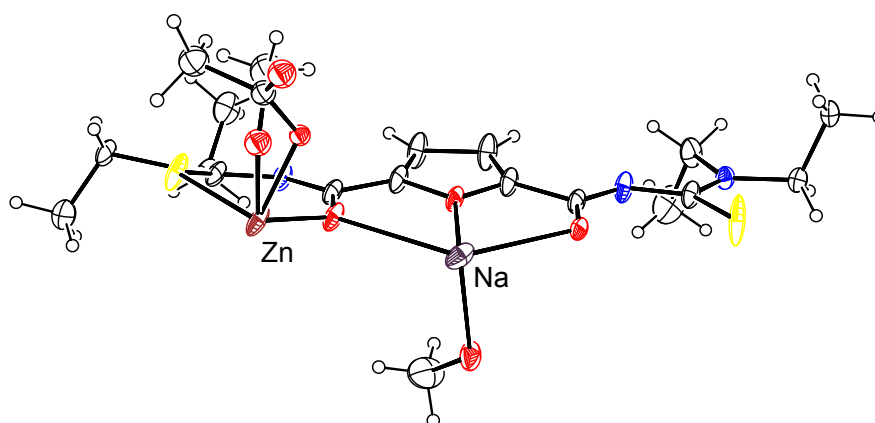
ANEXO A14 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{\text{K} \subset [\text{Mn}_2(\text{HL}^1)(\text{L}^1)_2]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4a'**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



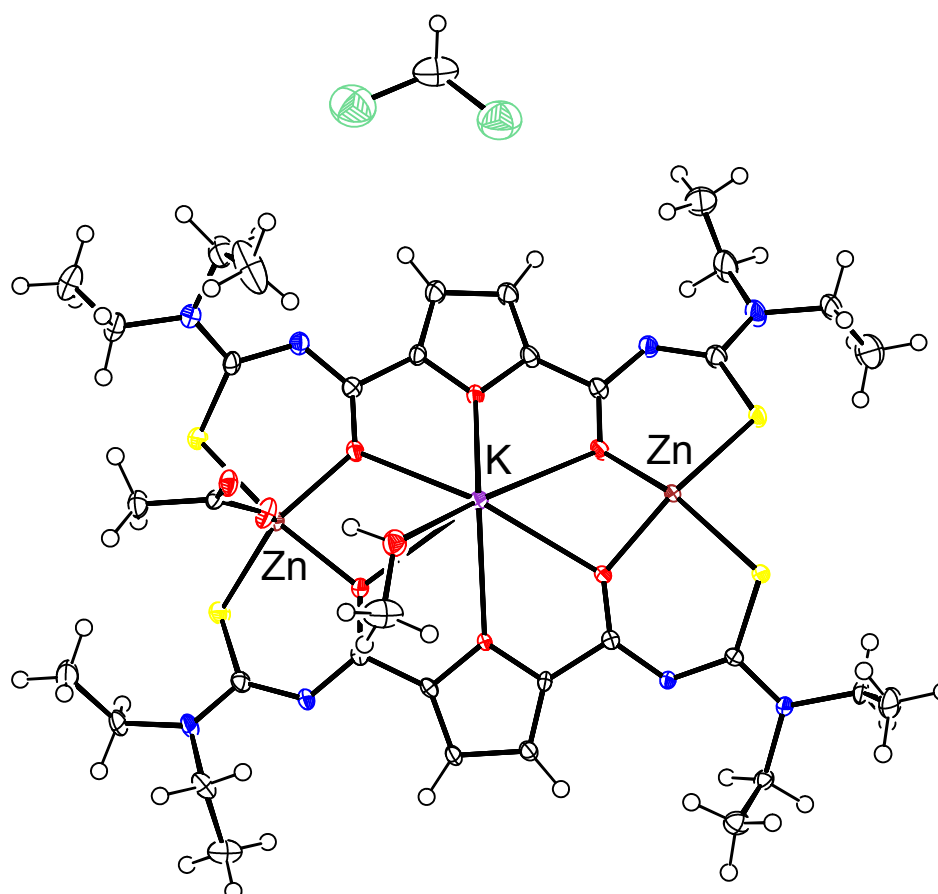
ANEXO A15 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2 \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4d**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



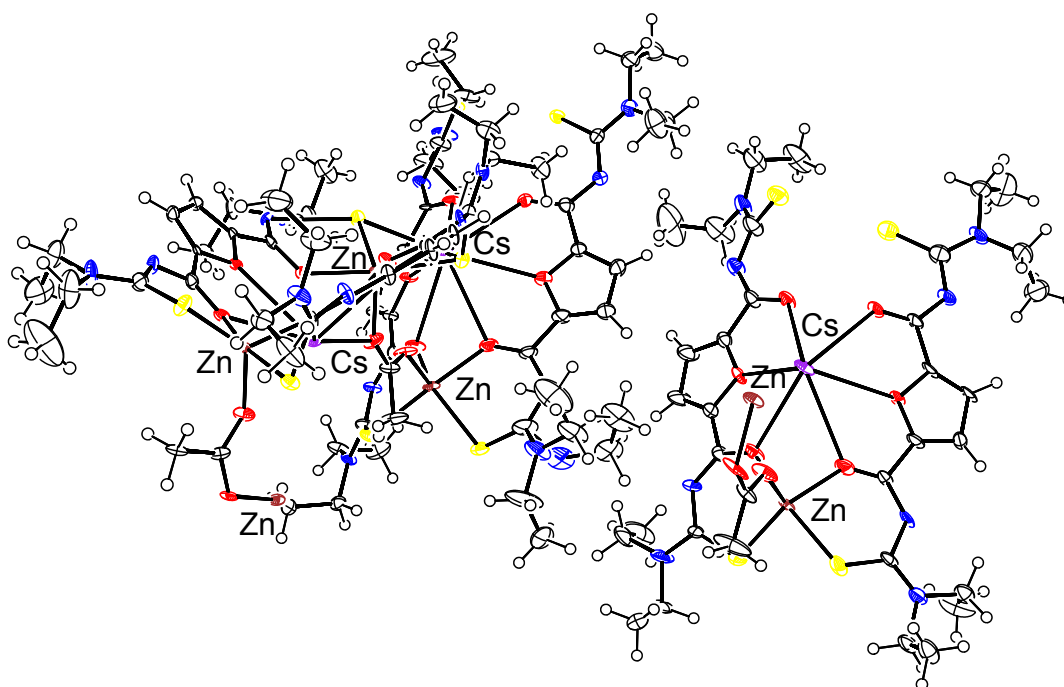
ANEXO A16 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{\text{Ba}(\text{MeOH})_2 \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot \text{MeOH}$ (**4e**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



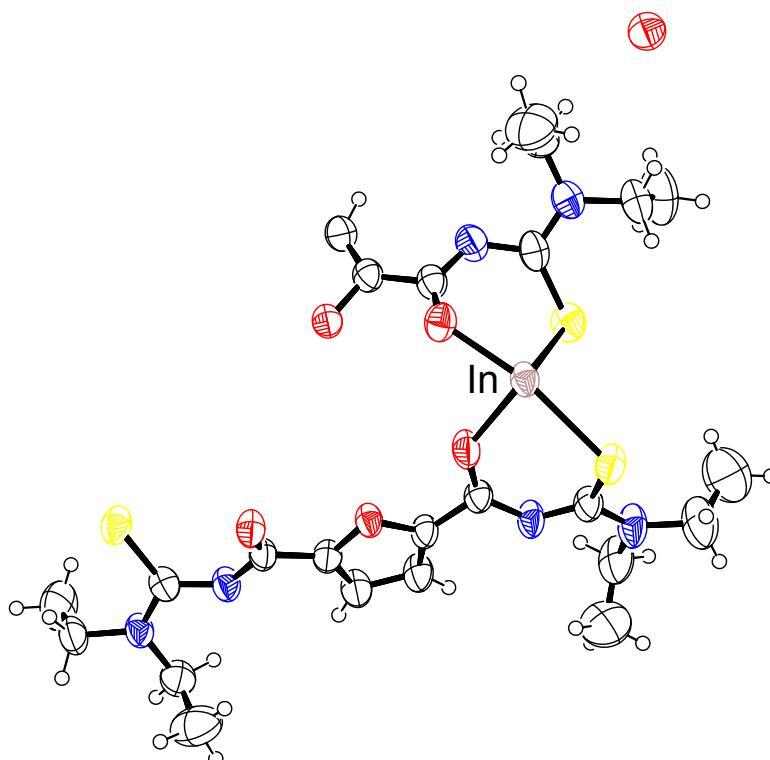
ANEXO A17 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{\text{Na}(\text{MeOH})_2 \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})(\text{MeOH})\}$ (**5b**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



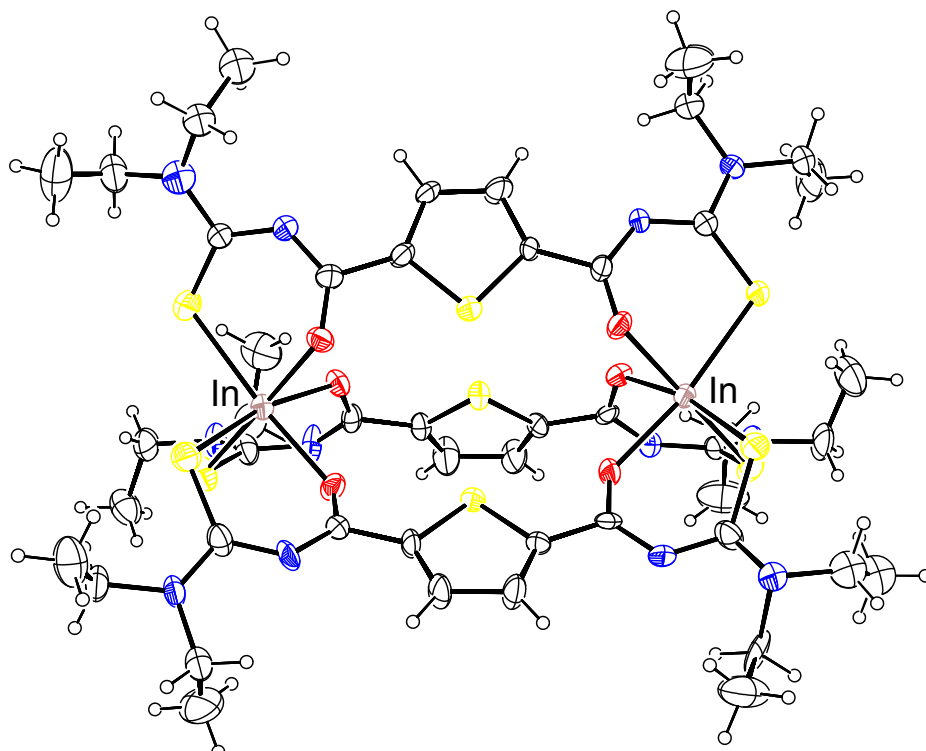
ANEXO A18 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{\text{K}(\text{MeOH})_2 \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\}$ (**5c**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



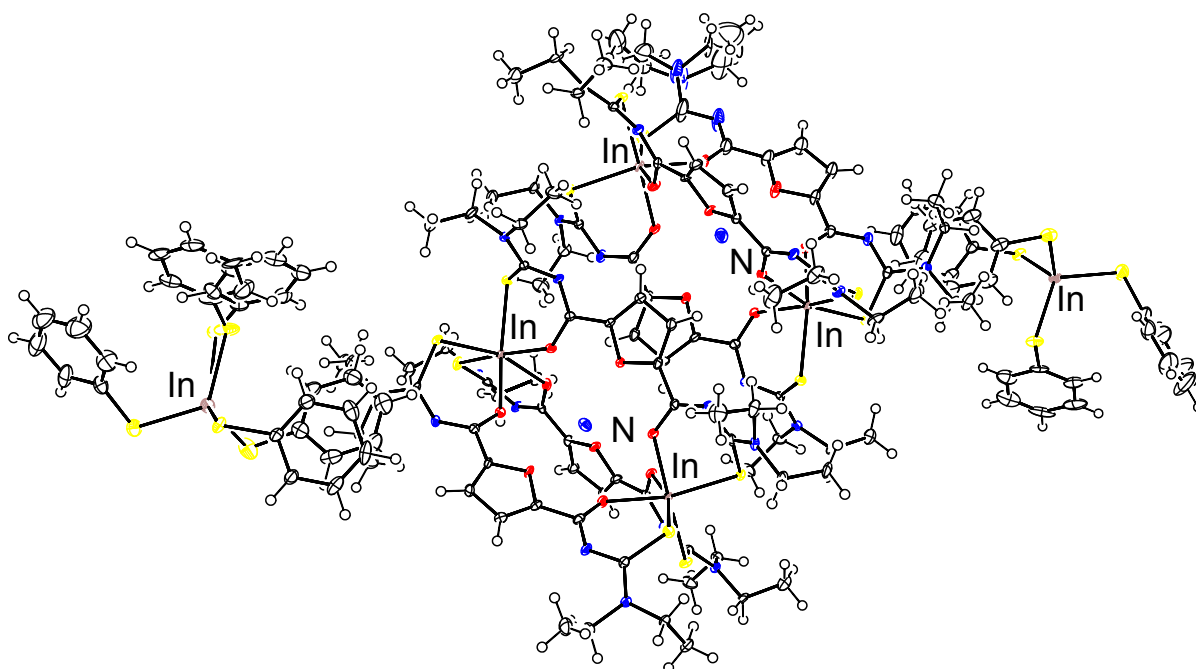
ANEXO A19 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{\text{Cs} \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]_n\}$ (**5d**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



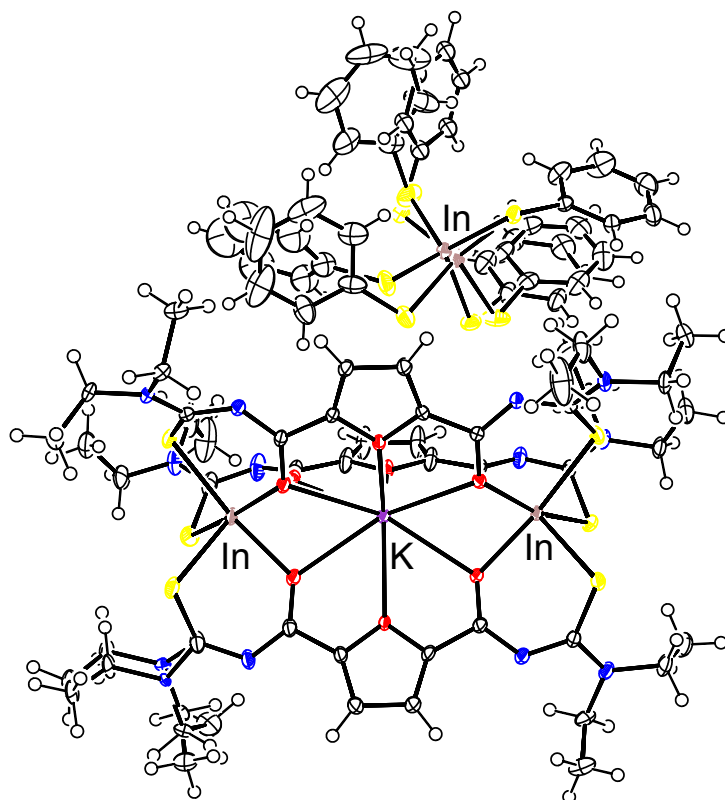
ANEXO A20 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{(\text{H}_2\text{O})_{0,4} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3]\} \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ (**6a**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



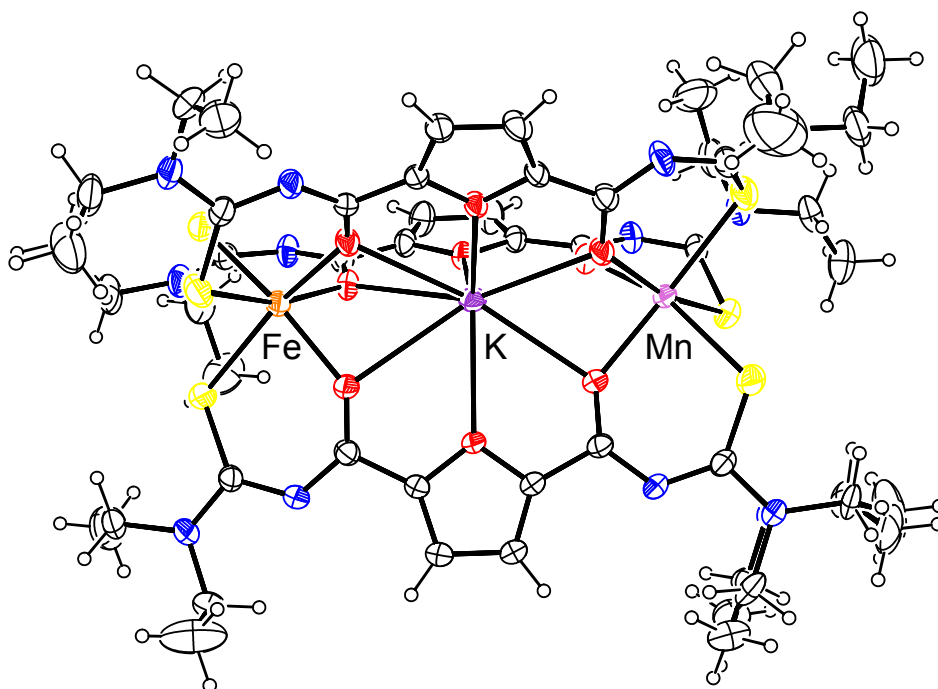
ANEXO A21 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $[\text{In}_2(\text{L}^2)_3]$ (**6b**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



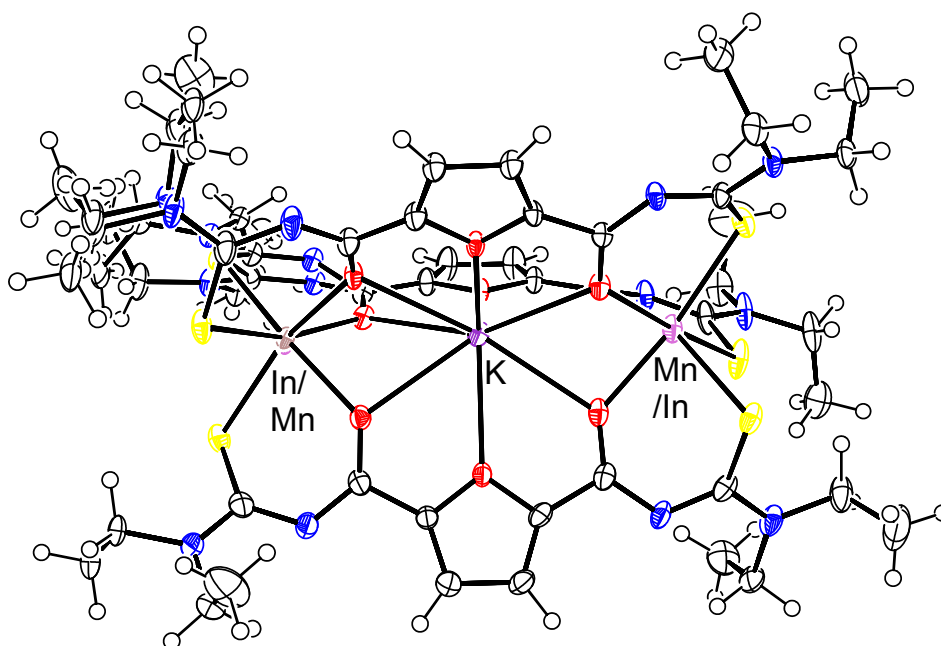
ANEXO A22 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{\text{NH}_4^+ \text{ } [\text{In}_2(\text{L}^1)_3][\text{In}(\text{SPh})_4]\}$ (**6c**). Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



ANEXO A23 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{K \subset [In_2(L^1)_3][In(SPPh)_4]\}$ (**6d**).
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

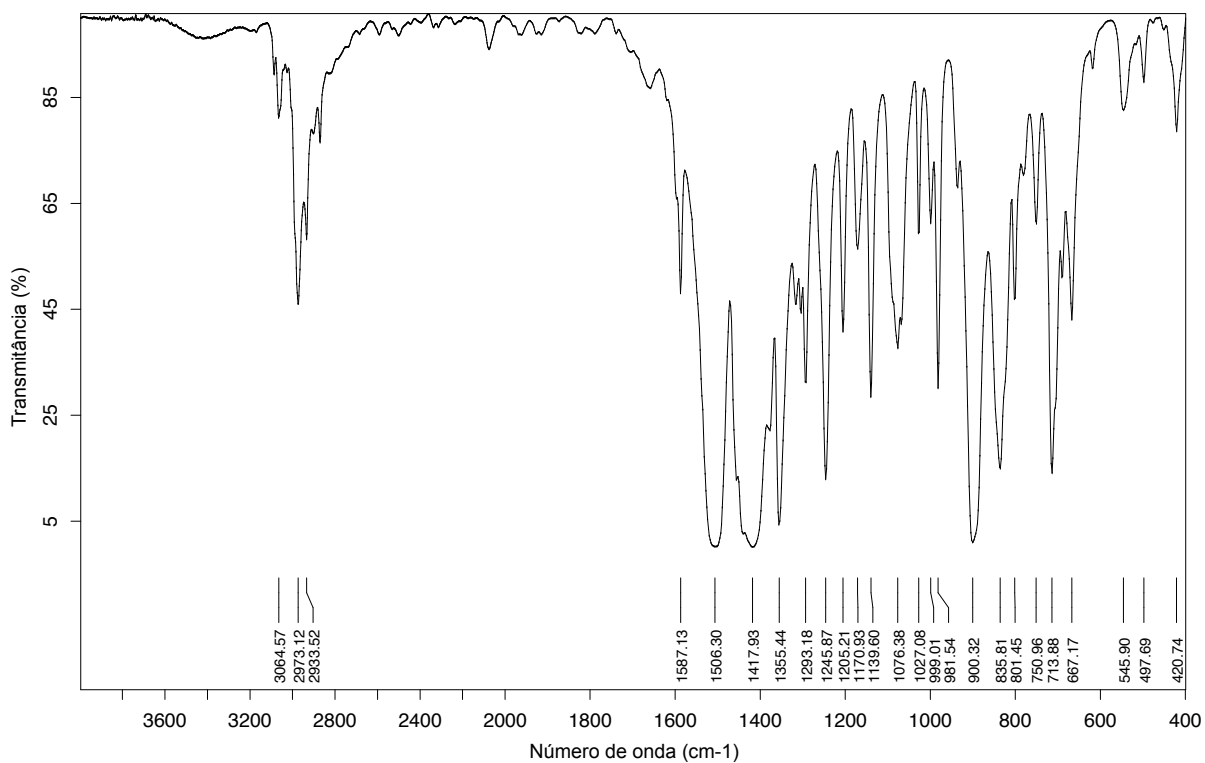


ANEXO A24 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{K \subset [MnFe(L^1)_3]\}$ (**7a**).
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

