



TESE DE DOUTORADO

SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DE  
URÂNIO(VI) COM HIDRAZONAS, SEMICARBAZONAS E  
LIGANTES RELACIONADOS

---

CLAUDIA CRISTINA GATTO

PPGQ

SANTA MARIA, RS - BRASIL

2006



CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DE  
URÂNIO(VI) COM HIDRAZONAS, SEMICARBAZONAS E  
LIGANTES RELACIONADOS

CLAUDIA CRISTINA GATTO

SANTA MARIA, RS - BRASIL

2006

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DE  
URÂNIO(VI) COM HIDRAZONAS, SEMICARBAZONAS E  
LIGANTES RELACIONADOS**

**Por**

**CLAUDIA CRISTINA GATTO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, na área de concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **DOUTOR EM QUÍMICA**.

Santa Maria, outubro de 2006.

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DE  
URÂNIO(VI) COM HIDRAZONAS, SEMICARBAZONAS E  
LIGANTES RELACIONADOS**

**TESE DE DOUTORADO ELABORADA POR:  
CLAUDIA CRISTINA GATTO**

**COMO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
DOUTOR EM QUÍMICA**

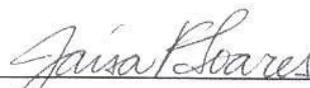
**COMISSÃO EXAMINADORA:**



**Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang** – Orientador  
Departamento de Química Inorgânica – UFSM



**Prof. Dr. Herton Fenner**  
Departamento de Química Inorgânica – UFSM



**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jaísa Fernandes Soares**  
Departamento de Química Inorgânica – UFPR



**Prof. Dr. Robert Alan Burrow**  
Departamento de Química Inorgânica – UFSM



**Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon**  
Instituto de Química – UnB

*Ao Gustavo Henrique e aos meus pais, Hilário Luiz e Remirez Zenilde, pelo amor, pelo carinho, pela amizade, pela saudade, enfim... por tudo. Inclusive por esta.*

*Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang pela orientação nessa pesquisa científica a que se refere esta tese de doutorado e pela indiscutível contribuição à minha formação. Muito obrigada!*

*Ao Prof. Dr. Ulrich Abram da Freie Universität Berlin (Alemanha) por sua importante colaboração para a realização deste trabalho. Vielen Dank!*

*Ao CNPq pelo apoio financeiro recebido aqui no Brasil (UFSM) e ao DAAD e CAPES pelo apoio financeiro nos estudos realizados na Alemanha (Freie Universität Berlin). Sem eles este trabalho jamais teria sido possível.*

*Aos Prof. Dr., Robert Alan Burrow, Herton Fenner, Élide Bonfada, Clóvis Peppe e também a todos os professores que estão participando da banca examinadora referente a este trabalho.*

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

*Aos amigos e colegas do Laboratório de Materiais Inorgânicos: Aline, Bárbara, Carolina, Davi, Eliandro, Fabiano, Gleison, Greice, Jaqueline, Lenice, Liérson, Márcia, Manuela, Melina, Milton, Rafael, Rubia e Sailer.*

*Aos amigos e colegas da Freie Universität Berlin: Adelheid, Alexander, Ali, Antje, Bernd, Daniel, Detlef, Eda, Hellmut, Henrik, Huy, Isabel, Jacqueline e Sonia.*

*A minha família: meus pais, irmãos, cunhados e sobrinhos que mesmo estando longe sempre me incentivaram.*

*A todos aqueles que de uma forma ou de outra fizeram possível a realização deste trabalho. Agradeço também a todos com quem tive o prazer de trabalhar e com quem aprendi muito mais do que ciência.*

---

*Pensem nas crianças  
Mudas telepáticas  
Pensem nas meninas  
Cegas inexatas  
Pensem nas mulheres  
Rotas alteradas  
Pensem nas feridas  
Como rosas cálidas  
Mas, oh, não se esqueçam  
Da rosa da rosa  
Da rosa de Hiroshima  
A rosa hereditária  
A rosa radioativa  
Estúpida e inválida  
A rosa com cirrose  
A antirosa atômica  
Sem cor nem perfume  
Sem rosa sem nada.*

***(Rosa de Hiroshima - Vinícius de Moraes)***

## RESUMO

Título: Síntese e Análise Estrutural de Complexos de Urânio(VI) com Hidrazonas, Semicarbazonas e Ligantes Relacionados.

Autor: Claudia Cristina Gatto

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Complexos de urânio(VI) com ligantes contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores têm sido extensivamente revisados e tem despertado grande interesse devido a sua elevada estabilidade, utilidade em separações químicas seletivas e pela formação de compostos com alto número de coordenação, mas poucos complexos com hidrazonas e semicarbazonas foram até então relatados.

Esse fato levou a investigação da síntese e caracterização de novos complexos de urânio com hidrazonas, semicarbazonas e ligantes relacionados, no intuito de explorar a reatividade e o comportamento coordenativo do urânio, bem como compreender as interações entre o centro metálico e esses ligantes.

Efetuuou-se um estudo estrutural no estado sólido para a caracterização das interações presentes nas estruturas cristalinas dos compostos de urânio sintetizados e a ferramenta mais utilizada foi a difração de raios X. Desta forma, aprofundou-se a compreensão da relação entre a estrutura cristalina dos complexos de urânio e sua organização supramolecular.

Foram caracterizadas 2 hidrazonas por difração de raios X e um total de 19 novos complexos de urânio. Muitos complexos metálicos foram encontrados como monômeros, dímeros, trímeros e até tetrâmeros, o que demonstra a versatilidade no modo e na geometria de coordenação do átomo de urânio e dos ligantes utilizados na formação destes complexos.

As ligações de hidrogênio também tiveram um papel importante na cristalização do empacotamento cristalino tridimensional, existindo ligações intra e intermoleculares entre as moléculas dos ligantes, moléculas de solventes e o grupo oxo da uranila. Entretanto, observa-se que essas interações não influenciaram na coordenação do átomo do metal.

Os átomos de urânio nos complexos obtidos apresentam elevados números de coordenação e um poliedro de coordenação na forma de um bipirâmide pentagonal e/ou bipirâmide hexagonal.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Autor: Claudia Cristina Gatto

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Título: Síntese e Análise Estrutural de Complexos de Urânio(VI) com Hidrazonas, Semicarbazonas e Ligantes Relacionados.

Tese de Doutorado em Química Inorgânica

Santa Maria, 30 de outubro de 2006.

## **ABSTRACT**

Title: Synthesis and Structural Analysis of Uranium(VI) Complexes with Hydrazones, Semicabazones and Related Ligands.

Author: Claudia Cristina Gatto

Academic Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Uranyl complexes with ligands with oxygen and nitrogen donors have been extensively reviewed and they have aroused interest on account of their high stability, usefulness in selective chemical separations and their formation in higher coordination numbers, but quite a few complexes of hydrazone and semicarbazone ligands have been reported.

This fact was the inspiration to the search of the synthesis and characterization of new uranium complexes with hydrazones, semicarbazones and related ligands in intention to explore the reactivity and coordination behavior of the uranium, as well to understand the interactions between the metal center with these ligands.

The structural study in the solid state for the characterization of the interactions in the crystalline structures of the uranium compounds synthesized was carried out with single crystal X-ray diffraction. In this way, the relation between crystalline structure and supramolecular organization could be better understood.

It was characterized with single crystal X-ray diffraction 2 hydrazones and also 19 new uranium complexes. Many metallic complexes had been found as monomers, dimers, trimers and until tetramer, what it demonstrates the versatility and the geometry of coordination of the uranium atom and the ligands used in the formation of these complexes.

The hydrogen bonds also play an important role in the crystallization and stabilization of the three-dimensional structures. There are intra and intermoleculares interactions between ligands molecules, solvent group and uranyl oxo ligands,

however the hydrogen-bonding interactions have no influence in the coordination of the metal atom.

The uranium atoms in the complexes present high coordination numbers and a polyhedron of coordination as a pentagonal bipyramid and/or hexagonal bipyramid.

FEDERAL UNIVERSITY OF SANTA MARIA

POST-GRADUATE CHEMISTRY PROGRAM

Title: Synthesis and Structural Analysis of Uranium(VI) Complexes with Hydrazones, Semicabazones and Related Ligands.

Author: Claudia Cristina Gatto

Academic Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

PhD Thesis on Inorganic Chemistry

Santa Maria, October 30<sup>th</sup>, 2006.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	ix
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xv
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xiv
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS</b> .....	xxi
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS</b> .....	04
<b>CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	06
3.1. Hidrazonas, Semicarbazonas e Ligantes Relacionados.....	07
3.1.1. Hidrazonas.....	07
3.1.2. Semicarbazonas.....	11
3.1.3. Ligantes Relacionados.....	17
3.2. Química do Urânio.....	19
3.3. Compostos de Coordenação de Urânio(VI).....	21
<b>CAPÍTULO 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	30
4.1. Derivados de 2-Acetilpiridina.....	32
4.1.1. Determinação da estrutura cristalina dos compostos <b>HL<sup>2</sup>, 1 e 2</b> .....	32
4.1.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos <b>HL<sup>2</sup>, 1 e 2</b> .....	34
4.2. Derivados de 2,6-Diacetilpiridina.....	48
4.2.1. Determinação da estrutura cristalina dos complexos <b>3, 4, 5 e 6</b> .....	49
4.2.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos complexos <b>3, 4, 5 e 6</b> .....	51
4.3. Derivados de 2-Hidroxiacetofenona.....	67
4.3.1. Determinação da estrutura cristalina dos compostos <b>H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>, 7, 8 e 9</b> ....	68
4.3.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos <b>H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>, 7, 8 e 9</b> .....	69
4.3.3. Determinação da estrutura cristalina dos compostos <b>10 e 11</b> .....	84

4.3.4. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos <b>10</b> e <b>11</b> .....	84
4.4. Derivados de 4,6-Diacetilresorcinol.....	94
4.4.1. Determinação da estrutura cristalina dos compostos <b>12</b> , <b>13</b> e <b>14</b> .....	96
4.4.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos <b>12</b> , <b>13</b> e <b>14</b> .....	97
4.4.3. Determinação da estrutura cristalina dos complexos <b>15</b> e <b>16</b> .....	110
4.4.4. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos complexos <b>15</b> e <b>16</b>	110
4.5. Ligantes Relacionados.....	121
4.5.1. Determinação da estrutura cristalina dos compostos <b>17</b> , <b>18</b> e <b>19</b> .....	122
4.5.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos <b>17</b> , <b>18</b> e <b>19</b> .....	123
<b>CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	135
5.1. Materiais e Métodos.....	136
5.1.1. Difração de raios X.....	136
5.1.2. Espectroscopia vibracional de infravermelho.....	145
5.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	151
5.1.4. Reagentes, Solventes e Informações Gerais.....	152
5.2. Síntese dos Pré-Ligantes.....	153
5.2.1. Síntese do composto 2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona (HL <sup>1</sup> ).....	154
5.2.2. Síntese do composto 2-acetilpiridina-aminobenzoil-hidrazona (HL <sup>2</sup> )...	154
5.2.3. Síntese do composto 2,6-diacetilpiridina-bis(aminobenzoil-hidrazona) (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ).....	155
5.2.4. Síntese do composto 2,6-diacetilpiridina-bis(salicil-hidrazona) (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ).	155
5.2.5. Síntese do composto 2,6-diacetilpiridina-bis(fenilsemicarbazona) (H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ).....	156
5.2.6. Síntese do composto 2,6-diacetilpiridina(fenilsemicarbazona)-benzoil-hidrazona (H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ).....	156
5.2.7. Síntese do composto 2-hidroxiacetofenona-aminobenzoil-hidrazona (H <sub>2</sub> L <sup>7</sup> ).....	157

5.2.8. Síntese do composto 2-hidroxiacetofenona-salicil-hidrazona ( $H_3L^8$ )...	158
5.2.9. Síntese do composto 2-hidroxiacetofenona-semicarbazona ( $H_2L^9$ ).....	158
5.2.10. Síntese do composto 4,6-diacetilresorcinol(benzoil-hidrazona) ( $H_3L^{10}$ ).....	159
5.2.11. Síntese do ligante 4,6-diacetilresorcinol(aminobenzoil-hidrazona) ( $H_3L^{11}$ ).....	159
5.2.12. Síntese do ligante 4,6-diacetilresorcinol-bis(benzoil-hidrazona) ( $H_4L^{12}$ ).....	160
5.2.13. Síntese do composto 4,6-diacetilresorcinol(tiossemicarbazona) ( $H_2L^{13}$ ).....	160
5.3. Síntese dos Complexos.....	161
5.3.1. Síntese do complexo $[UO_2(L^1)_2]$ ( <b>1</b> ).....	161
5.3.2. Síntese do composto $[UO_2(L^2)(dmf)_2](NO_3)$ ( <b>2</b> ).....	161
5.3.3. Síntese do complexo $[UO_2(L^3)(dmsO)]$ ( <b>3</b> ).....	162
5.3.4. Síntese do complexo $[UO_2(L^4)(dmsO)]$ ( <b>4</b> ).....	162
5.3.5. Síntese do composto $[UO_2(L^5)][UO_2(L^5)(dmsO)] \cdot dmsO \cdot H_2O$ ( <b>5</b> ).....	163
5.3.6. Síntese do complexo $[UO_2(L^6)]$ ( <b>6</b> ).....	163
5.3.7. Síntese do composto $(Et_3NH)_2\{[UO_2(L^7)]_2(\mu-OMe)_2\} \cdot 2H_2O$ ( <b>7</b> ).....	164
5.3.8. Síntese do composto $[UO_2(L^7)(H_2O)(py)] \cdot 2py$ ( <b>8</b> ).....	164
5.3.9. Síntese do complexo $[UO_2(L^7)(dmsO)_2]_2$ ( <b>9</b> ).....	164
5.3.10. Síntese do composto $(Et_3NH)_2\{[UO_2(L^8)]_2\}$ ( <b>10</b> ).....	165
5.3.11. Síntese do composto $\{[UO_2(L^9)]_2(\mu-OH_2)_2\} \cdot 4dmf$ ( <b>11</b> ).....	165
5.3.12. Síntese do composto $(Et_3NH)_3\{[UO_2(L^{10})]_3\}$ ( <b>12</b> ).....	165
5.3.13. Síntese do composto $(Et_3NH)_3\{[UO_2(L^{11})]_3\}$ ( <b>13</b> ).....	166
5.3.14. Síntese do complexo $[UO_2(HL^{11})(dmsO)_2]$ ( <b>14</b> ).....	166
5.3.15. Síntese do complexo $[(UO_2)_2(L^{12})(dmf)_4]$ ( <b>15</b> ).....	166
5.3.16. Síntese do complexo $\{[UO_2(L^{13A})(dmsO)]_4\}$ ( <b>16</b> ).....	167
5.3.17. Síntese do composto $(Et_3NH)[UO_2(L^{14})(OMe)]$ ( <b>17</b> ).....	167
5.3.18. Síntese do complexo $[UO_2(L^{14})(dmsO)]$ ( <b>18</b> ).....	168
5.3.19. Síntese do composto $(Et_3NH)_2\{[UO_2(L^{15})]_3(\mu_3-O)\} \cdot H_2O$ ( <b>19</b> ).....	168

