

**4.3.1. Determinação da estrutura cristalina dos compostos  $\text{H}_2\text{L}^7$ ,  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\{\text{UO}_2(\text{L}^7)\}_2(\mu\text{-OMe})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (7),  $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{H}_2\text{O})(\text{py})]\cdot 2\text{py}$  (8), e  $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{dmsO})_2]_2$  (9)**

Realizou-se uma análise das reflexões coletadas por difração de raios X para o composto  $\text{H}_2\text{L}^7$ , que confirmou o tipo de Bravais *P* para simetria ortorrômbica e os elementos de simetria componentes do grupo espacial  $Pna2_1$  (N° 33 - *International Tables for Crystallography*).<sup>47</sup>

Na Tabela 4.13 reúnem-se as condições de reflexão observadas para as classes zonais e seriais correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos  $2_1$ , *n* e *a*. O grupo espacial  $Pna2_1$  é não centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue *mmm* e inclui quatro unidades assimétricas (*Z*) na cela unitária.

**Tabela 4.13.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica do composto  $\text{H}_2\text{L}^7$ , pertencente ao grupo espacial  $Pna2_1$ .

Domínio da condição	Reflexão	Condição observada	Elemento de simetria	Direção cristalográfica
Integral	<i>hkl</i>	-	Tipo de Bravais <i>P</i>	-
Zonal	<i>OkI</i>	$k + l = 2n$	<i>n</i>	[1 0 0]
Zonal	<i>h0I</i>	$h = 2n$	<i>a</i>	[0 1 0]
Serial	<i>h00</i>	$h = 2n$	$2_1$	[1 0 0]
Serial	<i>0k0</i>	$k = 2n$	$2_1$	[0 1 0]
Serial	<i>00I</i>	$l = 2n$	$2_1$	[0 0 1]

Os compostos  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\{\text{UO}_2(\text{L}^7)\}_2(\mu\text{-OMe})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (7),  $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{H}_2\text{O})(\text{py})]\cdot 2\text{py}$  (8), e  $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{dmsO})_2]_2$  (9) cristalizam 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 (*Z*) 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 dos três complexos está atrelada ao tipo de Bravais *P*. As condições de reflexão observadas para as classes integral (*hkl*), zonal (*h0I*) e seriais (*h00*, *0k0*, *00I*), vinculadas ao tipo de Bravais encontram-se Tabela 4.8 (Pág. 50). O conteúdo de cela é gerado pelos operadores  $\bar{1}$ ,  $2_1$ , bem como, um plano de espelhamento-translação *n*.

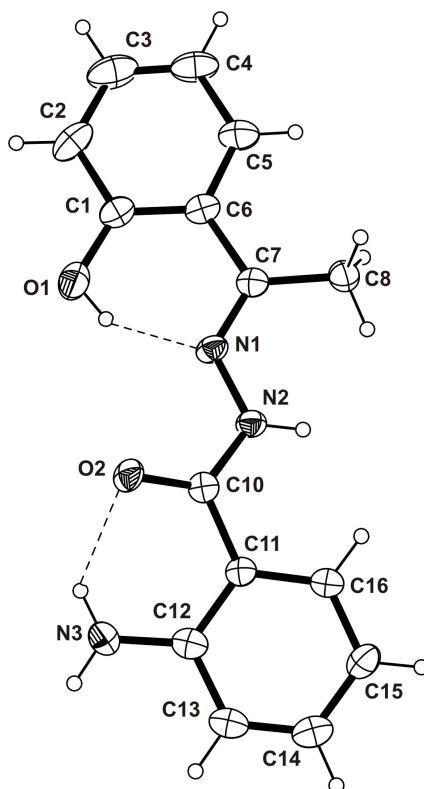
Para a solução da estrutura foi escolhido o grupo espacial não padrão  $P2_1/n$  ao invés de  $P2_1/c$ , porque o valor do ângulo monoclinico  $\beta$  torna-se mais próximo de  $90^\circ$  no primeiro caso. O grupo espacial  $P2_1/n$  é uma variante do grupo espacial  $P2_1/c$ , quando o eixo cristalográfico  $a$  é trocado por  $c$ . A unidade assimétrica apresenta coordenadas pontuais entre  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1/4$ ;  $0 \leq z \leq 1$ .