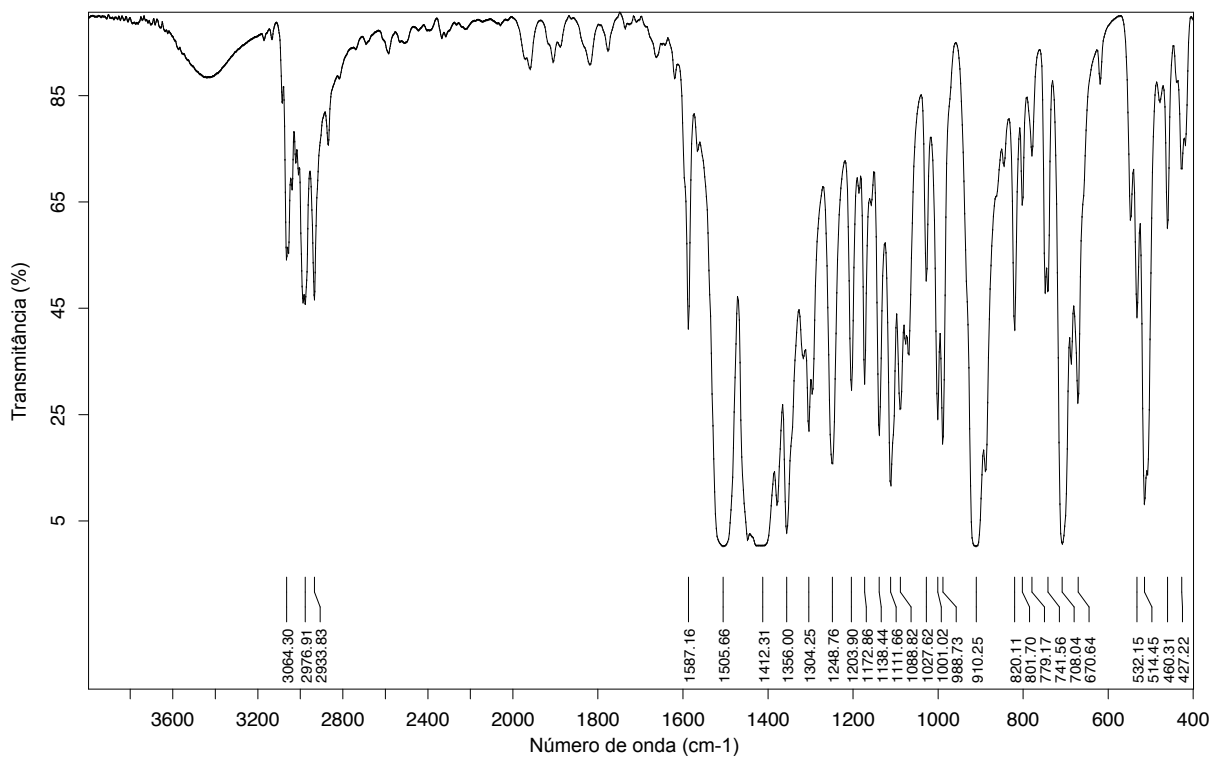


ANEXO A25 – Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $\{K \subset [MnIn(L^1)_3]\}$ (**7b**).
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

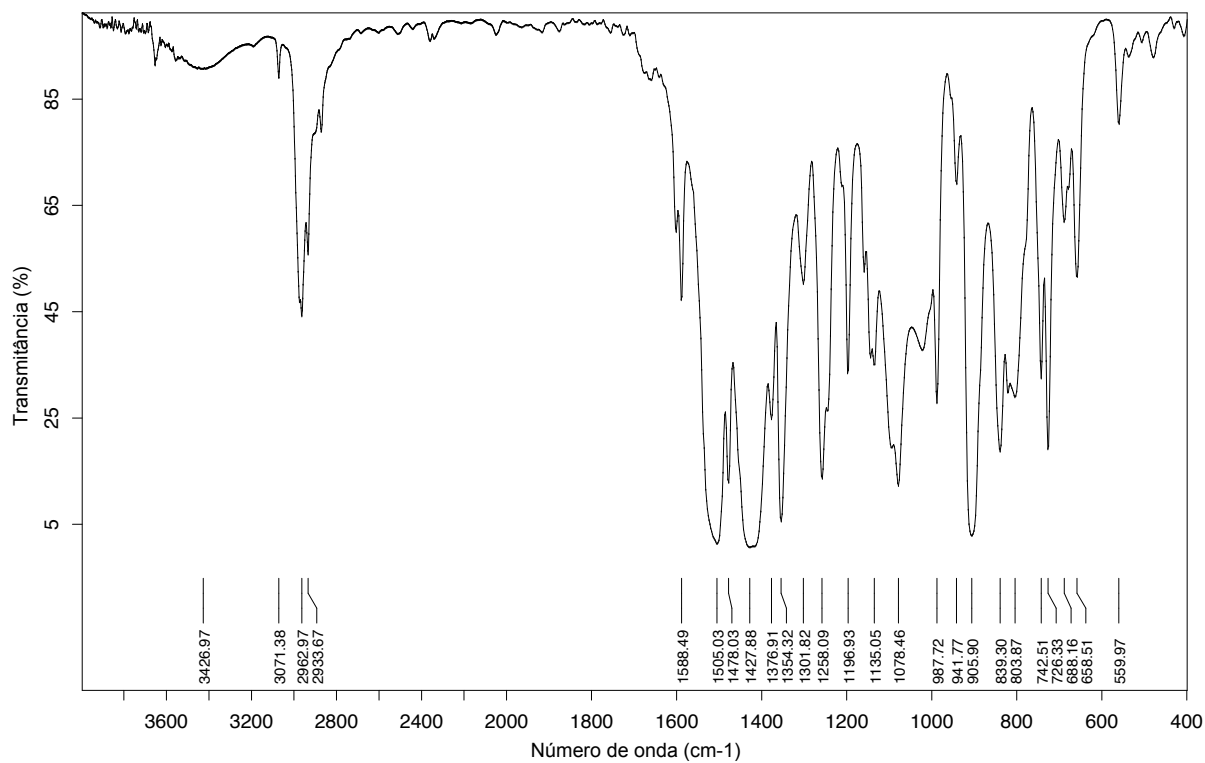
ANEXO B – Espectros de Infravermelho (IV)



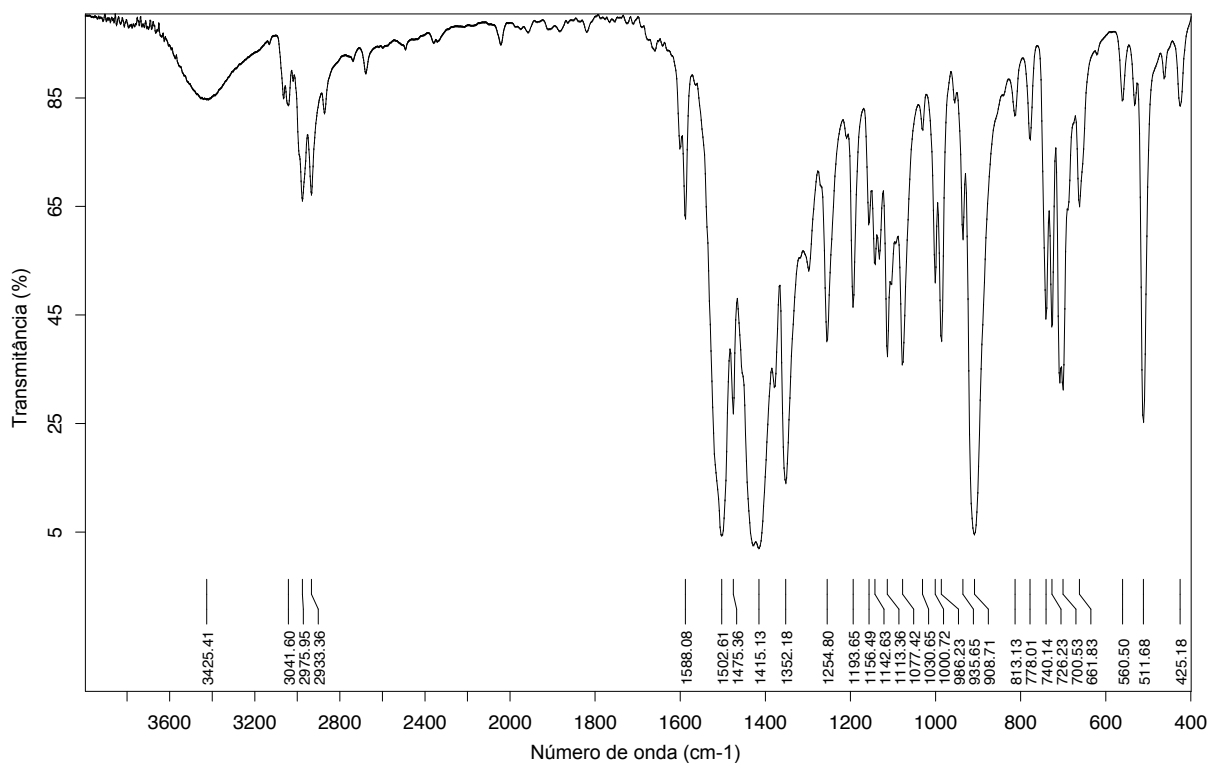
ANEXO B1 – Espectro de infravermelho do composto $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2(\text{OSiMe}_3)]$ (**1a**).



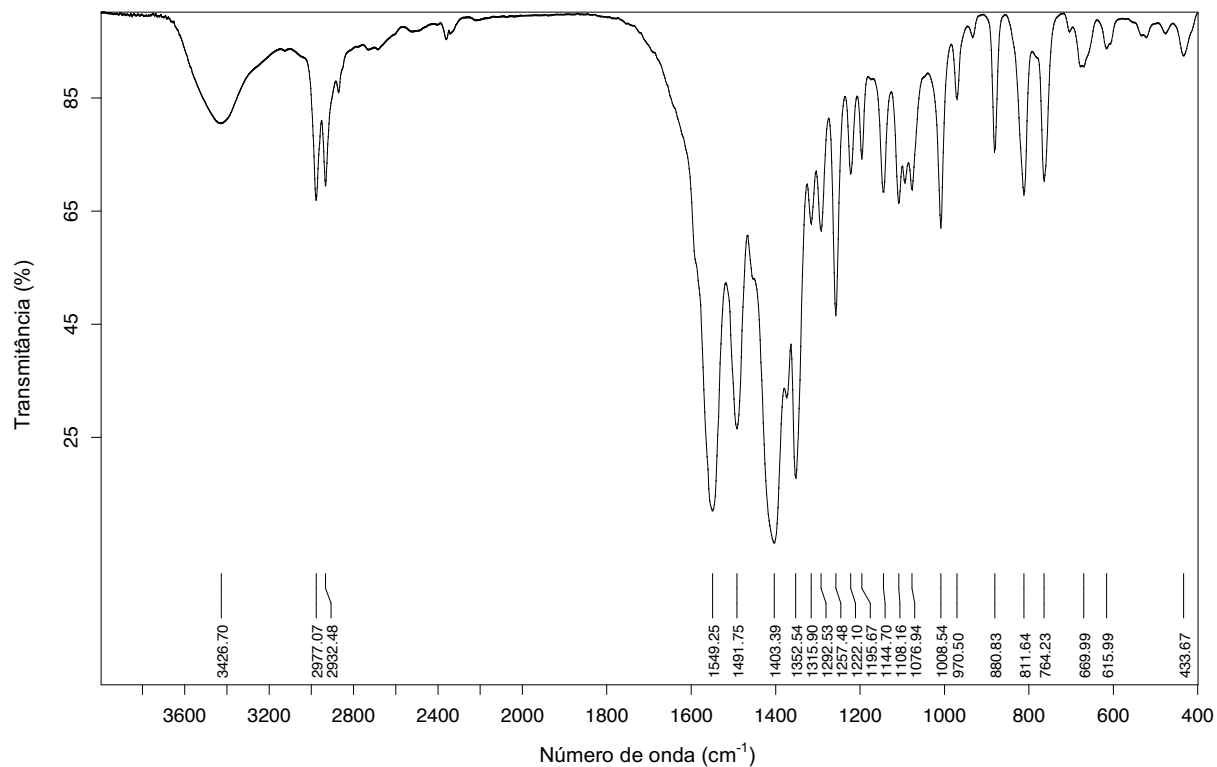
ANEXO B2 – Espectro de infravermelho do composto $[\text{ReO}(\text{BztuEt}_2)_2(\text{OSiPh}_3)]$ (**1b**).



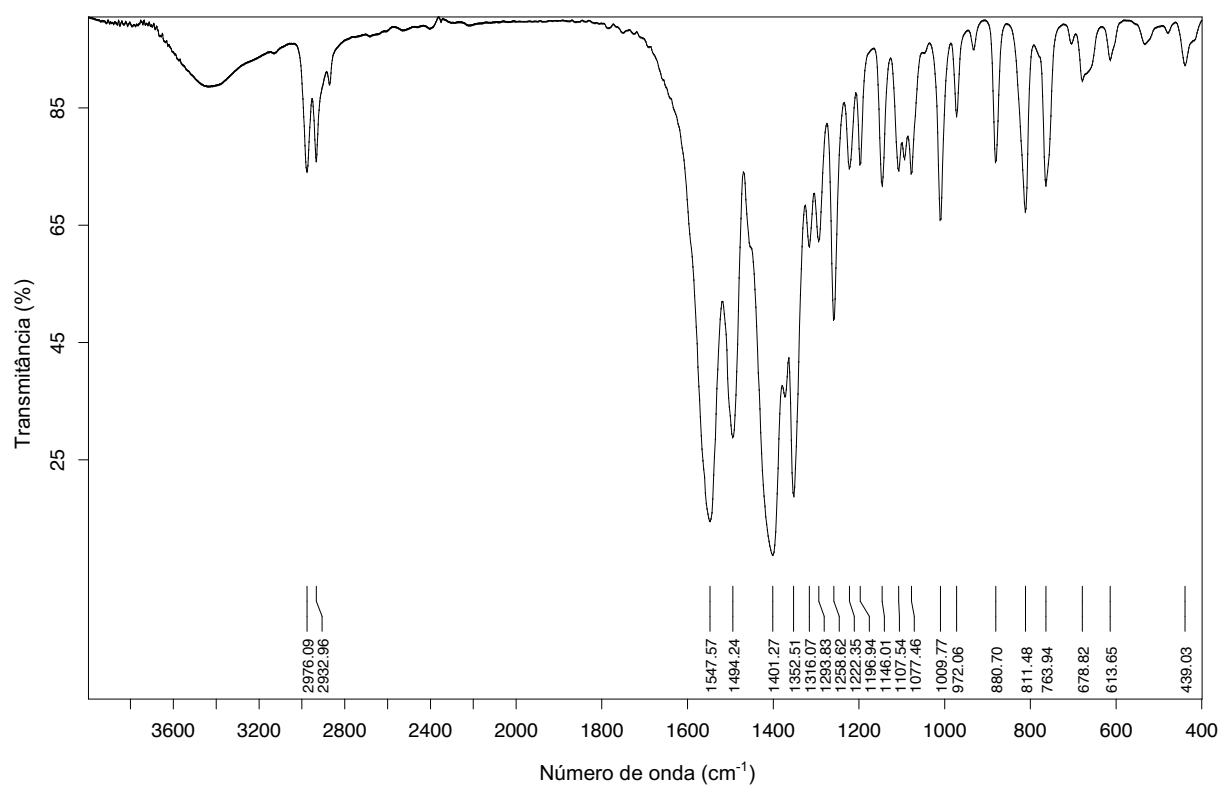
ANEXO B3 – Espectro de infravermelho do composto $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiMe}_3)_2]$ (**1c**).



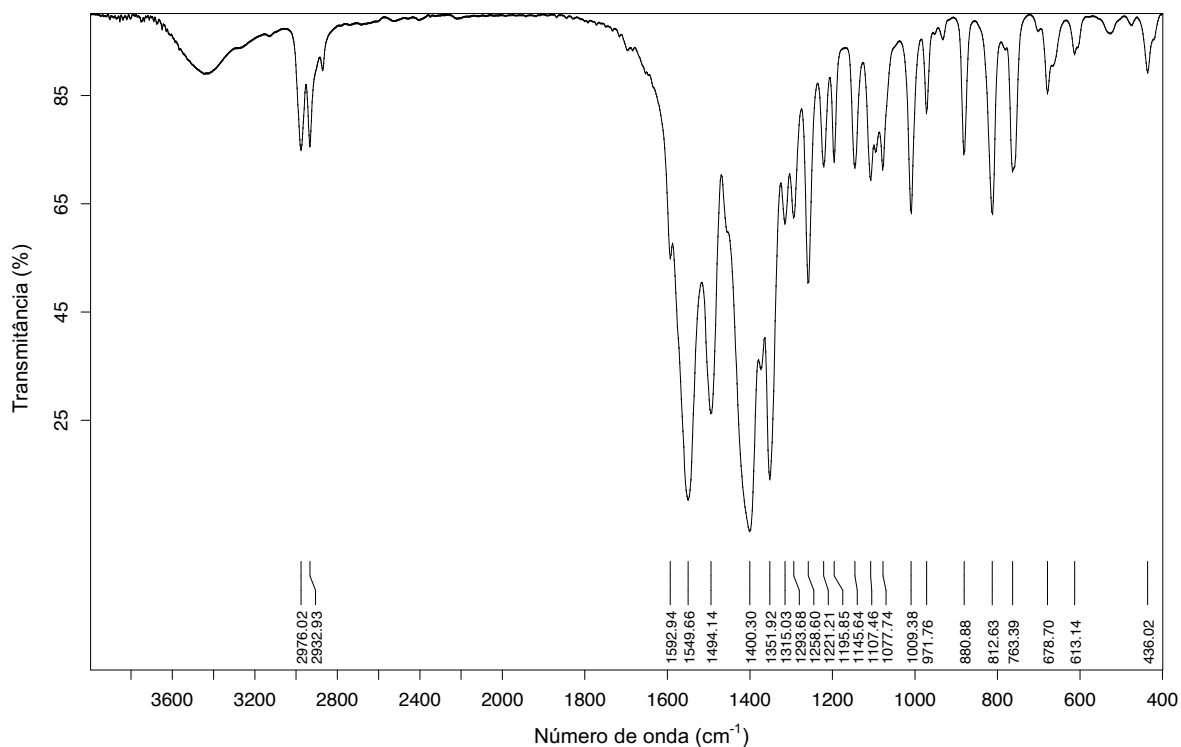
ANEXO B4 – Espectro de infravermelho do composto $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiPh}_3)_2]$ (**1d**).



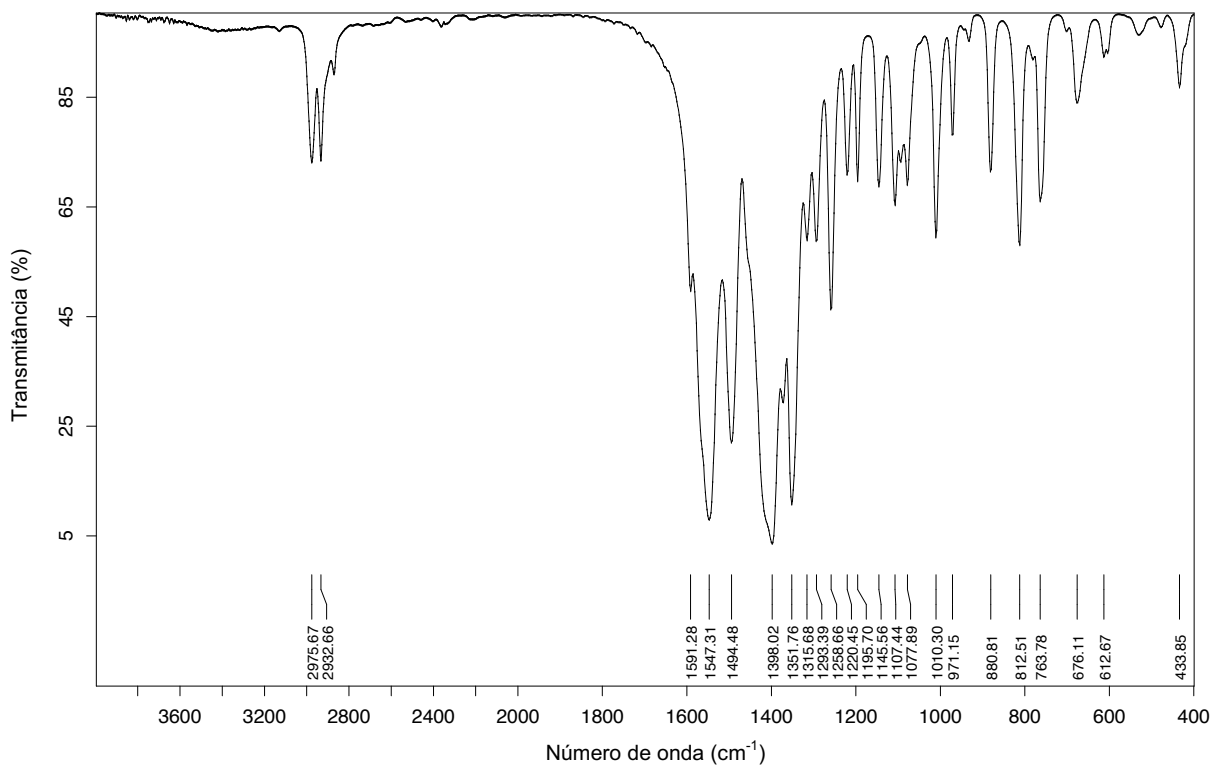
ANEXO B5 – Espectro de infravermelho do composto $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]$ (**2**).



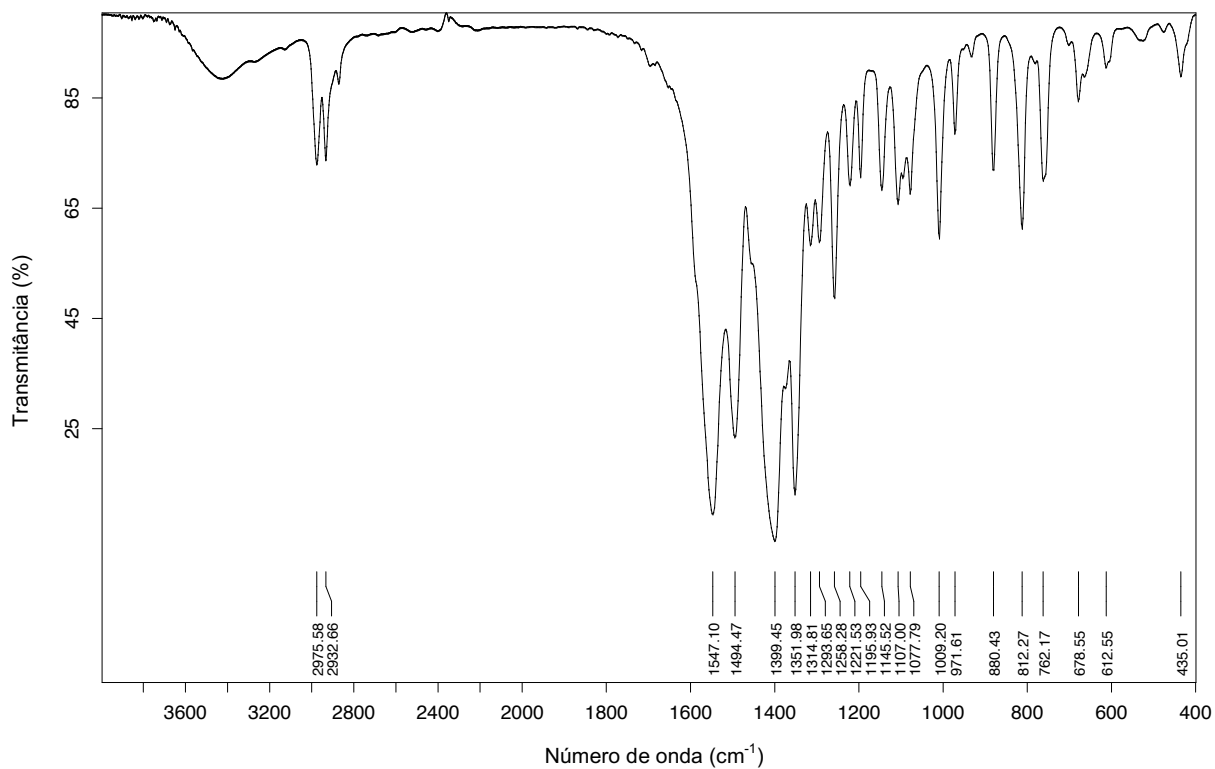
ANEXO B6 – Espectro de infravermelho do composto $\{\text{Na} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]\}$ (**3a**).



