

***CAPÍTULO 4:  
APRESENTAÇÃO E  
DISCUSSÃO DOS  
RESULTADOS***

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos durante a realização desse trabalho de Doutorado, levando-se em consideração os objetivos propostos.

Este capítulo encontra-se subdividido em cinco partes principais, conforme descrito a seguir:

4.1. Derivados de 2-Acetilpiridina

4.2. Derivados de 2,6-Diacetilpiridina

4.3. Derivados de 2-Hidroxiacetofenona

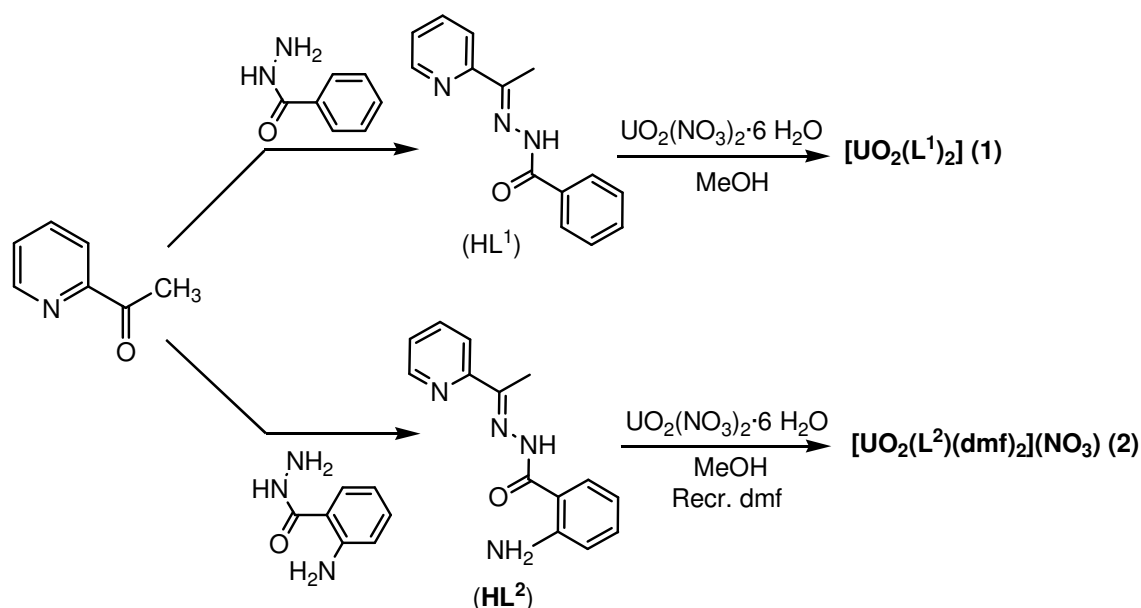
4.4. Derivados de 4,6-Diacetilresorcinol

4.5. Ligantes Relacionados

Foram caracterizadas duas novas hidrazonas por difração de raios X e dezenove novos complexos de urânio. A apresentação da síntese e a caracterização das estruturas cristalinas e moleculares, obtidas a partir de pré-ligantes orgânicos e seus derivados, pela coordenação com o átomo de urânio, serão descritos aqui.

## 4.1 DERIVADOS DE 2-ACETILPIRIDINA

Foram sintetizados dois pré-ligantes derivados de 2-acetilpiridina, 2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona ( $HL^1$ ) e 2-acetilpiridina-aminobenzoil-hidrazona ( $HL^2$ ), o que propiciou a preparação de dois novos complexos de urânio(VI):  $[UO_2(L^1)_2]$  (**1**) e  $[UO_2(L^2)(dmf)_2](NO_3)$  (**2**), conforme ilustrado no Esquema 4.1.<sup>45,46</sup> Os dois complexos e também o pré-ligante  $HL^2$  foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de  $^1H$  e análise por difração de raios X.



**Esquema 4.1.** Representação esquemática da obtenção dos pré-ligantes e complexos de urânio(VI) derivados de 2-acetilpiridina.

### 4.1.1. Determinação da estrutura cristalina dos compostos $HL^2$ , $[UO_2(L^1)_2]$ (**1**) e $[UO_2(L^2)(dmf)_2](NO_3)$ (**2**)

O composto  $HL^2$  cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial  $Pbca$  ( $N^\circ$ . 61 - *International Tables for Crystallography*).<sup>47</sup> Este grupo espacial é centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue  $mmm$  e inclui oito unidades assimétricas na cela unitária.

Das reflexões coletadas e analisando-se especificamente a classe integral ( $hkl$ ), não ocorrem extinções sistemáticas. Desta observação deduz-se que a cela unitária de  $HL^2$  está atrelada ao tipo de Bravais  $P$ . A Tabela 4.1 mostra as condições

de reflexão observadas para as classes integrais, zonais e seriais correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos  $2_1$  e  $a, b, c$ .

**Tabela 4.1.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica de  $HL^2$ , pertencente ao grupo espacial  $Pbca$ .

Domínio da condição	Reflexão	Condição observada	Elemento de simetria	Direção cristalográfica
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais $P$	-
Zonal	$0kl$	$h = 2n$	$b$	$[1\ 0\ 0]$
Zonal	$h0l$	$k = 2n$	$c$	$[0\ 1\ 0]$
Zonal	$hk0$	$l = 2n$	$a$	$[0\ 0\ 1]$
Serial	$h00$	$h = 2n$	$2_1$	$[1\ 0\ 0]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$2_1$	$[0\ 1\ 0]$
Serial	$00l$	$l = 2n$	$2_1$	$[0\ 0\ 1]$

O complexo neutro  $[UO_2(L^1)_2]$  (**1**) cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial  $Pbcn$  (Nº. 60 - *International Tables for Crystallography*).<sup>47</sup> Este grupo espacial é centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue  $mmm$  e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária.

A Tabela 4.2 resume as condições de reflexão observadas para as classes integrais, zonais e seriais correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos  $2_1$  e  $b, c, n$ . Da ausência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices  $hkl$ , confirmou-se o tipo de Bravais  $P$  para a rede tridimensional.

**Tabela 4.2.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica do complexo **1**, pertencente ao grupo espacial  $Pbcn$ .

Domínio da condição	Reflexão	Condição observada	Elemento de simetria	Direção cristalográfica
Integral	$h + k + l$	-	Tipo de Bravais $P$	-
Zonal	$0kl$	$k = 2n$	$b$	$[1\ 0\ 0]$
Zonal	$0kl$	$l = 2n$	$c$	$[1\ 0\ 0]$
Zonal	$0kl$	$k + l = 2n$	$n$	$[1\ 0\ 0]$
Zonal	$hk0$	$h + k = 2n$	$n$	$[0\ 0\ 1]$
Serial	$h00$	$h = 2n$	$2_1$	$[1\ 0\ 0]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$2_1$	$[0\ 1\ 0]$
Serial	$00l$	$l = 2n$	$2_1$	$[0\ 0\ 1]$

Realizou-se uma análise das reflexões coletadas por difração de raios X para o composto **2**, o que confirmou o tipo de Bravais e os elementos de simetria

componentes do grupo espacial. O composto  $[\text{UO}_2(\text{L}^2)(\text{dmf})_2](\text{NO}_3)$  (**2**), cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $C2/c$  (Nº. 15 - *International Tables for Crystallography*).<sup>47</sup> Este grupo espacial é centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue  $2/m$  e inclui oito unidades assimétricas (Z) na cela unitária.

A Tabela 4.3. reúne as condições de reflexão observadas para as classes integrais ( $hkl$ ), zonal ( $h0l$ ) e seriais ( $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$ ) vinculadas ao tipo de Bravais  $C$ . O conteúdo total da cela elementar é gerado pelos operadores de simetria cristalográficos  $1$ ,  $2$  e  $2_1$ , bem como, por um plano de espelhamento-translação paralelo ao plano  $ac$  (*glide c*) e um plano de espelhamento-translação diagonal entre os eixos  $a$  e  $c$  (*glide n*).

**Tabela 4.3.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica do composto **2**, pertinentes ao grupo espacial  $C2/c$ .

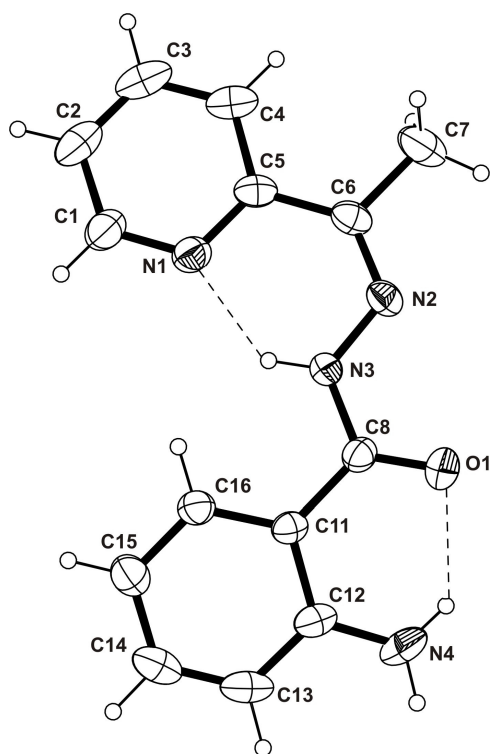
Domínio da condição	Reflexão	Condição observada	Elemento de simetria	Direção cristalográfica
Integral	$hkl$	$h + k = 2n$	Tipo de Bravais $C$	-
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	$c$	$[0\ 1\ 0]$
Serial	$h00$	$h = 2n$	$2_1$	$[1\ 0\ 0]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$2_1$	$[0\ 1\ 0]$
Serial	$00l$	$l = 2n$	$2_1$	$[0\ 0\ 1]$

As informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos  $\text{HL}^2$ ,  $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2]$  (**1**) e  $[\text{UO}_2(\text{L}^2)(\text{dmf})_2](\text{NO}_3)$  (**2**), estão apresentados na Tabela 5.1 (Pág. 138).

#### 4.1.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos $\text{HL}^2$ , $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2]$ (**1**) e $[\text{UO}_2(\text{L}^2)(\text{dmf})_2](\text{NO}_3)$ (**2**)

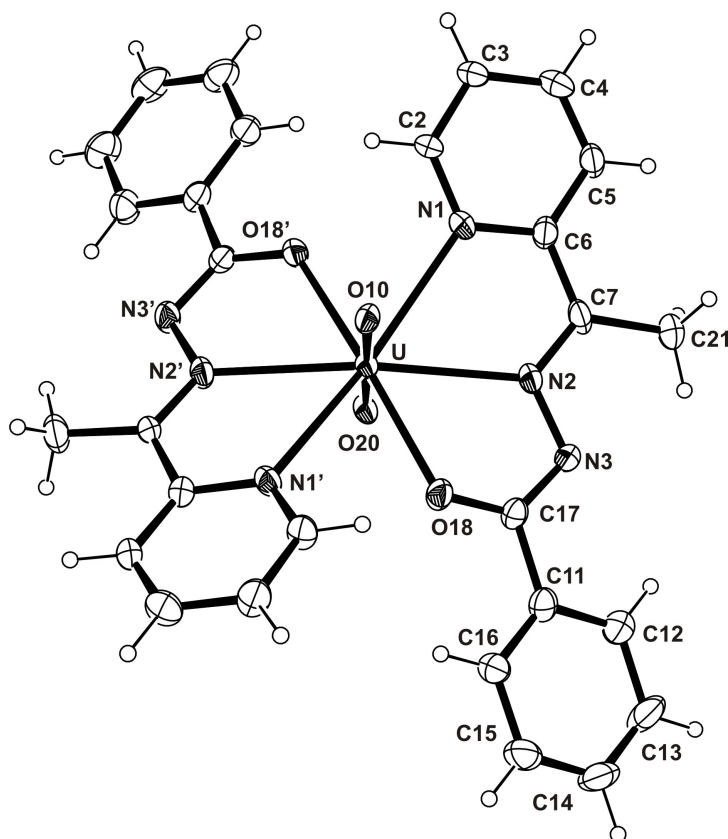
No composto  $\text{HL}^2$  a parte assimétrica da cela unitária está constituída por uma molécula completa do composto  $\text{HL}^2$ . A Figura 4.1 mostra uma projeção ORTEP do composto  $\text{HL}^2$  com a simbologia respectiva dos átomos.

Observa-se uma conformação **Z** com relação à ligação nitrogênio-carbono imínico ( $\text{C6}=\text{N2}$ ) em comparação com o anel da piridina ( $\text{N1}-\text{C1}$ ) e aos átomos  $\text{N3}-\text{H3}$ .