<b>CAPITULO 6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>169</b>
<b>CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>172</b>
<b>ANEXO I. ARTIGOS PUBLICADOS.....</b>	<b>178</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.	Estrutura genérica das hidrazonas	07
Figura 3.2.	Representação estrutural da molécula da 2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona	08
Figura 3.3.	Projeção da estrutura molecular do complexo $[\{CuCl(L^1)\}_2]$	08
Figura 3.4.	Representação estrutural do cátion complexo $[La(HL^1)(NO_3)(H_2O)_2]^{2+}$ e do poliedro de coordenação para o átomo de lantânio	09
Figura 3.5.	Projeção da estrutura molecular do complexo $[La(NO_3)_3(H_2dabh)]$ e do poliedro de coordenação para o átomo de lantânio	09
Figura 3.6.	Representação estrutural do complexo $[Th(dabh)_2]$ e do poliedro de coordenação para o átomo de tório	10
Figura 3.7.	Projeção da estrutura molecular do complexo $[Re(apbh)(CO)_3Br]$	11
Figura 3.8.	Estrutura genérica das semicarbazonas	11
Figura 3.9.	Estrutura molecular de Nifurtimox® e hidroximetilnitrofurazona	12
Figura 3.10.	Estruturas de semicarbazonas com atividade anticonvulsivante: benzaldeído-semicarbazona, para-bromobenzaldeído-semicarbazona, 2-tetralona-semicarbazona e 4-feniloxi-benzaldeído-semicarbazona	13
Figura 3.11.	Projeção da estrutura molecular do complexo $[CuCl(salsc)]$	14
Figura 3.12.	Representação estrutural dos complexos $[ZnCl_2(apsc)]$ e $[Zn(apsc)_2]^{2+}$	15
Figura 3.13.	Representação dos poliedros de coordenação nos complexos $[ZnCl_2(apsc)]$ e $[Zn(apsc)_2](NO_3)_2$	15
Figura 3.14.	Projeção da estrutura molecular do cátion $[Co(H_2daps)(H_2O)_2]^{2+}$	16
Figura 3.15.	Projeção da estrutura molecular do complexo $[Ce(dapscbh)_2]Cl$	17
Figura 3.16.	Representação estrutural do complexo $[Ni(L^{15})(PPh_3)]$	18
Figura 3.17.	Projeção da estrutura molecular do complexo $[\{Ni(L^{15})\}_2]$	18
Figura 3.18.	Projeção da estrutura molecular do complexo $[TcN(L^{15})(PPh_3)]$	19
Figura 3.19.	Representação esquemática da diferença entre um núcleo estável e um núcleo radioativo	19
Figura 3.20.	Representação do decaimento radioativo do $^{238}U$	20
Figura 3.21.	Representação estrutural do composto $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$	20
Figura 3.22.	Representação estrutural do complexo $[UO_2(H_2dabh)(NO_3)_2][UO_2(NO_3)_4]$	22
Figura 3.23.	Projeção da estrutura molecular do complexo $[UO_2(dapmb)]$ na forma $\alpha$	23
Figura 3.24.	Representação estrutural do complexo $[UO_2(dapsc)(H_2O)]$	23
Figura 3.25.	Projeção da estrutura molecular do complexo $[UO_2(cdph)_2]$	24
Figura 3.26.	Representação estrutural do complexo $[\{UO_2(sabzh)\}_2(\mu\text{-acetato})_2]$	25
Figura 3.27.	Representação estrutural do complexo $[\{UO_2(aptsc)(MeO)(MeOH)\}_2]$	26
Figura 3.28.	Representação estrutural do composto $(H_2aptsc)_2\{[UO_2(NO_3)]_2(\mu\text{-OH})_2\}$	26
Figura 3.29.	Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares existentes na estrutura cristalina do composto $(H_2aptsc)_2\{[UO_2(NO_3)]_2(\mu\text{-OH})_2\} \cdot 2H_2O$	27
Figura 3.30.	Projeção da estrutura molecular do ânion $[UO_2Cl_2(aptsc)]$	27

Figura 3.31.	Projeção da estrutura molecular do complexo $[\{UO_2(aptsc)(MeO)(MeOH)\}_2]$	28
Figura 3.32.	Projeção da estrutura molecular do composto $[\{UO_2(pftsc)\}_2(\mu-OH)_2]$	29
Figura 4.1.	Projeção ORTEP da estrutura de $HL^2$	35
Figura 4.2.	Projeção ORTEP da estrutura do complexo $[UO_2(L^1)_2]$ ( <b>1</b> )	36
Figura 4.3.	Projeção ORTEP do cátion complexo $[UO_2(L^2)(dmf)_2]^+$ na estrutura do composto <b>2</b>	37
Figura 4.4.	Projeção da cela unitária de $HL^2$ no plano cristalográfico <i>ab</i> e projeção dos operadores de simetria presentes em uma cela unitária genérica, correspondente ao grupo espacial <i>Pbca</i> extraído da <i>International Tables for Crystallography</i>	38
Figura 4.5.	Projeção da cela unitária de <b>1</b> no plano cristalográfico <i>ac</i> e diagrama para o grupo espacial <i>Pbcn</i> , extraído da <i>International Tables for Crystallography</i>	39
Figura 4.6.	Projeção da cela unitária de <b>2</b> no plano cristalográfico <i>ac</i> e diagrama para o grupo espacial <i>C2/c</i> , extraído da <i>International Tables for Crystallography</i>	40
Figura 4.7.	Projeção do arranjo bidimensional do composto $HL^2$ no plano cristalográfico <i>ac</i>	42
Figura 4.8.	Representação da esfera de coordenação do átomo de urânio no complexo <b>1</b> vista do topo e vista lateral com os ligantes oxo nas posições apicais, mostrando as distorções no plano equatorial do composto	43
Figura 4.9.	Representação da esfera de coordenação do átomo de urânio no complexo <b>2</b> vista do topo e vista lateral com os ligantes oxo nas posições apicais, mostrando as distorções no plano equatorial do composto	43
Figura 4.10.	Diagrama ORTEP do complexo $[UO_2(L^3)(dmsO)]$ ( <b>3</b> )	51
Figura 4.11.	Diagrama ORTEP do complexo $[UO_2(L^4)(dmsO)]$ ( <b>4</b> )	52
Figura 4.12.	Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto <b>5</b>	53
Figura 4.13.	Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto $[UO_2(L^6)]$ ( <b>6</b> )	54
Figura 4.14.	Projeção da cela unitária ortorrômbica de <b>3</b> , no plano cristalográfico <i>ab</i> e projeções dos operadores de simetria presentes em uma cela unitária genérica, correspondente ao grupo espacial <i>Pnma</i>	55
Figura 4.15.	Projeção da cela unitária ortorrômbica de <b>4</b> no plano <i>bc</i> e diagrama para o grupo espacial <i>Pnma</i> , extraído da <i>International Tables for Crystallography</i>	56
Figura 4.16.	Projeção do conteúdo da cela unitária triclinica de <b>5</b> no plano cristalográfico <i>bc</i> e diagrama para o grupo espacial <i>P1</i> , extraído da <i>International Tables for Crystallography</i>	57
Figura 4.17.	Projeção no plano cristalográfico <i>ac</i> da cela unitária de <b>6</b> mostrando as quatro fórmulas elementares e diagrama para o grupo espacial <i>P2<sub>1</sub>/n</i> , extraído de <i>International Tables for Crystallography</i>	58
Figura 4.18.	Representação da deslocalização eletrônica do composto <b>4</b>	60
Figura 4.19.	Representação esquemática dos poliedros de coordenação para os átomos de urânio no composto <b>5</b> , esfera de coordenação de $[UO_2(L^5)(dmsO)]$ e esfera de coordenação de $[UO_2(L^5)]$	62
Figura 4.20.	Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares que unem as moléculas $[UO_2(L^5)(dmsO)]$ e $[UO_2(L^5)]$ do composto <b>5</b>	64
Figura 4.21.	Projeção ORTEP do composto $H_2L^7$	69
Figura 4.22.	Projeção ORTEP do ânion $[\{UO_2(L^7)\}_2(\mu-OMe)_2]^{2-}$ no composto <b>7</b>	70
Figura 4.23.	Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo $[UO_2(L^7)(H_2O)(py)] \cdot 2py$ ( <b>8</b> )	71

Figura 4.24.	Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo $[UO_2(L^7)(dmsO)_2]_2$ ( <b>9</b> )	72
Figura 4.25.	Projeção da cela unitária de $H_2L^7$ no plano cristalográfico ac e projeção dos operadores de simetria presentes em uma cela unitária genérica, correspondente ao grupo espacial $Pna2_1$	73
Figura 4.26.	Projeção da cela unitária do ânion $\{[UO_2(L^7)]_2(\mu-OMe)_2\}^{2-}$ do composto <b>7</b> no plano cristalográfico ac e projeção dos operadores de simetria presentes em uma cela unitária genérica, correspondente ao grupo espacial $P2_1/n$	74
Figura 4.27.	Projeção da cela unitária do complexo <b>8</b> segundo o plano cristalográfico ac e do complexo <b>9</b> segundo o plano cristalográfico bc	75
Figura 4.28.	Arranjo bidimensional da cela unitária do composto <b>7</b> e $H_2L^7$ , incluindo as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares	76
Figura 4.29.	Representação esquemática dos poliedros de coordenação para os átomos de urânio no composto <b>7</b>	78
Figura 4.30.	Projeção do arranjo bidimensional do composto <b>8</b>	81
Figura 4.31.	Representação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que unem as moléculas do composto <b>9</b>	83
Figura 4.32.	Projeção ORTEP da estrutura molecular do ânion complexo $\{[UO_2(L^8)]_2\}^{2-}$ no composto <b>10</b>	85
Figura 4.33.	Projeção ORTEP da estrutura molecular de $\{[UO_2(L^9)]_2(\mu-OH_2)_2\}$ ( <b>11</b> )	86
Figura 4.34.	Projeção da cela unitária de <b>10</b> no plano cristalográfico ac e projeção da cela unitária de <b>11</b> no plano cristalográfico bc	87
Figura 4.35.	Representação da esfera de coordenação dos átomos de urânio no composto <b>10</b> com os respectivos eixos $UO_2^{2+}$ nas posições apicais mostrando as distorções no plano equatorial do composto	88
Figura 4.36.	Representação da esfera de coordenação dos átomos de urânio no composto <b>11</b> com os respectivos eixos $UO_2^{2+}$ nas posições apicais mostrando as distorções no plano equatorial do composto	88
Figura 4.37.	Representação esquemática do comportamento das ligações das benzoil-hidrazonas no composto <b>10</b>	89
Figura 4.38.	Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares que unem as moléculas da rede cristalina do composto <b>11</b> formando uma rede supramolecular	91
Figura 4.39.	Projeção ORTEP da estrutura molecular do ânion complexo $\{[UO_2(L^{10})]_3\}^{3-}$ em <b>12</b>	97
Figura 4.40.	Projeção ORTEP da estrutura molecular do ânion complexo $\{[UO_2(L^{11})]_3\}^{3-}$ em <b>13</b>	98
Figura 4.41.	Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto <b>14</b>	99
Figura 4.42.	Preenchimento da cela unitária de <b>12</b> no plano cristalográfico ab	100
Figura 4.43.	Projeção no plano cristalográfico ab da cela unitária de <b>13</b> e projeção dos operadores de simetria presentes em uma cela unitária trigonal genérica, correspondentes ao grupo espacial $P-3c1$ , extraído da International Tables for Crystallography	101
Figura 4.44.	Diagrama para o grupo espacial $P1$ , extraído da International Tables for Crystallography e projeção do conteúdo de cela do complexo <b>14</b> na direção do eixo cristalográfico ab	102
Figura 4.45.	Representação do poliedro de coordenação para os átomos de urânio nos complexos <b>12</b> e <b>13</b>	103
Figura 4.46.	Representação das interações intermoleculares no composto <b>12</b>	104
Figura 4.47.	Representação das interações intra e intermoleculares no composto <b>13</b>	106
Figura 4.48.	Representação da estrutura de <b>13</b> , levando-se em consideração os raios de van der Waals	106

Figura 4.49.	Representação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares no composto <b>14</b>	108
Figura 4.50.	Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo $[(\text{UO}_2)_2(\text{L}^{12})(\text{dmf})_4]$ ( <b>15</b> )	111
Figura 4.51.	Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{13})(\text{dmsO})\}_4]$ ( <b>16</b> )	112
Figura 4.52.	Projeção do conteúdo de cela unitária de <b>15</b> , no plano cristalográfico bc	113
Figura 4.53.	Projeção do preenchimento da cela unitária de <b>16</b> no plano cristalográfico bc	114
Figura 4.54.	Representação da estrutura de <b>16</b> , levando-se em consideração os raios de van der Waals	119
Figura 4.55.	Representação do empilhamento das moléculas de <b>16</b> , que leva a formação de uma arquitetura tubular	120
Figura 4.56.	Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{OMe})]$ ( <b>17</b> )	123
Figura 4.57.	Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo $[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{dmsO})]$ ( <b>18</b> )	124
Figura 4.58.	Diagrama ORTEP da estrutura molecular do ânion complexo $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{15})\}_3(\mu_3\text{-O})]^{2-}$ em <b>19</b>	125
Figura 4.59.	Diagrama para o grupo espacial $P2_1/c$ , extraído da International Tables for Crystallography e projeção do conteúdo de cela do composto <b>17</b> no eixo cristalográfico ac	126
Figura 4.60.	Diagrama para o grupo espacial $P1$ , extraído da International Tables for Crystallography e projeção do conteúdo de cela do complexo <b>18</b> no eixo cristalográfico bc	127
Figura 4.61.	Diagrama para o grupo espacial $P2_1/n$ , extraído da International Tables for Crystallography e projeção da cela do composto <b>19</b> no eixo cristalográfico ac	127
Figura 4.62.	Representação esquemática da estrutura do ânion $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{15})\}_3(\mu_3\text{-O})]^{2-}$ , no composto <b>19</b>	130
Figura 4.63.	Representação esquemática dos poliedros de coordenação para os átomos de urânio no composto <b>19</b>	131
Figura 4.64.	Projeção do arranjo bidimensional do composto <b>19</b>	133