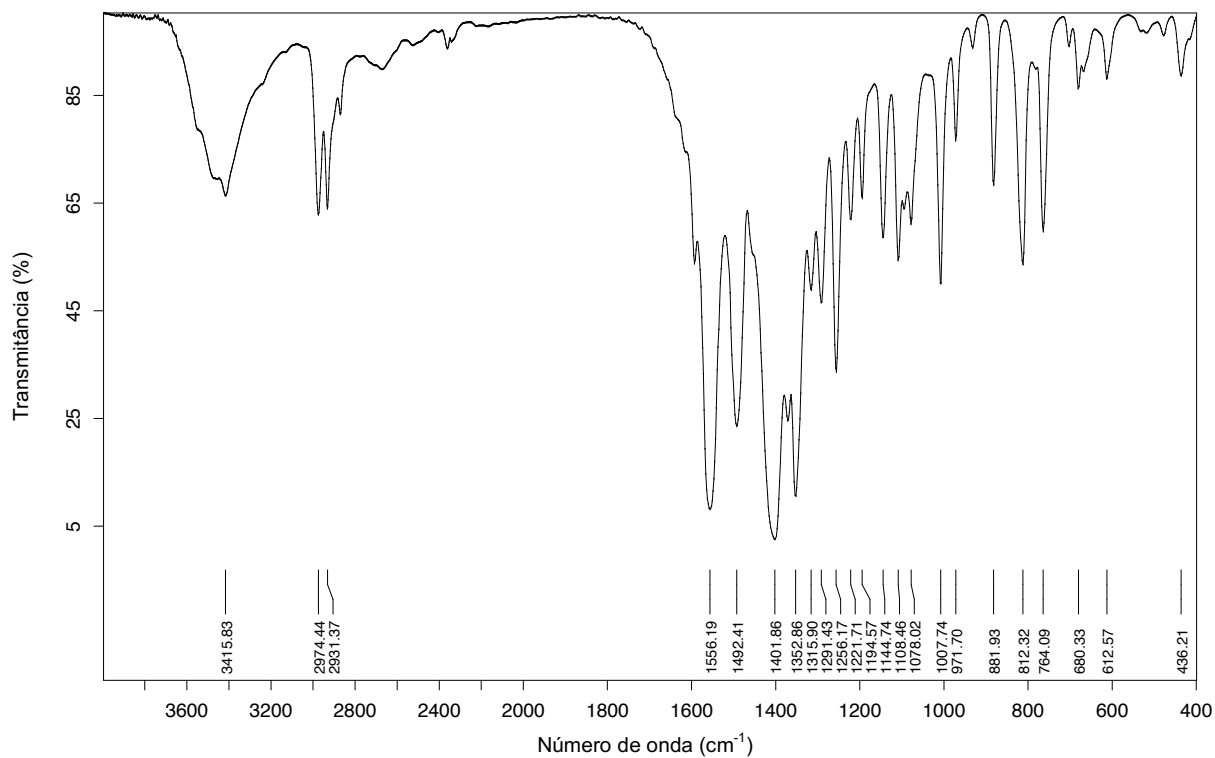
ANEXO B7 – Espectro de infravermelho do composto $\{\text{Rb} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]\}$ (**3b**).



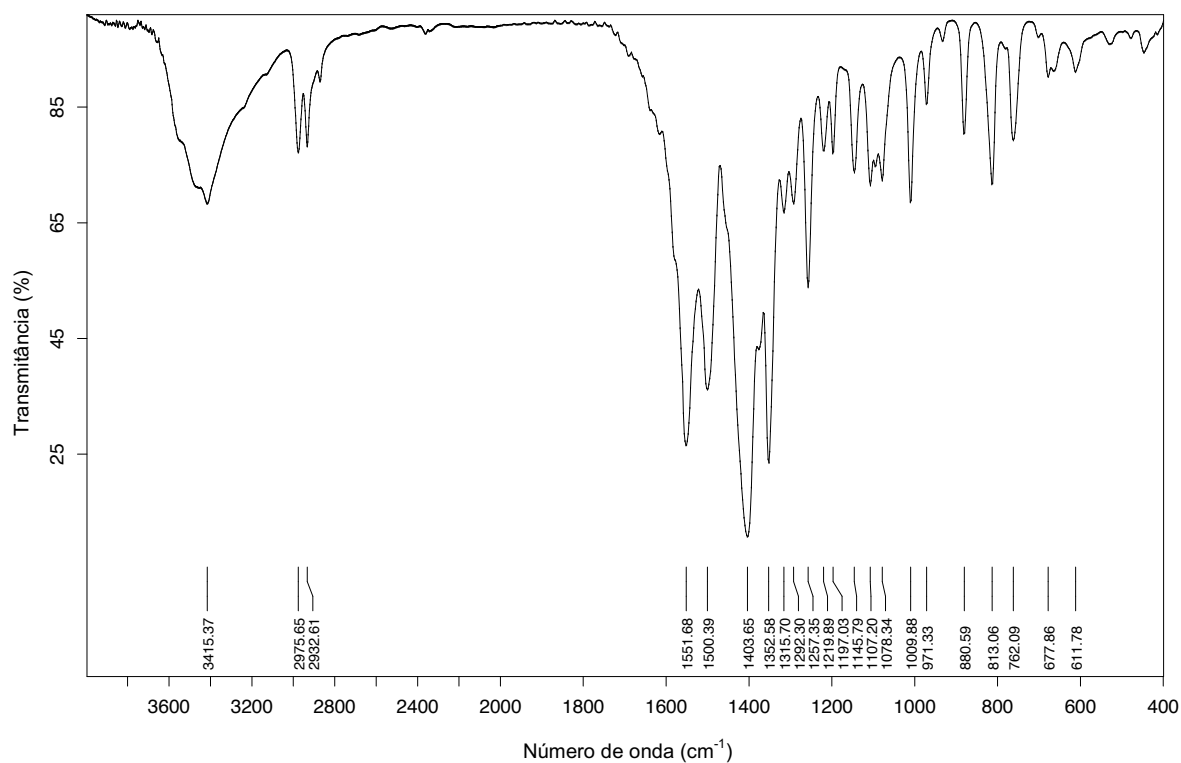
ANEXO B8 – Espectro de infravermelho do composto $\{\text{Cs} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]\}$ (**3c**).



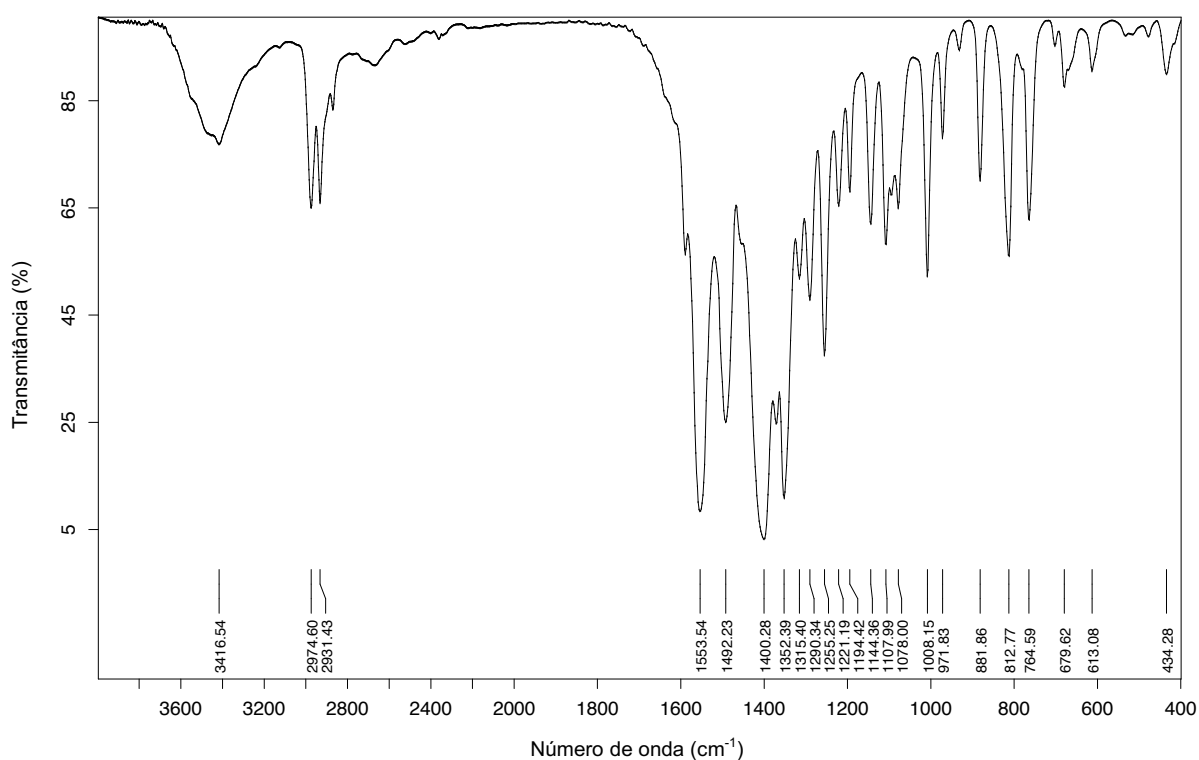
ANEXO B9 – Espectro de infravermelho do composto $\{Ti \subset [Mn_2(L^1)_2(OAc)]\}$ (**3d**).



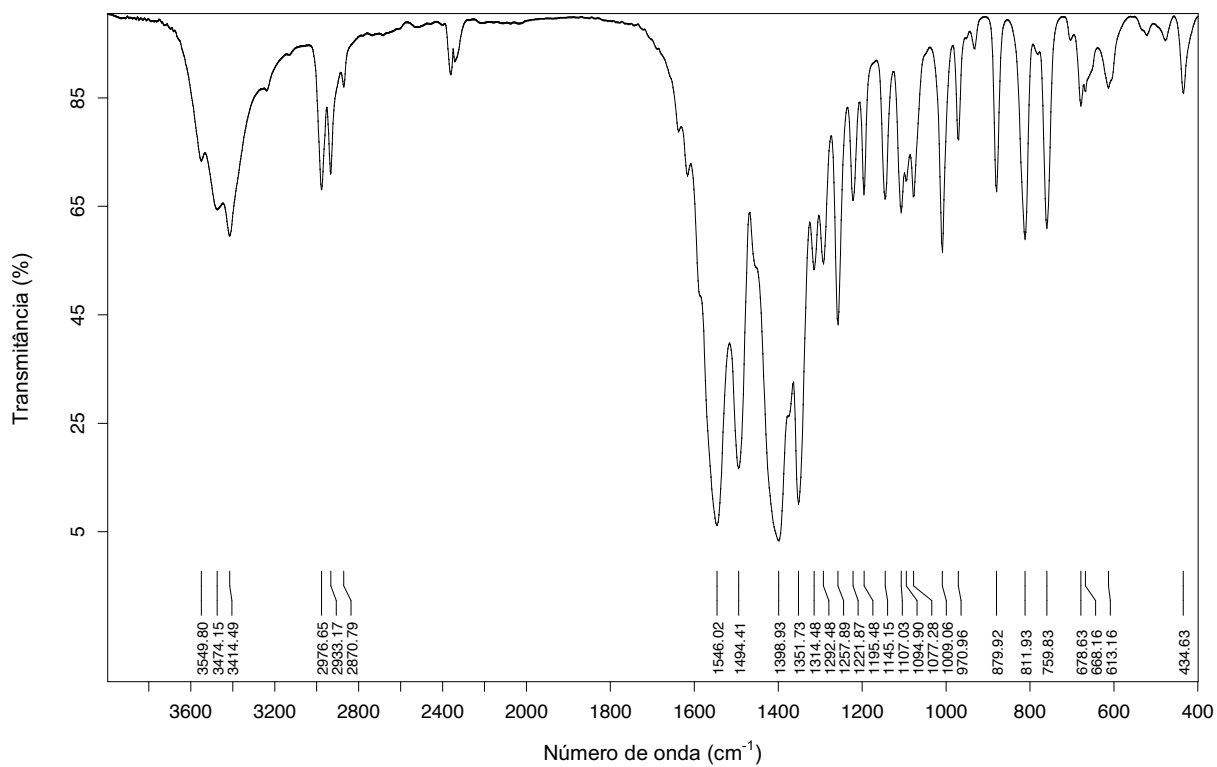
ANEXO B10 – Espectro de infravermelho do composto $(Et_3NH)\{K \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4a**).



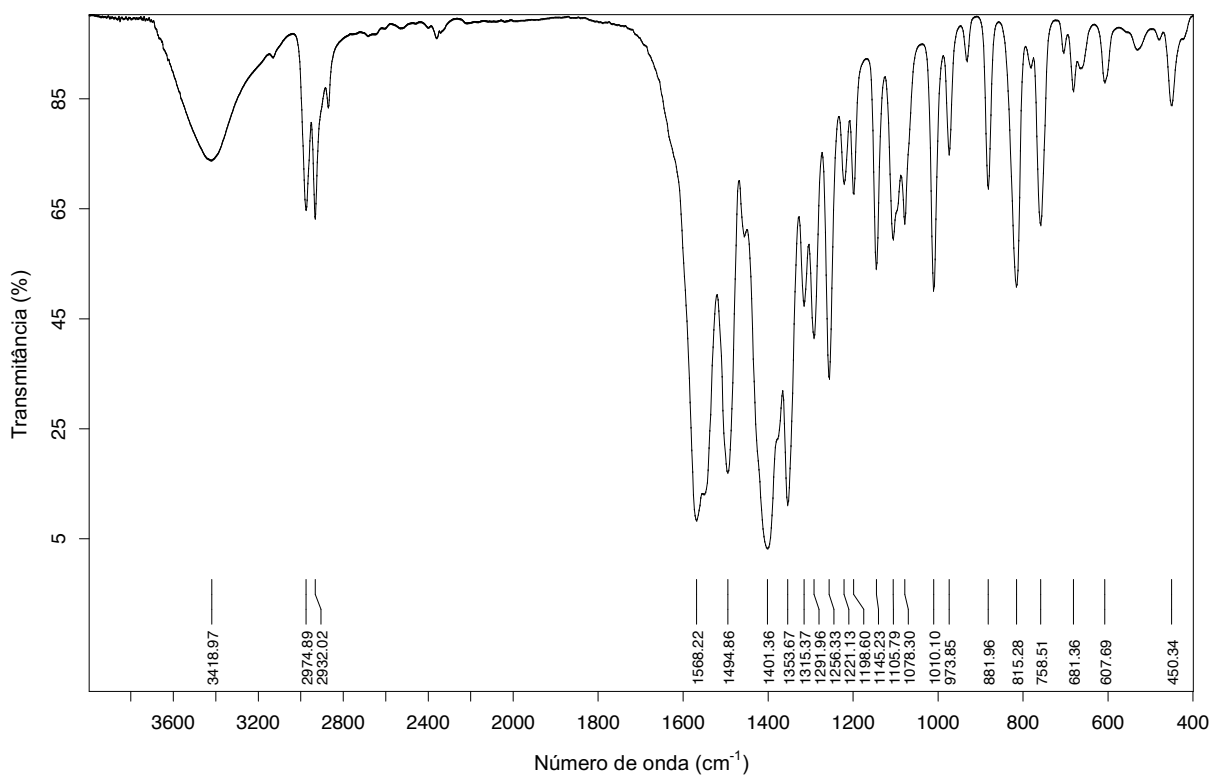
ANEXO B11 – Espectro de infravermelho do composto $(Et_3NH)\{H_3O \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4b**).



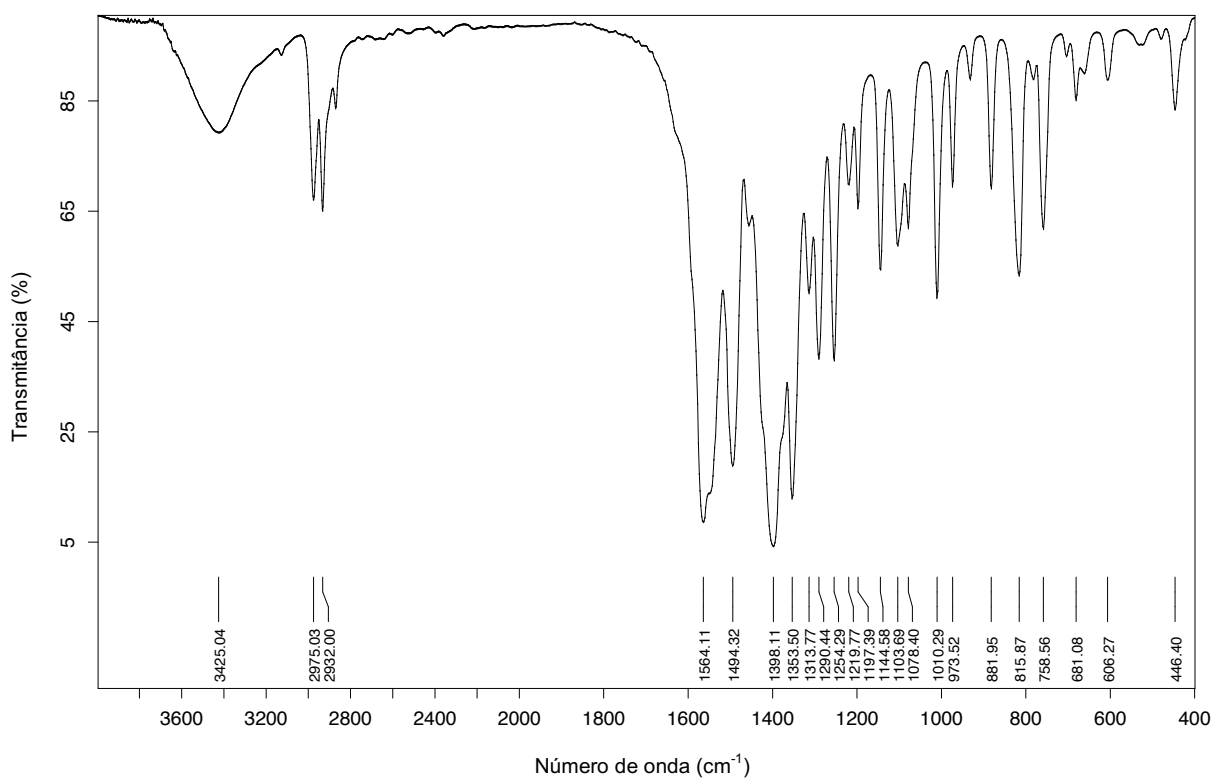
ANEXO B12– Espectro de infravermelho do composto $(Et_3NH)\{Rb \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4c**).



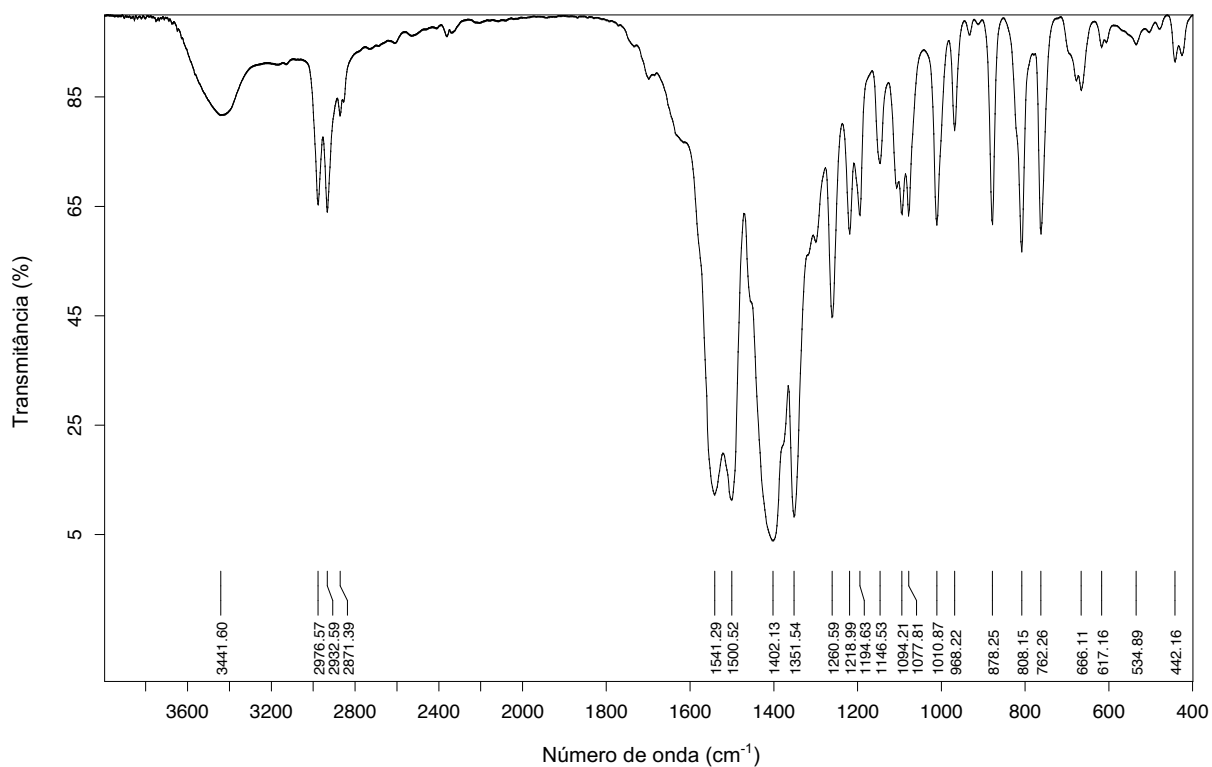
ANEXO B13– Espectro de infravermelho do composto $\{K \subset [Mn_2(HL^1)(L^1)_2]\}$ (**4a'**).



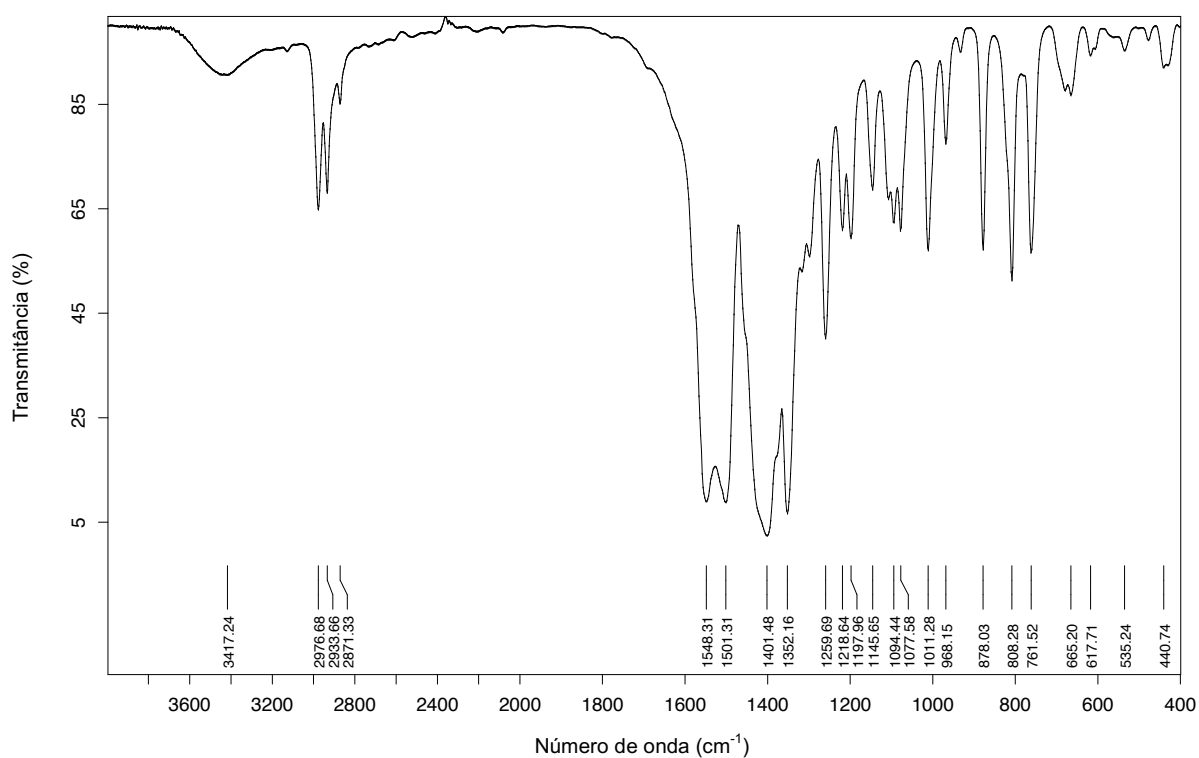
ANEXO B14 – Espectro de infravermelho do composto $\{Sr \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4d**).