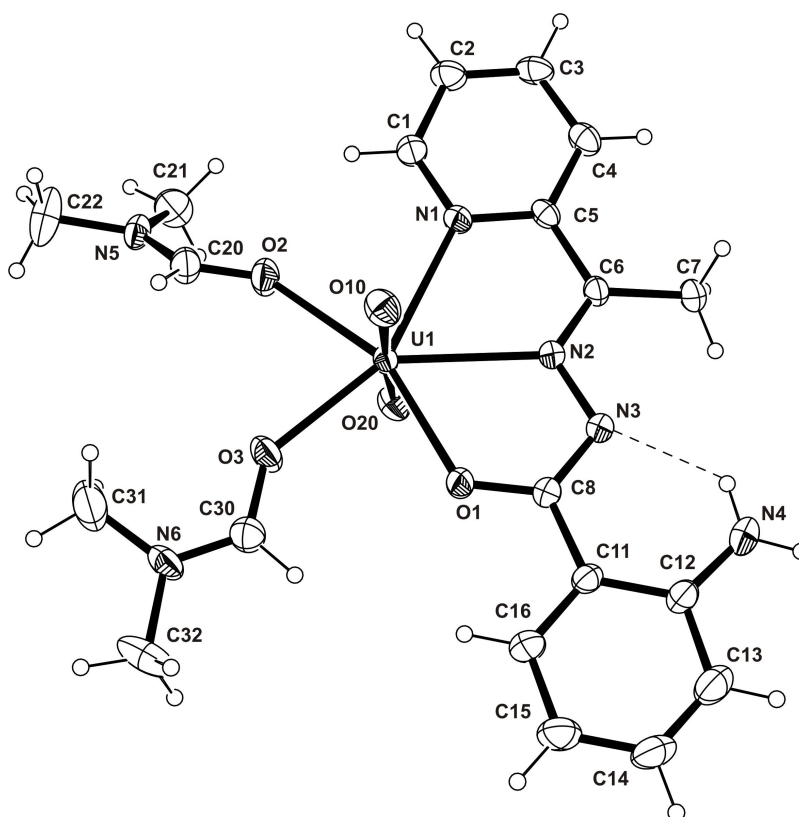
**Figura 4.1.** Projeção ORTEP da estrutura de  $HL^2$ . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

O complexo **1** situa-se sobre um eixo de rotação cristalográfico de ordem 2, ou seja, a parte assimétrica é constituída por meia molécula do composto e a outra metade é gerada através da operação de simetria  $-x+1, y, -z+1/2$ . A Figura 4.2 mostra uma projeção ORTEP da molécula de  $[UO_2(L^1)_2]$  com a simbologia respectiva dos átomos.



**Figura 4.2.** Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo  $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2]$  (**1**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Operador de simetria:  $-x+1, y, -z+1/2$ .

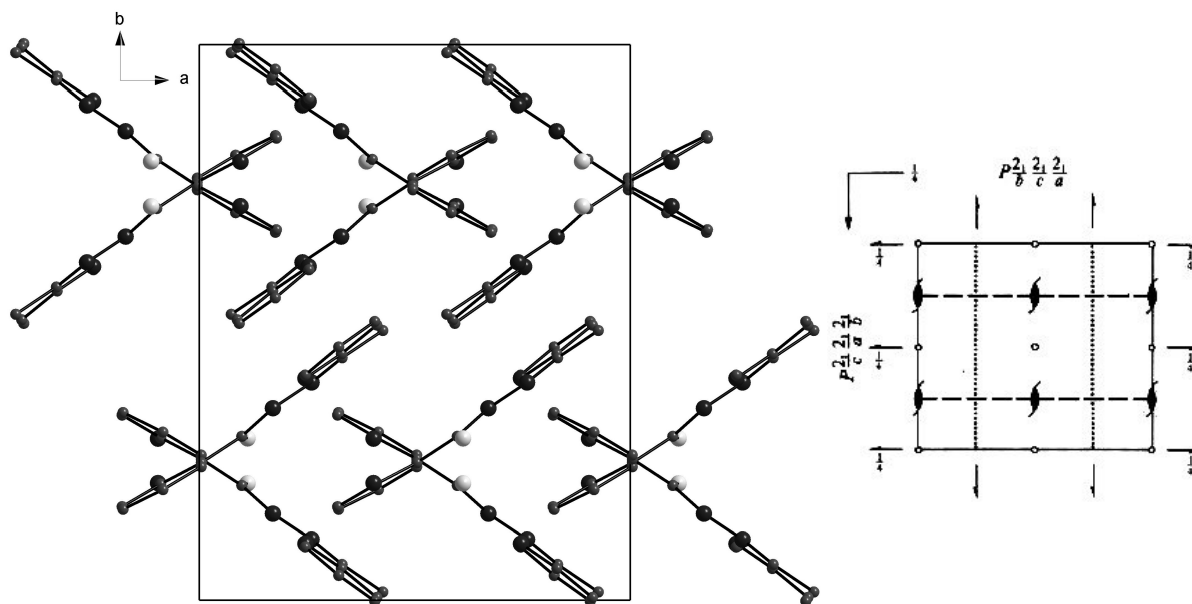
O composto **2** apresenta na cela unitária oito fórmulas elementares do complexo. A parte assimétrica da cela unitária está formada por uma molécula completa do composto **2**, ou seja, o cátion complexo  $[\text{UO}_2(\text{L}^2)(\text{dmf})_2]^+$  e o ânion  $\text{NO}_3^-$ . A projeção ORTEP do cátion  $[\text{UO}_2(\text{L}^2)(\text{dmf})_2]^+$  com a respectiva simbologia está apresentada na Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Projeção ORTEP do cátion complexo  $[UO_2(L^2)(dmf)_2]^+$  na estrutura do composto **2**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

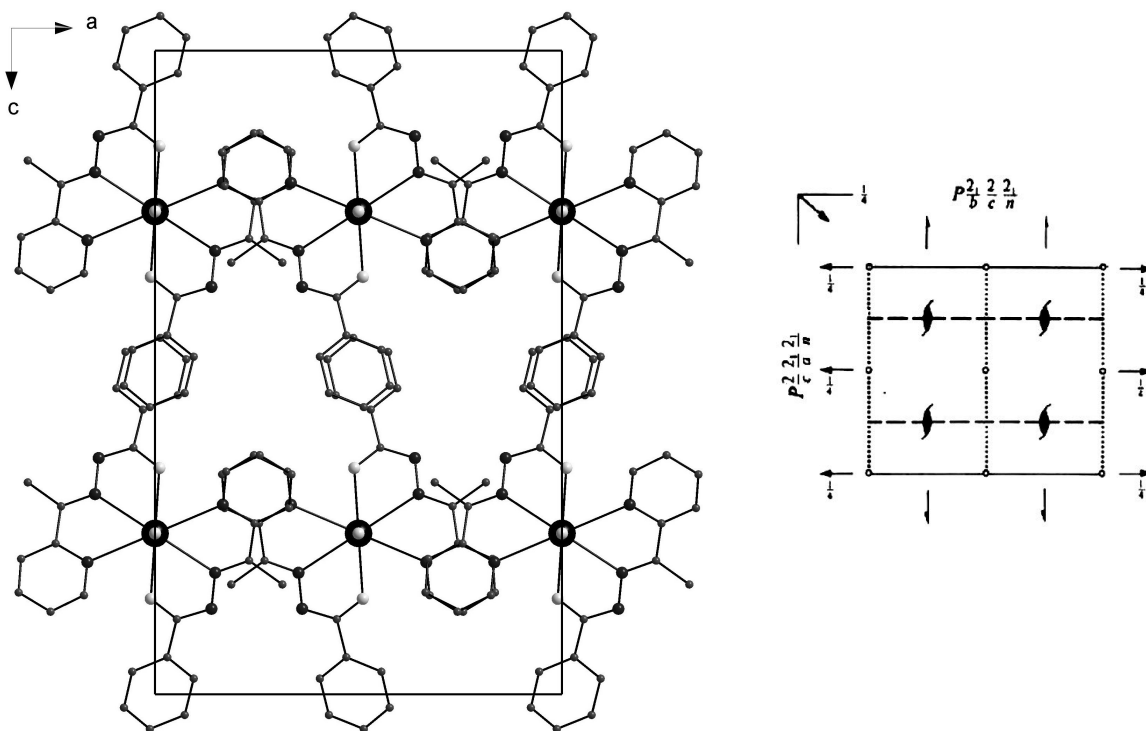
Na Figura 4.4 é mostrada uma representação das moléculas do composto **HL<sup>2</sup>** e a sua localização na cela unitária no plano cristalográfico *ab*, como também os elementos de simetria correspondentes do grupo espacial *Pbca* reproduzidos da *International Tables for Crystallography*.<sup>47</sup> Na representação da cela unitária de **HL<sup>2</sup>** com suas respectivas projeções referentes aos elementos de simetria, é possível observar a presença de um centro de inversão contido no centro da cela unitária como também operadores de simetria cristalográficos  $2_1$  e planos de deslizamento.





**Figura 4.4.** Projeção da célula unitária de  $HL^2$  no plano cristalográfico  $ab$  e projeção dos operadores de simetria presentes em uma célula unitária genérica, correspondente ao grupo espacial  $Pbca$  extraído da *International Tables for Crystallography*. Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.

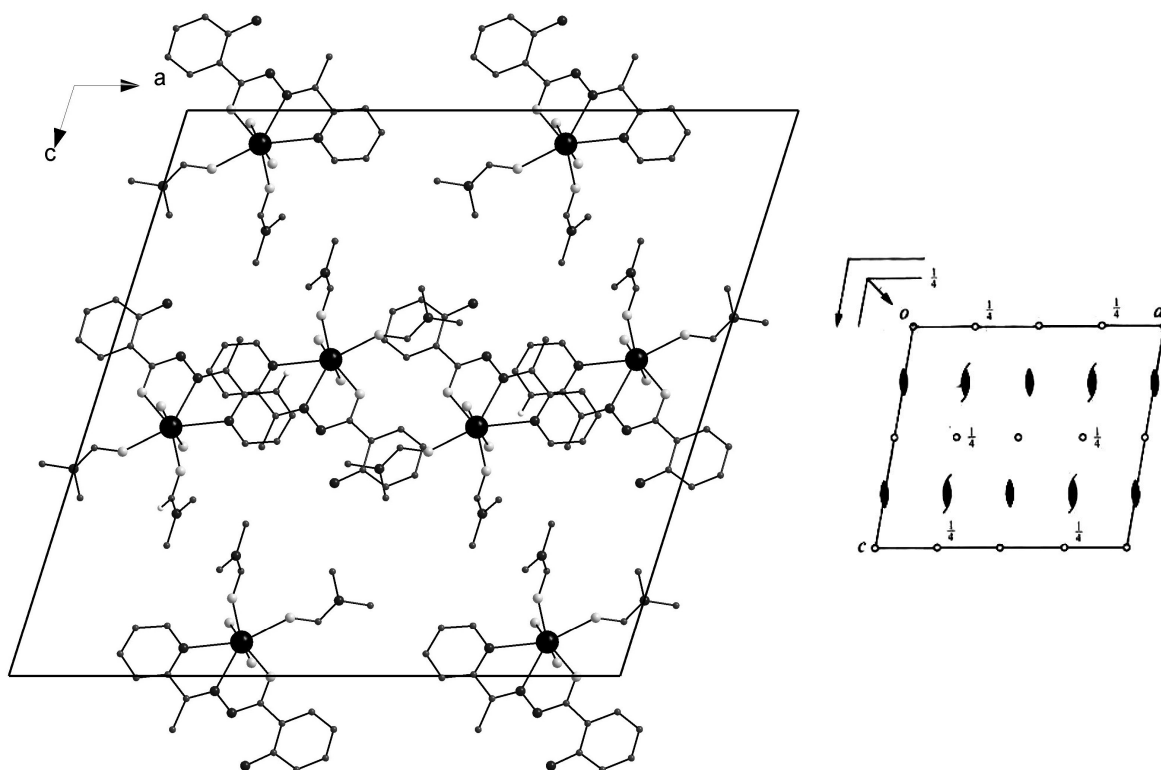
A célula unitária ortorrômbica de **1** é formada por quatro fórmulas elementares que correspondem a suas respectivas unidades assimétricas. Uma projeção do preenchimento da cela está ilustrada na Figura 4.5, que também mostra os elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial  $Pbcn$ , reproduzida da *International Tables for Crystallography*.<sup>47</sup>



**Figura 4.5.** Projeção da cela unitária de **1** (esq.) no plano cristalográfico *ac* e diagrama para o grupo espacial *Pbcn* (dir.), extraído da *International Tables for Crystallography*. Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Comparando-se a figura do diagrama para o grupo espacial *Pbcn* e a projeção da cela unitária do composto **1** (Figura 4.5), é possível verificar uma relação entre ambas, pela presença dos elementos de simetria na cela unitária.

No composto **2**, a cela unitária monoclinica é constituída por oito fórmulas elementares e está representada na Figura 4.6, com os elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial *C2/c* reproduzidos da *International Tables for Crystallography*.<sup>47</sup>



**Figura 4.6.** Projeção da cela unitária de **2** (esq.) no plano cristalográfico *ac* e diagrama para o grupo espacial *C2/c* (dir.), extraído da *International Tables for Crystallography*. Por motivo de clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os ânions  $\text{NO}_3^-$ .