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.	Distâncias urânio-urânio nos complexos dinucleares	29
Tabela 4.1.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica de $HL^2$ , pertencente ao grupo espacial $Pbca$	33
Tabela 4.2.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica do complexo <b>1</b> pertencente ao grupo espacial $Pbcn$	33
Tabela 4.3.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica do composto <b>2</b> , pertinentes ao grupo espacial $C2/c$	34
Tabela 4.4.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para $HL^2$	41
Tabela 4.5.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo <b>1</b>	45
Tabela 4.6.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto <b>2</b>	46
Tabela 4.7.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica dos complexos <b>3</b> e <b>4</b> , pertencente ao grupo espacial $Pc2_1n$	49
Tabela 4.8.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do complexo <b>6</b> , pertinentes ao grupo espacial $P2_1/n$	50
Tabela 4.9.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo <b>3</b>	53
Tabela 4.10.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo <b>4</b>	61
Tabela 4.11.	Comprimentos de ligações (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) selecionados para os complexos do produto <b>5</b>	63
Tabela 4.12.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo <b>6</b>	65
Tabela 4.13.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica do composto $H_2L^7$ , pertencente ao grupo espacial $Pna2_1$	69
Tabela 4.14.	Comprimentos em (Å) e ângulos de ligações em ( $^\circ$ ) selecionados para os compostos $H_2L^7$ e $saab$	77
Tabela 4.15.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto <b>7</b>	79
Tabela 4.16.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo $[UO_2(L^7)(H_2O)(py)] \cdot 2py$ ( <b>8</b> )	80
Tabela 4.17.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo $[UO_2(L^7)(dmsO)_2]_2$ ( <b>9</b> )	82
Tabela 4.18.	Comprimentos em (Å) e ângulos de ligações em ( $^\circ$ ) selecionados para os complexos $(Et_3NH)_2[\{UO_2(L^8)\}_2]$ ( <b>10</b> ) e $[\{UO_2(L^9)\}_2(\mu-OH_2)_2] \cdot 4dmf$ ( <b>11</b> )	92
Tabela 4.19.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria trigonal de <b>12</b> e <b>13</b> pertencentes ao grupo espacial $P-3c1$	96
Tabela 4.20.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto <b>12</b>	104
Tabela 4.21.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto <b>13</b>	105
Tabela 4.22.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo $[UO_2(HL^{11})(dmsO)_2]$ ( <b>14</b> )	108
Tabela 4.23.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo $[(UO_2)_2(L^{12})(dmf)_4]$ ( <b>15</b> )	115
Tabela 4.24.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo $[UO_2(L^{13})(dmsO)]_4$ ( <b>16</b> )	118

Tabela 4.25.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica de <b>17</b> , pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$	122
Tabela 4.26.	Comprimentos em (Å) e ângulos de ligações em ( $^{\circ}$ ) selecionados para os compostos $(Et_3NH)[UO_2(L^{14})(OMe)]$ ( <b>17</b> ) e $[UO_2(L^{14})(dmsO)]$ ( <b>18</b> )	129
Tabela 4.27.	Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto <b>19</b>	132
Tabela 5.1.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos $HL^2$ , $[UO_2(L^1)_2]$ ( <b>1</b> ) e $[UO_2(L^2)(dmf)_2](NO_3)$ ( <b>2</b> )	138
Tabela 5.2.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos complexos $[UO_2(L^3)(dmsO)]$ ( <b>3</b> ), $[UO_2(L^4)(dmsO)]$ ( <b>4</b> ), $[UO_2(L^5)][UO_2(L^5)(dmsO)] \cdot dmsO \cdot H_2O$ ( <b>5</b> ) e $[UO_2(L^6)]$ ( <b>6</b> )	139
Tabela 5.3.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos $H_2L^7$ , $(Et_3NH)_2\{[UO_2(L^7)]_2(\mu-OMe)_2\} \cdot 2H_2O$ ( <b>7</b> ), $[UO_2(L^7)(H_2O)(py)] \cdot 2py$ ( <b>8</b> ) e $[UO_2(L^7)(dmsO)_2]_2$ ( <b>9</b> )	140
Tabela 5.4.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos $(Et_3NH)_2\{[UO_2(L^8)]_2\}$ ( <b>10</b> ) e $\{[UO_2(L^9)]_2(\mu-OH)_2\} \cdot 4dmf$ ( <b>11</b> )	141
Tabela 5.5.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos $(Et_3NH)_3\{[UO_2(L^{10})]_3\}$ ( <b>12</b> ), $(Et_3NH)_3\{[UO_2(L^{11})]_3\}$ ( <b>13</b> ), $[UO_2(HL^{11})(dmsO)_2]$ ( <b>14</b> )	142
Tabela 5.6.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos complexos $[(UO_2)_2(L^{12})(dmf)_4]$ ( <b>15</b> ) e $\{[UO_2(L^{13A})(dmsO)]_4\}$ ( <b>16</b> )	143
Tabela 5.7.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos $(Et_3NH)[UO_2(L^{14})(OMe)]$ ( <b>17</b> ), $[UO_2(L^{14})(dmsO)]$ ( <b>18</b> ) e $(Et_3NH)_2\{[UO_2(L^{15})]_3(\mu_3-O)\} \cdot H_2O$ ( <b>19</b> )	144
Tabela 5.8.	Frequências de infravermelho mais significativas ( $cm^{-1}$ ) para $HL^1$ , $[UO_2(L^1)_2]$ ( <b>1</b> ), $HL^2$ e $[UO_2(L^2)(dmf)_2](NO_3)$ ( <b>2</b> )	146
Tabela 5.9.	Frequências de infravermelho mais significativas ( $cm^{-1}$ ) para $H_2L^3$ , $[UO_2(L^3)(dmsO)]$ ( <b>3</b> ), $H_2L^4$ , $[UO_2(L^4)(dmsO)]$ ( <b>4</b> ), $H_2L^5$ , $[UO_2(L^5)]$ , $[UO_2(L^5)(dmsO)] \cdot dmsO \cdot H_2O$ ( <b>5</b> ), $H_2L^6$ , $[UO_2(L^6)]$ ( <b>6</b> )	147
Tabela 5.10.	Frequências de infravermelho mais significativas ( $cm^{-1}$ ) para $H_2L^7$ , $(Et_3NH)_2\{[UO_2(L^7)]_2(\mu-OMe)_2\} \cdot 2H_2O$ ( <b>7</b> ), $[UO_2(L^7)(H_2O)(py)] \cdot 2py$ ( <b>8</b> ), $[UO_2(L^7)(dmsO)_2]_2$ ( <b>9</b> ), $H_3L^8$ , $(Et_3NH)_2\{[UO_2(L^8)]_2\}$ ( <b>10</b> ), $H_2L^9$ e $\{[UO_2(L^9)]_2(\mu-OH)_2\} \cdot 4dmf$ ( <b>11</b> )	148
Tabela 5.11.	Frequências de infravermelho mais significativas ( $cm^{-1}$ ) para $H_3L^{10}$ , $(Et_3NH)_3\{[UO_2(L^{10})]_3\}$ ( <b>12</b> ), $H_3L^{11}$ , $(Et_3NH)_3\{[UO_2(L^{11})]_3\}$ ( <b>13</b> ), $[UO_2(HL^{11})(dmsO)_2]$ ( <b>14</b> ), $H_4L^{12}$ , $[(UO_2)_2(L^{14})(dmf)_4]$ ( <b>15</b> ), $H_2L^{15}$ e $\{[UO_2(L^{13A})(dmsO)]_4\}$ ( <b>16</b> )	149
Tabela 5.12.	Frequências de infravermelho mais significativas ( $cm^{-1}$ ) para $H_2L^{14}$ , $(Et_3NH)[UO_2(L^{14})(OMe)]$ ( <b>17</b> ), $[UO_2(L^{14})(dmsO)]$ ( <b>18</b> ), $H_2L^{15}$ e $(Et_3NH)_2\{[UO_2(L^{15})]_3(\mu_3-O)\} \cdot H_2O$ ( <b>19</b> )	150

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<i>I.V.</i>	<i>Infravermelho</i>
<i>RMN</i>	<b>R</b> essonância <b>M</b> agnética <b>N</b> uclear
<i>MeOH</i>	<i>metanol</i>
<i>EtOH</i>	<i>etanol</i>
<i>Et<sub>3</sub>N</i>	<i>triethylamina</i>
<i>dmsO</i>	<i>dimetilsulfóxido</i>
<i>dmf</i>	<i>dimetilformamida</i>
<i>py</i>	<i>piridina</i>
<i>H<sub>2</sub>dapbh</i>	<i>2,6-diacetilpiridina-bis(benzoil-hidrazona)</i>
<i>salsc</i>	<i>salicilaldeído-semicarbazona</i>
<i>apsc</i>	<i>2-acetilpiridina-semicarbazona</i>
<i>H<sub>2</sub>daps</i>	<i>2,6-diacetilpiridina-bis(semicarbazona)</i>
<i>dapscbh</i>	<i>2,6-diacetilpiridina-semicarbazona-benzoil-hidrazona</i>
<i>H<sub>2</sub>dabph</i>	<i>2,6-diacetilpiridina-bis(2'-piridil-hidrazona)</i>
<i>dapmb</i>	<i>2,6-diacetilpiridina-bis(4-metoxibenzoil-hidrazona)</i>
<i>dapsc</i>	<i>2,6-diacetilpiridina-bis(semicarbazona)</i>
<i>cdph</i>	<i>p-cloro-di-(2-pididil)cetohidrazona</i>
<i>sabzh</i>	<i>salicilaldeído-benzoil-hidrazona</i>
<i>H<sub>2</sub>aptsc</i>	<i>2-acetilpiridina-tiossemicarbazona</i>
<i>pftsc</i>	<i>2-piridina-formamida-tiossemicarbazona</i>
<i>saab</i>	<i>salicilaldeído-2-aminobenzoil-hidrazona</i>
<i>HL<sup>1</sup></i>	<i>2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona</i>
<i>HL<sup>2</sup></i>	<i>2-acetilpiridina-aminobenzoil-hidrazona</i>
<i>H<sub>2</sub>L<sup>3</sup></i>	<i>2,6-diacetilpiridina-bis(aminobenzoil-hidrazona)</i>
<i>H<sub>2</sub>L<sup>4</sup></i>	<i>2,6-diacetilpiridina-bis(salicil-hidrazona)</i>
<i>H<sub>2</sub>L<sup>5</sup></i>	<i>2,6-diacetilpiridina-bis(fenilsemicarbazona)</i>
<i>H<sub>2</sub>L<sup>6</sup></i>	<i>2,6-diacetilpiridina(fenilsemicarbazona)-benzoil-hidrazona</i>
<i>H<sub>2</sub>L<sup>7</sup></i>	<i>2-hidroxiacetofenona-aminobenzoil-hidrazona</i>
<i>H<sub>3</sub>L<sup>8</sup></i>	<i>2-hidroxiacetofenona-salicil-hidrazona</i>
<i>H<sub>2</sub>L<sup>9</sup></i>	<i>2-hidroxiacetofenona-semicarbazona</i>
<i>H<sub>3</sub>L<sup>10</sup></i>	<i>4,6-diacetilresorcinol(benzoil-hidrazona)</i>
<i>H<sub>3</sub>L<sup>11</sup></i>	<i>4,6-diacetilresorcinol(aminobenzoil-hidrazona)</i>
<i>H<sub>4</sub>L<sup>12</sup></i>	<i>4,6-diacetilresorcinol-bis(benzoil-hidrazona)</i>
<i>H<sub>2</sub>L<sup>13</sup></i>	<i>4,6-diacetilresorcinol(tiossemicarbazona)</i>

$H_2L^{14}$	<i>bis{N,N'-(2-etoxicarbonil-3-oxobutanoato)}-1,2-diaminobenzeno</i>
$H_2L^{15}$	<i>N-(2-etoxicarbonil-3-oxobutanoato)-2-aminofenol</i>

***CAPÍTULO 1.***  
***INTRODUÇÃO***

Nas últimas décadas houve um crescimento drástico no interesse pelo entendimento da química de coordenação dos actínídeos. Este florescimento da química dos elementos do bloco *5f* tem sido estimulado por vários fatores, incluindo o interesse pela diversidade estrutural desses compostos, novos métodos sintéticos, novas técnicas químicas de separação, catálise e uma necessidade de compreender a inserção e o transporte dos actínídeos em sistemas naturais.

Dos 14 elementos da série *5f* apenas actínio, tório, protactínio e urânio ocorrem naturalmente. A raridade dos actínídeos e a sua radioatividade restringiram um pouco o estudo desses elementos, deixando-os como uma área pouco explorada da tabela periódica, mas desde a descoberta do uranoceno por Streitwieser e Müeler-Westerhoff em 1968, muitos grupos de pesquisa têm se dedicado ao estudo dos cátions dos actínídeos com vários ligantes.<sup>1</sup>

Antes do advento da energia nuclear, o urânio tinha um número de aplicações muito reduzido. Era utilizado em fotografia e nas indústrias de cabedal (fabricação de peças de couro e sola) e de madeira e os seus compostos eram usados como corantes e mordentes (fixadores de cor) para a seda e a lã. No entanto, a aplicação mais importante do urânio é a energética, apresentando um papel essencial no processo de obtenção de energia nuclear.<sup>2</sup>

Os seres humanos sempre estão expostos a certa quantidade de urânio em situações que não envolvem o uso da energia nuclear pois ele se encontra de forma natural no solo, água e ar. Em geral, a exposição a essas fontes radioativas não alcança níveis perigosos, mas certas atividades tecnológicas podem aumentar os riscos. Estudos recentes têm demonstrado que o maior acúmulo de urânio acontece principalmente nos ossos, pois o urânio mimetiza o cálcio confundindo o organismo.<sup>3</sup>

O estudo da química do urânio tem sido dominado principalmente pelo cátion  $\text{UO}_2^{2+}$ , que é a unidade funcional mais comum. Esse íon linear aparece como uma exceção entre os actínídeos e devido a sua forma peculiar pode apresentar tetra-, penta- ou hexacoordenação no plano equatorial.