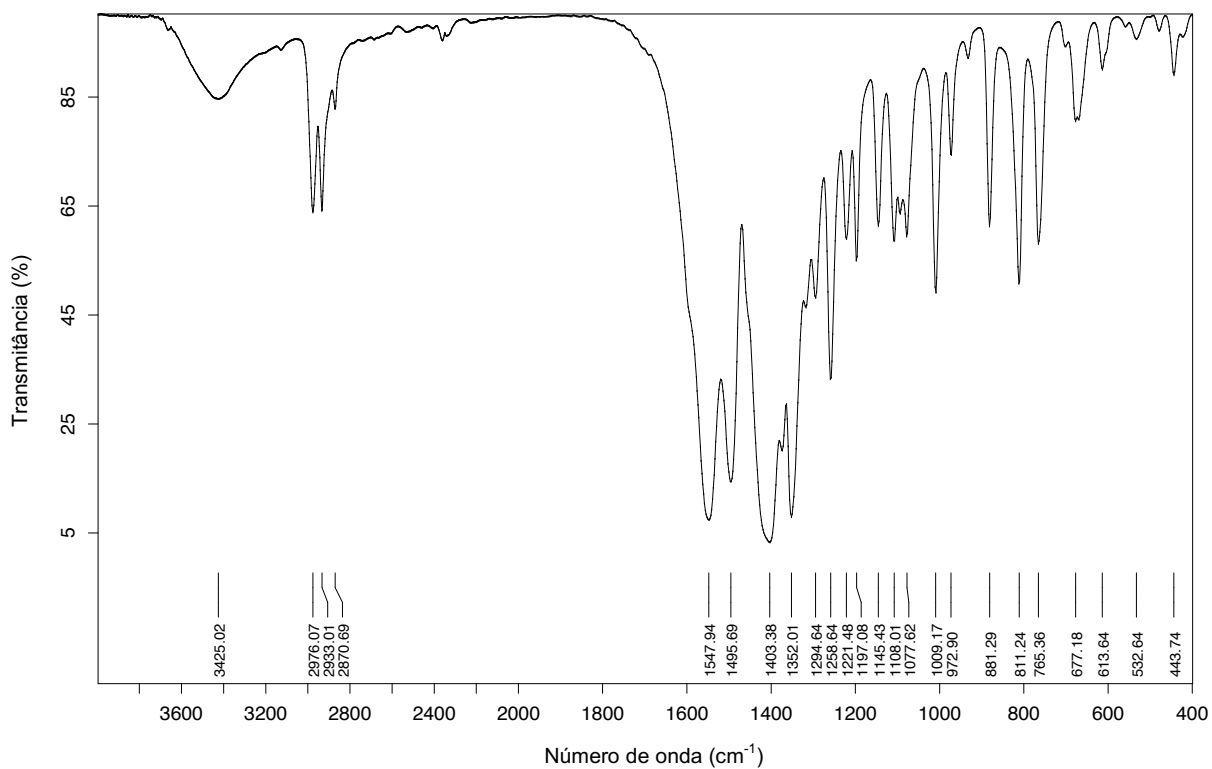
ANEXO B15 – Espectro de infravermelho do composto $\{Ba \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4e**).



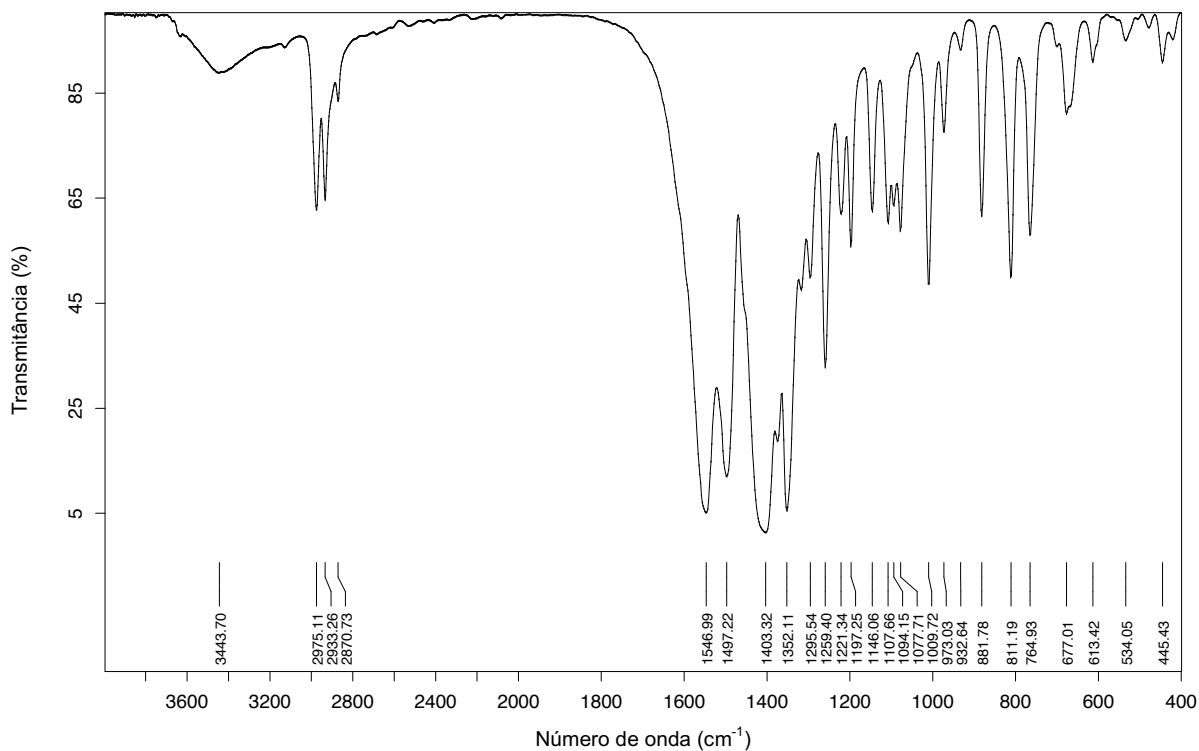
ANEXO B16 – Espectro de infravermelho do composto $[Zn_2(L^1)_2]$ (**5a**).



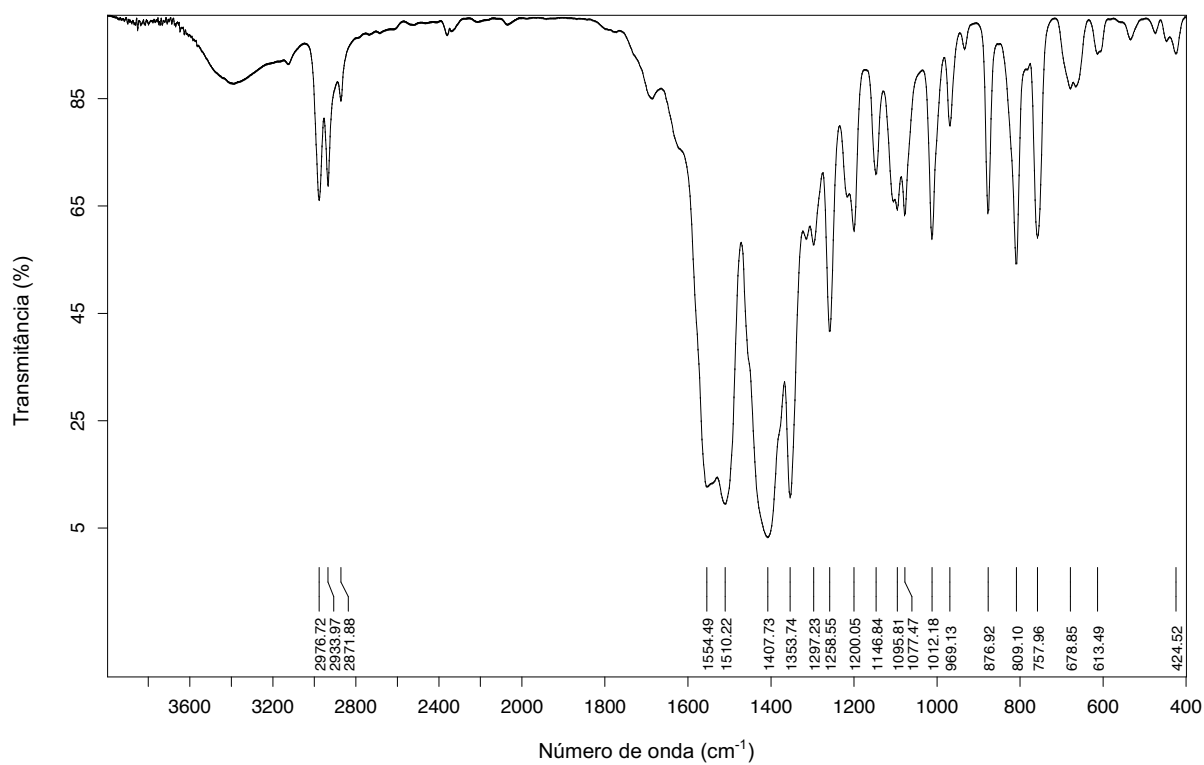
ANEXO B17 – Espectro de infravermelho do composto $\{\text{Na} \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})\}$ (**5b**).



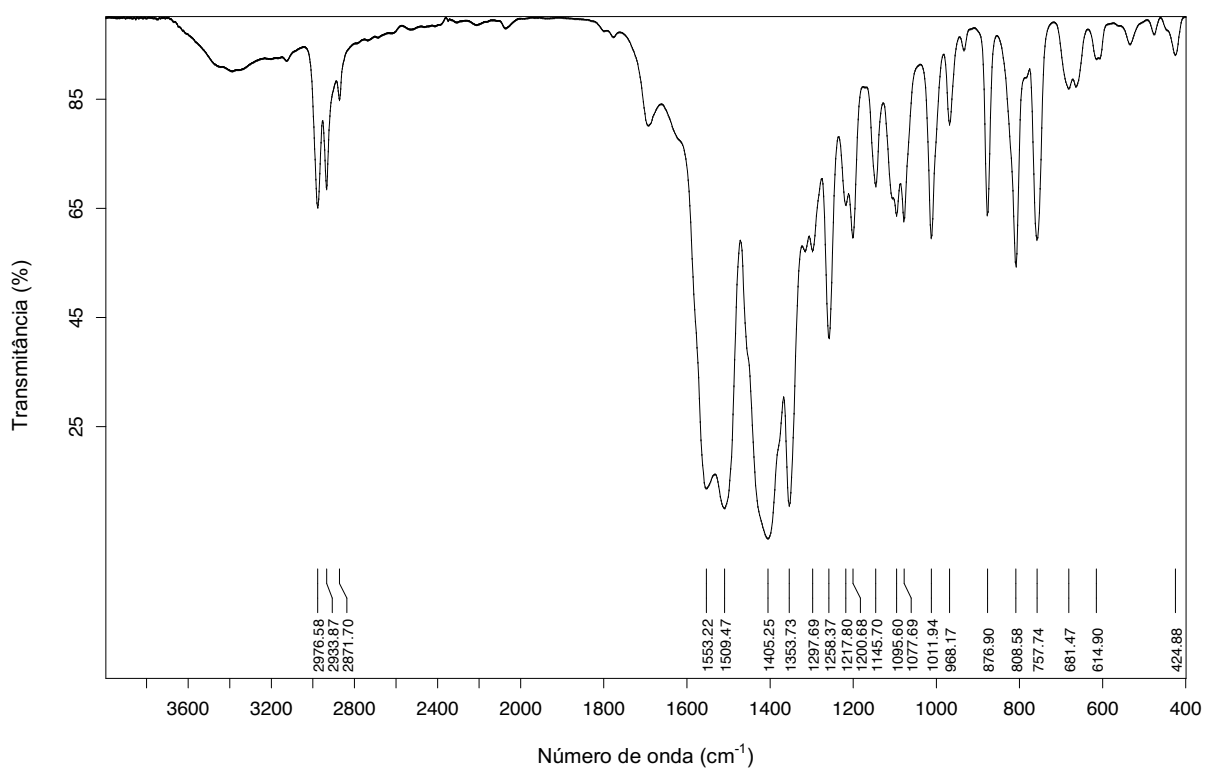
ANEXO B18 – Espectro de infravermelho do composto $\{\text{K} \subset [\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2](\text{OAc})_2\}$ (**5c**).



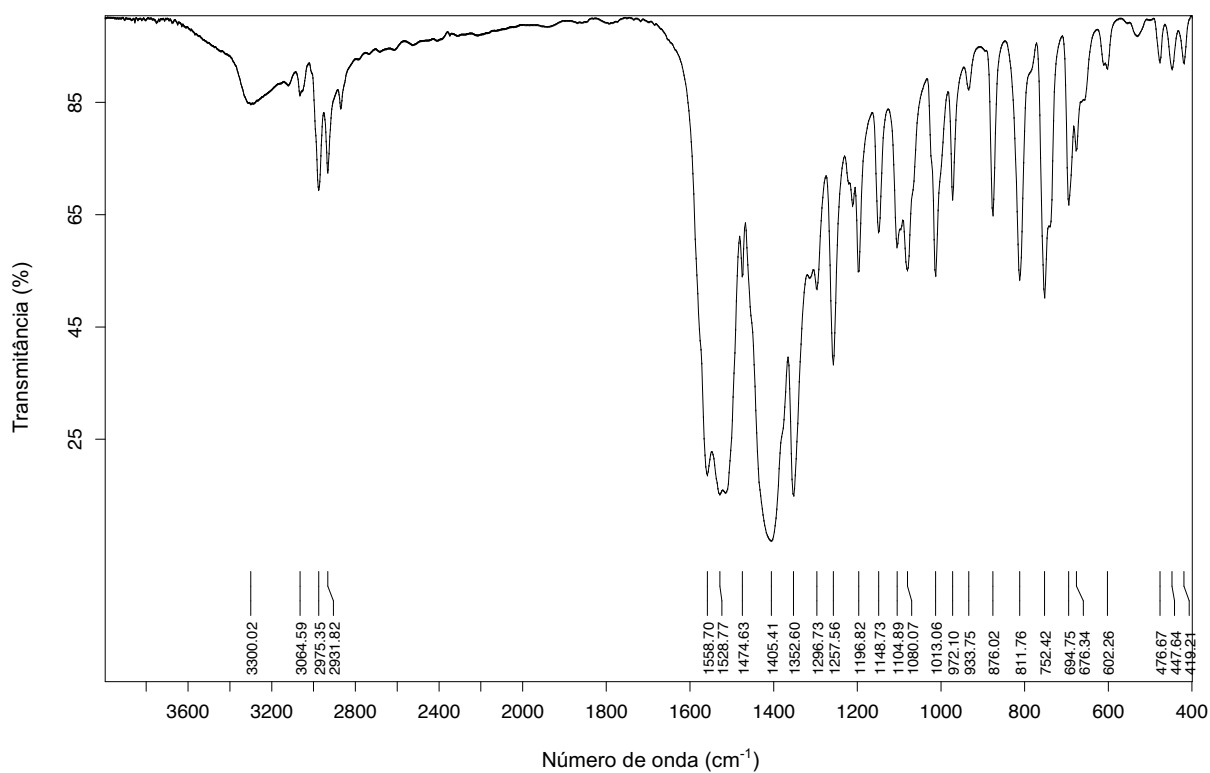
ANEXO B19 – Espectro de infravermelho do composto $\{Cs [Zn_2(L^1)_2](OAc)_n\}$ (**5d**).



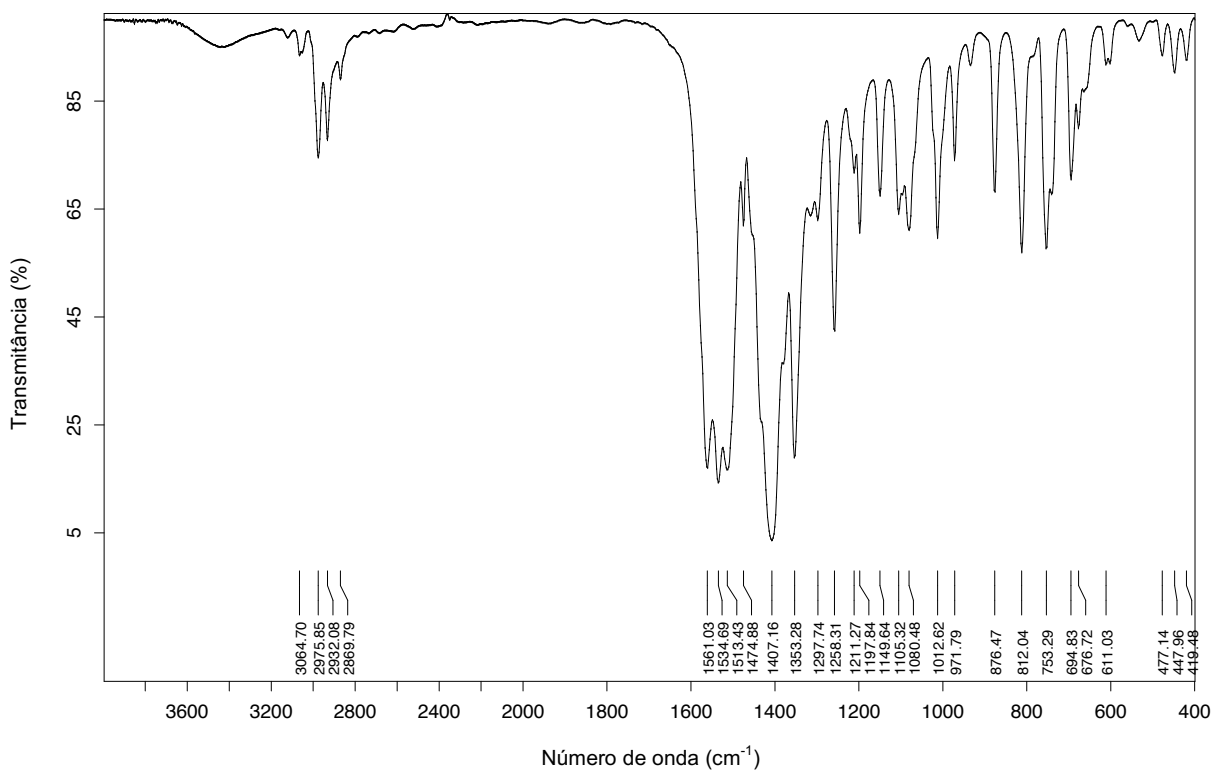
ANEXO B20 – Espectro de infravermelho do composto $[In_2(L^1)_3]$ (**6a**).



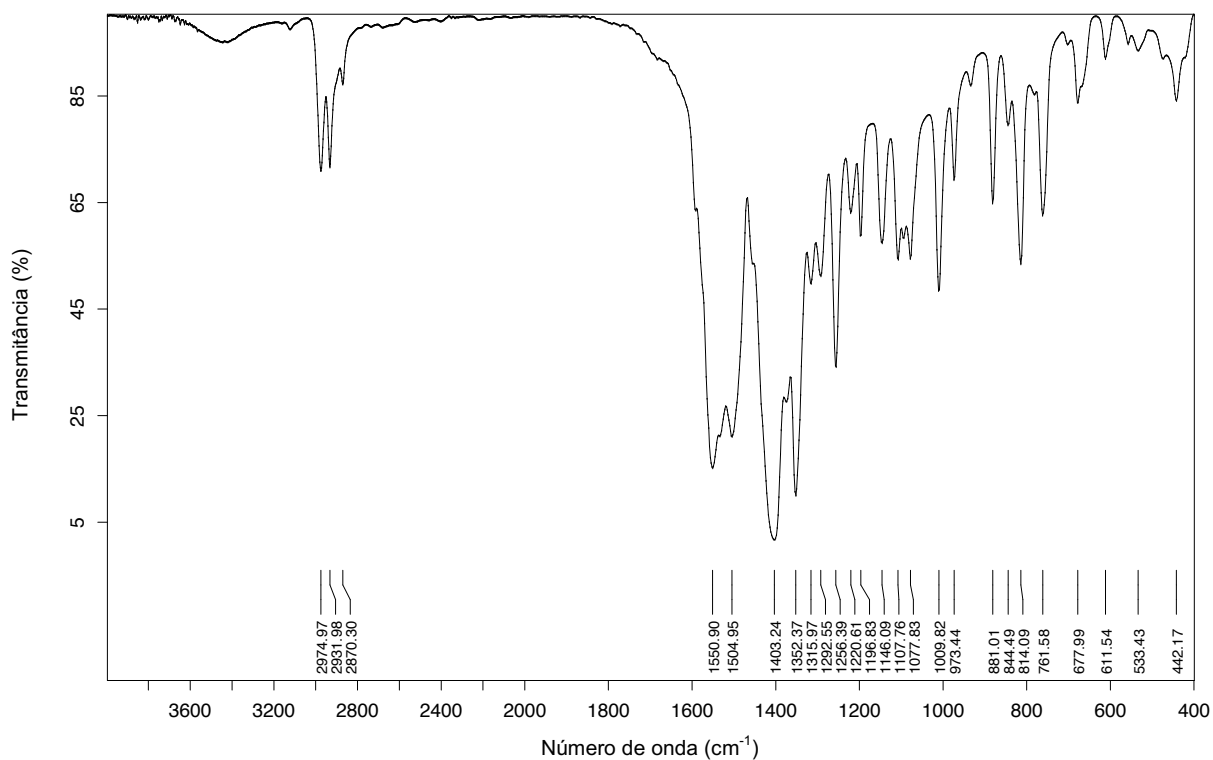
ANEXO B21 – Espectro de infravermelho do composto [In₂(L²)₃] (**6b**).



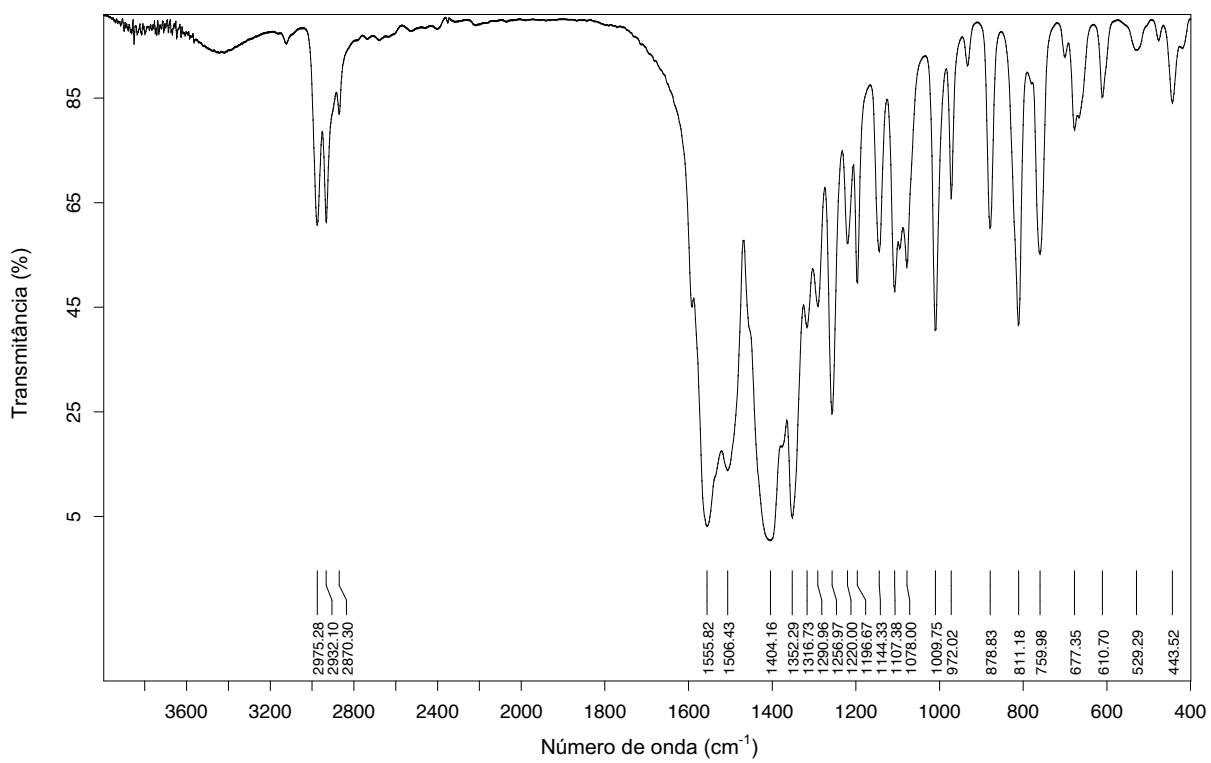
ANEXO B22 – Espectro de infravermelho do composto {NH₄ c [In₂(L¹)₃]}[In(SPh)₄] (**6c**).