### Ligações e interações

Os comprimentos das ligações duplas no composto **HL**<sup>2</sup> (Fig. 4.1, Pág. 35) entre C6=N2 e C8=O1 são de 1,297(6) e 1,2275(2) Å, respectivamente. A distância entre N2-N3, 1,366(2) Å, apresenta um valor quase intermediário entre uma ligação simples N-N (1,44 Å) e uma ligação dupla N=N (1,24 Å). Isso indica que ocorre uma aproximação dos átomos de nitrogênio N2-N3 em consequência do enfraquecimento da ligação N3-H3 devido ao átomo de hidrogênio estar comprometido por uma ligação de hidrogênio com o átomo N1 do anel da piridina.<sup>33</sup> Os ângulos entre O1-C8-C11 123,93(1)° e O1-C8-N3 120,95(1)° estão em concordância com os valores encontrados no composto análogo 2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona (Fig. 3.2, Pág. 8).<sup>7</sup>

O desvio da planaridade global da molécula de **HL**<sup>2</sup> se confirma pela análise dos ângulos interplanares entre os principais fragmentos da estrutura molecular. A análise da estrutura molecular mostra que **HL**<sup>2</sup> é uma molécula quase planar, com

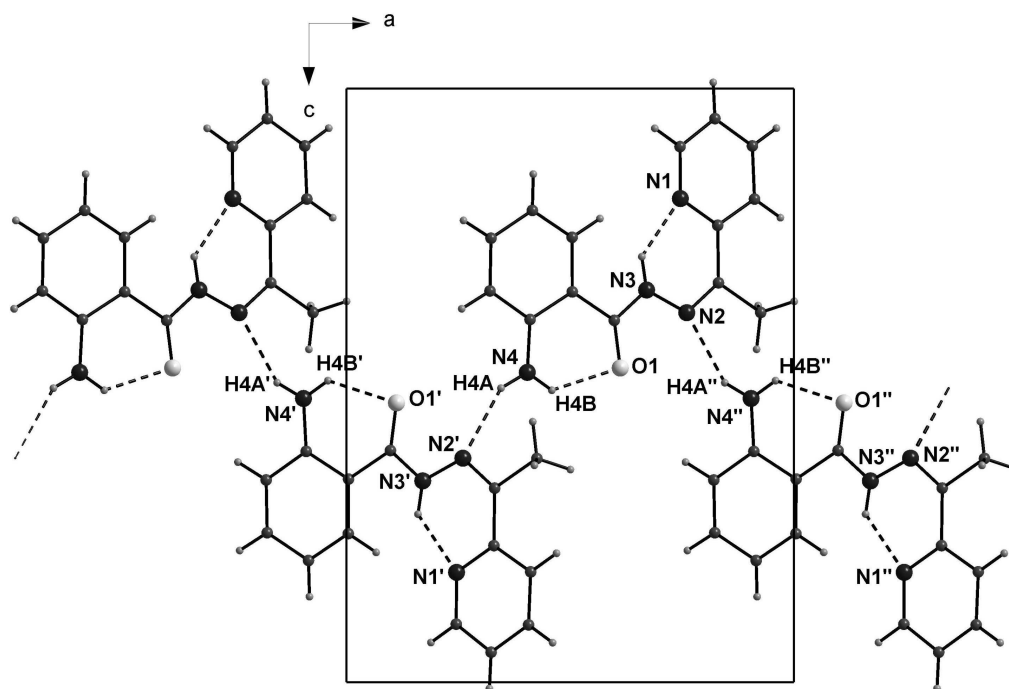
os anéis da piridina N1-C5 (r.m.s. = 0,0071 Å) e da fenila C11-C16 (r.m.s. = 0,0062 Å) formando um ângulo de 2,70(1)° e 12,93(9)° respectivamente, fora do plano formado pela parte central N2N3C8O1.

Outros comprimentos de ligações e também ângulos selecionados encontram-se citados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4.** Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para **HL<sup>2</sup>**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
C6–N2	1,297(6)	O1–C8–N3	120,95(1)
N2–N3	1,366(2)	C6–N2–N3	118,57(1)
N3–C8	1,3602(2)	O1–C8–C11	123,93(1)
N4–C12	1,354(2)	N3–C8–C11	115,12(1)
N1–C1	1,330(2)	C8–N3–N2	119,57(1)
O1–C8	1,2275(2)		

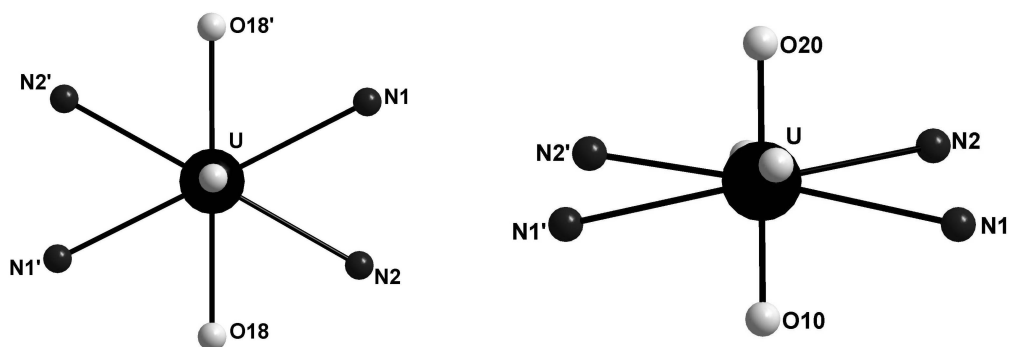
A estrutura cristalina de **HL<sup>2</sup>** revela cadeias ao longo dos vetores base [0 1 0], envolvendo moléculas individuais operadas por translação e rotação conforme operador de simetria  $x-1/2$ ,  $-y+1/2$ ,  $-z+1$  e unidas por ligações de hidrogênio intermoleculares N4-H4A $\cdots$ N2'. Essas cadeias relacionadas entre si por um centro de inversão formam um arranjo supramolecular bidimensional. Pode-se observar também ligações de hidrogênio intramoleculares N3-H3 $\cdots$ N1 e N4-H4B $\cdots$ O1. A Figura 4.7 ilustra uma projeção do arranjo bidimensional do composto **HL<sup>2</sup>**, indicando as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares existentes neste composto.



**Figura 4.7.** Projeção do arranjo bidimensional do composto **HL**<sup>2</sup> no plano cristalográfico *ac*. As interações intra e intermoleculares estão representadas por linhas pontilhadas. Operadores de simetria: (')  $x-1/2, -y+1/2, -z+1$  e (")  $x+1/2, -y+1/2, -z+1$ .

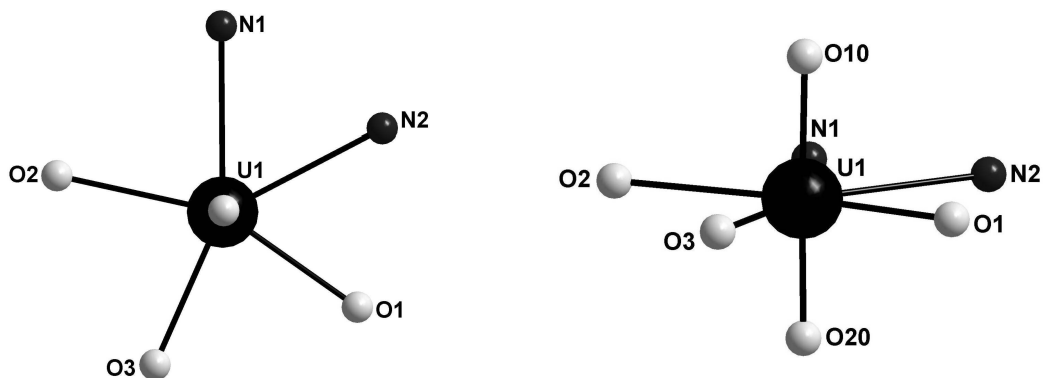
### **Esfera de coordenação do átomo de urânio para os compostos 1 e 2**

No complexo neutro **1** (Fig. 4.2, Pág. 36), o átomo de urânio apresenta estado de oxidação (VI), e encontra-se ligado através de ligações covalentes duplas a dois átomos de oxigênio, formando o íon  $\text{UO}_2^{2+}$ , e a duas moléculas do ligante 2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona ( $\text{HL}^1$ ), monodesprotonadas e na forma tridentada. Os dois átomos de oxigênio da uranila ocupam as posições apicais da bipirâmide e o ângulo formado com o átomo de urânio é de  $180^\circ$  que, associado aos ângulos formados entre o átomo de urânio e os átomos quelantes provenientes das moléculas do ligante, levam a formação de uma geometria de coordenação na forma uma bipirâmide hexagonal distorcida, como mostrado na Figura 4.8.



**Figura 4.8.** Representação da esfera de coordenação do átomo de urânio no complexo **1** vista do topo (esq.) e vista lateral (dir.) com os ligantes oxo nas posições apicais, mostrando as distorções no plano equatorial do composto.

No complexo **2** (Fig. 4.3, Pág. 37), o átomo de urânio da uranila encontra-se coordenado a uma molécula do ligante **HL<sup>2</sup>** na forma tridentada e a duas moléculas do solvente dimetilformamida. O metal apresenta número de coordenação sete e geometria de coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal distorcida, como representado na Figura 4.9. O ângulo entre o metal e os átomos oxigênicos da uranila localizados nas posições apicais do poliedro de coordenação é de  $176,23(16)^\circ$ .



**Figura 4.9.** Representação da esfera de coordenação do átomo de urânio no complexo **2** vista do topo (esq.) e vista lateral (dir.) com os ligantes oxo nas posições apicais, mostrando as distorções no plano equatorial do composto.

### Ligações e interações nos complexos metálicos

Os comprimentos de ligações em U-O10 e U-O20 nos compostos **1** e **2** (Fig. 4.2, Pág. 36 e Fig. 4.3, Pág. 37, respectivamente) variam de 1,724(1) a 1,767(4) Å e estão de acordo com as distâncias de ligação encontradas em outros complexos de urânio com derivados de hidrazonas, como no complexo  $[\text{UO}_2(\text{cdph})_2]$ , sintetizado por Kyriakidis e colaboradores, e no complexo  $[\text{UO}_2(\text{dapsc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{dmsO}$ , sintetizado por Bino e colaboradores, os quais variam de 1,746(2) a 1,765(2) Å.<sup>39,40</sup>

Como visualizado no complexo **1**, a maior diferença observada nas ligações das hidrazonas em complexos metálicos com relação às moléculas dos pré-ligantes é um alongamento da distância C=O proveniente da carbonila. Na molécula de 2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona (Fig. 3.2, Pág. 8) observa-se um comprimento de ligação C8=O1 de 1,219(2) Å, relativamente menor que a distância de 1,284(1) Å para C17=O18 em **1**, o que sugere que esse alongamento no comprimento de ligação ocorra devido aos átomos de oxigênio estarem comprometidos na coordenação com o metal.<sup>7</sup> Esse comportamento também pode ser comprovado analisando-se os espectros de infravermelho dos compostos HL<sup>1</sup> e  $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2]$ , no qual se observa um deslocamento do  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , que no espectro do pré-ligante é observado em 1656  $\text{cm}^{-1}$  e em 1591  $\text{cm}^{-1}$  no complexo, sugerindo que esse deslocamento do estiramento C=O para uma frequência menor no composto **1** é devido ao alongamento da ligação C=O.<sup>48</sup>

Como é usual para hidrazonas tridentadas, o átomo de N imínico se coordena com uma distância U-N2 de 2,612(7) Å, mais curta que a distância entre o átomo de urânio com N1 proveniente do anel de piridina da molécula do composto 2-acetilpiridina-benzoil-hidrazona, de 2,701(6) Å, sendo que estes valores são condizentes com os valores encontrados na literatura.<sup>7,40,42</sup>

Com o objetivo de fazer uma análise das características estruturais do composto **1**, na Tabela 4.5 estão apresentados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes.

**Tabela 4.5.** Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo **1**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U–O10	1,725(9)	O10–U–O20	180
U–O20	1,727(9)	O18–U–O18'	168,0(4) <sup>a)</sup>
U–O18	2,371(6)	N2'–U–N2	162,8(4) <sup>a)</sup>
U–N1	2,701(6)	N1'–U–N1	157,0(4) <sup>a)</sup>
U–N2	2,612(7)	O18–U–N2	60,0(2)
C7–N2	1,303(1)	N2–U–N1	59,4(2)
N2–N3	1,377(9)	N1–U–O18'	65,3(2) <sup>a)</sup>
C17–O18	1,284(1)		

a) Operador de simetria:  $-x+1, y, -z+1/2$ .

É interessante destacar que a banda referente ao  $\nu(\text{N-H})$  em  $3176 \text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho de  $\text{HL}^1$  desaparece quando o pré-ligante coordena-se ao metal formando o complexo **1**, como observado no espectro de infravermelho de  $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2]$ , indicando assim a desprotonação das moléculas do ligante, como visualizado também pela análise de difração de raios X. É importante salientar também que  $\nu(\text{N-N})$  em  $979 \text{ cm}^{-1}$  no pré-ligante desloca-se no composto **1** para uma frequência maior de  $993 \text{ cm}^{-1}$ , devido ao enfraquecimento da ligação N-N com a formação do complexo.

No espectro de infravermelho de **1** é observada uma banda muito forte característica do estiramento do íon  $\text{UO}_2^{2+}$  em  $910 \text{ cm}^{-1}$ . O aparecimento desta banda nos espectros de infravermelho dos complexos foi de fundamental importância para a caracterização dos compostos sintetizados, sugerindo a presença da uranila nos produtos de complexação.

No composto **2** os comprimentos de ligações entre o metal e os átomos de oxigênio provenientes das moléculas de solvente dimetilformamida são de 2,365(4) e 2,329(4) Å e são considerados da mesma grandeza que os encontrados no complexo de urânio sintetizado por Abram e colaboradores, que apresentam os valores de 2,263(2) e 2,353(1) Å, para as ligações entre o átomo de urânio com as moléculas de solvente.<sup>42</sup> A existência de moléculas de dimetilformamida adicionais em **2** em comparação ao espectro de infravermelho de  $\text{HL}^2$  é observada pelo surgimento de uma banda forte em  $1685 \text{ cm}^{-1}$  referente ao  $\nu(\text{C=O})$ .