Complexos de urânio(VI) com ligantes contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores têm sido extensivamente revisados e tem despertado grande interesse devido a sua elevada estabilidade, utilidade em separações químicas seletivas e pela formação de compostos com alto número de coordenação. Entretanto, poucos complexos com hidrazonas e semicarbazonas foram relatados até hoje.

Esse fato levou à investigação da síntese e caracterização de novos complexos de urânio com hidrazonas, semicarbazonas e ligantes relacionados, no intuito de explorar a reatividade e o comportamento coordenativo do urânio, bem como compreender as interações do átomo de urânio e esses ligantes. Finalmente, acreditamos que um profundo entendimento das estruturas cristalinas desses complexos e da sua organização supramolecular é um pré-requisito para o progresso da engenharia de cristais, campo de importância não somente acadêmica, mas também de fundamental valor na química dos materiais, área de investigação química e tecnológica. Nesse sentido, a difração de raios X destaca-se como a ferramenta mais adequada para a caracterização das interações presentes nas estruturas cristalinas dos compostos de urânio que serão apresentados neste trabalho de Doutorado.

***CAPÍTULO 2.***  
***OBJETIVOS***

Este trabalho está centrado na determinação de novas estruturas cristalinas e moleculares por difração de raios X de monocristal em complexos envolvendo urânio(VI) frente a hidrazonas, semicarbazonas e ligantes relacionados que apresentam várias possibilidades de coordenação. Esta característica, aliada à basicidade de Lewis dos sítios de coordenação, permite o uso destes ligantes como modelos para a pesquisa de novos compostos de coordenação de urânio, tendo em vista o estado atual da pesquisa nesta área e a necessidade de aprofundar conhecimentos sobre a constituição destes compostos.

Conseqüentemente, neste trabalho pretende-se:

- I. sintetizar e caracterizar novas hidrazonas e semicarbazonas;
- II. sintetizar novos complexos metálicos, resultantes da reação de hidrazonas, semicarbazonas e ligantes relacionados com derivados de urânio;
- III. analisar a reatividade do átomo de urânio(VI) frente a estes pré-ligantes na formação dos complexos metálicos;
- IV. caracterizar estruturalmente através da análise de difração de raios X de monocristal e espectroscopicamente, por análise elementar, espectroscopia vibracional de infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , os novos complexos de urânio obtidos;
- V. investigar a existência de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na formação de arranjos supramoleculares das estruturas elucidadas por difração de raios X de monocristal.

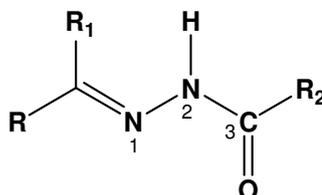
***CAPÍTULO 3.***  
***REVISÃO***  
***BIBLIOGRÁFICA***

## CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 HIDRAZONAS, SEMICARBAZONAS E LIGANTES RELACIONADOS

#### 3.1.1. Hidrazonas

Hidrazonas são iminas derivadas de hidrazidas onde o nitrogênio imínico possui hibridização  $sp^2$ , podendo ocorrer dessa forma isomeria em torno da ligação dupla carbono-nitrogênio. A estrutura genérica das hidrazonas está representada na Figura 3.1.



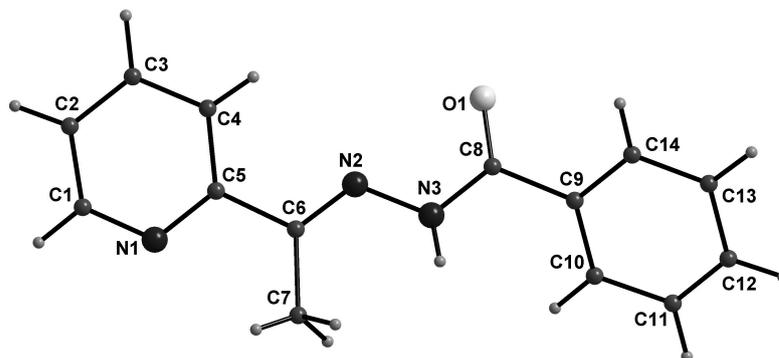
$R, R_1 = H$ , grupos alquila ou arila

$R_2 =$  grupos alquila ou arila

**Figura 3.1.** Estrutura genérica das hidrazonas.

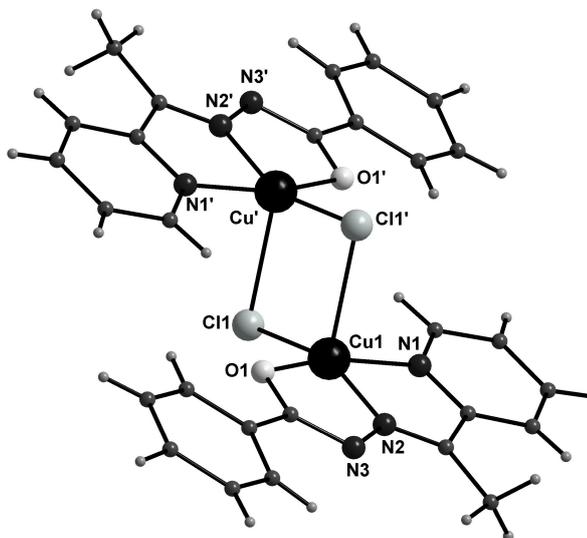
As hidrazonas e seus compostos têm despertado um interesse crescente devido as suas diversas aplicações. Em síntese orgânica são empregados na análise qualitativa de grupamentos carbonila, em química analítica podem ser usados na elaboração de padrões para espectrofotometria e na indústria são empregadas como plastificantes, estabilizadores de polímeros e iniciadores de polimerização.<sup>4</sup> Biologicamente, atuam como anti-inflamatórios, antitrombóticos e analgésicos.<sup>5,6</sup>

Em 2003, Patole e colaboradores caracterizaram e testaram a atividade antituberculosa da 2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona e do complexo de cobre(II) sintetizado com esse ligante.<sup>7</sup> A estrutura cristalina da 2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona mostra que a parte central  $C_5C_6N_2N_3C_8O_1C_9$  é planar e encontra-se na forma do isômero-Z, levando-se em consideração o átomo de oxigênio O1 e o átomo de nitrogênio N2, Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Representação estrutural da molécula da 2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona.

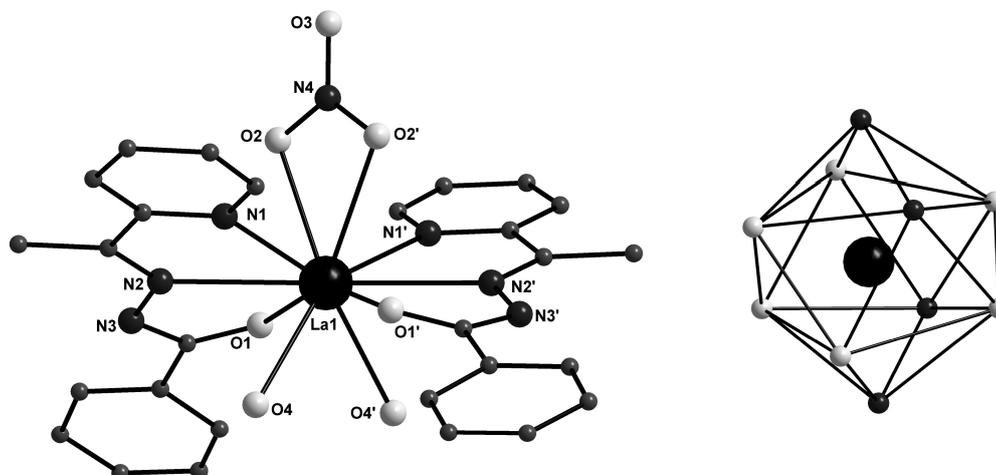
O dímero de cobre(II) foi obtido da reação entre esse pré-ligante e o cloreto de cobre diidratado. A coordenação em torno de cada átomo central é melhor descrita como uma geometria de pirâmide de base quadrada, com número de coordenação igual a cinco, sendo que um átomo de halogênio ocupa a posição apical da pirâmide. Cada átomo de cobre está coordenado a uma molécula de 2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona desprotonada e a dois átomos de cloro. A representação estrutural do complexo  $[\{CuCl(L^1)\}_2] \cdot EtOH$  encontra-se na Figura 3.3.<sup>7</sup>



**Figura 3.3.** Projeção da estrutura molecular do complexo  $[\{CuCl(L^1)\}_2]$ . Por motivo de clareza foi omitida a molécula de EtOH. Operador de simetria:  $x-1, y, z$ .

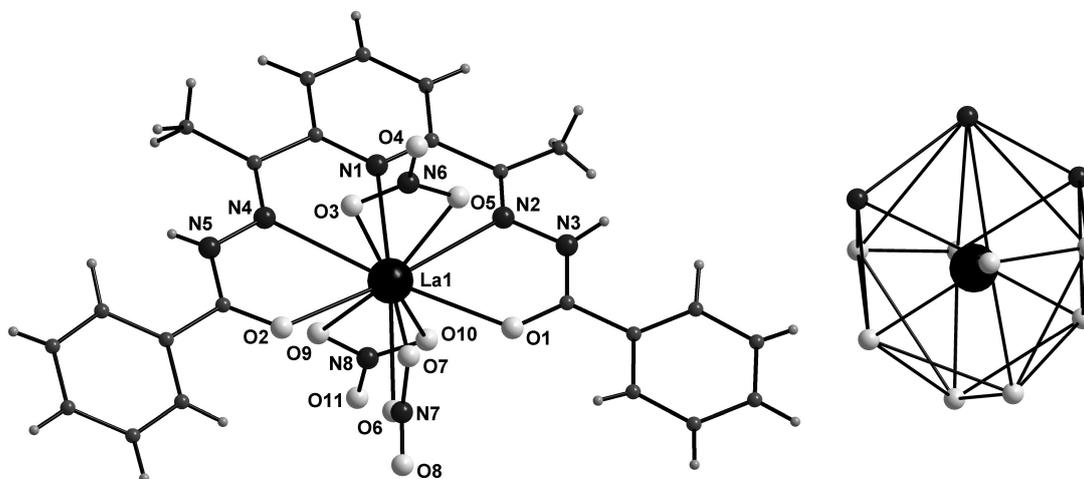
Outro exemplo interessante com este mesmo ligante é o composto  $[La(HL^1)_2(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$  sintetizado por Tai e colaboradores em 2003.<sup>8</sup> O átomo de lantânio apresenta um número de coordenação igual a dez e forma assim um poliedro de coordenação na forma de um antiprisma quadrado biencauzado

distorcido. A projeção da estrutura molecular desse complexo, como também a representação do seu poliedro de coordenação, encontram-se na Figura 3.4.



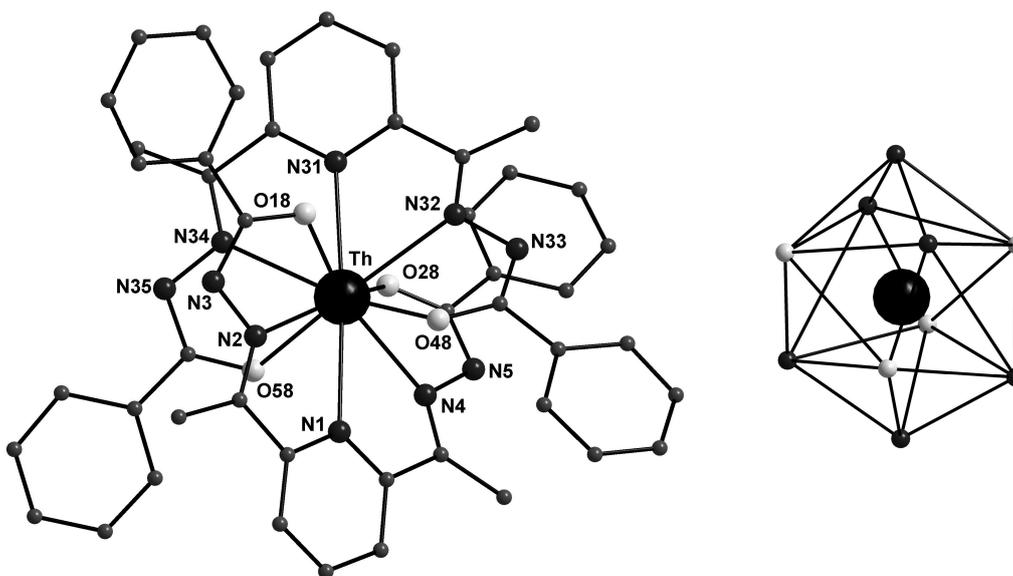
**Figura 3.4.** Representação estrutural do cátion complexo  $[\text{La}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (esq.) e do poliedro de coordenação para o átomo de lantânio (dir.). Por motivo de clareza os contra-íons  $\text{NO}_3^-$  e as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de solvato foram omitidos desta figura.

Um segundo complexo com o metal lantânio, porém utilizando-se uma hidrazona pentadentada, foi sintetizado por Thomas e colaboradores em 1979. O átomo metálico coordena-se a uma molécula do ligante 2,6-diacetilpiridina-bis(benzoil-hidrazona) e três íons nitrato, resultando em um número de coordenação igual a onze e geometria de coordenação na forma de prisma trigonal encapuzado. A projeção da estrutura molecular do complexo  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{dapbh})]$  e do seu poliedro de coordenação estão representados na Figura 3.5.<sup>9</sup>



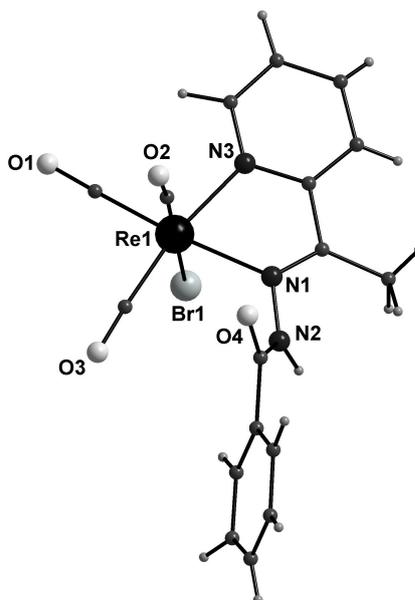
**Figura 3.5.** Projeção da estrutura molecular do complexo  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{dapbh})]$  (esq.) e do poliedro de coordenação para o átomo de lantânio (dir.).