ANEXO B23 – Espectro de infravermelho do composto $\{K \subset [In_2(L^1)_3]\}[In(SPh)_4]$ (**6d**).

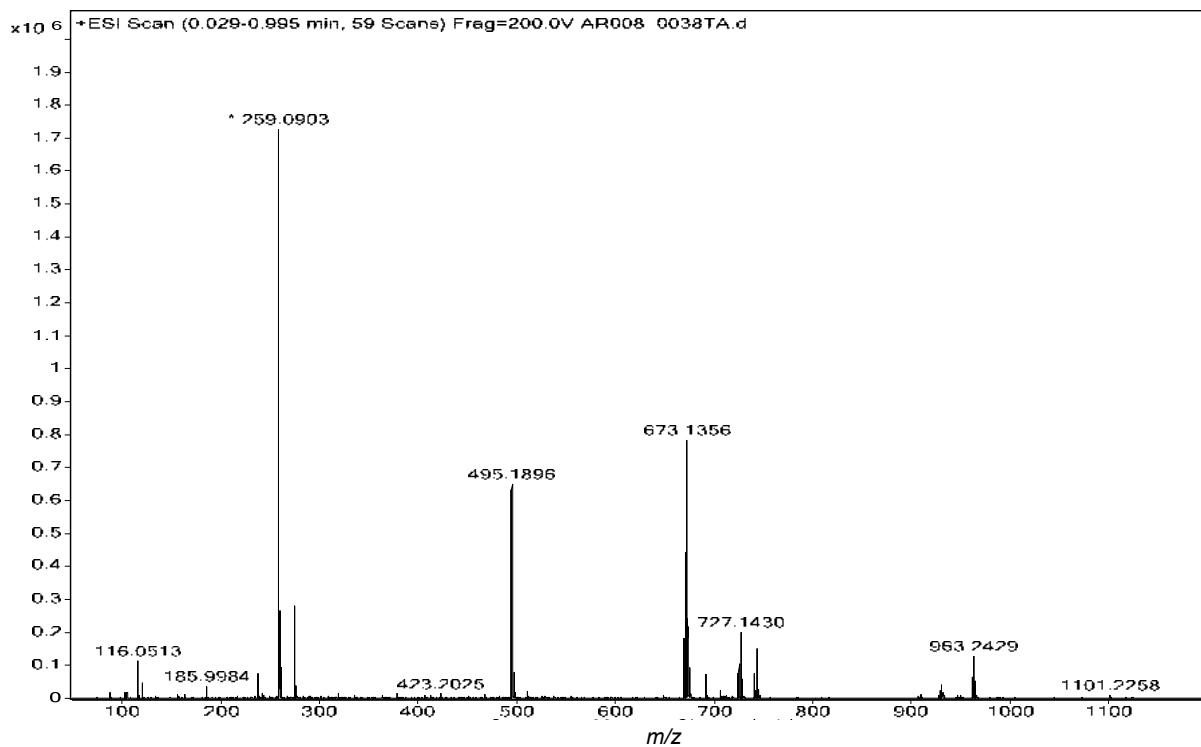


ANEXO B24 – Espectro de infravermelho do composto $\{K \subset [MnFe(L^1)_3]\}$ (**7a**).

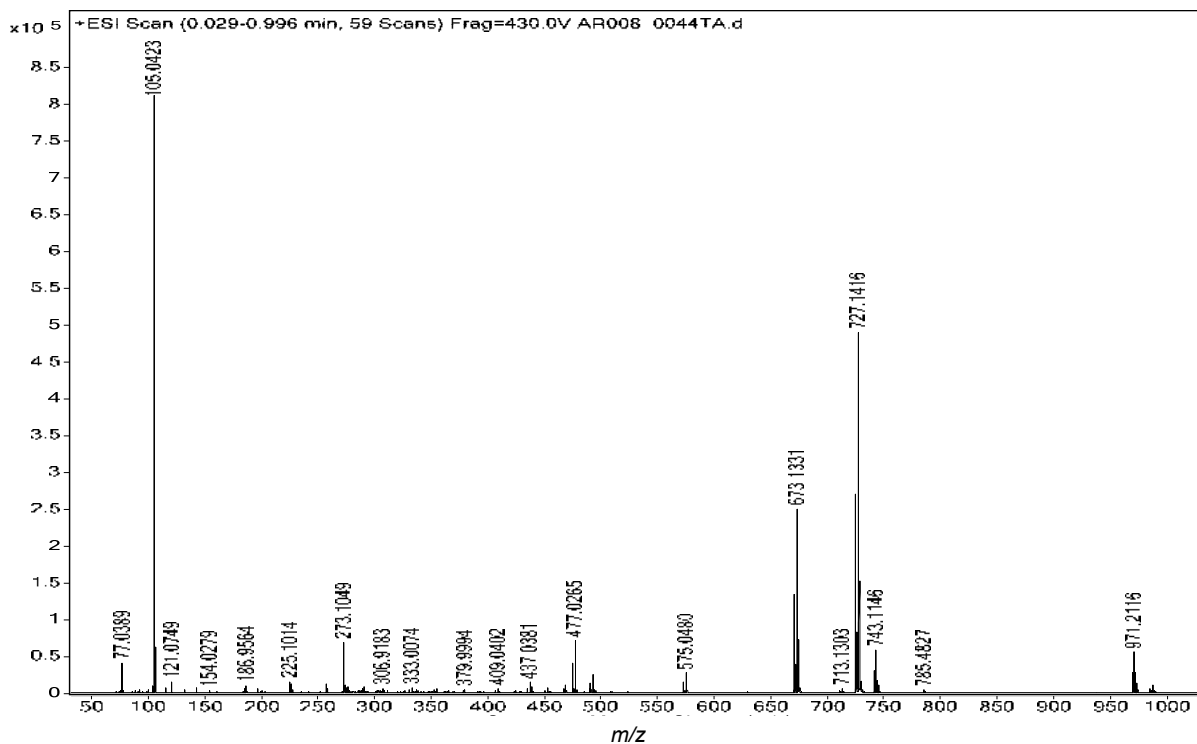


ANEXO B25 – Espectro de infravermelho do composto $\{K [Mnln(L^1)_3]\}$.

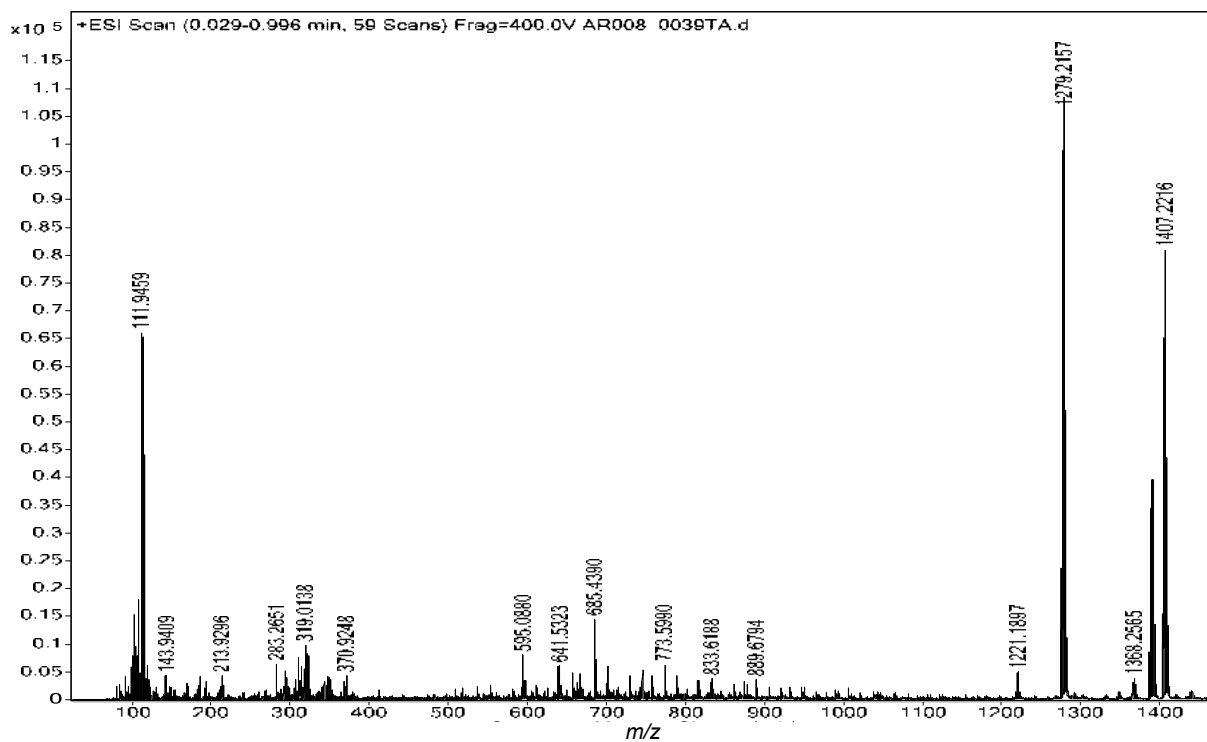
ANEXO C – Espectros de massas (IES-EM)



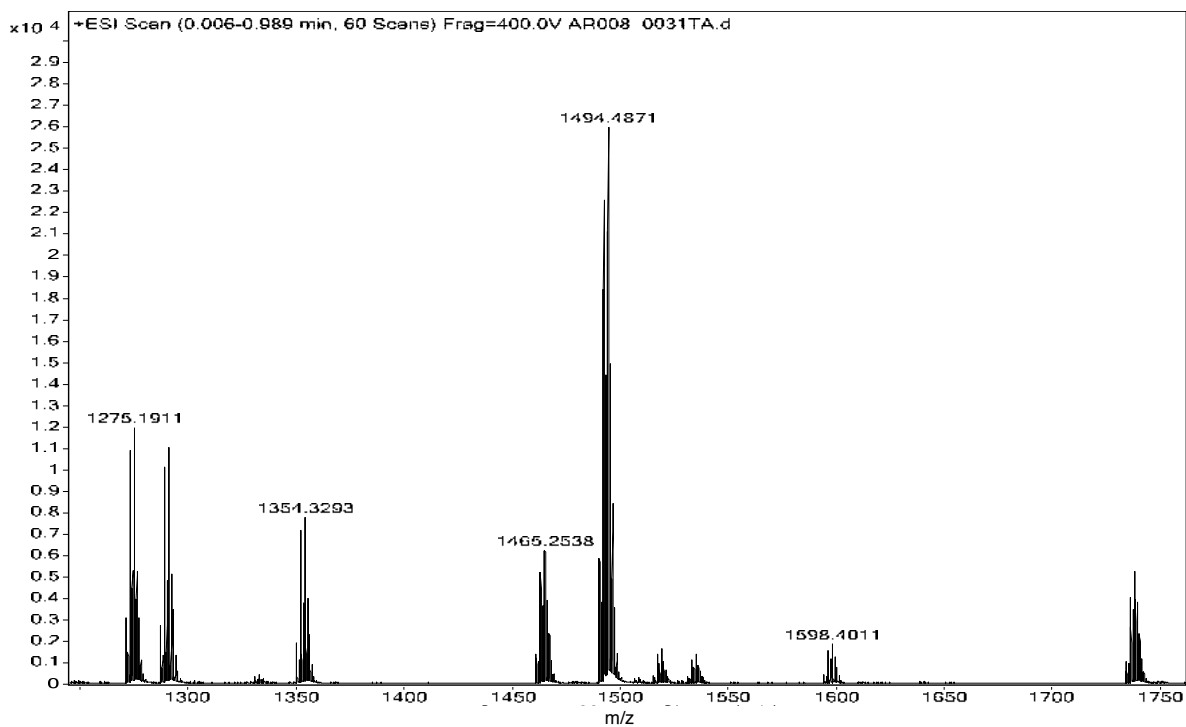
ANEXO C1 – Espectro de massas do composto [ReO(BztuEt₂)₂(OSiMe₃)] (1a).



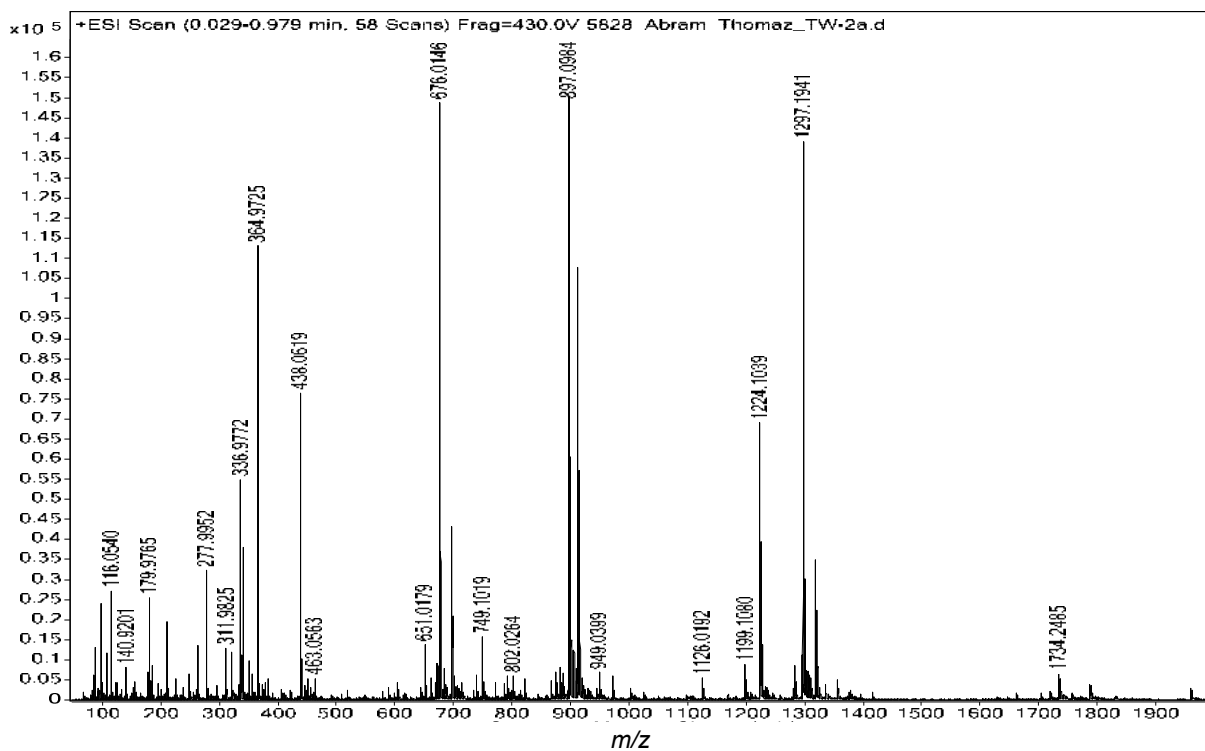
ANEXO C2 – Espectro de massas do composto [ReO(BztuEt₂)₂(OSiPh₃)] (1b).



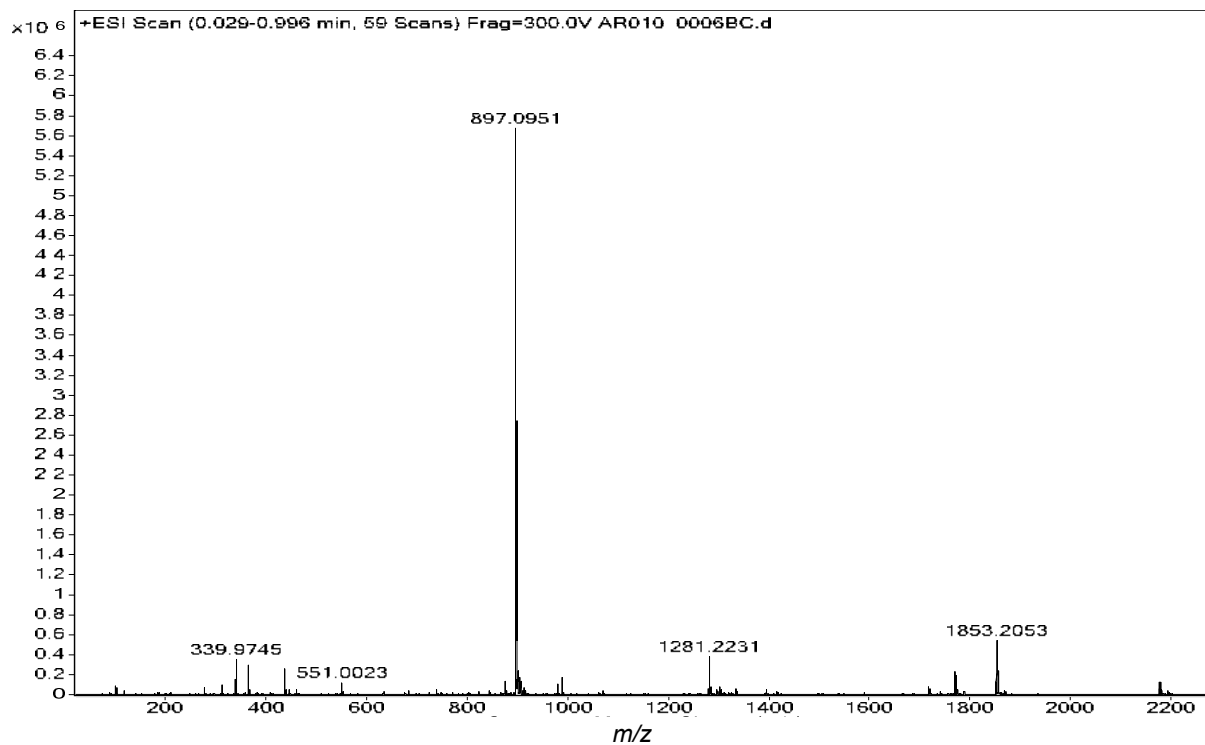
ANEXO C3 – Espectro de massas do composto $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiMe}_3)_2]$ (**1c**).



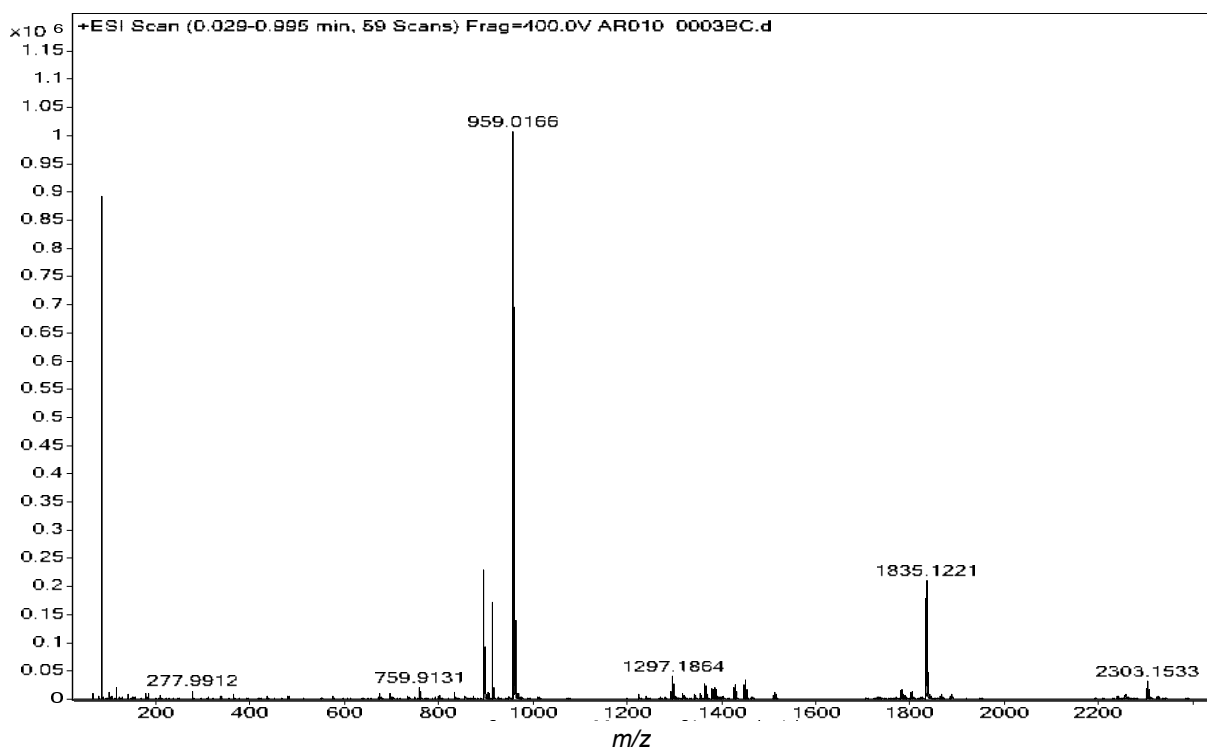
ANEXO C4 – Espectro de massas do composto $[\text{ReO}\{\text{isoph}(\text{tuEt}_2)_2\}(\text{OSiPh}_3)_2]$ (**1d**).



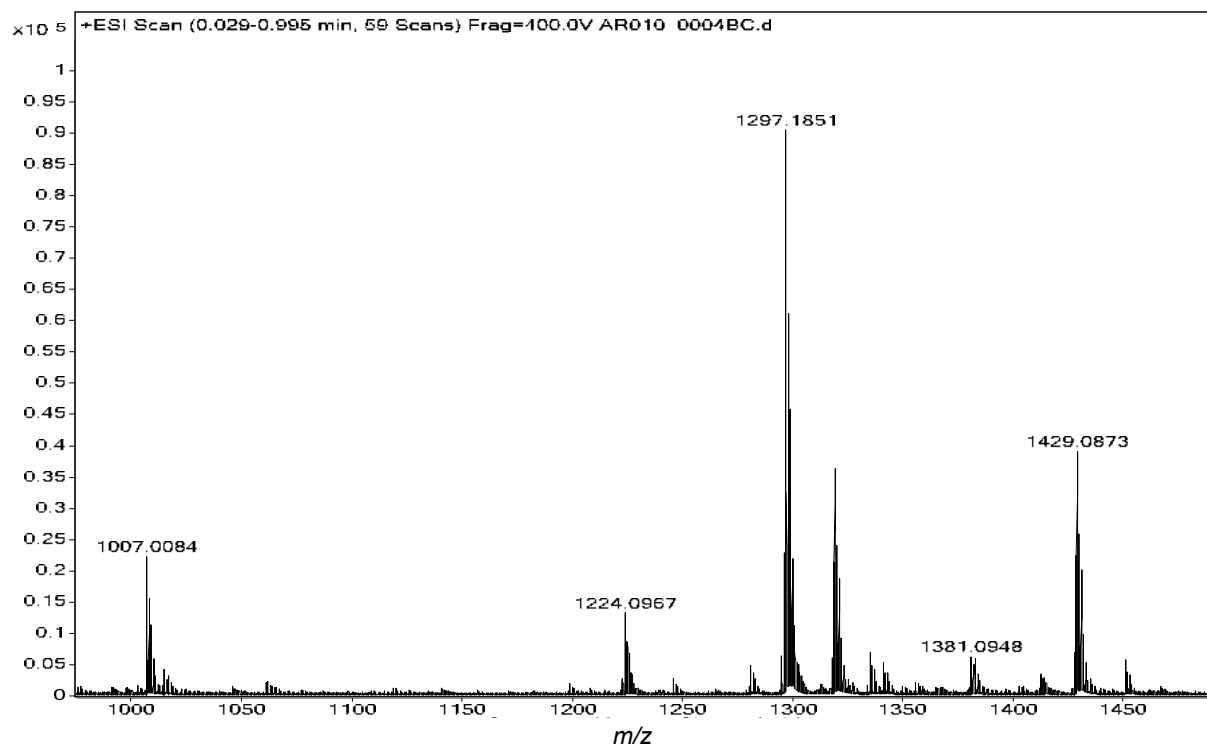
ANEXO C5 – Espectro de massas do composto $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2]$ (2).