Pode-se salientar que, no composto **2**, os comprimentos de ligações C8=O1 e C6=N2 são maiores na estrutura molecular do complexo, 1,294(1) e 1,297(6) Å, respectivamente, do que na estrutura molecular da base, 1,227(2) e 1,295(2) Å, isso ocorre porque os átomos de nitrogênio imínico e de oxigênio estão comprometidos na coordenação com o metal.

Observa-se no composto **2** a existência de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. A ligação intramolecular ocorre nos átomos N4-H4B...N3 e a interação intermolecular entre N4-H4A...O5', sendo que o átomo de oxigênio O5' é proveniente do íon NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e gerado pelo operador de simetria -x, y, -z-1/2. Através dessa interação ocorre a união entre o cátion e o ânion em **2**, contribuindo assim para a estabilização do arranjo cristalino.

A Tabela 4.6 reúne os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes do composto **2**.

**Tabela 4.6.** Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **2**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U1-O10	1,767(4)	O10-U1-O20	176,23(2)
U1-O20	1,761(4)	O1-U1-O2	157,01(1)
U1-O1	2,298(4)	O10-U1-O3	91,72(2)
U1-N1	2,581(4)	O20-U1-N2	90,63(2)
U1-N2	2,513(4)	N2-U1-N1	62,83(1)
U1-O2	2,365(4)	O1-U1-N2	62,84(1)
U1-O3	2,329(4)	O1-U1-O3	78,63(1)
N2-N3	1,380(5)	O3-U1-O2	78,57(2)
C6-N2	1,297(6)	O2-U1-N1	77,22(1)

Comparando-se os comprimentos de ligação nos compostos **1** e **2** pode-se observar que **2** apresenta distâncias de ligação, entre o átomo de urânio e os átomos coordenados ao metal provenientes da molécula do ligante, menores do que no complexo **1**. Essa diferença pode ser atribuída a vários fatores, incluindo a aglomeração estérea, a diferença no número e geometrias de coordenação e também porque em **2** a atração eletrostática entre a molécula do ligante, que

apresenta uma única carga negativa, e o átomo de urânio proveniente da uranila com carga positiva divalente é mais intensa do que no em **1** onde há duas moléculas do ligante coordenadas ao átomo do metal.

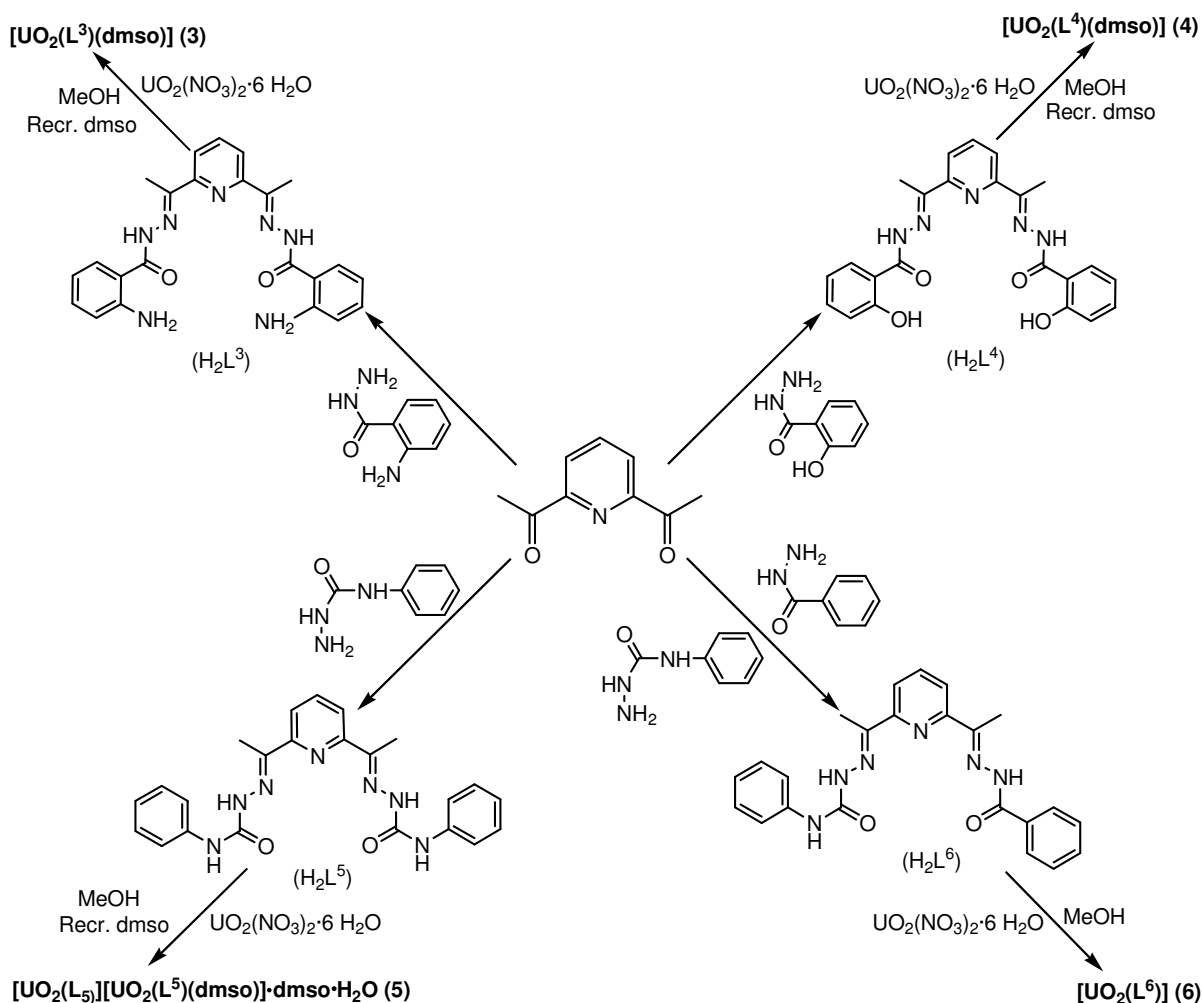
Nos espectros de infravermelho de HL<sup>1</sup> e HL<sup>2</sup> e dos complexos **1** e **2** observa-se bandas fortes entre 1575 a 1373 cm<sup>-1</sup>, que se devem as vibrações C=C e C=N simétricas e assimétricas.

No espectro de infravermelho de **2** é observada uma banda característica do estiramento do íon UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> em 910 cm<sup>-1</sup>. Observa-se também a presença de uma banda muito forte em 1373 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento  $\nu(\text{NO})$ , indicando a presença do íon nitrato, atuando como contra-íon.<sup>48</sup>

A atribuição das bandas mais características dos compostos HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup>, **1** e **2** estão listados na Tabela de IV 5.8 (Pág. 146).

## 4.2 DERIVADOS DE 2,6-DIACETILPIRIDINA

O Esquema 4.2 ilustra as reações de obtenção dos pré-ligantes polidentados e dos complexos de urânio(VI) derivados de 2,6-diacetilpiridina que serão apresentados e discutidos neste sub-capítulo.



**Esquema 4.2.** Esquema da obtenção dos pré-ligantes e dos complexos de urânio derivados de 2,6-diacetilpiridina.

As bases de Schiff H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>5</sup> e H<sub>2</sub>L<sup>6</sup> apresentam de cinco a sete possibilidades de átomos doadores capazes de se coordenar a um centro metálico e através deles foi possível a síntese e a caracterização de quatro novos produtos contendo urânio(VI): [UO<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)(dmsco)] **(3)**, [UO<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)(dmsco)] **(4)**, [UO<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)[UO<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)(dmsco)]·dmsco·H<sub>2</sub>O **(5)** e [UO<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)] **(6)**.

O presente estudo mostra que esses ligantes polidentados formam complexos estáveis com unidades de dióxido de urânio(VI), onde as hidrazonas e as semicarbazonas são desprotonadas nesses complexos estudados, em contraste com o comportamento desses ligantes em complexos de lantanídeos, onde ocorre somente a desprotonação parcial dos grupamentos NH.<sup>20,45,49</sup>

#### 4.2.1. Determinação da estrutura cristalina dos complexos [UO<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)(dmsO)] (3), [UO<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)(dmsO)] (4), [UO<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)] [UO<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)(dmsO)]·dmsO·H<sub>2</sub>O (5) e [UO<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)] (6)

Das reflexões coletadas por difração de raios X, observou-se que os complexos [UO<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)(dmsO)] (3) e [UO<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)(dmsO)] (4) cristalizam no sistema ortorrômbico e grupo espacial *Pnma* (Nº. 62 - *International Tables for Crystallography*).<sup>47</sup> Cada complexo apresenta quatro unidades assimétricas na cela unitária. Eles possuem uma simetria de Laue *mmm*, sendo que o grupo espacial *Pnma* é centrossimétrico.

A Tabela 4.7 resume as condições de reflexão relacionadas ao tipo de Bravais e as condições de reflexão observadas para as classes integrais, zonais e seriais para o grupo espacial *Pnma*, correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos  $2_1$ ,  $n$ ,  $m$  e  $a$ . Da ausência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices  $hkl$ , confirmou-se o tipo de Bravais *P* para a rede tridimensional.

**Tabela 4.7.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica dos complexos 3 e 4, pertencentes ao grupo espacial *Pnma*.

Domínio da condição	Reflexão	Condição observada	Elemento de simetria	Direção cristalográfica
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais <i>P</i>	-
Zonal	$0kl$	$h + l = 2n$	$n$	[1 0 0]
Zonal	$h0l$	$h = 2n$	$a$	[0 1 0]
Serial	$h00$	$h = 2n$	$2_1$	[1 0 0]
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$2_1$	[0 1 0]
Serial	$00l$	$l = 2n$	$2_1$	[0 0 1]

O composto [UO<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)] [UO<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)(dmsO)]·dmsO·H<sub>2</sub>O (5) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial *P1* (Nº. 2 - *International Tables for Crystallography*).<sup>47</sup> Após a realização de uma análise cuidadosa das condições de reflexão, não foi possível

encontrar uma simetria de Laue superior a  $\bar{1}$ . A cela unitária triclinica inclui duas fórmulas elementares do complexo **5**.

O complexo  $[\text{UO}_2(\text{L}^6)]$  (**6**) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  (Nº. 14 - *International Tables for Crystallography*).<sup>47</sup> Este grupo espacial é centrossimétrico, apresenta simetria Laue  $2/m$  e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária.

Das reflexões coletadas e analisando-se especificamente a classe integral ( $hkl$ ), não ocorrem extinções sistemáticas. Desta observação deduz-se que a cela unitária apresenta tipo de Bravais  $P$ . A Tabela 4.8 mostra as condições de reflexão observadas para as classes integral ( $hkl$ ), zonal ( $h0l$ ) e seriais ( $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$ ), vinculadas ao tipo de Bravais. O conteúdo de cela é gerado pelos operadores  $\bar{1}$ ,  $2_1$ , bem como, um plano de espelhamento-translação  $n$ .

O grupo espacial  $P2_1/n$  é uma variante do grupo espacial  $P2_1/c$ , quando o eixo cristalográfico  $a$  é trocado por  $c$ . A unidade assimétrica apresenta coordenadas pontuais entre  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1/4$ ;  $0 \leq z \leq 1$ .

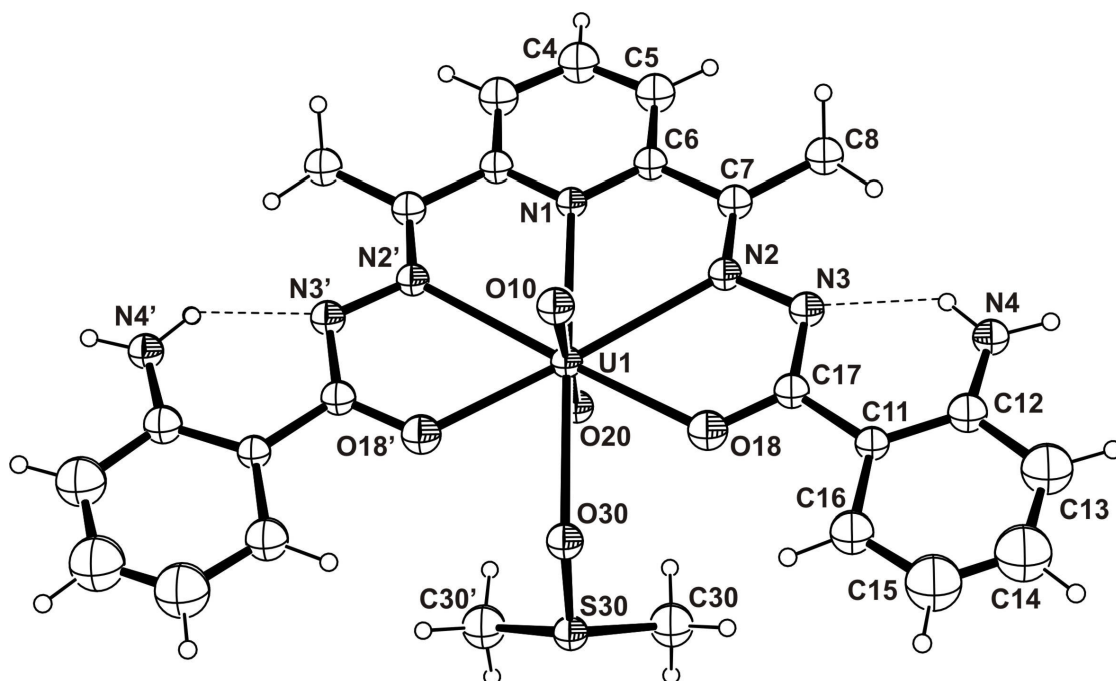
**Tabela 4.8.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do complexo **6**, pertinentes ao grupo espacial  $P2_1/n$ .