É interessante destacar um exemplo de hidrazonas com actinídeos. O complexo  $[\text{Th}(\text{dapbh})_2]$  foi sintetizado e caracterizado por Abram e colaboradores em 2002. Neste complexo, cada molécula do ligante 2,6-diacetilpiridina-bis(benzoil-hidrazona) é duplamente desprotonada e atua como pentadentada, resultando dessa forma em um número de coordenação igual a dez e um poliedro de coordenação para o íon  $\text{Th}^{4+}$  intermediário entre um cubo biencapuzado e um antiprisma quadrado biencapuzado. Na Figura 3.6 está a representação estrutural desse complexo de tório e de seu poliedro de coordenação.<sup>10,11</sup>



**Figura 3.6.** Representação estrutural do complexo  $[\text{Th}(\text{dapbh})_2]$  (esq.) e do poliedro de coordenação para o átomo de tório (dir.).

Para finalizar os exemplos com hidrazonas, destaca-se o complexo de rênio(I),  $[\text{Re}(\text{apbh})(\text{CO})_3\text{Br}]$ .<sup>12</sup> A molécula do ligante encontra-se protonada e apenas dois átomos do quelante se ligam ao metal que apresenta, dessa forma, número de coordenação igual a seis e geometria na forma de um octaedro distorcido. A projeção da estrutura molecular desse complexo encontra-se na Figura 3.7.

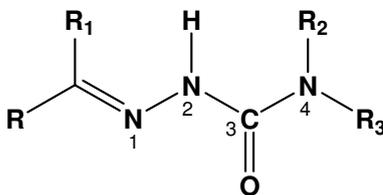


**Figura 3.7.** Projeção da estrutura molecular do complexo  $[\text{Re}(\text{apbh})(\text{CO})_3\text{Br}]$ .

### 3.1.2. Semicarbazonas

As semicarbazonas apresentam um amplo perfil farmacológico e constituem uma importante classe de compostos cujas propriedades têm sido extensivamente estudadas na Química Medicinal e, particularmente, na Química Medicinal Inorgânica, em razão de sua capacidade quelante e do papel da coordenação no seu mecanismo bioquímico de ação. Apresentam atividade como agentes antichagásicos, anticonvulsivos, hipnóticos.<sup>13,14</sup>

As semicarbazonas são derivadas de semicarbazidas com aldeídos ou cetonas. A estrutura genérica das semicarbazonas está representada na Figura 3.8.<sup>15</sup>



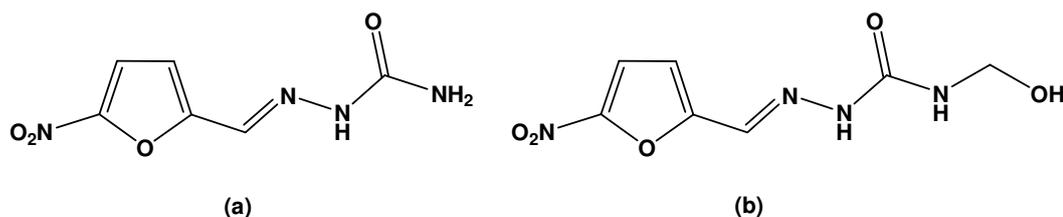
$\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H},$  grupos alquila ou arila

**Figura 3.8.** Estrutura genérica das semicarbazonas.

### Semicarbazonas com Atividade Antichagásica

*Trypanossoma cruzi* é o agente etiológico da doença de Chagas que afeta na América Latina mais de 45000 mortes/ano. Só no Brasil, são aproximadamente 6 milhões de pessoas infectadas.<sup>14,16</sup>

A quimioterapia disponível contra a doença é ainda inadequada, já que as drogas comumente usadas, Nifurtimox® (Figura 3.9(a)) e Benznidazol®, apresentam efeitos colaterais indesejáveis e são ineficientes no tratamento da doença crônica. O metabolismo de tripanotona pode ser visto como um alvo, uma vez que não ocorre em células de mamíferos, mas é essencial para a sobrevivência do parasita. O planejamento de agentes antichagásicos leva em consideração a eventual capacidade dos compostos de funcionarem como substratos da tripanotona redutase. Entre os de melhor perfil farmacológico podem ser mencionadas semicarbazonas análogas à Nifurtimox, como a hidroximetilnitrofurazona (Figura 3.9(b)).



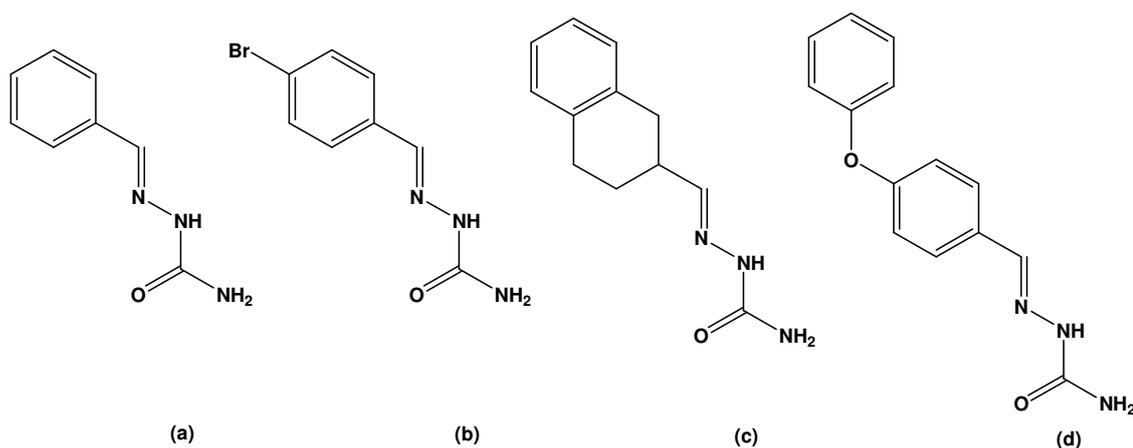
**Figura 3.9.** Estrutura molecular de (a)Nifurtimox® e (b)hidroximetilnitrofurazona.

### Semicarbazonas com Atividade Anticonvulsiva

A epilepsia é uma das afecções mais comuns do sistema nervoso central e atinge cerca de 1% da população mundial. Trata-se de um distúrbio crônico, com crises recorrentes provocadas por uma excessiva descarga dos neurônios. Aproximadamente 25% dos pacientes epiléticos apresentam crises não controladas pela medicação disponível na clínica, e muitas das drogas anticonvulsivantes provocam efeitos colaterais adversos que limitam sua utilização. Desse modo, o desenho de novos anticonvulsivantes constitui uma área de grande interesse na pesquisa de fármacos.<sup>13,14</sup>

Recentemente uma grande variedade de semicarbazonas têm sido investigadas quanto à ação anticonvulsivante. Esses compostos, assim como muitas das drogas usadas, apresentam os requisitos estruturais necessários à atividade, mas não contêm a função dicarboximida, a qual pode contribuir para o aparecimento

de efeitos tóxicos. Assim, partindo-se do membro mais simples da série de aril semicarbazonas, a benzaldeído semicarbazona (Figura 3.10(a)), foram feitas várias modificações estruturais, tais como a obtenção de um derivado contendo um bromo em posição *para*, ou a síntese de derivados nos quais a cadeia lateral não está livre para girar, ou seja, apresentam conformações “congeladas”, e ainda derivados contendo espaçadores em diferentes posições, (Figura 3.10(c-d)).



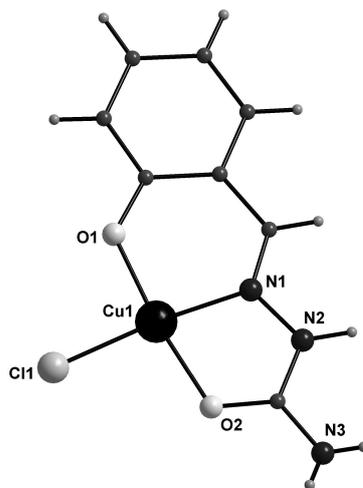
**Figura 3.10.** Estruturas de semicarbazonas com atividade anticonvulsivante: (a)benzaldeído-semicarbazona, (b)4-bromobenzaldeído-semicarbazona, (c)2-tetralona-semicarbazona e (d)4-feniloxi-benzaldeído-semicarbazona.

A 4-bromobenzaldeído semicarbazona (Figura 3.10(b)) foi escolhida como protótipo pelo National Institute of Health (NIH) americano e foi protegida por patente. O composto não apresenta propriedades pró-convulsivantes e não foi observado o aparecimento de tolerância após sua administração em ratos por um longo período de tempo.<sup>13,14</sup>

Aril semicarbazonas contendo grupos ariloxi como espaçadores em posição *para* (Figura 3.10.d) mostraram-se muito ativas como anticonvulsivantes. Espaçadores em *orto* resultaram em compostos menos ativos, sugerindo uma intolerância espacial para estas estruturas. Por outro lado, aril semicarbazonas com estruturas rígidas (Figura 3.10(c)), mostraram, em alguns casos, maior atividade e maior índice de proteção e, em outros, a modificação estrutural não trouxe benefícios. O mecanismo de ação desses compostos é ainda assunto de investigação.

### *Outras Possibilidades Farmacológicas das Semicarbazonas e seus Complexos Metálicos*

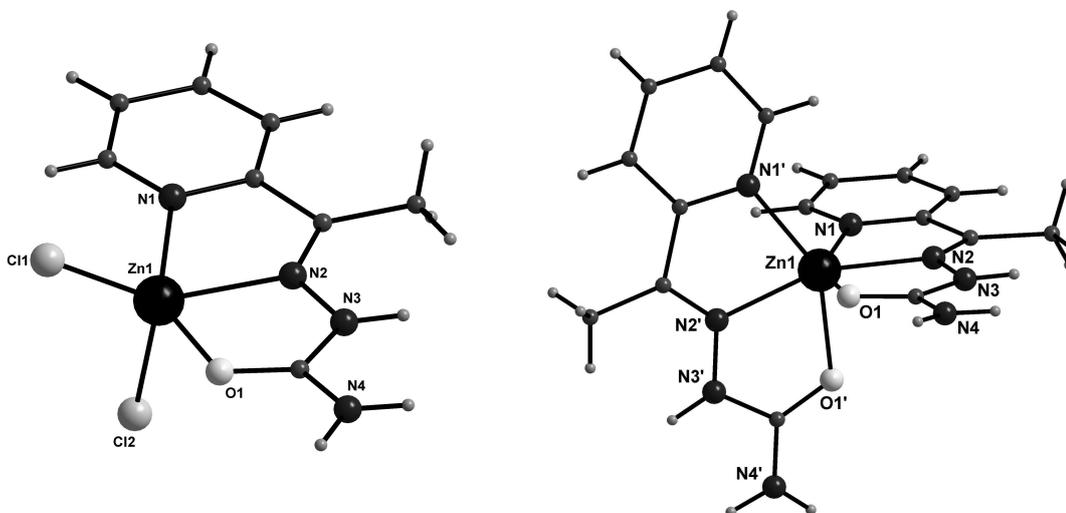
Há outras propriedades farmacológicas relevantes das semicarbazonas, como o efeito inibitório da produção de NO por 1,2-naftoquinona-2-semicarbazona (naftazona). Estudos demonstraram que a administração aguda e crônica de naftazona em ratos provoca a redução da pressão portal, mas a pressão arterial não varia apreciavelmente, sugerindo o interesse da investigação de possíveis aplicações das semicarbazonas nessa área.<sup>14</sup> Finalmente, seria interessante mencionar a atividade de alguns complexos de cobre(II) de semicarbazonas como mimetizadores da superóxido dismutase que protege as células contra os efeitos tóxicos de íons superóxido em sistemas biológicos. Pode-se citar o complexo de cobre(II) descrito por Patole e colaboradores em 2001.<sup>17</sup> O átomo de cobre coordena-se a três átomos doadores da molécula do ligante salicilaldeído-semicarbazona e a quarta posição da geometria quadrada para o centro metálico é ocupada por um átomo de cloro, Figura 3.11.



**Figura 3.11.** Projeção da estrutura molecular do complexo [CuCl(salsc)].

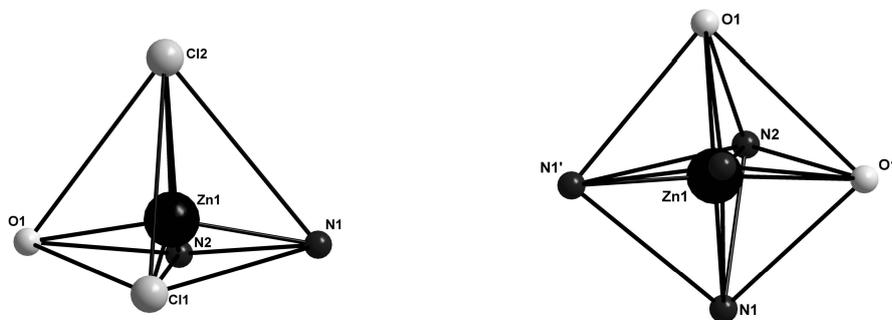
Destacam-se ainda alguns exemplos da química de coordenação das semicarbazonas. Podem-se citar dois complexos de zinco(II) descritos por Kasuga e colaboradores caracterizados em 2003. Partindo-se da 2-acetilpiridina-semicarbazona e do cloreto de zinco, obtém-se um complexo em que o metal coordena-se a somente uma molécula do ligante e dois átomos de cloro, apresentando uma geometria pirâmide de base quadrática, (Figura 3.12). Entretanto, quando se utiliza como material de partida o nitrato de zinco, o átomo metálico coordena-se a duas moléculas do ligante 2-acetilpiridina-semicarbazona,

apresentado número de coordenação seis e seu poliedro de coordenação é na forma de um octaedro, (Figura 3.12).<sup>18</sup>



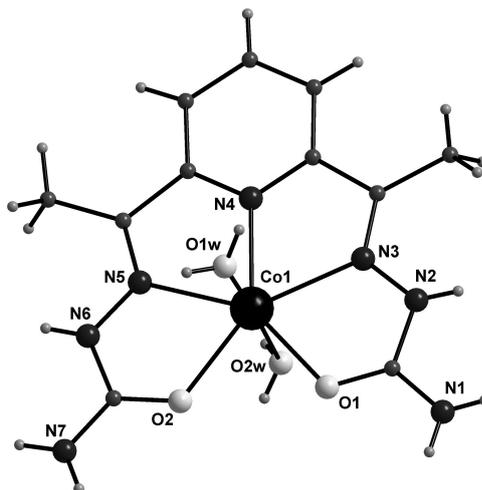
**Figura 3.12.** Representação estrutural dos complexos  $[ZnCl_2(apsc)]$  (esq.) e de  $[Zn(apsc)_2]^{2+}$  (dir.). Por motivo de clareza os íons  $NO_3^-$  foram omitidos desta figura.