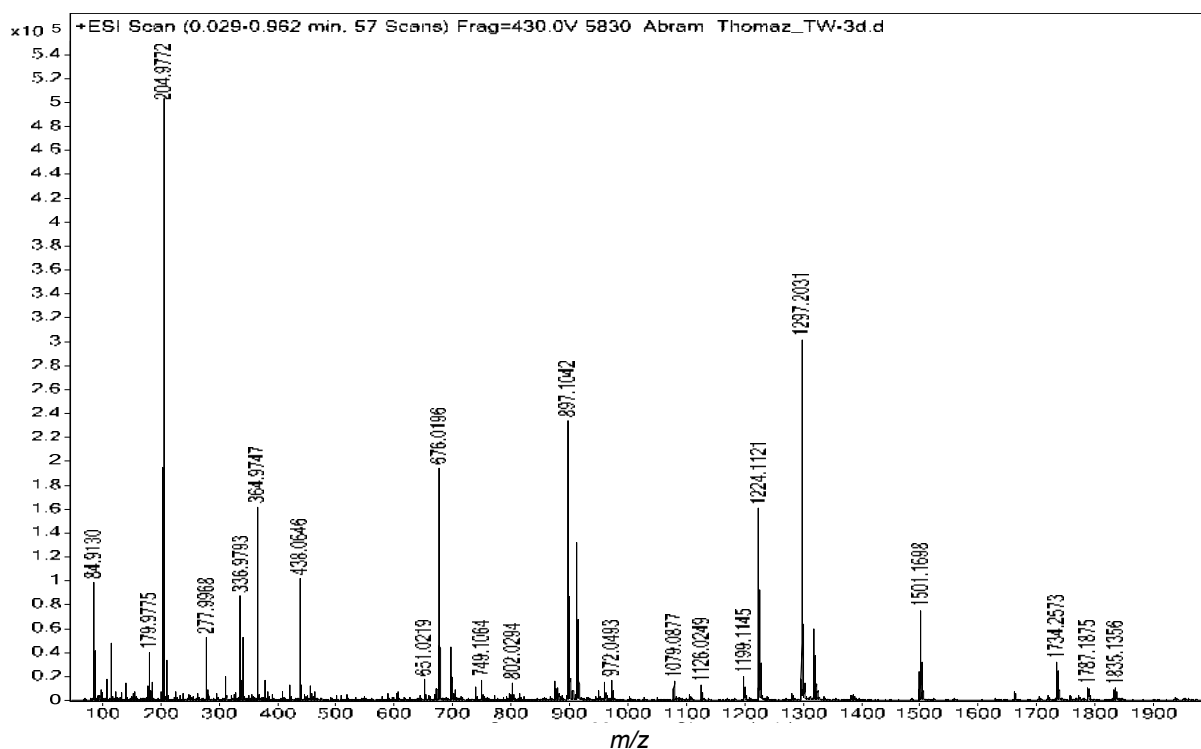
ANEXO C6 – Espectro de massas do composto $\{\text{Na} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]\}$ (3a).



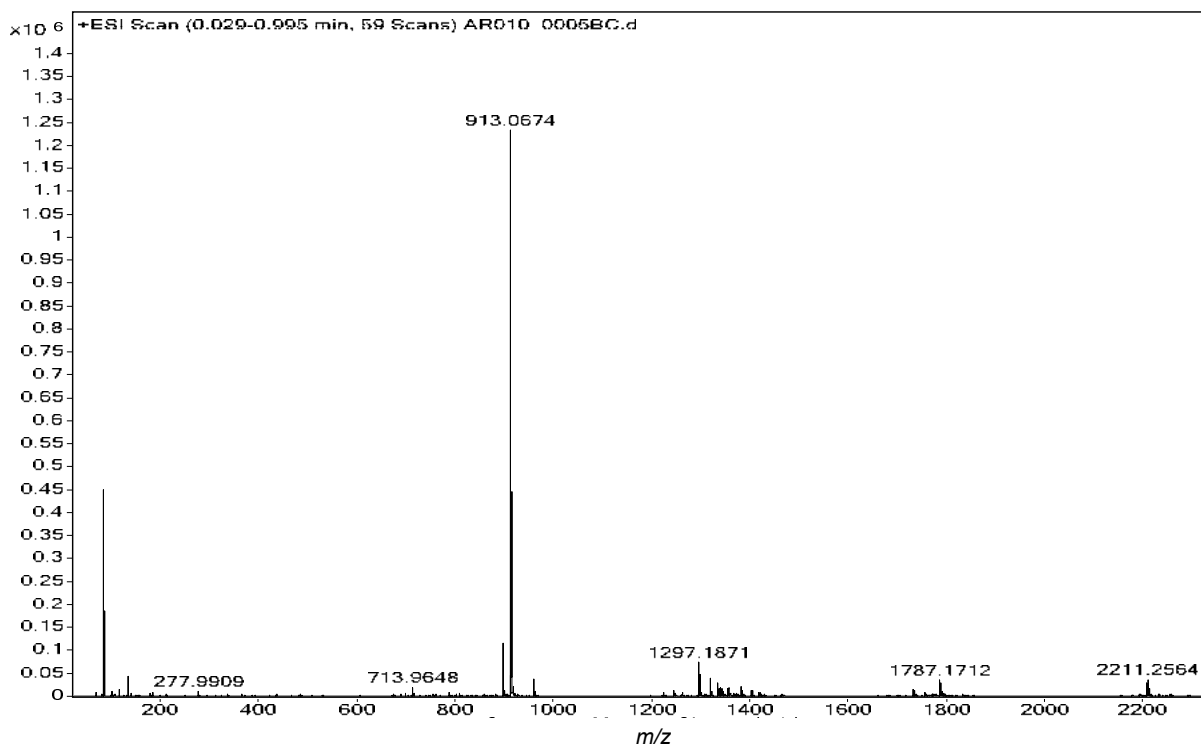
ANEXO C7 – Espectro de massas do composto $\{\text{Rb} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]\}$ (**3b**).



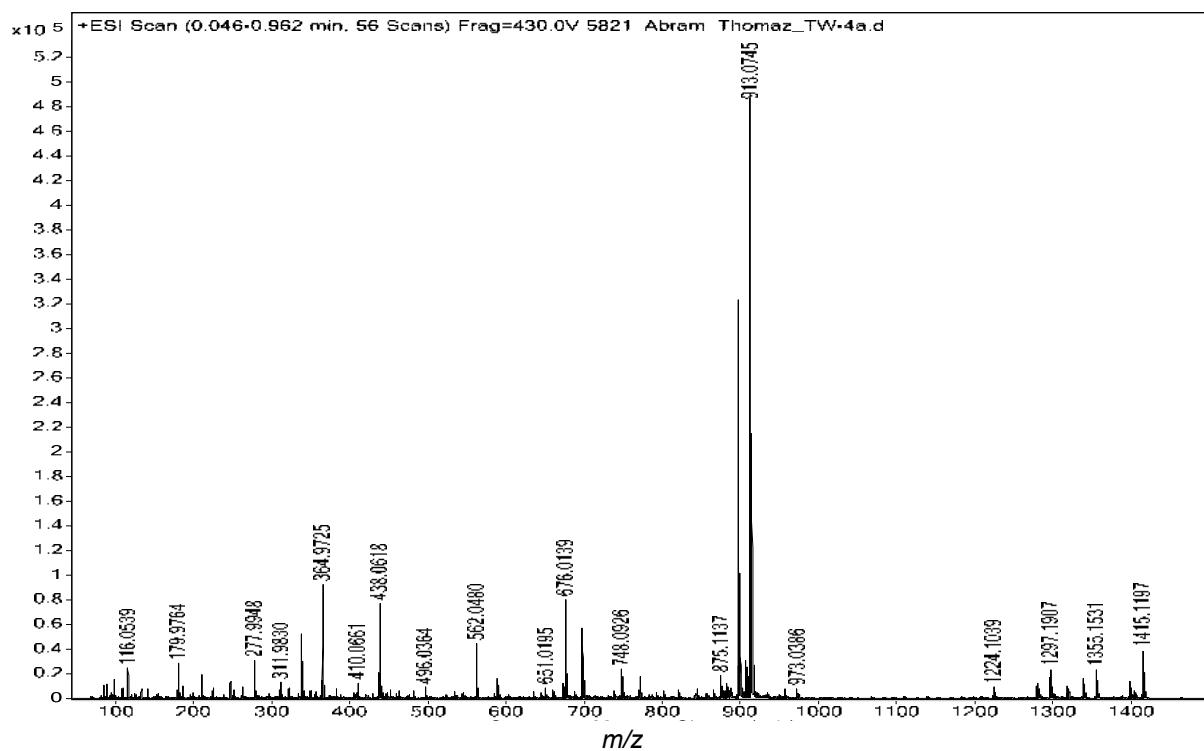
ANEXO C8 – Espectro de massas do composto $\{\text{Cs} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})]\}$ (**3c**).



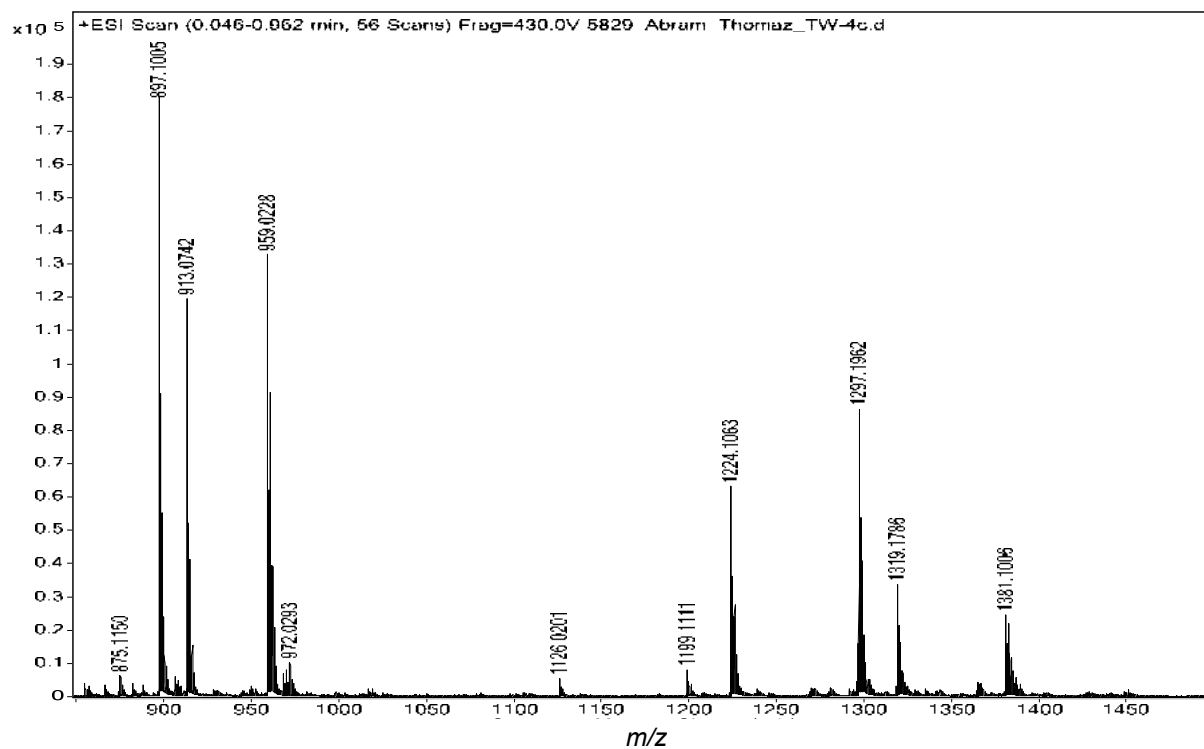
ANEXO C9 – Espectro de massas do composto $\{Ti \subset [Mn_2(L^1)_2(OAc)]\}$ (**3b**).



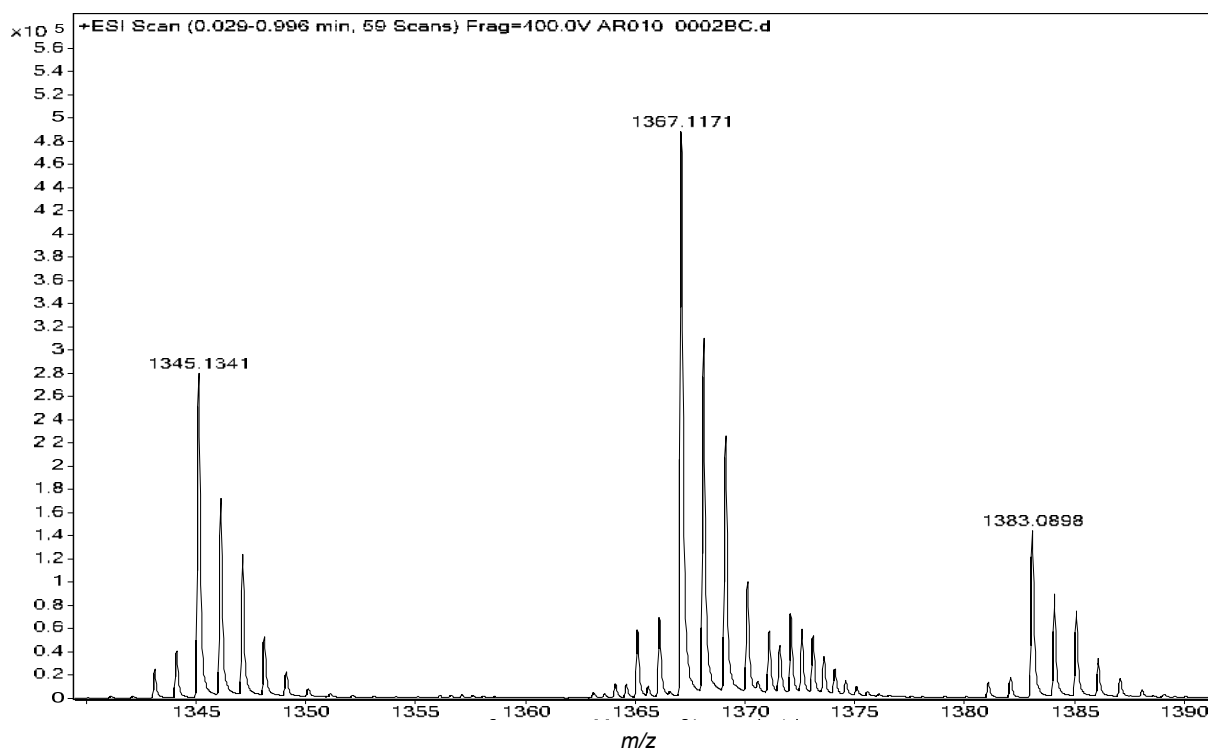
ANEXO C10 – Espectro de massas do composto $(Et_3NH)\{K \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4a**).



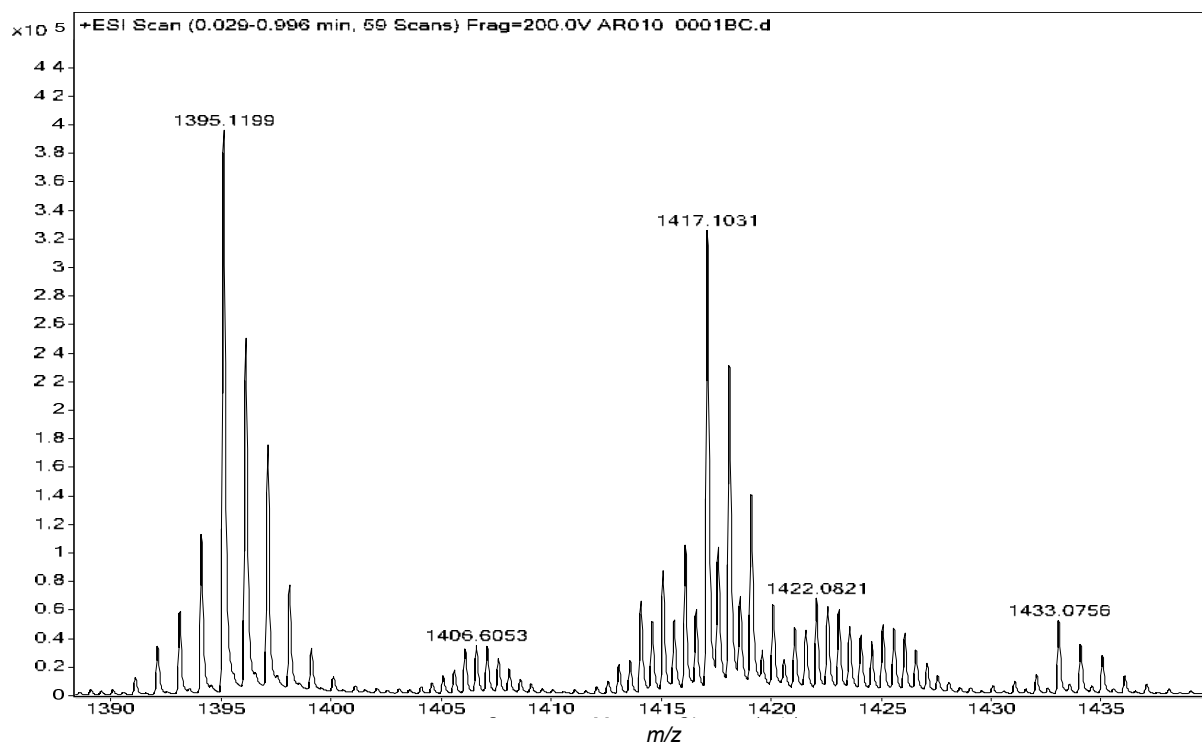
ANEXO C11 – Espectro de massas do composto $(Et_3NH)\{H_3O \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4b**).



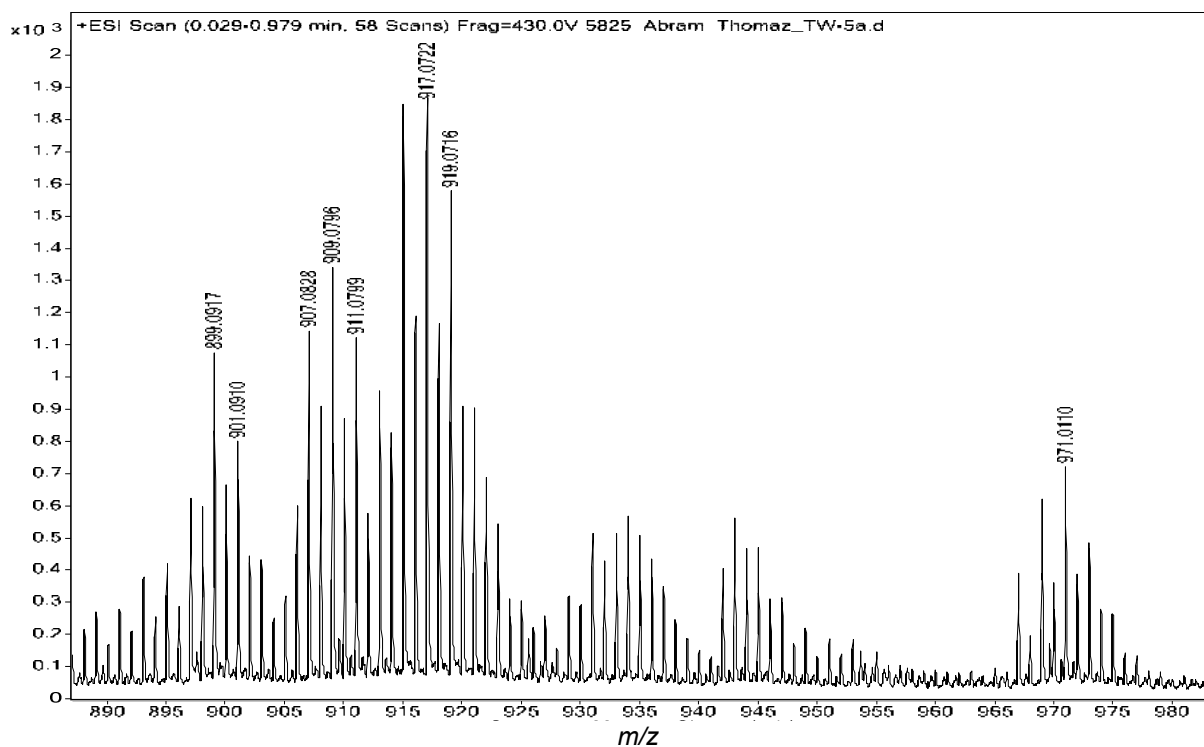
ANEXO C12 – Espectro de massas do composto $(Et_3NH)\{Rb \subset [Mn_2(L^1)_3]\}$ (**4c**).



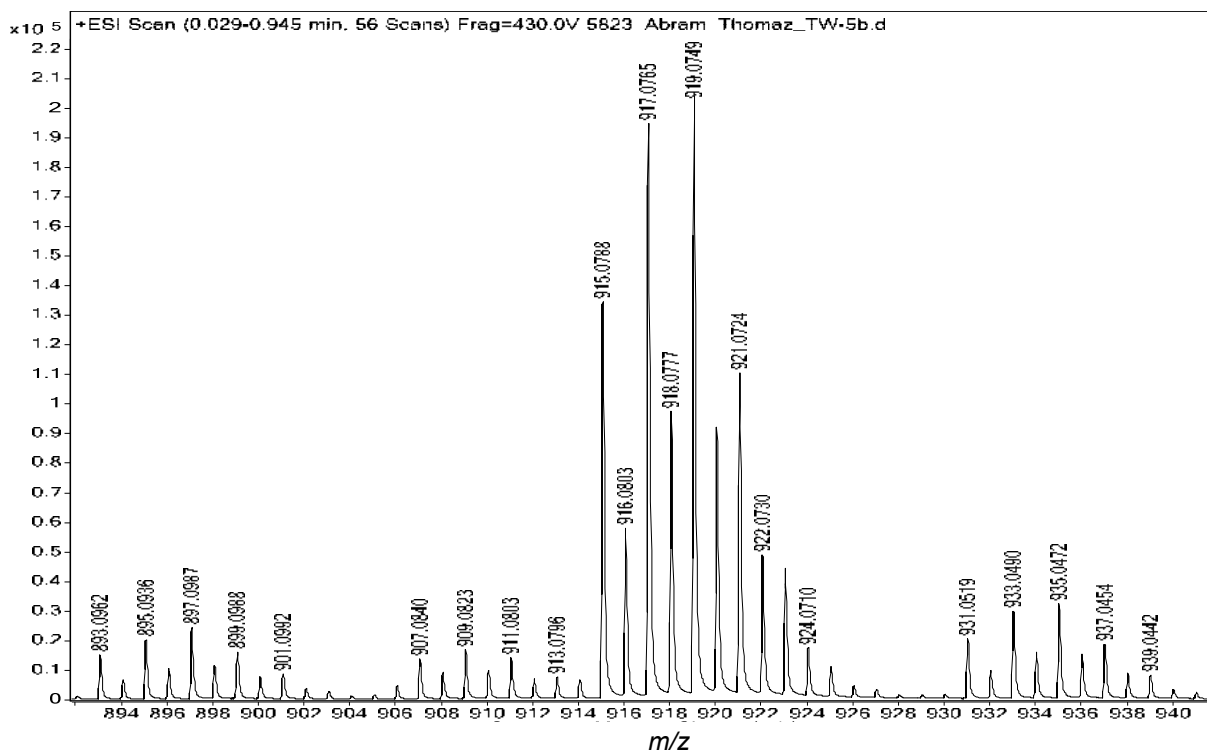
ANEXO C13 – Espectro de massas do composto $\{\text{Sr} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\}$ (**4d**).