Os dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ , **7**, **8** e **9** encontram-se na Tabela 5.3 (Pág. 140).

#### 4.3.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ , $(\text{Et}_3\text{NH})_2\{[\text{UO}_2(\text{L}^7)]_2(\mu\text{-OMe})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**), $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{H}_2\text{O})(\text{py})] \cdot 2\text{py}$ (**8**), e $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{dmsO})_2]_2$ (**9**)

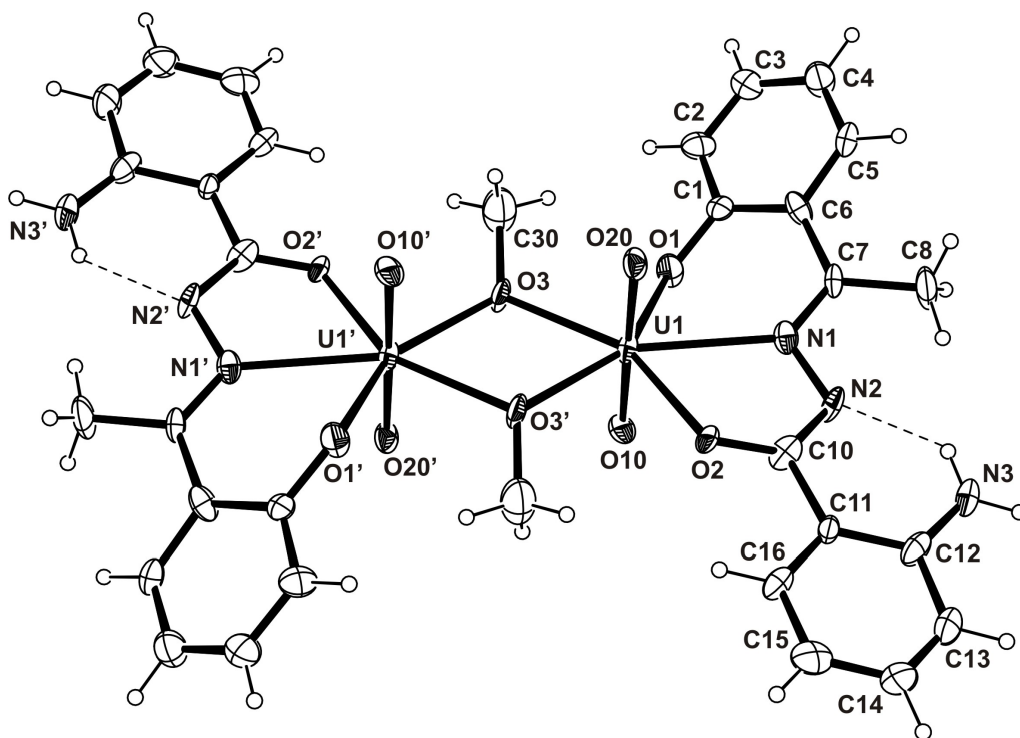
Na Figura 4.21 está mostrada uma projeção ORTEP da molécula do composto  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$  com a simbologia respectiva dos átomos.

A estrutura molecular de  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$  apresenta uma conformação **E** com relação à ligação nitrogênio-carbono imínico,  $\text{C7}=\text{N1}$ , em comparação ao anel fenólico ( $\text{O1}-\text{C1}$ ) e o átomo  $\text{N2}$ .