Na Figura 3.13 estão representados os poliedros de coordenação para os complexos  $[ZnCl_2(apsc)]$  e  $[Zn(apsc)_2](NO_3)_2$  com o ligante 2-acetilpiridina-semicarbazona, na forma de uma pirâmide de base quadrática e de um octaedro distorcidos, respectivamente.



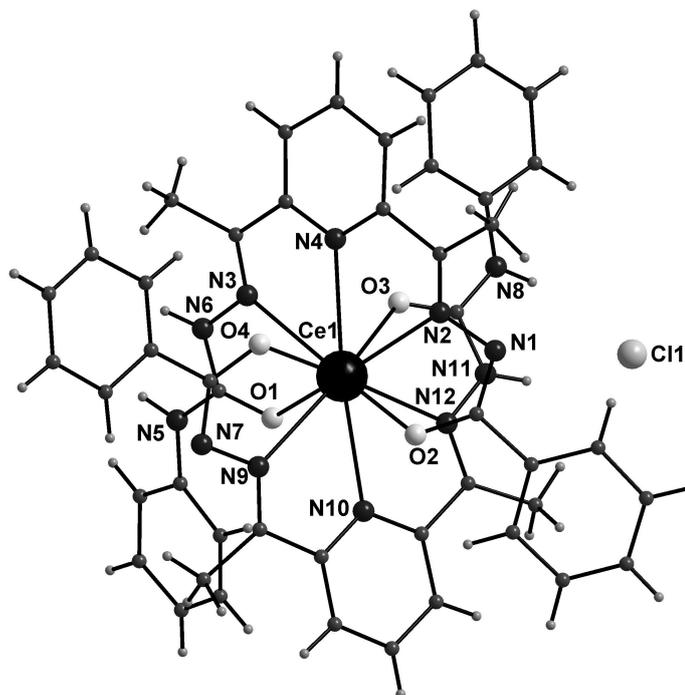
**Figura 3.13.** Representação dos poliedros de coordenação nos complexos  $[ZnCl_2(apsc)]$  (esq.) e  $[Zn(apsc)_2](NO_3)_2$  (dir.).

Um exemplo de uma semicarbazona pentadentada é o complexo de cobalto(II) descrito em 1999 por Carcelli e colaboradores.<sup>19</sup> O ligante 2,6-diacetilpiridina-bis(semicarbazona) coordena-se ao cobalto, que completa a sua esfera de coordenação com duas moléculas de água. A projeção estrutural do complexo  $[Co(H_2daps)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$  está representada na Figura 3.14.



**Figura 3.14.** Projeção da estrutura molecular do cátion  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Por motivo de clareza foram omitidos o íon nitrato e a molécula de água de solvatação.

Em 2005, Jagst e colaboradores sintetizaram vários complexos com lantanídeos e ligantes polidentados assimétricos, derivados de semicarbazidas e hidrazidas com 2,6-diacetilpiridina.<sup>20</sup> Cita-se aqui, como exemplo, o complexo  $[\text{Ce}(\text{dapsch})_2]\text{Cl}$ , em que duas moléculas do ligante, atuando na forma pentadentada, coordenam-se ao átomo de cério, que apresenta número de coordenação dez e poliedro de coordenação entre um cubo bicapuzado e um antiprisma quadrado bicapuzado. É interessante ressaltar que nas moléculas do ligante apenas as hidrazonas são desprotonadas e um íon cloreto completa o balanceamento das cargas. A representação deste composto encontra-se na Figura 3.15.



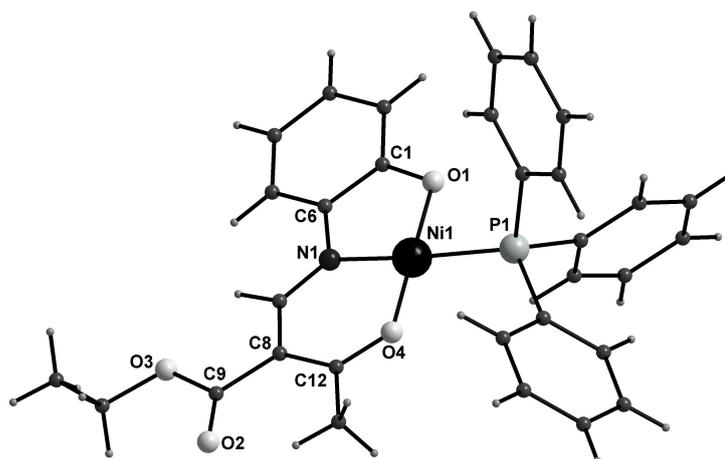
**Figura 3.15.** Projeção da estrutura molecular do complexo  $[Ce(dapscbh)_2]Cl$ .

### 3.1.3. Ligantes Relacionados

Ligantes do tipo azometinos foram introduzidos e extensivamente estudados por Jäger e por isso passaram a ser denominados ligantes do tipo Jäger.<sup>21,22</sup>

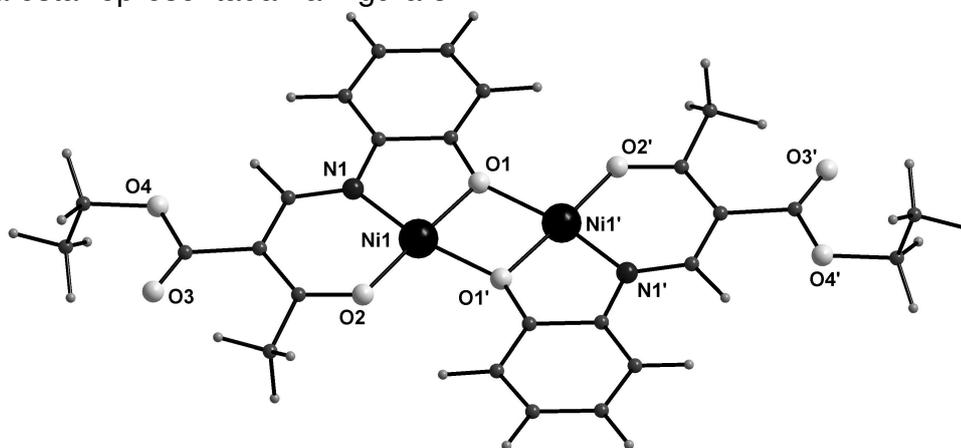
Estes ligantes formam complexos estáveis com um grande número de íons metálicos do bloco *d*. Esses complexos apresentam grande interesse devido ao seu comportamento catalítico e por mimetizar sítios metálicos em enzimas.<sup>23,24</sup> Entretanto, complexos de actínídeos com este tipo de ligantes ainda não foram descritos na literatura.

Uma das primeiras estruturas caracterizadas pela análise de difração de raios X foi descrita por Hess e colaboradores em 1989.<sup>25</sup> O complexo de níquel apresenta geometria quadrada, onde três átomos doadores do ligante e uma molécula de trifenilfosfina coordenam-se ao centro metálico. A molécula do ligante é duplamente desprotonada, ocorrendo dessa forma o balanço das cargas no composto devido ao estado de oxidação +II do átomo de níquel, Figura 3.16.



**Figura 3.16.** Representação estrutural do complexo  $[\text{Ni}(\text{L}^{15})(\text{PPh}_3)]$ .

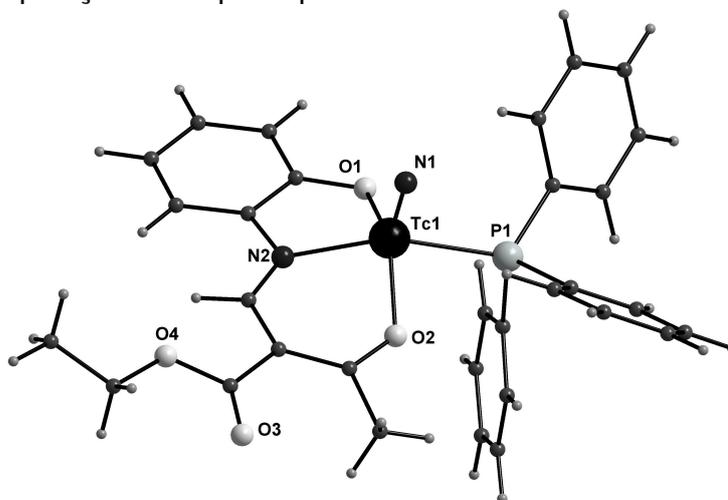
Posteriormente, em 1990, Ellias e colaboradores sintetizaram vários outros complexos de níquel com ligantes azometinos. Entre eles, destaca-se um complexo dinuclear de níquel(II). Neste complexo, cada molécula do ligante encontra-se duplamente desprotonada e o átomo metálico coordena-se a três átomos doadores de uma molécula do ligante e a outro átomo doador da unidade vizinha formando assim um dímero. Cada átomo de níquel apresenta geometria quadrada. Esta estrutura está representada na Figura 3.17.<sup>26</sup>



**Figura 3.17.** Projeção da estrutura molecular do complexo  $[\{\text{Ni}(\text{L}^{15})\}_2]$ .

Para finalizar a abordagem desse tipo de ligantes, destaca-se a estrutura de um complexo de tecnécio. Abram e colaboradores estudaram intensivamente esse tipo de ligantes com tecnécio por serem potencialmente importantes no desenvolvimento de novos radiofármacos para o uso na medicina nuclear.<sup>28,29</sup> O tecnécio(V) forma uma ligação tripla com o nitrogênio que se encontra no ápice do

poliedro de coordenação, na forma de uma pirâmide de base quadrada. Três posições desse poliedro são ocupadas pelos átomos doadores de elétrons do ligante enquanto a outra posição é ocupada por uma molécula de trifenilfosfina, Figura 3.18.

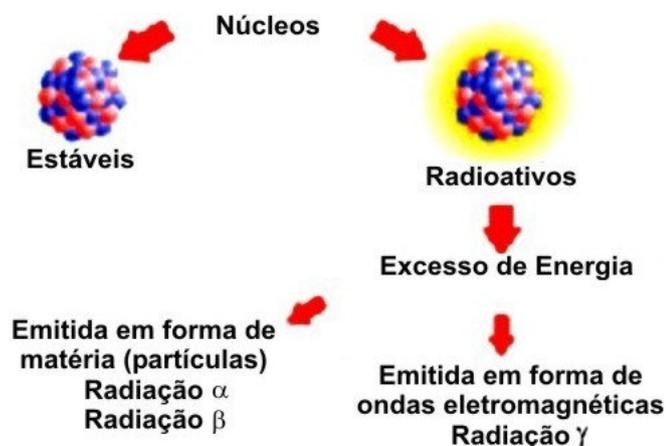


**Figura 3.18.** Projeção da estrutura molecular do complexo  $[TcN(L^{15})(PPh_3)]$ .

### 3.2 QUÍMICA DO URÂNIO

A química de coordenação dos actinídeos é um tema bastante atual e de grande importância na química inorgânica e nas áreas afins, devido à diversidade estrutural desses compostos, a utilidade em novas técnicas químicas de separação novos métodos sintéticos e catálise.<sup>1</sup> Para melhor compreendê-la, introduzir-se-á a discussão de alguns aspectos do comportamento químico do urânio.

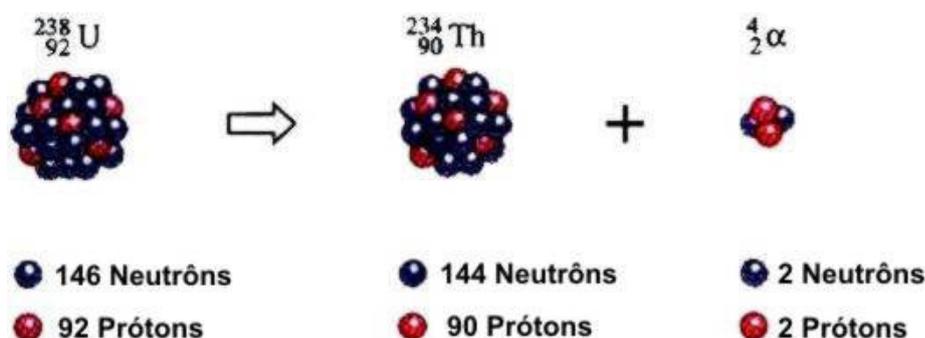
Sabe-se que um átomo contendo um núcleo muito energético é denominado radioativo e por ter excesso de partículas ou de carga, tende a estabilizar-se, emitindo partículas  $\alpha$ ,  $\beta$  ou raios  $\gamma$ , como ilustrado na Figura 3.19.<sup>30,31</sup>



**Figura 3.19.** Representação esquemática da diferença entre um núcleo estável e um núcleo radioativo.

Um dos processos de estabilização de um núcleo com excesso de energia é o da emissão de um grupo de partículas positivas, constituídas por dois prótons e dois nêutrons, e da energia a elas associada. São as radiações alfa ou partículas alfa ( $\alpha$ ); idênticas a núcleos de átomos de hélio.<sup>31,32</sup>

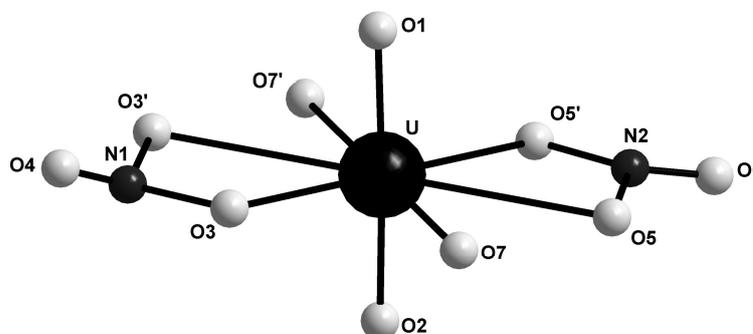
O urânio é um metal pesado e todos os seus isótopos naturais são radioativos ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ). A meia vida do  $^{238}\text{U}$  é de  $4,47 \times 10^9$  anos e ele libera partículas  $\alpha$  transformando-se em  $^{234}\text{Th}$ , como pode ser observado na reação nuclear representada na Figura 3.20.<sup>33</sup>