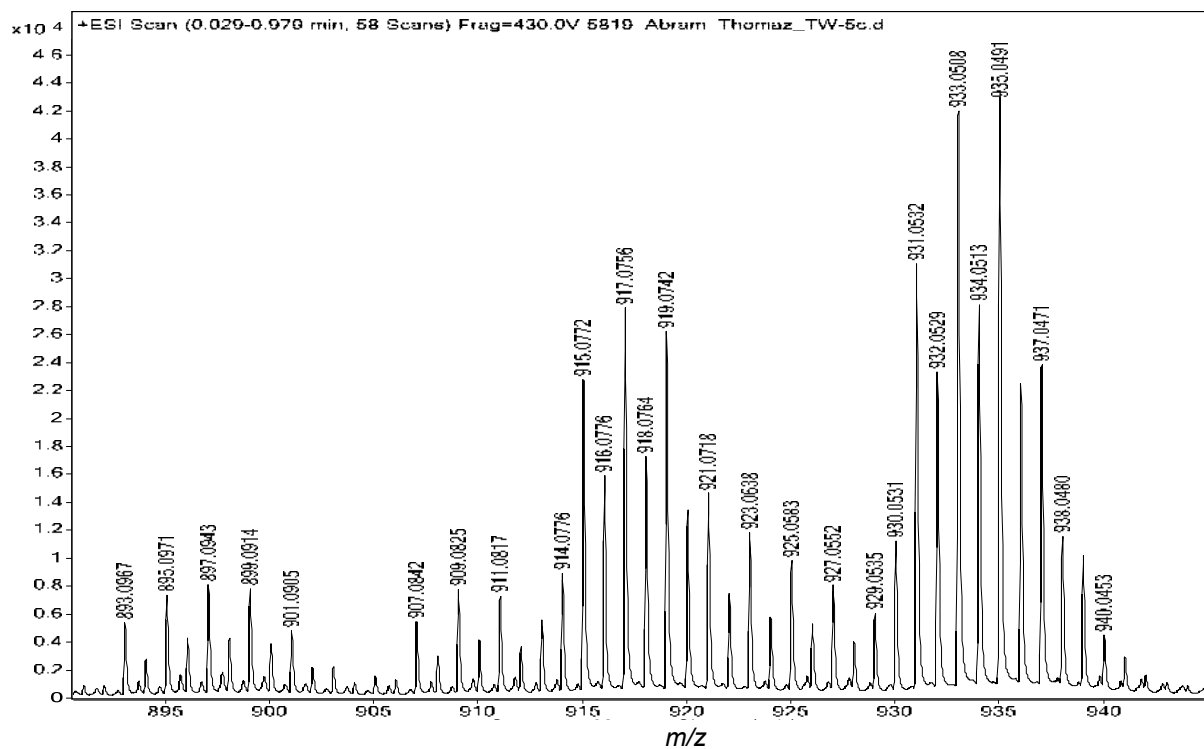
ANEXO C14 – Espectro de massas do composto $\{\text{Ba} \subset [\text{Mn}_2(\text{L}^1)_3]\}$ (**4e**).



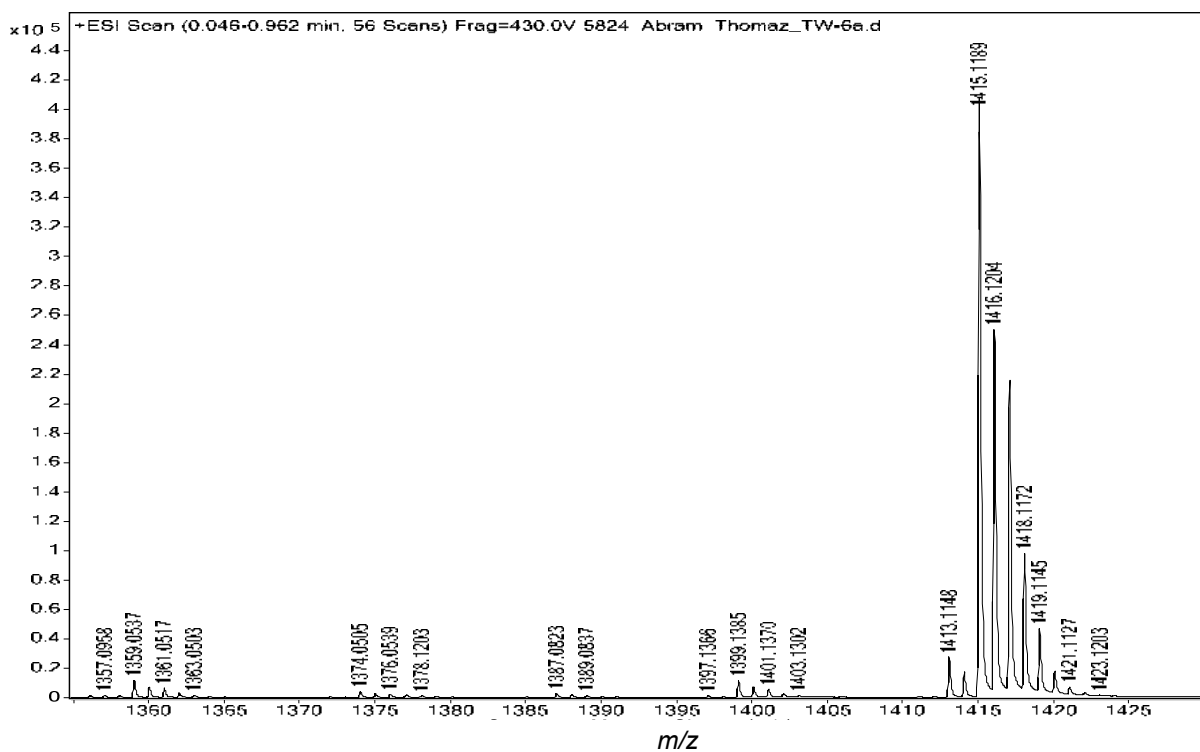
ANEXO C15 – Espectro de massas do composto $[Zn_2(L^1)_2]$ (5a).



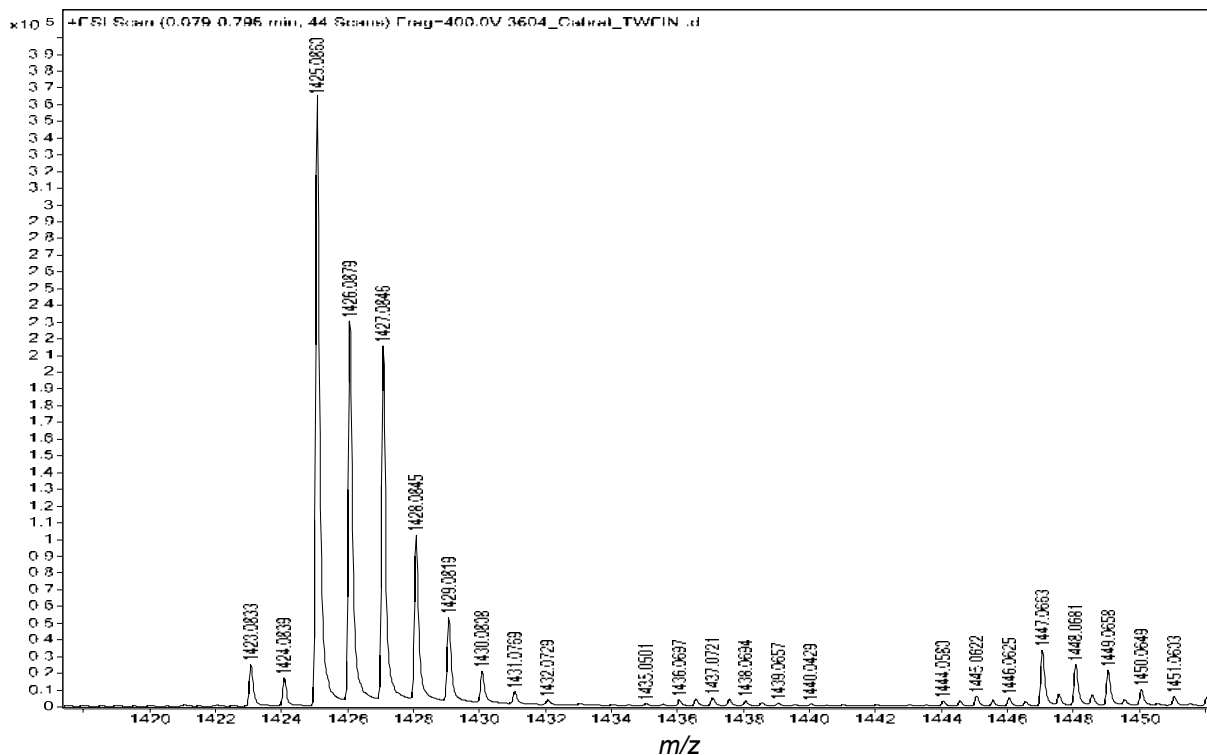
ANEXO C16 – Espectro de massas do composto $\{Na \subset [Zn_2(L^1)_2](OAc)\}$ (5b).



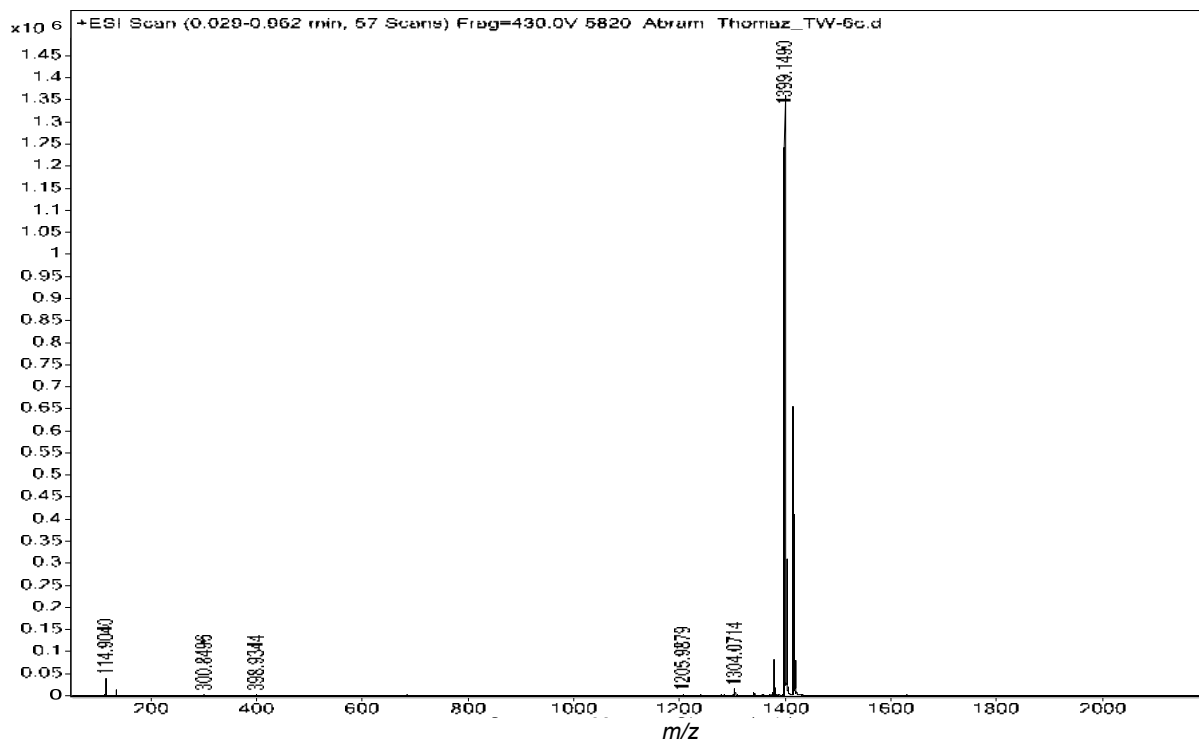
ANEXO C17 – Espectro de massas do composto $\{Cs [Zn_2(L^1)_2](OAc)\}$ (**5d**).



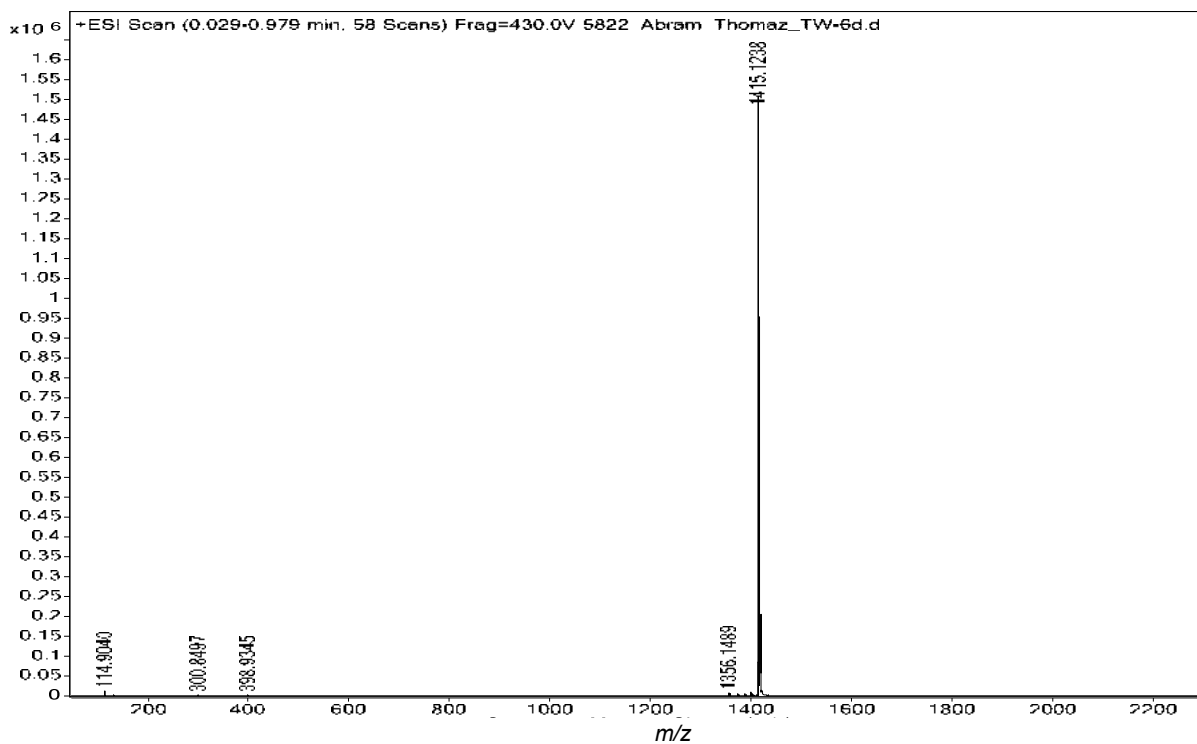
ANEXO C18 – Espectro de massas do composto $[In_2(L^1)_3]$ (**6a**).



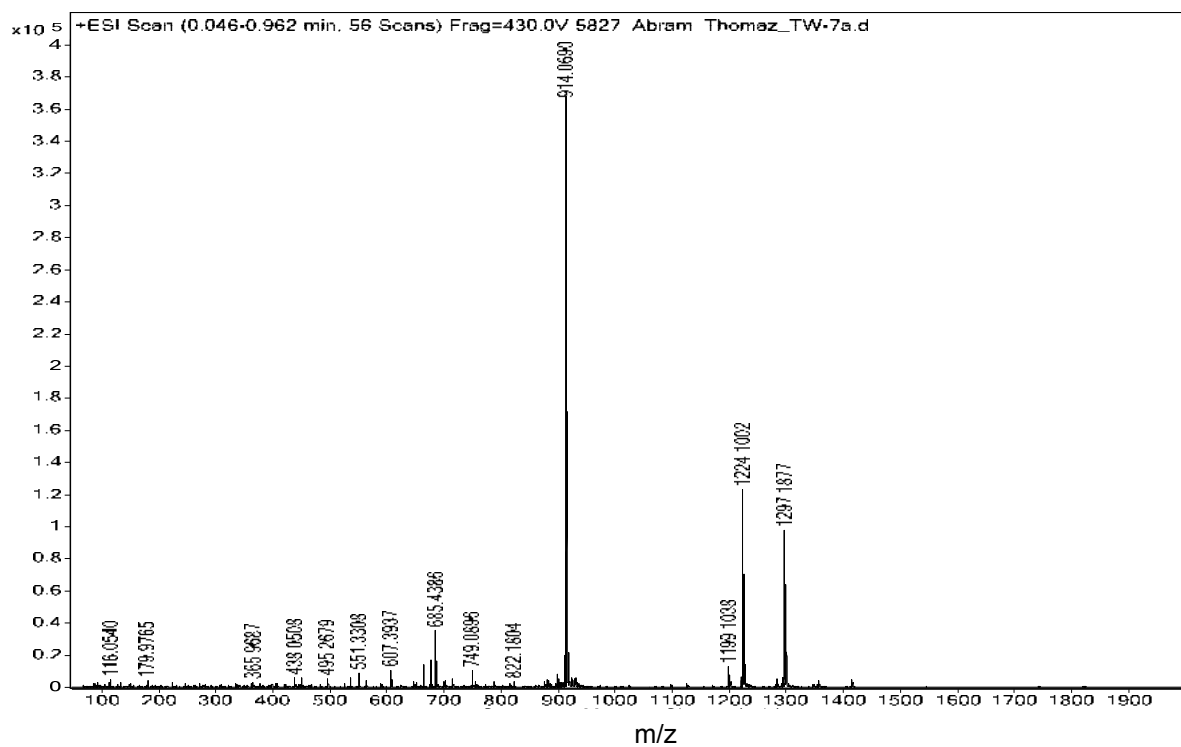
ANEXO C19 – Espectro de massas do composto $[\text{In}_2(\text{L}^2)_3]$ (6b).



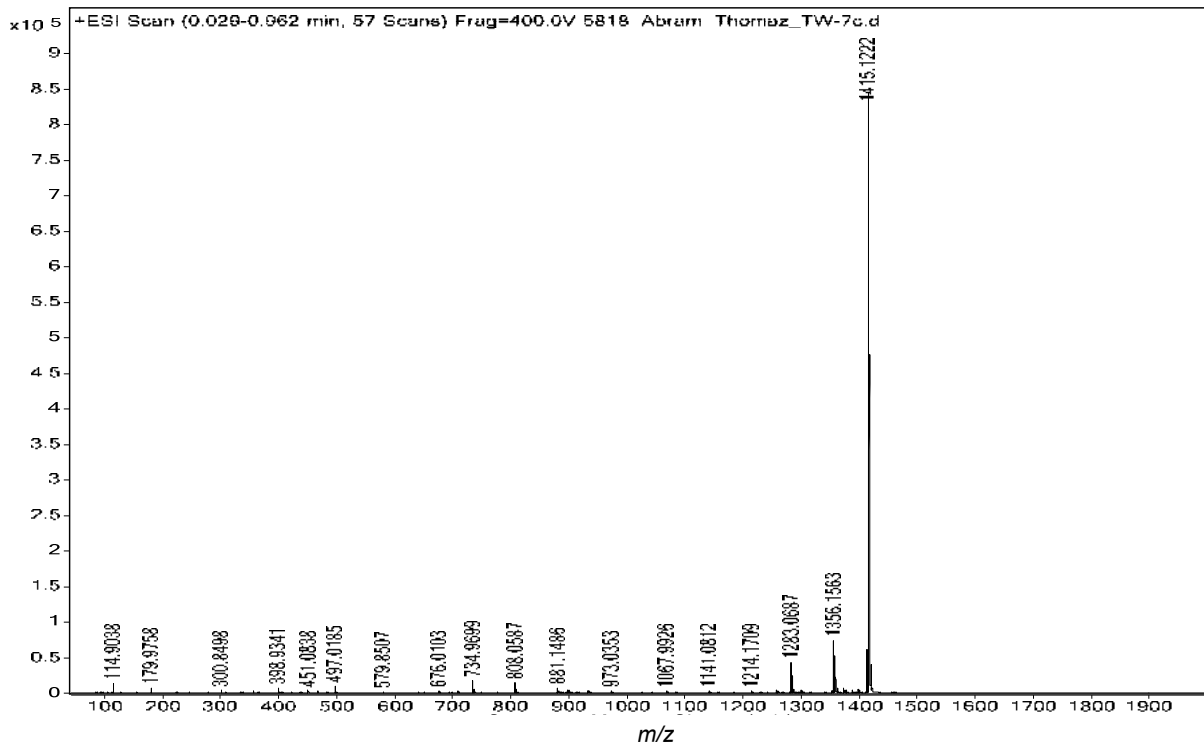
ANEXO C20 – Espectro de massas do composto $\{\text{NH}_4^+ [\text{In}_2(\text{L}^1)_3]\} [\text{In}(\text{SPh})_4]$ (6c).



ANEXO C21 – Espectro de massas do composto $\{K \subset [In_2(L^1)_3][In(SPh)_4]\}$ (**6d**).

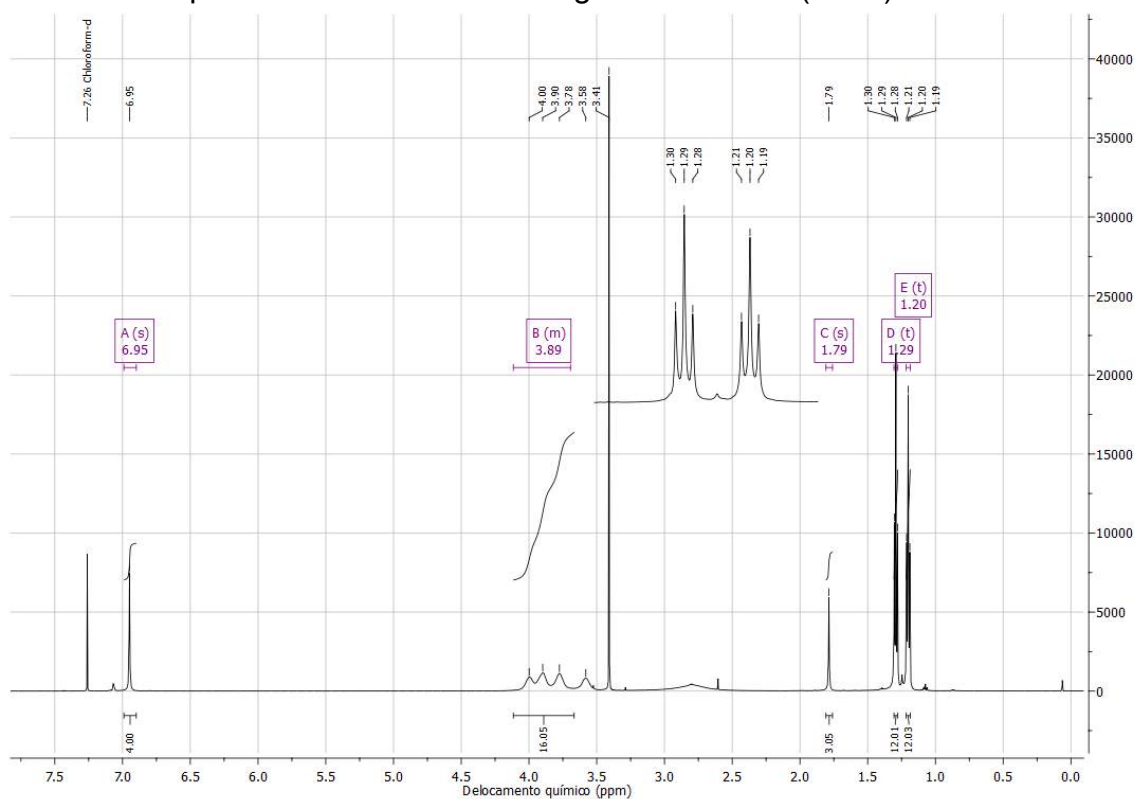


ANEXO C22 – Espectro de massas do composto $\{K \subset [MnFe(L^1)_3]\}$ (**7a**).