Domínio da condição	Reflexão	Condição observada	Elemento de simetria	Direção cristalográfica
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais $P$	-
Zonal	$h0l$	$h + l = 2n$	$n \perp b$	$[0\ 1\ 0]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$2_1 // b$	$[0\ 1\ 0]$

As informações da coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina dos complexos  $[\text{UO}_2(\text{L}^3)(\text{dmsO})]$  (**3**),  $[\text{UO}_2(\text{L}^4)(\text{dmsO})]$  (**4**),  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)][\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsO})] \cdot \text{dmsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**) e  $[\text{UO}_2(\text{L}^6)]$  (**6**), estão apresentadas na Tabela 5.2 (Pág. 139).

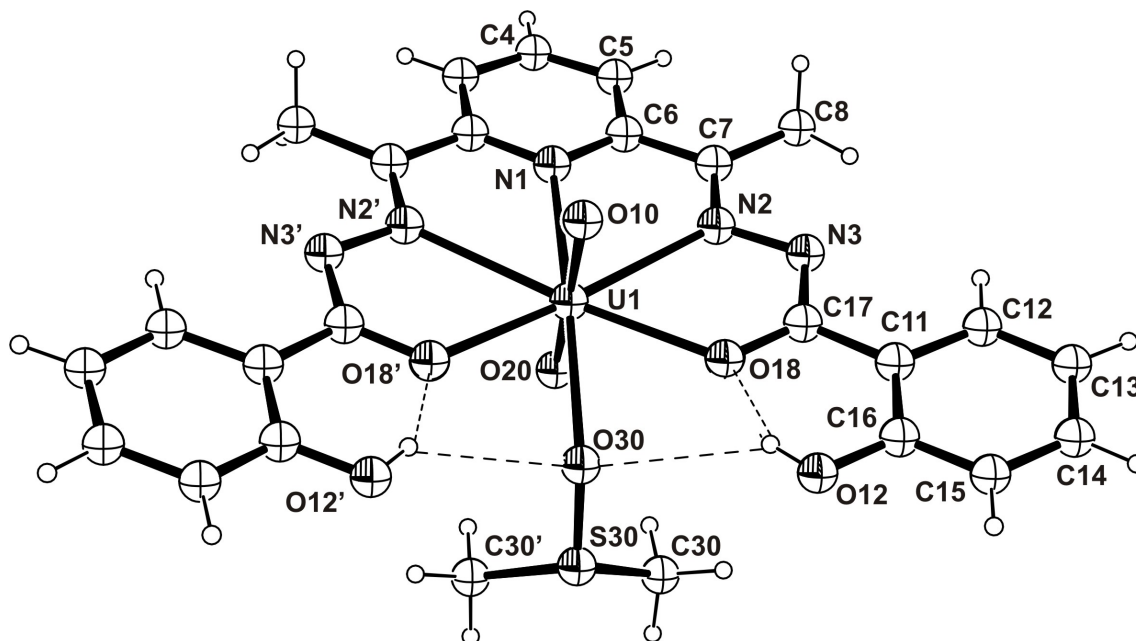
#### 4.2.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos complexos $[\text{UO}_2(\text{L}^3)(\text{dmsO})]$ (3), $[\text{UO}_2(\text{L}^4)(\text{dmsO})]$ (4), $[\text{UO}_2(\text{L}^5)][\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsO})]\cdot\text{dmsO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5) e $[\text{UO}_2(\text{L}^6)]$ (6)

No composto **3**, a unidade assimétrica está constituída por meia molécula do composto; a outra metade é reproduzida através de um plano de reflexão que passa pelos átomos C4, N1 U1, O30 e S30, envolvendo o operador de simetria  $x, -y+1/2, z$ . A projeção ORTEP correspondente ao composto **3** é mostrada na Figura 4.10, juntamente com a numeração dos átomos.



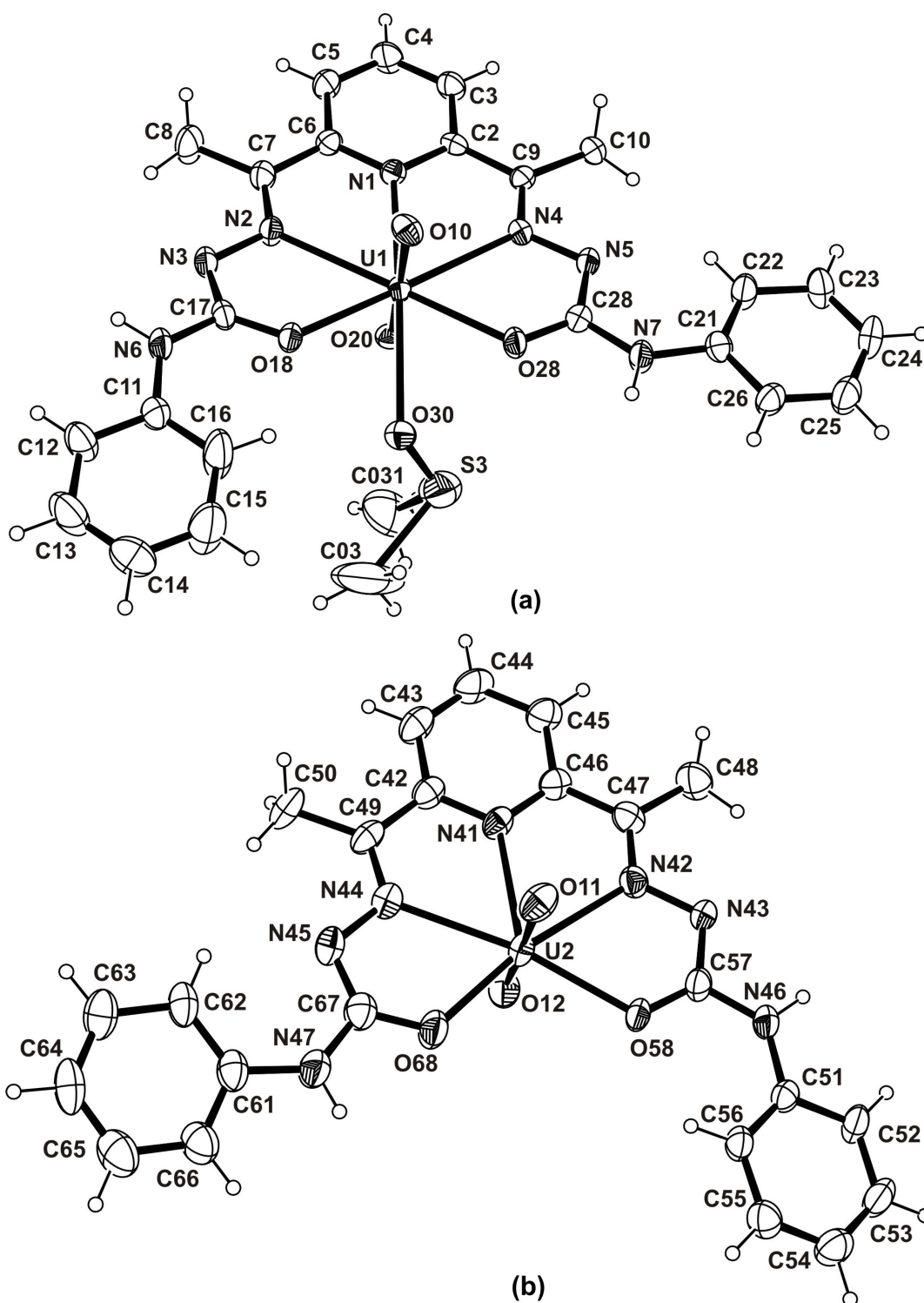
**Figura 4.10.** Diagrama ORTEP do complexo  $[\text{UO}_2(\text{L}^3)(\text{dmsO})]$  (**3**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Operador de simetria: (')  $x, -y+1/2, z$ .

No complexo **4**, semelhantemente ao complexo **3**, a parte assimétrica é constituída por meia molécula do composto; a outra metade é reproduzida através de um plano de reflexão que passa pelos átomos C4, N1 U1, O30 e S30, envolvendo o operador de simetria  $x, -y+1/2, z$ . A Figura 4.11 mostra uma projeção ORTEP da molécula de  $[\text{UO}_2(\text{L}^4)(\text{dmsO})]$ , com o esquema de numeração dos átomos.



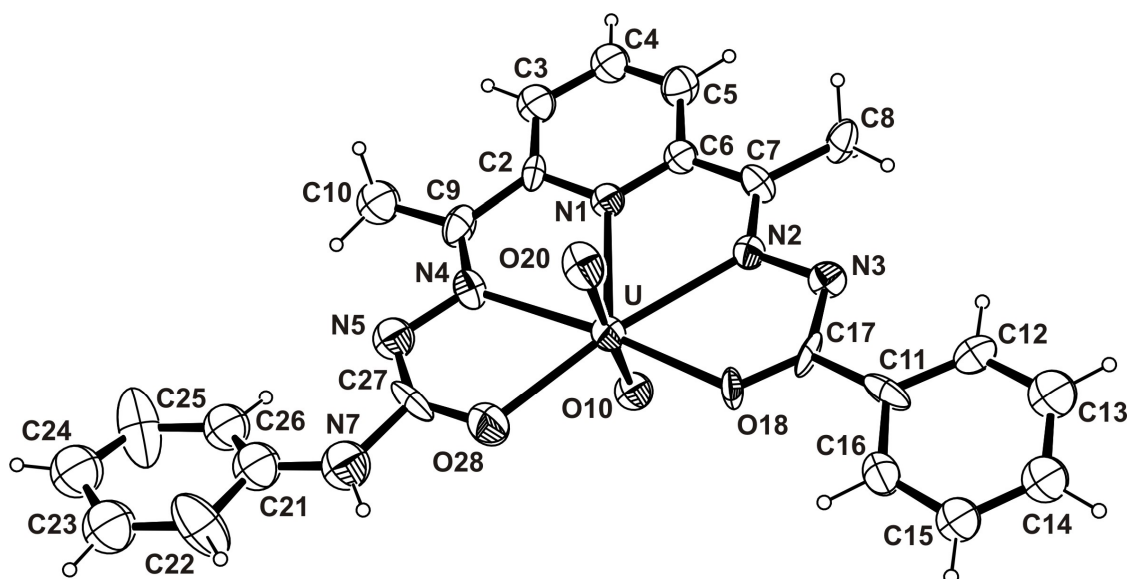
**Figura 4.11.** Diagrama ORTEP do complexo  $[\text{UO}_2(\text{L}^4)(\text{dmsO})]$  (**4**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Operador de simetria: (')  $x, -y+1/2, z$ .

A parte assimétrica do composto **5** é constituída por duas moléculas distintas,  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsO})]$  e  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)]$ , além de uma molécula de dimetilsulfóxido livre e uma molécula de água como solvatos de cristalização. No composto **6** a unidade assimétrica está constituída por uma molécula e a cela unitária contém quatro moléculas do complexo. Nas Figuras 4.12 e 4.13 são mostradas as projeções ORTEP das duas unidades assimétricas, de **5** e **6**, respectivamente, juntamente com a respectiva simbologia dos átomos.