**Figura 3.20.** Representação do decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}$ .

A configuração eletrônica para o átomo de urânio é  $_{92}\text{U} = [\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$  e ele mostra vários estados de oxidação (III, IV, V e VI) e diferentes números de coordenação (de 2 a 8), o que leva a uma grande diversidade de possíveis composições e estruturas em seus compostos.<sup>33,34</sup>

Um dos compostos de urânio mais conhecidos é o nitrato de uranila,  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ; sua estrutura cristalina é constituída por íons  $\text{UO}_2^{2+}$  lineares, rodeados por dois grupos  $\text{NO}_3^-$  e duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , estando o metal octacoordenado, Figura 3.21.<sup>35</sup>



**Figura 3.21.** Representação estrutural do composto  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

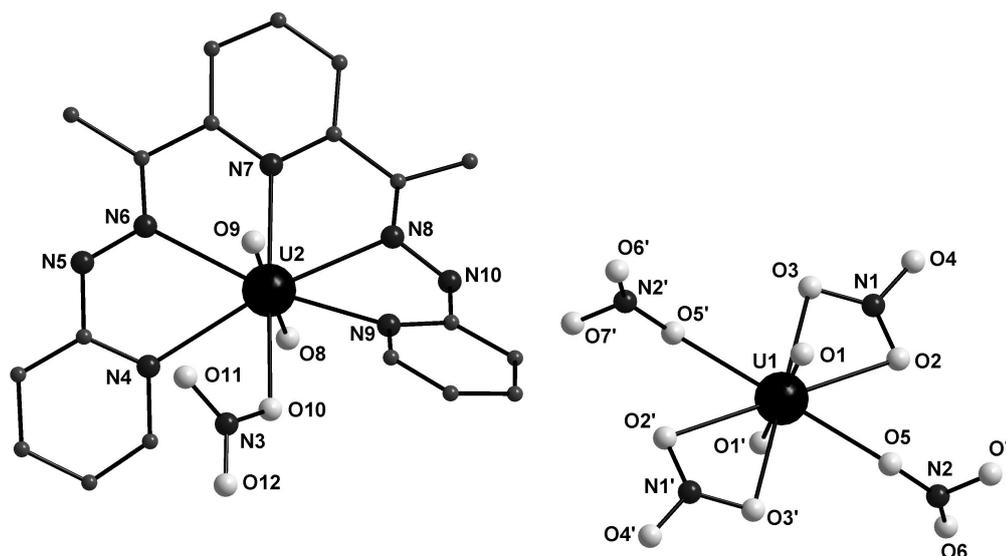
É de se esperar que os orbitais  $5f$  sejam menos energéticos que os orbitais  $6d$ . Contudo, nos primeiros quatro actinídeos, Th, Pa, U e Np, a diferença de energia entre os orbitais  $5f$  e  $6d$  é considerada pequena. Portanto, nos íons destes elementos, os elétrons podem ocupar os níveis  $5f$  ou  $6d$ , e as vezes ambos. A participação dos orbitais  $5f$  explica os elevados estados de oxidação e números de coordenação desses elementos.<sup>34</sup>

### 3.3 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE URÂNIO(VI)

Os íons dos actinídeos são relativamente grandes e coordenam-se com alta atração eletrostática pelo fato que um número grande de orbitais de valência estarem potencialmente viáveis para a ligação, levando dessa forma para um alto número de coordenação.

A primeira análise estrutural de complexos de urânio com hidrazonas foi realizada por Bandoli e colaboradores em 1978, que sintetizaram o complexo  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{dabph})(\text{NO}_3)]_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]$ , através da reação entre nitrato de uranila hexahidratado e o pré-ligante, potencialmente pentadentado, 2,6-diacetilpiridina-bis(2'-piridil-hidrazona).<sup>36</sup> A resolução da mesma estrutura foi novamente publicada em 1980 por Paolucci e colaboradores.<sup>37</sup>

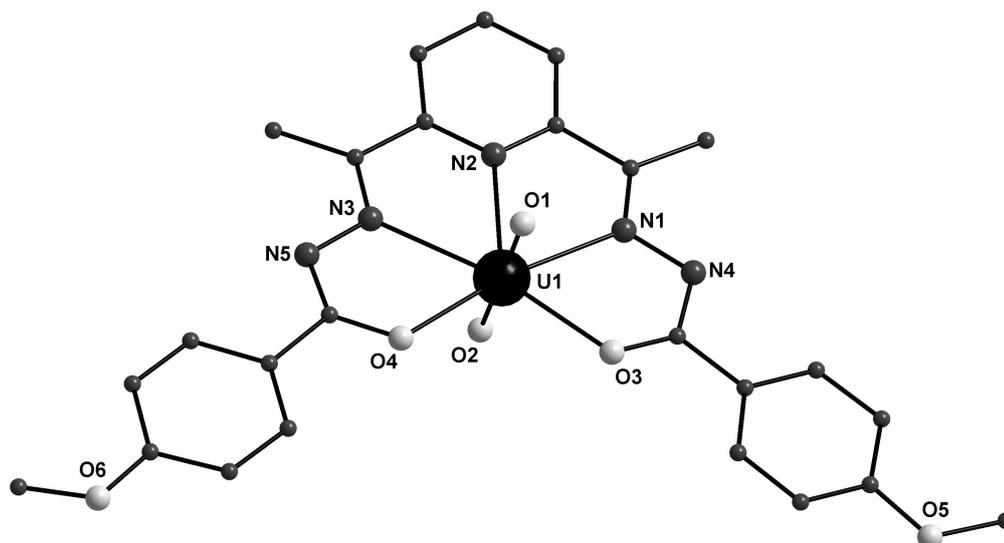
Como pode ser observado na estrutura cristalina deste complexo (Figura 3.22.), no cátion  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{dabph})(\text{NO}_3)]^+$ , o átomo de urânio do íon uranila apresenta-se coordenado a uma molécula do ligante ( $\text{H}_2\text{dabph}$ ) e um íon nitrato na forma monodentada. Porém, no ânion  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ , dois íons nitratos estão coordenados ao átomo do urânio na forma monodentada e dois na forma bidentada. Em ambos, cátion e ânion, o número de coordenação para o átomo de urânio é oito e a geometria de coordenação apresenta-se na forma de uma bipirâmide hexagonal.



**Figura 3.22.** Representação estrutural do complexo  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{dabph})(\text{NO}_3)_2][\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]$ . Por motivo de clareza, apenas uma molécula de  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{dabph})(\text{NO}_3)]$  foi representada.

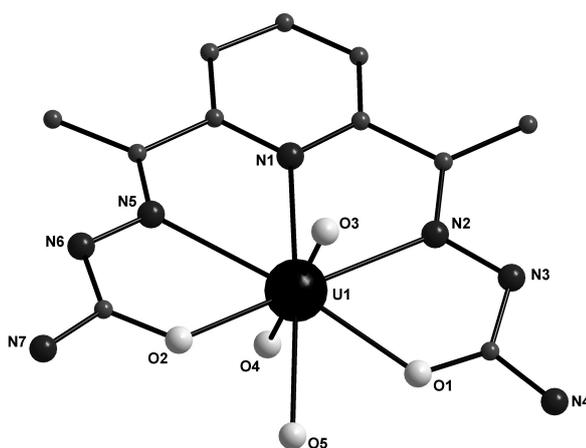
Também em 1980, Paolucci e colaboradores sintetizaram o complexo neutro  $[\text{UO}_2(\text{dapmb})]$ , obtido através da reação entre acetato de uranila dihidratado e a 2,6-diacetilpiridina-bis(4-metoxibenzoil-hidrazona).<sup>38</sup> O centro metálico está coordenado a uma molécula do ligante duplamente desprotonada e apresenta número de coordenação sete, com geometria de coordenação igual a uma bipirâmide pentagonal.

Este complexo foi isolado e caracterizado por difração de raios X em duas formas cristalinas diferentes,  $\alpha$  e  $\beta$ . A estrutura molecular do complexo na forma  $\alpha$  está representada na Figura 3.23; a forma  $\beta$  é diferenciada pela presença dos grupamentos metóxido em posição *trans*. A estrutura molecular do complexo na forma  $\alpha$ , cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial  $P2_1/c$ , e a estrutura molecular do complexo na forma  $\beta$ , cristaliza no sistema ortorrômbico e grupo espacial  $P2_12_12_1$ .



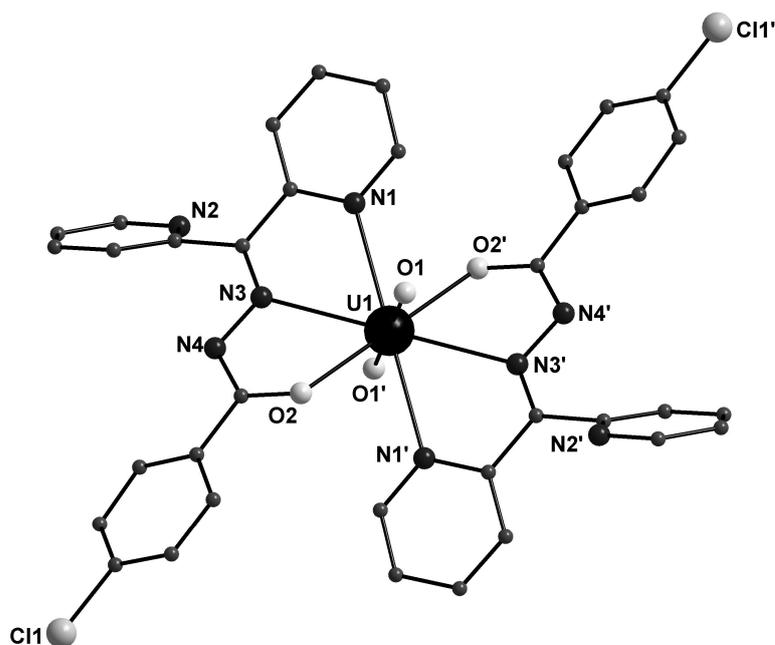
**Figura 3.23.** Projeção da estrutura molecular do complexo  $[UO_2(dapmb)]$  na forma  $\alpha$ .

O primeiro complexo de urânio com semicarbazona foi sintetizado em 1987 por Bino e colaboradores.<sup>39</sup> Neste composto, o átomo de urânio da uranila encontra-se coordenado a uma molécula do ligante 2,6-diacetilpiridina-bis(semicarbazona) duplamente desprotonada e uma molécula de água ocupa a oitava posição da esfera de coordenação do centro metálico, formando assim uma geometria de bipirâmide hexagonal. O complexo  $[UO_2(dapsc)(H_2O)] \cdot 2dms$  cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ . A estrutura deste complexo está ilustrada na Figura 3.24.



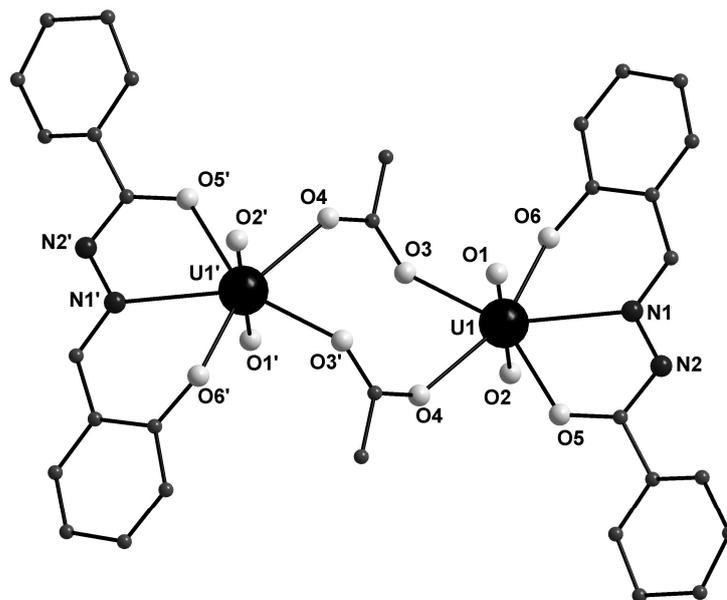
**Figura 3.24.** Representação estrutural do complexo  $[UO_2(dapsc)(H_2O)]$ .

Posteriormente, Kyriakidis e colaboradores descreveram a estrutura cristalina e molecular do complexo  $[\text{UO}_2(\text{cdph})_2]$ , que é obtido através da reação de nitrato de uranila com a 4-cloro-di-(2-píridil)cetohidrazona.<sup>40</sup> Neste complexo, o átomo de urânio da uranila está coordenado a duas moléculas do ligante na forma tridentada e monodesprotonada, apresentando número de coordenação oito e geometria na forma de uma bipirâmide hexagonal (Figura 3.25).



**Figura 3.25.** Projeção da estrutura molecular do complexo  $[\text{UO}_2(\text{cdph})_2]$ .

Mais recentemente, em 1997, foi descrita a síntese e caracterização estrutural de um complexo dinuclear de dióxido de urânio com uma hidrazona.<sup>41</sup> Gulbaev e colaboradores sintetizaram este complexo com acetato de uranila e o pré-ligante salicilaldeído-benzoil-hidrazona. Cada átomo de urânio está coordenado a uma molécula de ligante, na forma tridentada, e o que une os dois átomos metálicos são dois íons acetato (Figura 3.26). Este complexo cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$ .