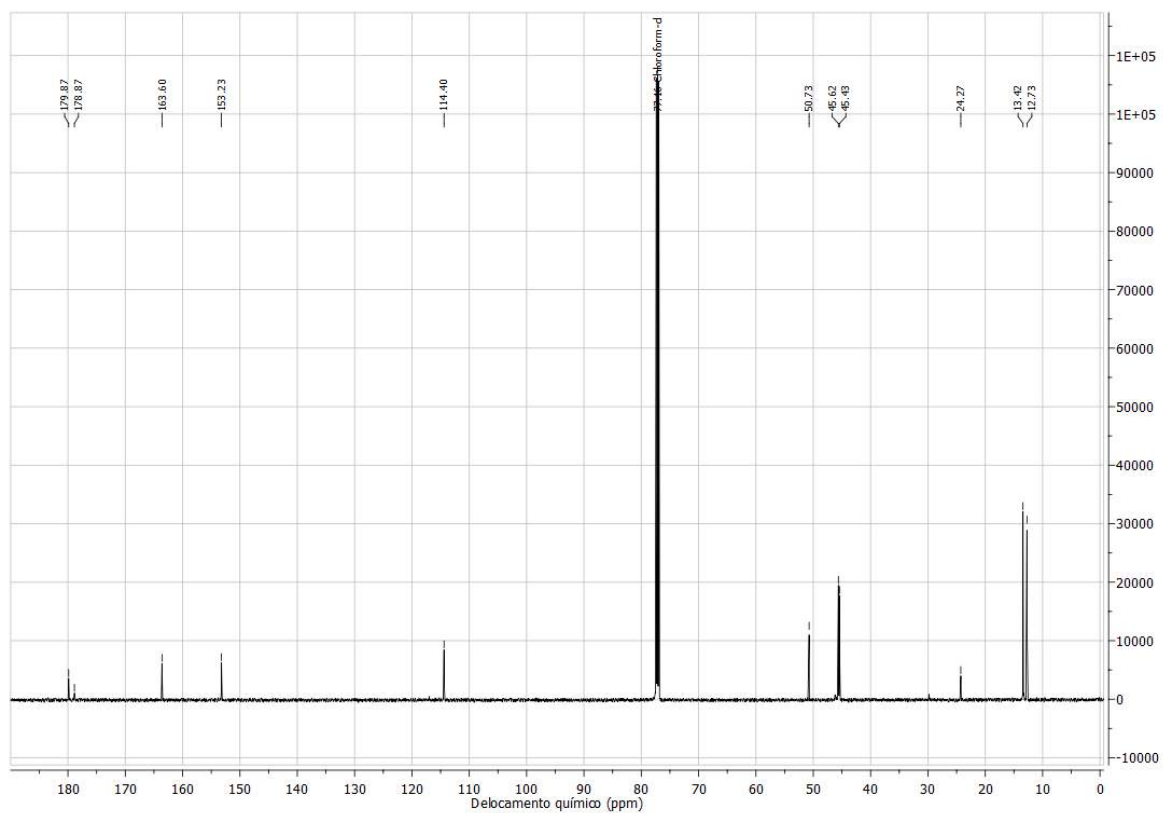


ANEXO C23 – Espectro de massas do composto $\{K \subset [MnIn(L^1)_3]\}$ (**7b**).

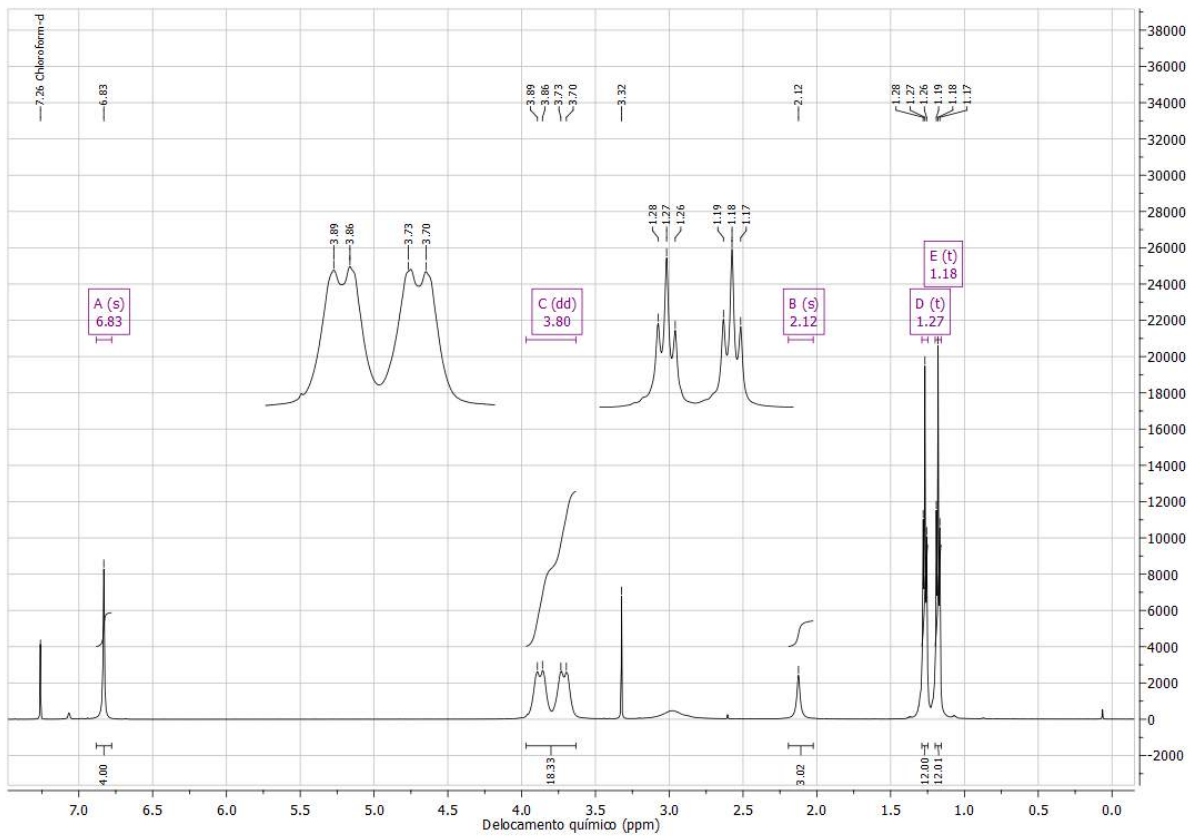
ANEXO D – Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN)



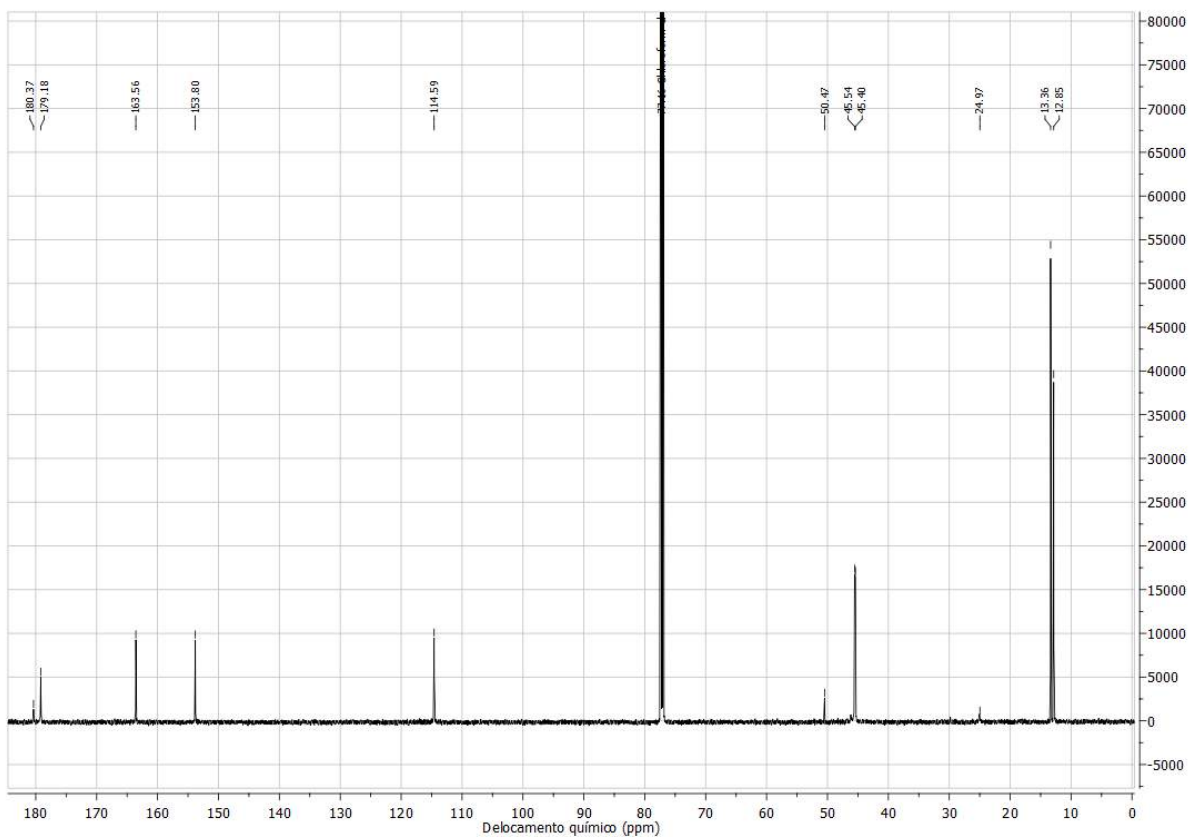
ANEXO D1 – Espectro de RMN de ¹H do composto {Na ⊂ [Zn₂(L¹)₂](OAc)(MeOH)} (5b)



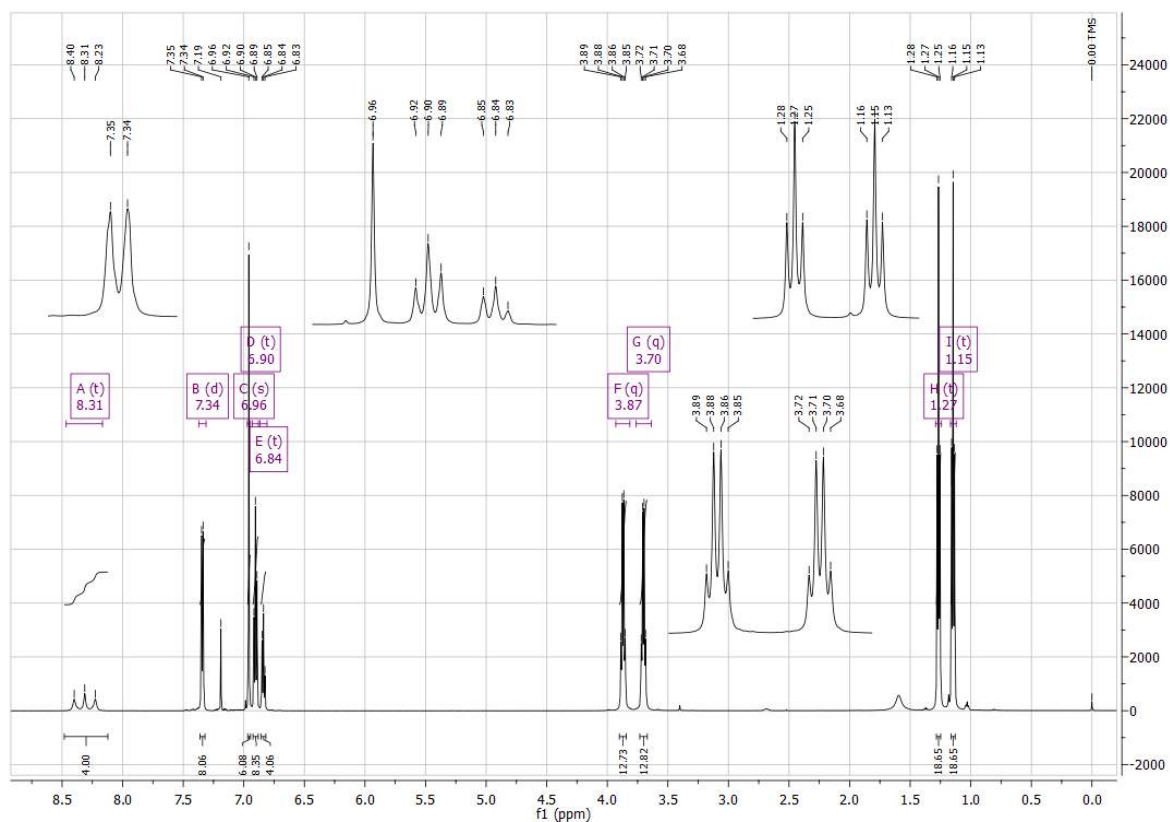
ANEXO D2 – Espectro de RMN de ¹³C{¹H} em CDCl₃ do composto {Na ⊂ [Zn₂(L¹)₂](OAc)(MeOH)} (5b)



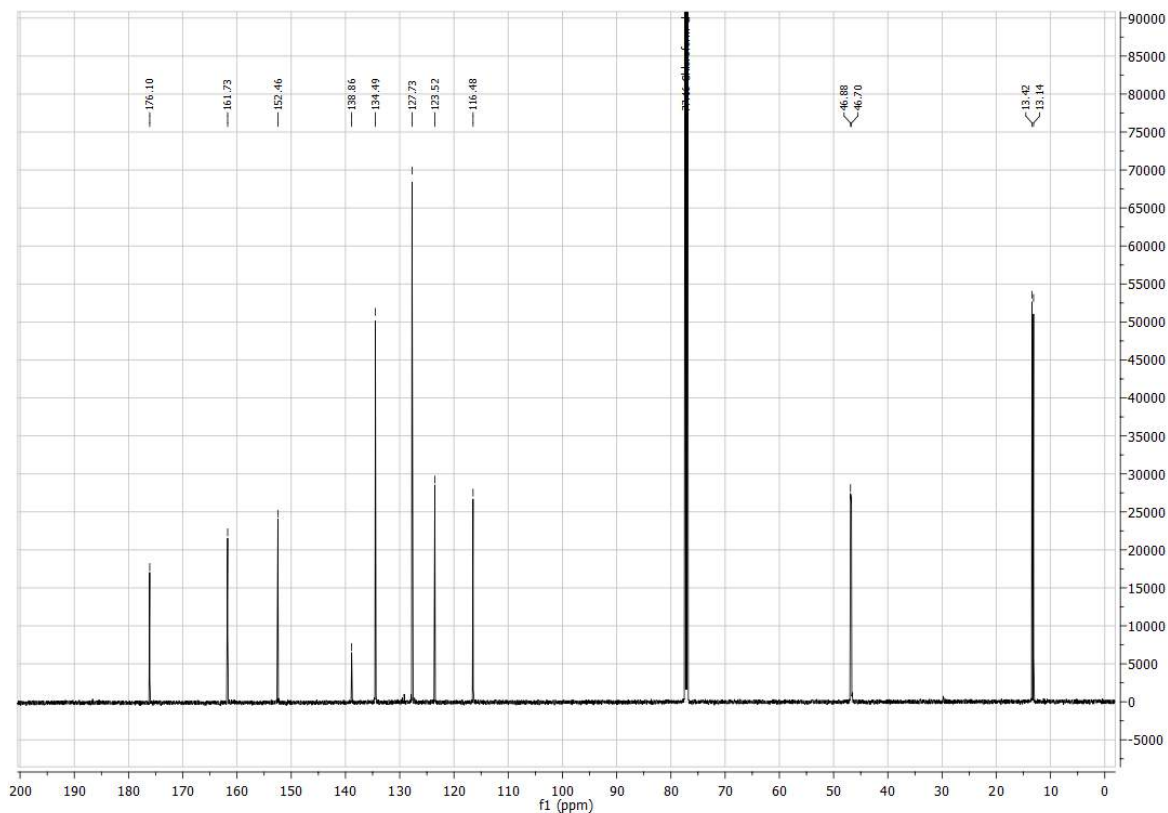
ANEXO D3 – Espectro de RMN de ¹H em CDCl₃ do composto {K ⊂ [Zn₂(L¹)₂](OAc)(MeOH)}₂ (**5c**)



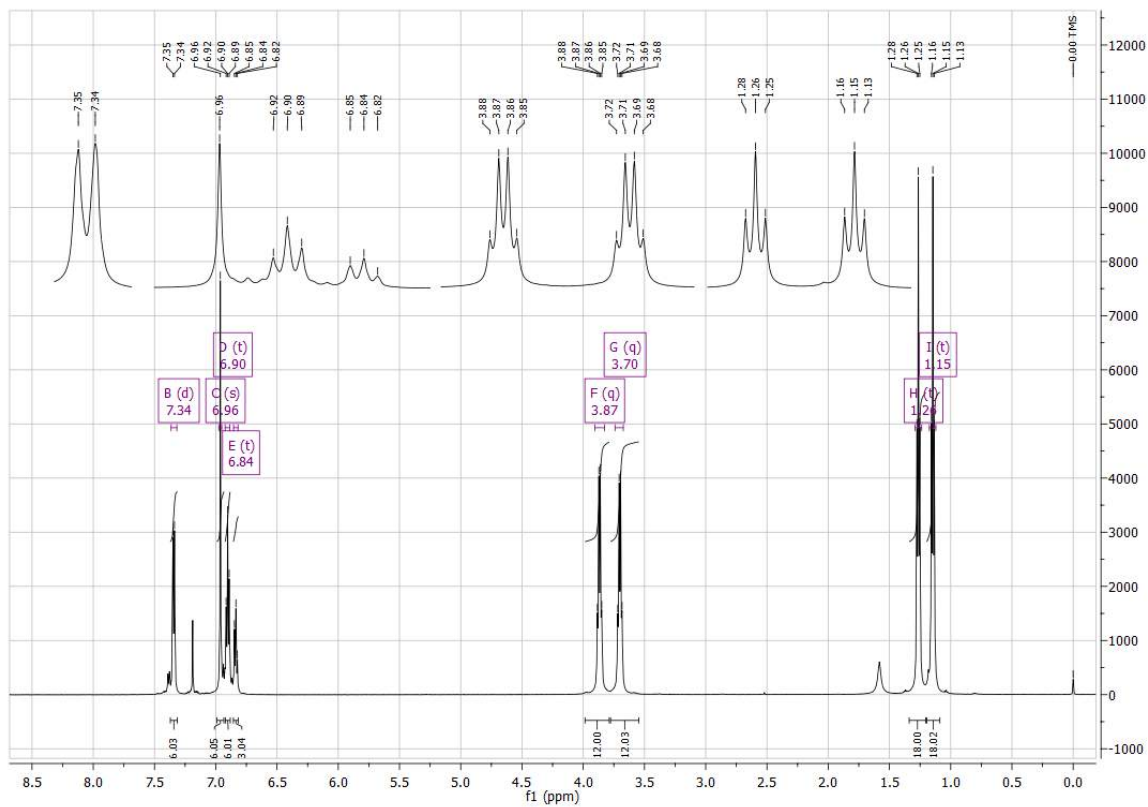
ANEXO D4 – Espectro de RMN de ¹³C{¹H} em CDCl₃ do composto {K ⊂ [Zn₂(L¹)₂](OAc)(MeOH)}₂ (**5c**)



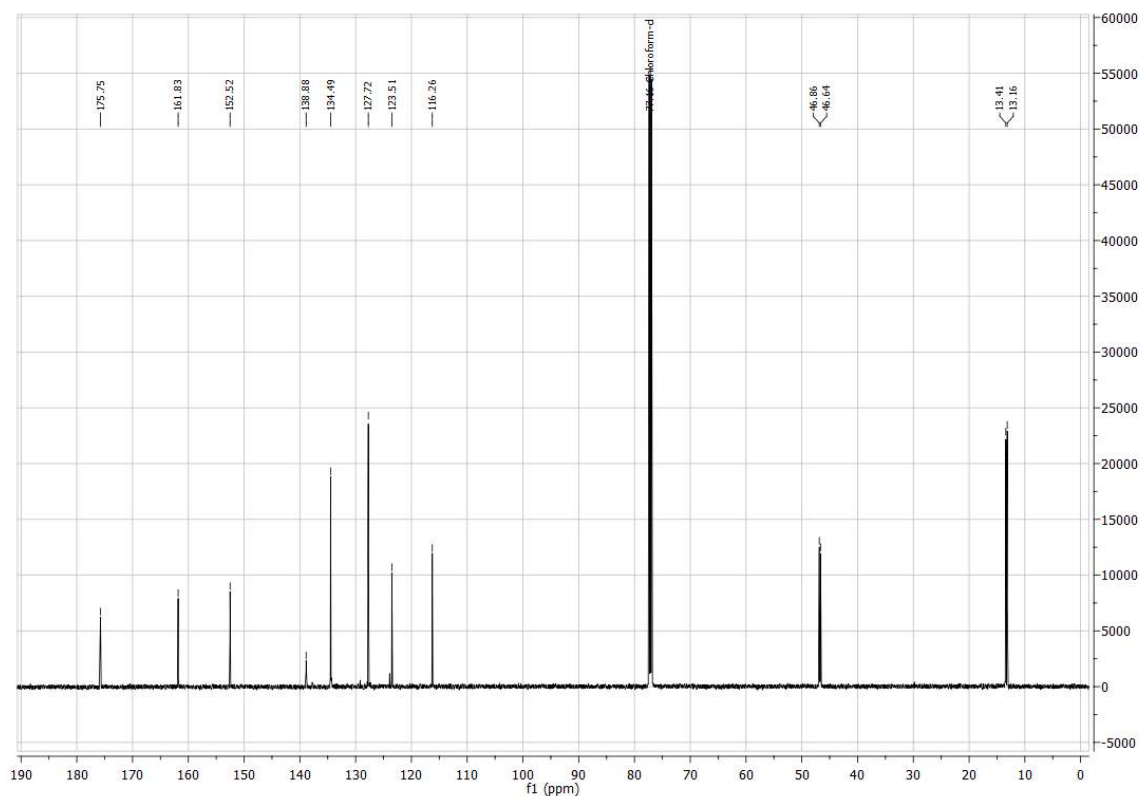
ANEXO D5 – Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto $\{\text{NH}_4 \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3]\}[\text{In}(\text{SPh})_4]$ (**6c**)



ANEXO D6 – Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ em CDCl_3 do composto $\{\text{NH}_4 \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3]\}[\text{In}(\text{SPh})_4]$ (**6c**)



ANEXO D7 – Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto $\{\text{K} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3]\}[\text{In}(\text{SPh})_4]$ (**6d**)



ANEXO D8 – Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ em CDCl_3 do composto $\{\text{K} \subset [\text{In}_2(\text{L}^1)_3]\}[\text{In}(\text{SPh})_4]$ (**6d**)