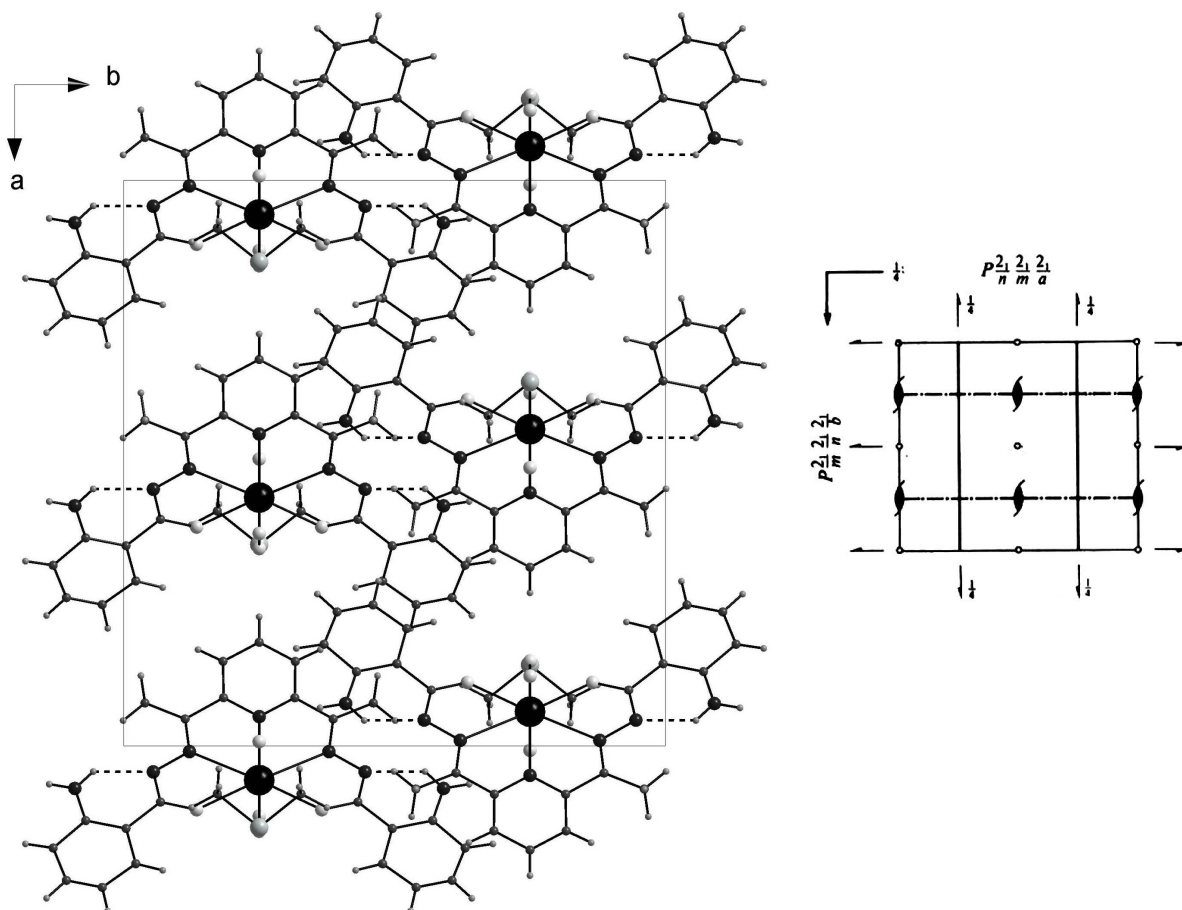
**Figura 4.12.** Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **5**. Em (a) a representação de  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsu})]$  e em (b) de  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)]$ . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Por motivo de clareza foram omitidas as moléculas de dmsu e  $\text{H}_2\text{O}$  livres presentes no composto **5**.





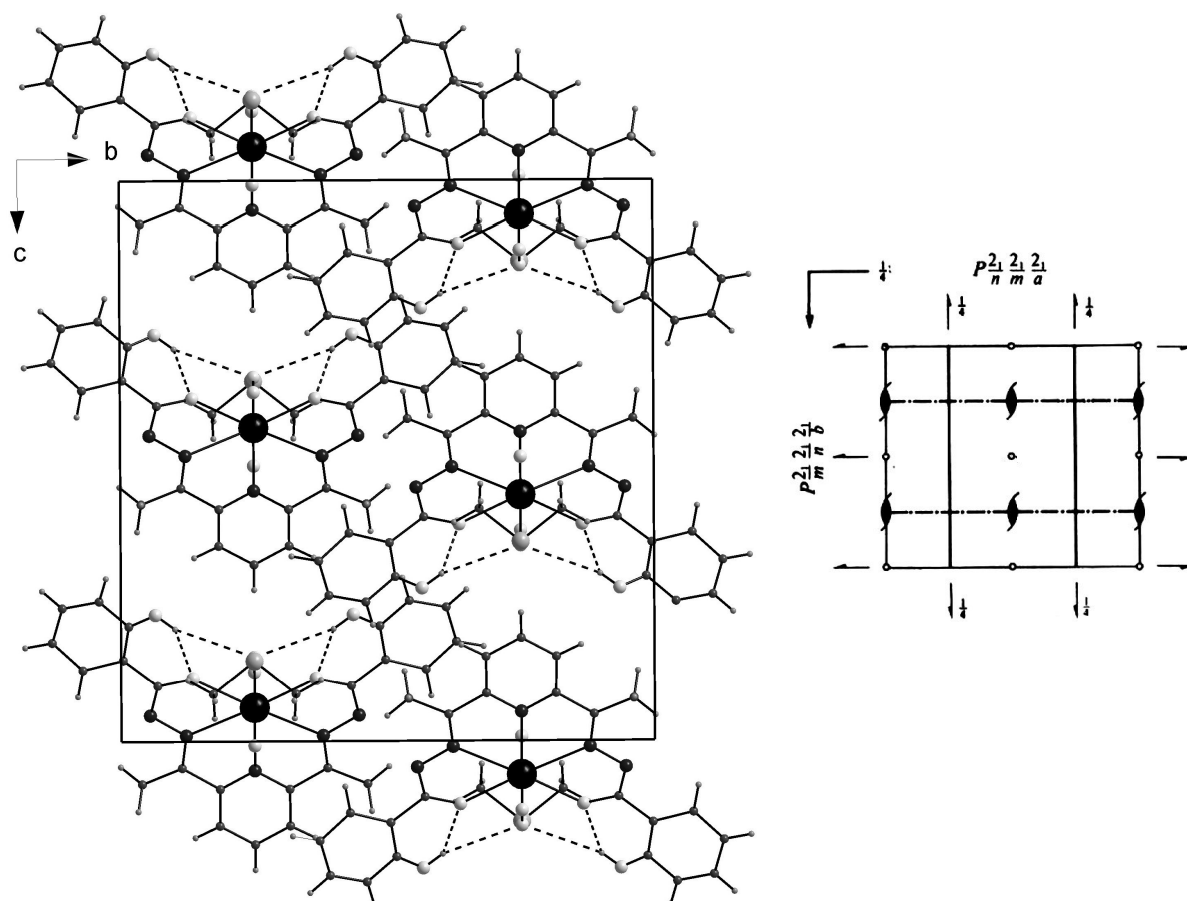
**Figura 4.13.** Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto  $[UO_2(L^6)]$  (**6**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

A representação do preenchimento da cela unitária ortorrômbica de **3** está ilustrada na Figura 4.14. Esta projeção é mostrada segundo o plano cristalográfico  $ab$ , em uma tentativa de estabelecer uma comparação com a projeção dos correspondentes elementos de simetria do grupo espacial  $Pnma$  reproduzidos da *International Tables for Crystallography*.<sup>47</sup> Comparando-se essas projeções é possível observar a presença de um centro de inversão no centro da cela unitária, operadores de simetria cristalográficos  $2_1$  e planos de reflexão localizados a  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{3}{4}$  do eixo cristalográfico  $b$ .



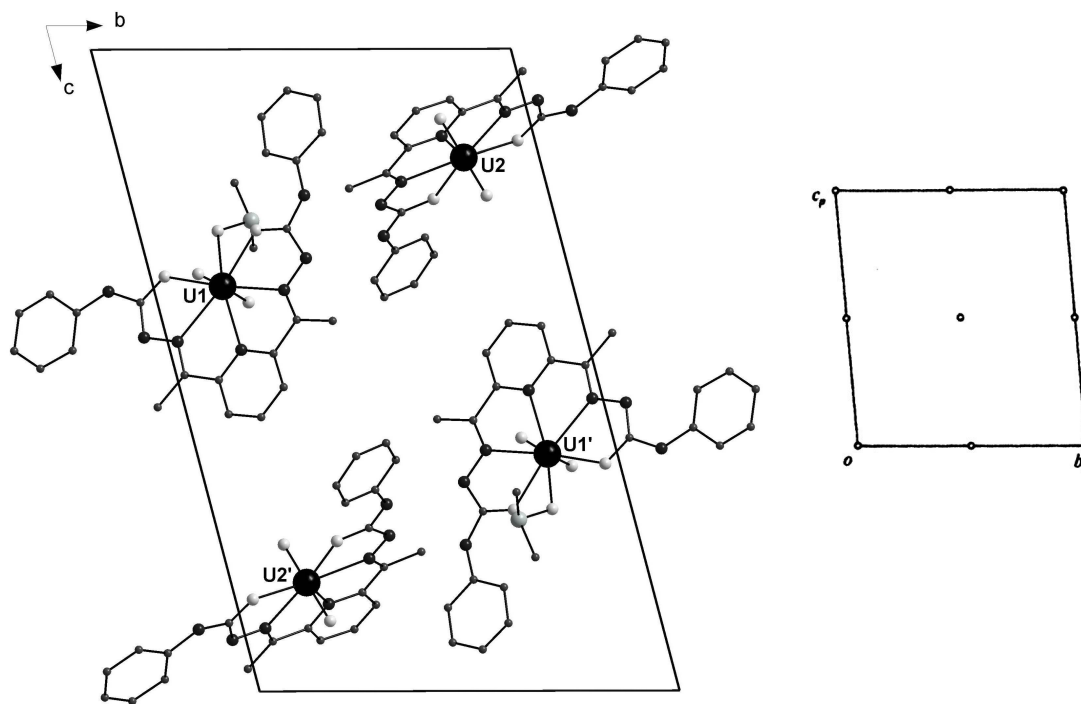
**Figura 4.14.** Projeção da cela unitária ortorrômbica de **3** no plano cristalográfico *ab* (esq.) e projeções dos operadores de simetria presentes em uma cela unitária genérica, correspondente ao grupo espacial *Pnma* (dir.).

A representação completa do preenchimento da cela unitária de **4** está ilustrada na Figura 4.15, que também mostra os elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial *Pnma*, reproduzido da *International Tables for Crystallography*.<sup>47</sup> Comparando-se as duas figuras é possível verificar na cela unitária do composto **4** a presença dos seguintes elementos de simetria: centro de inversão no centro da cela unitária, operadores de simetria cristalográficos  $2_1$  e planos de reflexão localizados a  $1/4$  e  $3/4$  do eixo cristalográfico *b*, paralelos ao eixo cristalográfico *c*.



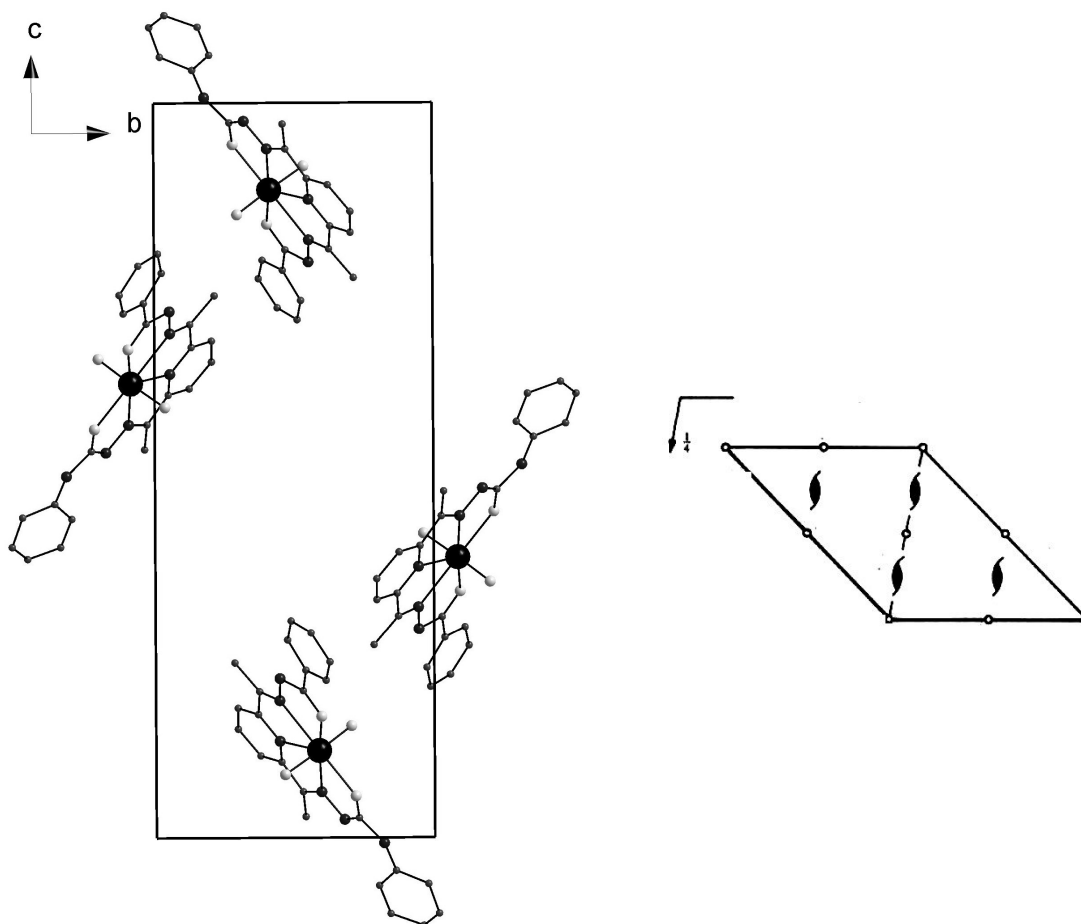
**Figura 4.15.** Projeção da célula unitária ortorrômbica de **4** no plano  $bc$  (esq.) e diagrama para o grupo espacial  $Pnma$  (dir.), extraído da *International Tables for Crystallography*.