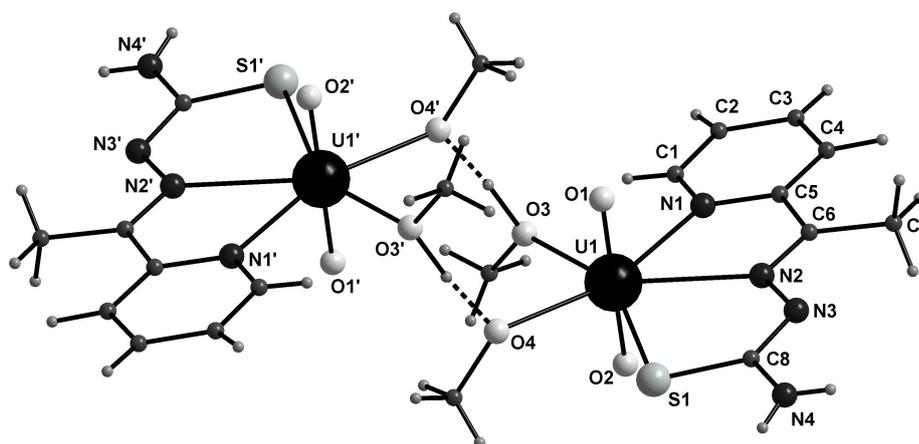


**Figura 3.26.** Representação estrutural do complexo  $[\{UO_2(sabzh)\}_2(\mu\text{-acetato})_2]$ .

A formação de complexos com uma estabilidade média pode ser observada nas sínteses e caracterizações estruturais descritas por Abram e colaboradores, com derivados de urânio e tiossemicarbazonas.<sup>42</sup>

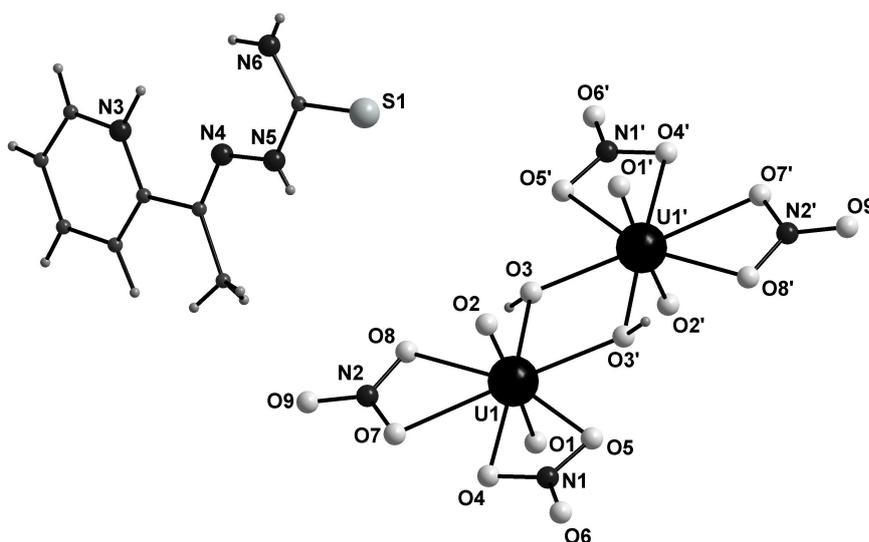
As tiossemicarbazonas apresentam um átomo doador adicional que é o enxofre. Como o enxofre é considerado um átomo doador mole, ou base de Lewis mole, ele não apresenta uma alta estabilidade ao coordenar-se ao átomo de urânio, pois o átomo de urânio(VI) é considerado um ácido de Lewis duro e coordena-se preferencialmente a bases duras de Lewis.<sup>34,42</sup>

A primeira estrutura cristalina e molecular de um complexo de urânio com tiossemicarbazonas foi descrita por Abram e colaboradores em 2002.<sup>42</sup> Neste complexo, cada molécula de  $[UO_2(aptsc)(MeO)(MeOH)]$  encontra-se sobre um eixo cristalográfico de ordem dois gerando o dímero  $[\{UO_2(aptsc)(MeO)(MeOH)\}_2]$  que está conectado por dois prótons das moléculas de metanol através de ligações de hidrogênio com dois íons metóxido. A projeção da estrutura molecular deste dímero encontra-se representada na Figura 3.27.



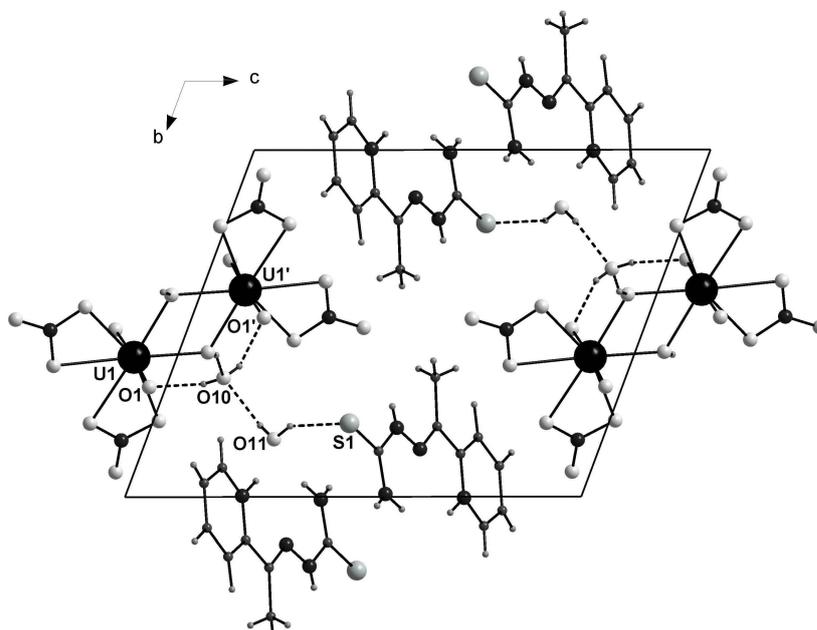
**Figura 3.27.** Representação estrutural do complexo  $[\{UO_2(aptsc)(MeO)(MeOH)\}_2]$ .

Em uma segunda reação descrita por Abram e colaboradores, também em MeOH, mas sem a presença de  $Et_3N$ , observa-se que a 2-acetilpiridina-tiossemicarbazona mantém-se protonada, resultando na formação do sal  $(H_2aptsc)_2[UO_2(NO_3)_2(\mu-OH)]_2 \cdot 2H_2O$ .<sup>42</sup> É interessante destacar que neste composto as moléculas da tiossemicarbazona não estão coordenadas ao centro metálico e duas unidades de dióxido de urânio formam um dímero, que é unido por ligações em ponte através do grupamento hidróxido, gerando o ânion  $[\{UO_2(NO_3)\}_2(\mu-OH)]^{2-}$ . Na Figura 3.28 está a representação estrutural do composto  $(H_2aptsc)_2[\{UO_2(NO_3)\}_2(\mu-OH)]_2$ .



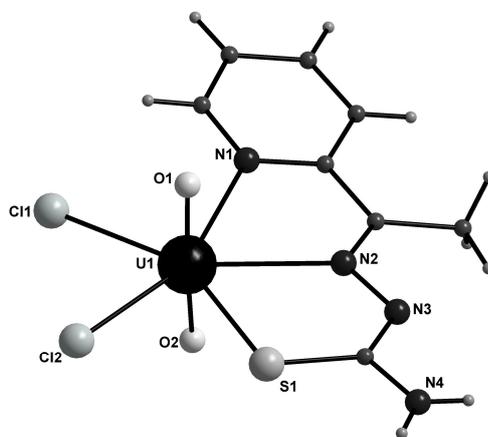
**Figura 3.28.** Representação estrutural do composto  $(H_2aptsc)_2[\{UO_2(NO_3)\}_2(\mu-OH)]_2$ . Por motivo de clareza, somente uma molécula de 2-acetilpiridina-tiossemicarbazona foi representada nesta figura.

Nesse composto, os cátions  $(\text{H}_2\text{APTSC})^+$ , o ânion  $[\{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-OH})_2\}^{2-}]$  e as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  unem-se por ligações de hidrogênio intermoleculares, como pode ser observado na Figura 3.29.



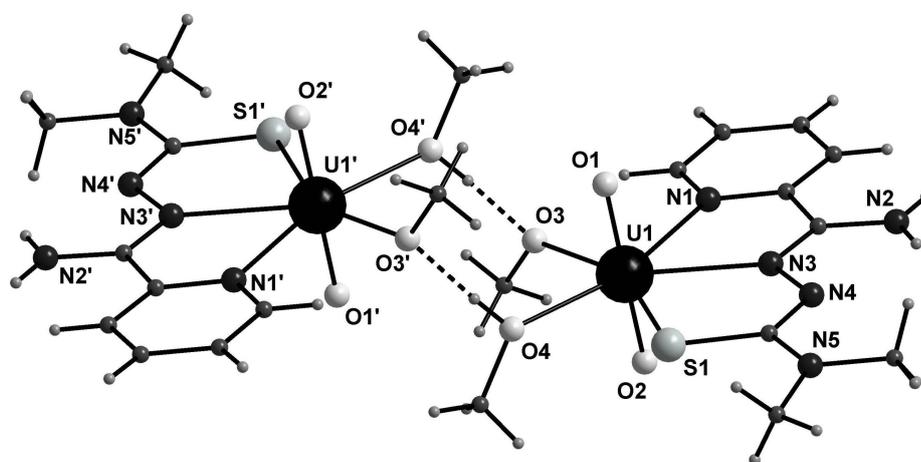
**Figura 3.29.** Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares existentes na estrutura cristalina do composto  $(\text{H}_2\text{aptsc})_2[\{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-OH})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .

Porém, quando o material de partida é o composto  $(\text{NBu}_4)_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$  em substituição ao de nitrato de uranila e utilizando-se o mesmo pré-ligante, 2-acetilpiridina-tiossemicarbazona anteriormente citado, obtém-se a formação do composto de urânio mononuclear  $(\text{NBu}_4)[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aptsc})]$ .<sup>42</sup> Dois íons cloretos são substituídos da esfera de coordenação do átomo de urânio por uma molécula de tiossemicarbazona tridentada. A representação do composto  $(\text{NBu}_4)[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aptsc})]$  é mostrada na Figura 3.30.



**Figura 3.30.** Projeção da estrutura molecular do ânion  $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aptsc})]^-$ .

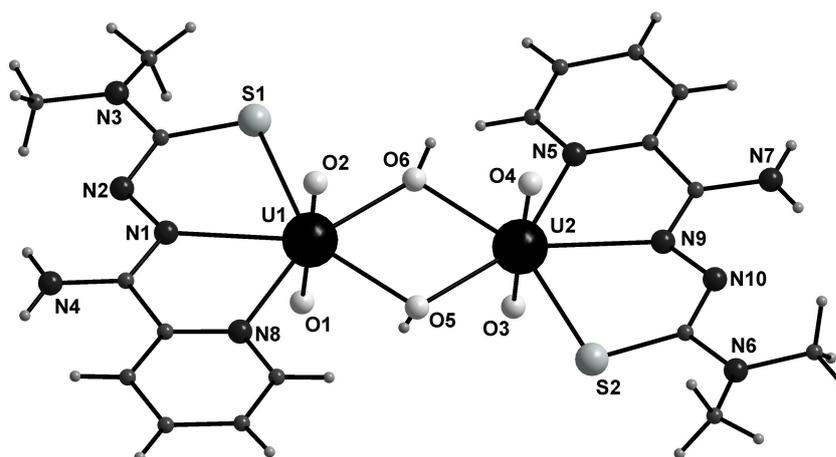
Uma estrutura semelhante, à do complexo  $[\{UO_2(\text{aptsc})(\text{MeO})(\text{MeOH})\}_2]$ , descrito por Abram e colaboradores, foi sintetizada e caracterizada por Santos e colaboradores, em 2004.<sup>43</sup> A principal diferença estrutural entre esses compostos consiste no ligante utilizado, que neste caso é a 2-piridina-formamida-tiossemicarbazona. Neste complexo, duas unidades de  $[\{UO_2(\text{pftsc})(\text{MeO})(\text{MeOH})\}]$  estão conectadas por dois prótons provenientes das moléculas de metanol. Cada átomo de urânio da uranila encontra-se coordenado a uma molécula do ligante 2-piridina-formamida-tiossemicarbazona na forma tridentada e monodesprotonada, além de uma molécula de metanol e um íon metóxido. A projeção da estrutura molecular deste dímero encontra-se representada na Figura 3.31.



**Figura 3.31.** Projeção da estrutura molecular do complexo  $[\{UO_2(\text{aptsc})(\text{MeO})(\text{MeOH})\}_2]$ .

Analisando-se os dois compostos,  $[\{UO_2(\text{aptsc})(\text{MeO})(\text{MeOH})\}_2]$  e  $[\{UO_2(\text{pftsc})(\text{MeO})(\text{MeOH})\}_2]$ , observa-se que apesar da semelhança estrutural, eles cristalizam no sistema cristalino monoclinico mas em diferentes grupos espaciais,  $P2_1/n$  e  $C2/c$ , respectivamente.

Outra síntese e caracterização estrutural com tiossemicarbazonas foram descrita também por Santos e colaboradores, em 2004.<sup>43</sup> O ligante para a obtenção do complexo dinuclear foi o mesmo descrito acima. Entretanto, neste caso o solvente utilizado para a recristalização foi piridina. O átomo de urânio da uranila está coordenado a uma molécula do ligante monodesprotonado e ligações em ponte através do grupamento hidróxido unem os dois centros metálicos, que formam o complexo dinuclear, Figura 3.32.



**Figura 3.32.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\{UO_2(pftsc)\}_2(\mu-OH)_2]$ .

É importante destacar também as distâncias urânio-urânio nos complexos dinucleares citados aqui, nessa revisão bibliográfica, que estão reunidas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Distâncias urânio-urânio nos complexos dinucleares. Desvios padrão entre parênteses.

Complexo	Distância U-U (Å)	Referência
$[\{UO_2(sabzh)\}_2(\mu\text{-acetato})_2]$	5,342(2)	41
$[\{UO_2(aptsc)(MeO)(MeOH)\}_2]$	5,313(2)	42
$(H_2aptsc)_2[\{UO_2(NO_3)\}_2(\mu-OH)_2]$	3,892(3)	42
$[\{UO_2(aptsc)(MeO)(MeOH)\}_2]$	5,385(2)	43
$[\{UO_2(pftsc)\}_2(\mu-OH)_2]$	3,750(1)	43

Segundo Cotton, as ligações urânio-urânio não existem porque as interações entre os orbitais 5f-5f são insuficientes para estabilizar uma ligação.<sup>44</sup> Levando-se em consideração o raio de van der Waals para o átomo de urânio, que é de 1,86 Å, percebe-se que em todos os complexos citados na Tabela 3.1, as distâncias são maiores do que a soma dos raios de van der Waals, impossibilitando assim qualquer interação urânio-urânio.<sup>34</sup>