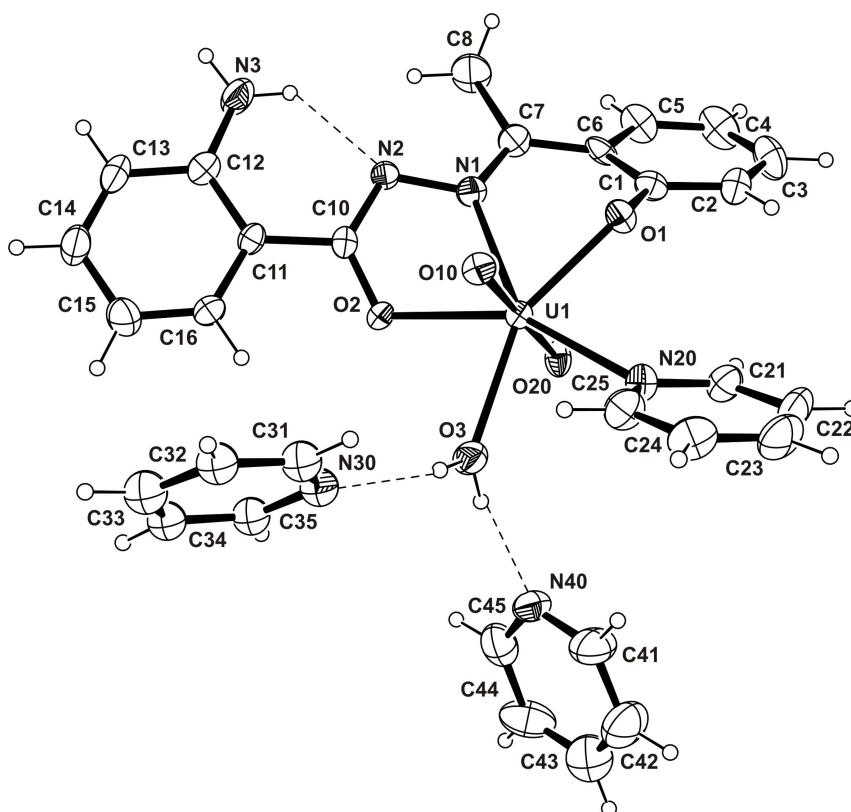
**Figura 4.21.** Projeção ORTEP do composto  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

A parte assimétrica do composto **7** é constituída por meia molécula do ânion complexo e a outra metade é gerada através da operação de simetria  $-x, -y+1, -z$ . A Figura 4.22 mostra uma projeção ORTEP da estrutura do ânion complexo  $[\{UO_2(L^7)\}_2(\mu\text{-OMe})_2]^{2-}$  do composto **7**, com a simbologia respectiva dos átomos.



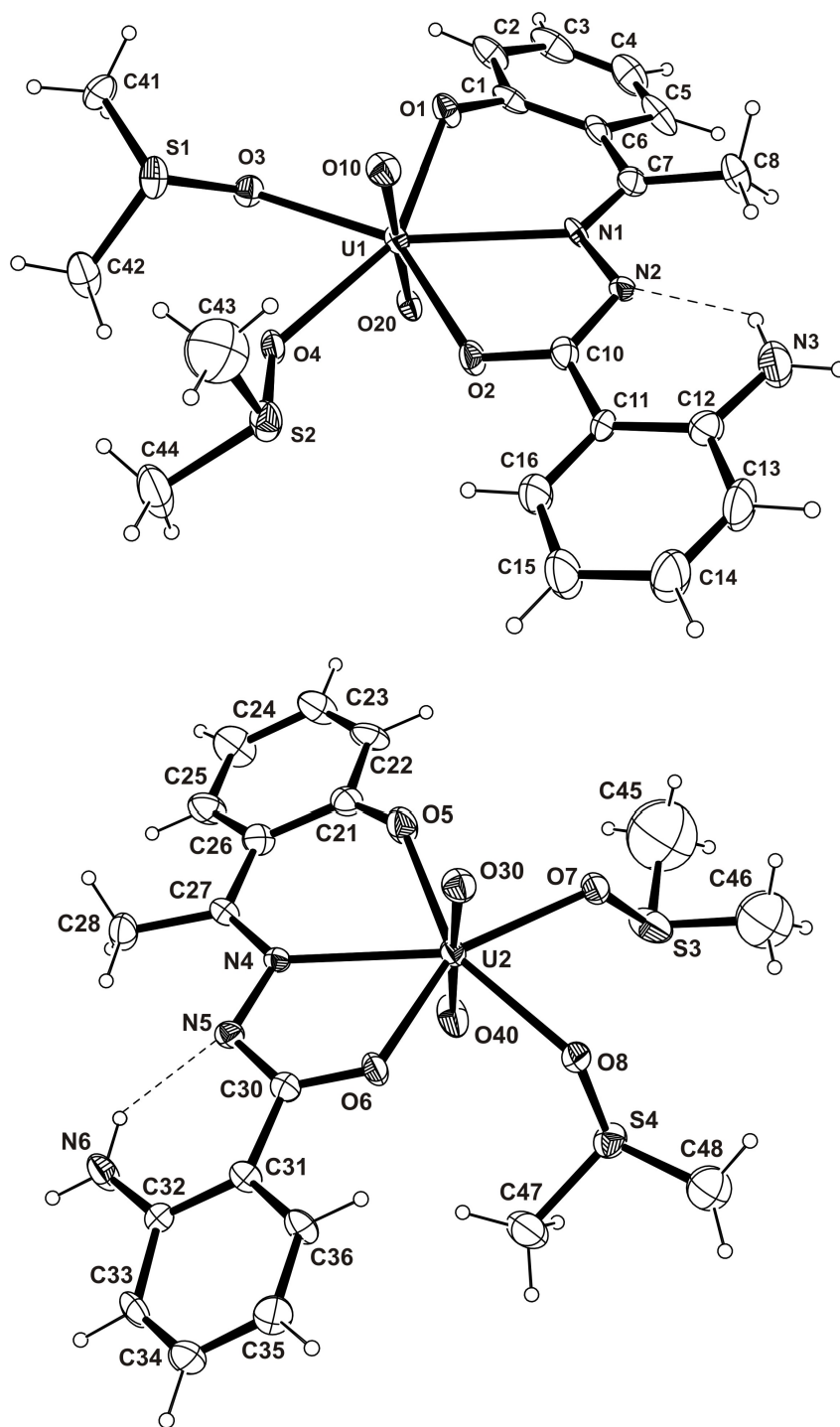
**Figura 4.22.** Projeção ORTEP do ânion  $[\{UO_2(L^7)\}_2(\mu\text{-OMe})_2]^{2-}$  no composto **7**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Por motivo de clareza, foram omitidas as moléculas de água e os cátions trietilamônio. Operador de simetria: (')  $-x, -y+1, -z$ .