No composto **5**, a unidade assimétrica é constituída por duas moléculas distintas. A disposição espacial destas duas moléculas da unidade assimétrica está ilustrada na Figura 4.16, que também demonstra os elementos de simetria correspondentes do grupo espacial  $P1$ , reproduzidos da *International Tables for Crystallography*.<sup>47</sup> Comparando-se as duas figuras é possível observar na célula unitária do produto **5** o centro de inversão cristalográfico, no centro da célula.



**Figura 4.16.** Projeção do conteúdo da cela unitária triclínica de **5** no plano cristalográfico *bc* (esq.) e diagrama para o grupo espacial *P1* (dir.), extraído da *International Tables for Crystallography*. Por motivo de clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de água e DMSO como solvato de cristalização.

A Figura 4.17 ilustra a projeção no plano *ac* da cela unitária de **6** e os elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial *P2<sub>1</sub>/n* reproduzidos da *International Tables for Crystallography*.<sup>47</sup> Devido a disposição espacial das moléculas na cela unitária do composto **6** não é possível identificar na Figura 4.17 os eixos helicoidais *2<sub>1</sub>*, mas somente o centro de inversão no centro da cela.



**Figura 4.17.** Projeção no plano cristalográfico  $ac$  da cela unitária de **6** mostrando as quatro fórmulas elementares (esq.) e diagrama para o grupo espacial  $P2_1/n$ , extraído de *International Tables for Crystallography* (dir.).

### Ligações e Interações

No complexo  $[UO_2(L^3)(dmsO)]$  (**3**) (Fig. 4.10, Pág. 51), o átomo de urânio(VI) da uranila, está coordenado a uma molécula do ligante na forma pentadentada. A oitava posição do poliedro de coordenação para o átomo de urânio, é ocupada por uma molécula do solvente dimetilsulfóxido. Observa-se nesse complexo um ângulo de  $176,4(4)^\circ$  entre O20-U1-O10, que associado aos ângulos entre O18-U1-N2, O18-U1-O30 e N2-U1-N1, geram a formação de um poliedro de coordenação na forma de uma bipirâmide hexagonal distorcida. Os átomos de oxigênio provenientes do íon  $UO_2^{2+}$  ocupam as posições apicais da bipirâmide. Há um pequeno desvio da planaridade que pode ser encontrado para o plano hexagonal (r.m.s.  $0,1176 \text{ \AA}$  para o plano formado pelos átomos U1, O18, N2, N1, N2', O18' e O30).

Um exemplo semelhante a este pode ser observado no complexo obtido por Bino e colaboradores (Fig. 3.24, Pág. 23), em que 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, que ocupa a oitava posição da esfera de coordenação do metal, na forma de uma bipirâmide hexagonal.<sup>39</sup>

A distância de ligação entre o metal e o átomo de oxigênio da molécula de solvente dimetilsulfóxido, U1-O30 2,626(8) Å, está de acordo com o comprimento de ligação encontrado no complexo [UO<sub>2</sub>(dapsc)(H<sub>2</sub>O)], de 2,683(2) Å.<sup>39</sup> O comprimento de ligação entre U1-O10 é de 1,760(9) Å e U1-O20 é de 1,766(8) Å. É importante destacar que esses comprimentos de ligação apresentam um valor bem menor que os outros comprimentos entre o átomo de urânio e os átomos de oxigênio do ligante e solvente, isso se deve ao caráter de ligação dupla que leva a um menor comprimento de ligação.

No estado sólido, o complexo **3** apresenta interações intramoleculares e intermoleculares clássicas via ligações de hidrogênio. Estas interações ocorrem entre átomos de nitrogênio e oxigênio. Observam-se ligações de hidrogênio intramoleculares envolvendo os átomos N4-H4A...N3, como mostrado na Figura 4.10. A ligação de hidrogênio intermolecular para os átomos N4-H4B...O20' é observada para a molécula gerada pelo operador de simetria: (') -x+1, -y, -z+1.

Na Tabela 4.9 estão apresentados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes.

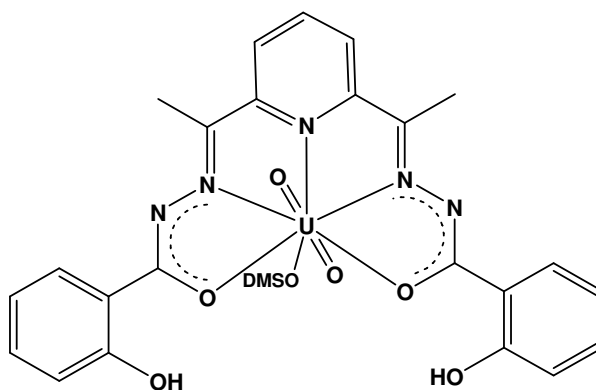
**Tabela 4.9.** Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo **3**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U1-O10	1,760(9)	O20-U1-O10	176,4(4)
U1-O20	1,766(8)	N1-U1-O30	167,9(3)
U1-N1	2,644(9)	O18-U1-O18'	120,0(3) <sup>a)</sup>
U1-N2	2,614(7)	O18-U1-O30	61,23(2)
U1-O18	2,338(6)	O18-U1-N2	60,0(2)
U1-O30	2,626(8)	N2-U1-N1	59,94(2)
N2-N3	1,375(9)		
O18-C17	1,288(1)		

a) Operador de simetria: x, -y+1/2, z.

A geometria de coordenação para o átomo de urânio no complexo **4** (Fig. 4.11, Pág. 52) se apresenta na forma de uma bipirâmide hexagonal e o plano equatorial formado pelos átomos que estão coordenados ao metal apresentam ângulos que variam de 59,8(2) a 61,8(2)°, sendo muito próximos a 60° (desvio máximo dos mínimos quadrados para o plano formado pelos átomos O18, N2, N1, N2', N18': r.m.s. 0,1166 Å).

Em **4**, não é observada uma significativa variação nas ligações da hidrazona que é duplamente desprotonada neste complexo com relação à estrutura do pré-ligante. Entretanto, a ligação dupla C7=N2, de 1,131(1) Å, são consideravelmente menores que as respectivas ligações na molécula da hidrazona livre C6=N4, de 1,301(9) Å, e C10=N5, de 1,278(9) Å. Isso se deve à deslocalização da densidade eletrônica que ocorre nas ligações C17=O18, de 1,282(15) Å, e C17-N3, de 1,321(14) Å, como uma consequência da formação do complexo.<sup>50</sup> Esta situação pode ser melhor descrita através da representação das ligações na Figura 4.18.



**Figura 4.18.** Representação da deslocalização eletrônica do composto **4**.

Os substituintes OH do grupamento salicílico em **4** apresentam uma desordem posicional em relação ao C12 e C16. Sendo o OH encontra-se ligado ao C16 com um porcentagem de 80%, o que permite a existência de ligações de hidrogênio intramoleculares envolvendo os átomos O12-H12...O18, O12'-H12'...O18', O12-H12...O30 e O12'-H12'...O30', como pode ser observado na Figura 4.11. E em 20%, o OH apresenta-se ligado ao C12, podendo realizar ligações de hidrogênio com o átomo N3.

A Tabela 4.10 inclui os valores das distâncias e ângulos de ligações selecionados.

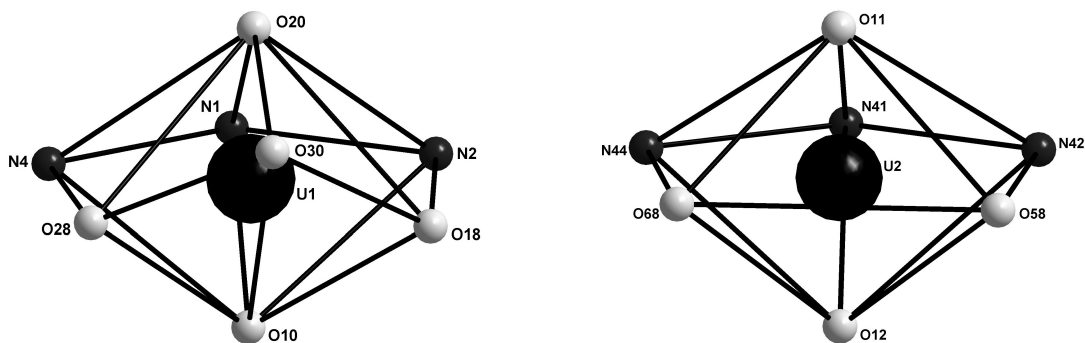
**Tabela 4.10.** Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo **4**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U1–O10	1,77(1)	O20–U1–O10	175,16(4)
U1–O20	1,755(1)	N1–U1–O30	166,05(3)
U1–N1	2,65(1)	O18–U1–O18 <sup>a)</sup>	119,2(4) <sup>a)</sup>
U1–N2	2,613(9)	O18–U1–O30	61,8(2)
U1–O18	2,389(8)	O18–U1–N2	60,07(9)
U1–O30	2,527(9)	N2–U1–N1	59,8(2)
N2–N3	1,388(1)		
O18–C17	1,282(1)		

a) Operador de simetria: x, -y+1/2, z.

O composto **5** (Fig. 4.12, Pág. 53), surpreendentemente apresenta na unidade assimétrica duas moléculas com diferentes números de coordenação para o átomo de urânio (7 e 8). Na Figura 4.19, observa-se as duas representações esquemáticas dos poliedros de coordenação dos átomos de urânio encontrados no composto **5**. Quando o átomo de urânio da uranila, encontra-se coordenado a uma molécula do ligante pentadentado e a uma molécula do solvente dimetilsulfóxido, forma um poliedro de coordenação na forma de uma bipirâmide hexagonal,  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsO})]$ . Entretanto, quando o átomo de urânio da uranila coordena-se somente a uma molécula do ligante, a geometria encontrada é de bipirâmide pentagonal,  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)]$ .





**Figura 4.19.** Representação esquemática dos poliedros de coordenação para os átomos de urânio no composto **5**, esfera de coordenação em  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsu})]$  (esq.) e esfera de coordenação em  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)]$  (dir.).

As ligações na molécula de  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsu})]$  são similares às ligações encontradas nos complexos **3** e **4**, em que uma molécula do solvente dimetilsulfóxido coordena-se ao átomo do metal. Além das moléculas  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsu})]$  e  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)]$  a unidade assimétrica de **5** é constituída ainda por uma molécula de dimetilsulfóxido e uma molécula de água, como solvatos de cristalização.

O ligante pentadentado 2,6-diacetilpiridinafenilsemicarbazona é quase planar em ambos as moléculas encontradas em **5**, existindo um máximo de desvio planar incluindo todos os átomos do ligante  $\text{L}^5$ , com exceção dos anéis das fenilas das unidades da semicarbazona, de 0,18 Å (r.m.s.: 0,0747 Å) em  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)]$  e 0,081 Å (r.m.s.: 0,0051 Å), em  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsu})]$ . Os anéis das fenilas estão ligeiramente torcidos em relação aos átomos do ligante coordenados ao centro metálico, com ângulos de 2,1° e 11,8°, para  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)]$  e  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsu})]$ , respectivamente.

Os valores dos ângulos e das distâncias de ligação mais relevantes para o produto **5** estão listados na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11.** Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados para os complexos do produto **5**. Desvios padrão entre parênteses.

[UO <sub>2</sub> (L <sup>5</sup> )(dmsO)]		[UO <sub>2</sub> (L <sup>5</sup> )]	
U1–O10	1,752(5)	U2–O11	1,748(6)
U1–O20	1,763(5)	U2–O12	1,762(6)
U1–O18	2,360(5)	U2–O58	2,341(5)
U1–O28	2,368(5)	U2–O68	2,273(6)
U1–N2	2,559(6)	U2–N42	2,505(7)
U1–N4	2,583(6)	U2–N44	2,503(7)
U1–N1	2,610(6)	U2–N41	2,502(7)
U1–O30	2,673(6)	O58–C57	1,27(1)
O28–U1–O18	113,71(2)	O68–U2–O58	105,5(2)
O18–U1–N2	61,5(2)	O58–U2–N42	63,6(2)
O28–U1–N4	61,3(2)	O68–U2–N44	63,6(2)
N2–U1–N1	61,6(2)	N42–U2–N41	63,8(2)
N4–U1–N1	61,1(2)	N44–U2–N41	63,5(2)

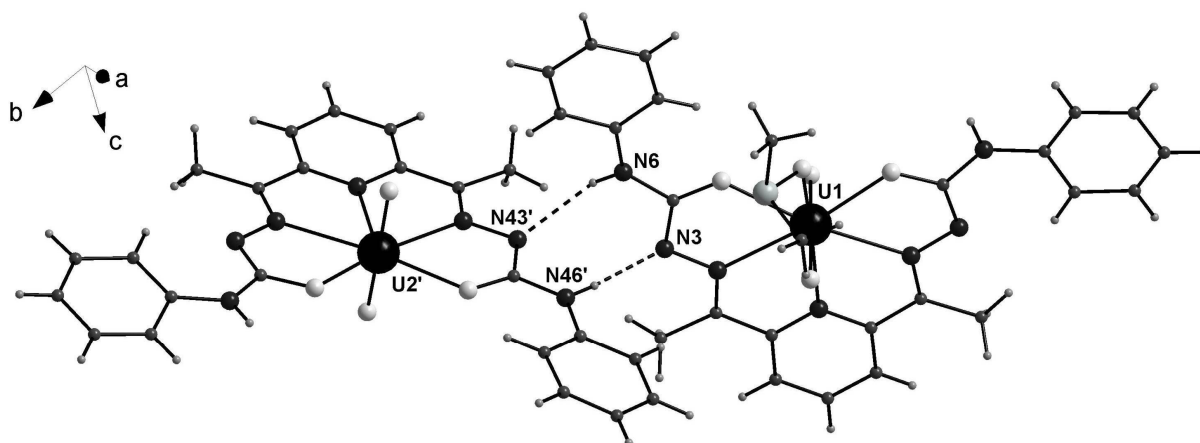
É interessante ressaltar que o alongamento do comprimento de ligação, de 0,108 Å em U1-N1, com relação a U2-N41, provavelmente se deve à coordenação de uma molécula de dimetilsulfóxido a [UO<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)] em virtude do efeito *trans* do dmsO. Observa-se que o comprimento de ligação longo entre U1-O30 é resultante de uma interação fraca, de 2,673(6) Å, pois como observado no complexo [UO<sub>2</sub>(dmsO)<sub>5</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, os comprimentos de ligação entre o átomo de urânio e os átomos de oxigênio das moléculas de dimetilsulfóxido são significativamente menores, apresentando o valor de 2,38(1) Å.<sup>51</sup>

Na molécula [UO<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)(dmsO)], em que o número de coordenação é oito, as ligações U-N são mais longas (variam de 2,559(6) a 2,610(6) Å) que na molécula em que o número de coordenação é sete (variação de 2,502(7) a 2,505(7) Å). Essa variação dos comprimentos de ligação, entre [UO<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)] e [UO<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)(dmsO)], pode ser devido à aglomeração estérea da esfera de coordenação no plano equatorial, ao aumento do número de coordenação e à presença de uma molécula de dimetilsulfóxido adicional.

É interessante observar em **5** a posição do dmsO em comparação ao complexo **4** (Fig. 4.11, Pág. 52). Essa variação posicional da molécula do solvente

pode ser explicada pela aproximação de uma molécula de água de solvato, aos átomos N7-H7, e a formação de uma ligação de hidrogênio entre esses átomos.

A estrutura cristalina de **5** revela que as duas moléculas de  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsO})]$  e  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)]$  se unem através de duas ligações de hidrogênio intermoleculares, envolvendo moléculas individuais operadas por translação, e geradas pelas operações de simetria ( $'$ )  $x-1, y, z$  para  $\text{N6-H6}\cdots\text{N43}'$  e  $\text{N46}'\text{-H46}'\cdots\text{N3}$ , como pode se observado na Figura 4.20. Além destas duas interações há ainda a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares envolvendo  $\text{N47-H47}\cdots\text{O60}''$  e  $\text{N47-H47}\cdots\text{S6}''$ , nas moléculas geradas pela operação de simetria ( $''$ )  $x+1, y+1, z$ , sendo que  $\text{O60}''$  e  $\text{S6}''$  são provenientes de uma molécula do solvente dimetilsulfóxido livre.



**Figura 4.20.** Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares que unem as moléculas  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)(\text{dmsO})]$  e  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)]$  do composto **5**. Operadores de simetria: ( $'$ )  $x-1, y, z$ .

O complexo  $[\text{UO}_2(\text{L}^6)]$  (**6**) (Fig. 4.13, Pág. 54), apresenta número de coordenação igual a sete, o que indica a mesma esfera de coordenação para o átomo de urânio que no complexo de urânio com 2,6-diacetilpiridina-bis(metoxibenzoil-hidrazona), que mostra uma coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal distorcida para o átomo do metal.<sup>38</sup>

O pré-ligante assimétrico  $\text{H}_2\text{L}^6$  é constituído por uma hidrazona e também uma semicarbazona com a 2,6-diacetilpiridina. O ligante é duplamente desprotonado (hidrazona e semicarbazona) e forma um composto neutro com urânio(VI), sendo a primeira estrutura cristalina e molecular caracterizada com um ligante misto de hidrazonas e semicarbazonas.

Os comprimentos de ligação para U-N em **6** variam de 2,50(3) a 2,56(2) Å e são menores que os valores encontrados para os complexos de urânio com número

de coordenação oito, demonstrando que a presença de um menor impedimento estérico no plano equatorial para átomo de urânio faz com que os átomos doadores da molécula do ligante se aproximem mais do metal, gerando assim comprimentos de ligação menores.

O ângulo O18-U-O28, de 109,9(6)°, é maior que o ângulo correspondente encontrado para [UO<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)] de 105,5(2)°, o que mostra uma tensão estérica desproporcional para a esfera de coordenação. Isso pode ser comprovado aquecendo-se o composto [UO<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)] em dmsO o que resulta na formação de uma solução vermelha e um aduto com o comportamento similar ao de **3**, **4** e **5**. Os cristais, entretanto decompõem-se rapidamente quando removidos do solvente, sugerindo assim uma composição de [UO<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)] e [UO<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)(dmsO)]. Mas devido a isso, não foi possível à realização da análise da estrutura por difração de raios X do composto recristalizado a partir de **6**, em dimetilsulfóxido.

A Tabela 4.12 resume os comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo [UO<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)].

**Tabela 4.12.** Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo **6**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U–O10	1,789(2)	O10–U–O20	176,3(8)
U–O20	1,780(2)	O18–U–N1	124,8(7)
U–O18	2,292(1)	O18–U–O28	109,9(6)
U–O28	2,32(1)	N4–U–O28	63,7(8)
U–N1	2,56(2)	N2–U–O18	63,2(7)
U–N2	2,51(2)	N1–U–N2	61,6(8)
U–N4	2,50(3)	N1–U–N4	61,5(7)
N2–N3	1,39(3)		
N4–N5	1,42(3)		
O18–C17	1,27(2)		
O28–C27	1,32(2)		

O sucesso da síntese do ligante assimétrico H<sub>2</sub>L<sup>6</sup> e seu complexo de urânio podem fornecer uma ferramenta valiosa para o desenvolvimento da química de coordenação de ligantes assimétricos com lantanídeos e actinídeos.

O presente estudo mostrou os pré-ligantes de 2,6-diacetilpiridina com hidrazonas e semicarbazonas formam complexos estáveis com urânio(VI). Estes complexos em que o átomo de urânio apresenta número de coordenação sete e oito demonstram uma estabilidade elevada, apesar do efeito estérico dos ligantes pentadentados, e por serem relativamente rígidos, mas que é compensado pela distorção da esfera de coordenação do átomo do metal.

Nos espectros de infravermelho dos compostos  $H_2L^3$ ,  $H_2L^4$ ,  $H_2L^5$  e  $H_2L^6$  e dos complexos **3**, **4**, **5** e **6** observa-se bandas fortes entre 1598 a 1334  $cm^{-1}$ , que se devem as vibrações C=C e C=N simétricas e assimétricas.

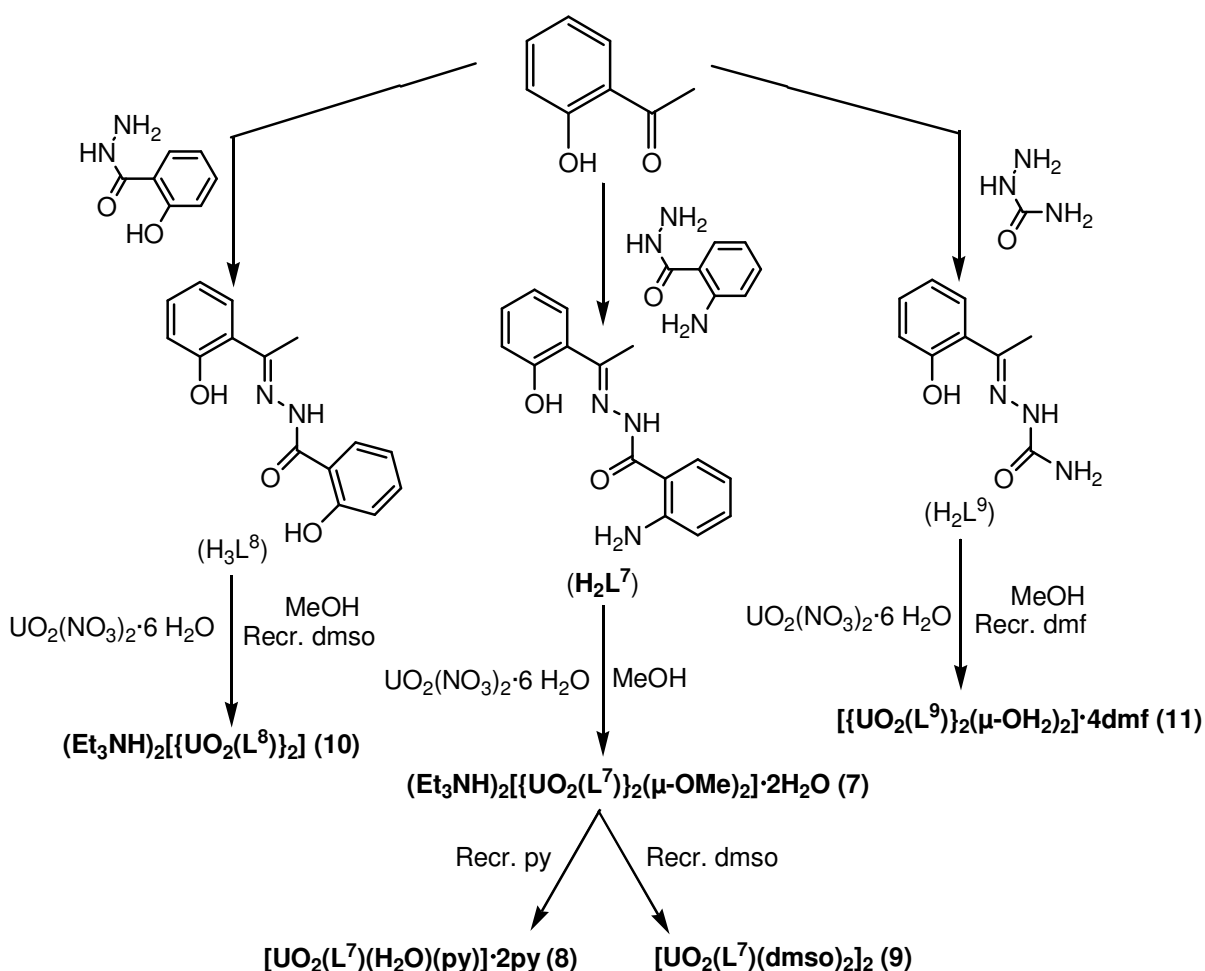
Uma banda referente ao estiramento do íon  $UO_2^{2+}$  é observada em 894  $cm^{-1}$  em **3**, 914  $cm^{-1}$  em **4**, 908  $cm^{-1}$  em **5** e 908  $cm^{-1}$  em **6**. O aparecimento desta banda nos espectros de infravermelho dos complexos, em torno de 900  $cm^{-1}$ , foi de fundamental importância para a caracterização dos compostos sintetizados, sugerindo a presença da uranila nos produtos de complexação.

Comparando-se os espectros de infravermelho dos compostos  $H_2L^3$ ,  $H_2L^4$ ,  $H_2L^5$  e  $H_2L^6$  com os respectivos espectros de infravermelho dos complexos **3**, **4**, **5** e **6**, observa-se que nos espectros de infravermelho dos ligantes a banda referente ao  $\nu(C=O)$  é observada em 1654  $cm^{-1}$ , para  $H_2L^3$ , em 1649  $cm^{-1}$ , para  $H_2L^4$  e em 1687  $cm^{-1}$ , para  $H_2L^5$  e  $H_2L^6$ . Entretanto, pode-se observar que, devido a coordenação do átomo de oxigênio do grupo carbonila ao átomo de urânio, a banda referente ao  $\nu(C=O)$  é quase sempre deslocada para frequências e pode se observada para os complexos **3**, **4**, **5** e **6**, em 1612  $cm^{-1}$ , 1650  $cm^{-1}$ , 1602  $cm^{-1}$  e 1687  $cm^{-1}$ , respectivamente.<sup>48</sup>

As atribuições das bandas mais características de  $H_2L^3$ ,  $H_2L^4$ ,  $H_2L^5$  e  $H_2L^6$  e dos complexos **3**, **4**, **5** e **6** estão listadas na Tabela de IV 5.9 (Pág. 147).

### 4.3 DERIVADOS DE 2-HIDROXIACETOFENONA

Foram sintetizados e caracterizados três diferentes pré-ligantes derivados de 2-hidroxiacetofenona com hidrazidas e semicarbazidas, sendo que a 2-hidroxiacetofenona-aminobenzoil-hidrazona ( $H_2L^7$ ) foi caracterizada também por análise de difração de raios X. Esses três pré-ligantes propiciaram a síntese de cinco novos complexos de urânio(VI):  $(Et_3NH)_2\{[UO_2(L^7)]_2(\mu-Ome)_2\}\cdot 2H_2O$  (**7**),  $[UO_2(L^7)(H_2O)(py)]\cdot 2py$  (**8**),  $[UO_2(L^7)(dmsO)_2]_2$  (**9**),  $(Et_3NH)_2\{[UO_2(L^8)]_2\}$  (**10**) e  $\{[UO_2(L^9)]_2(\mu-OH_2)_2\}\cdot 4dmf$  (**11**), como mostrado no Esquema 4.3.



**Esquema 4.3.** Esquema reacional da obtenção dos pré-ligantes e complexos metálicos derivados de 2-hidroxiacetofenona.