Os compostos **8** e **9** apresentam na cela unitária quatro fórmulas elementares do complexo. Nenhum átomo ocupa uma posição cristalográfica especial, sendo que a simetria local destes dois complexos é 1. Na Figura 4.23 está representada uma projeção ORTEP de **8** com a respectiva simbologia dos átomos.



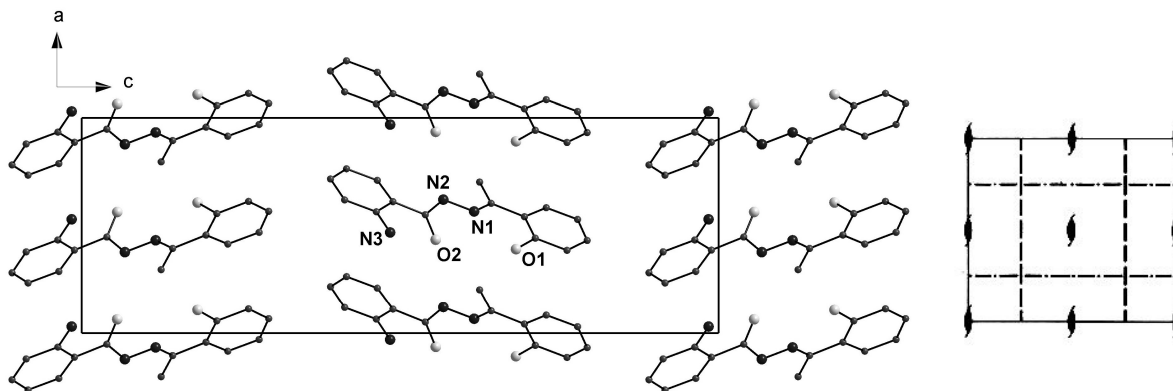
**Figura 4.23.** Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo  $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{H}_2\text{O})(\text{py})]\cdot 2\text{py}$  (**8**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

No composto **9**, a unidade assimétrica é constituída por duas moléculas cristalograficamente independentes de  $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{dmsO})_2]$  e apresenta na cela unitária quatro fórmulas elementares do complexo. Na Figura 4.24, está representada uma projeção ORTEP de **9** com a respectiva simbologia dos átomos.



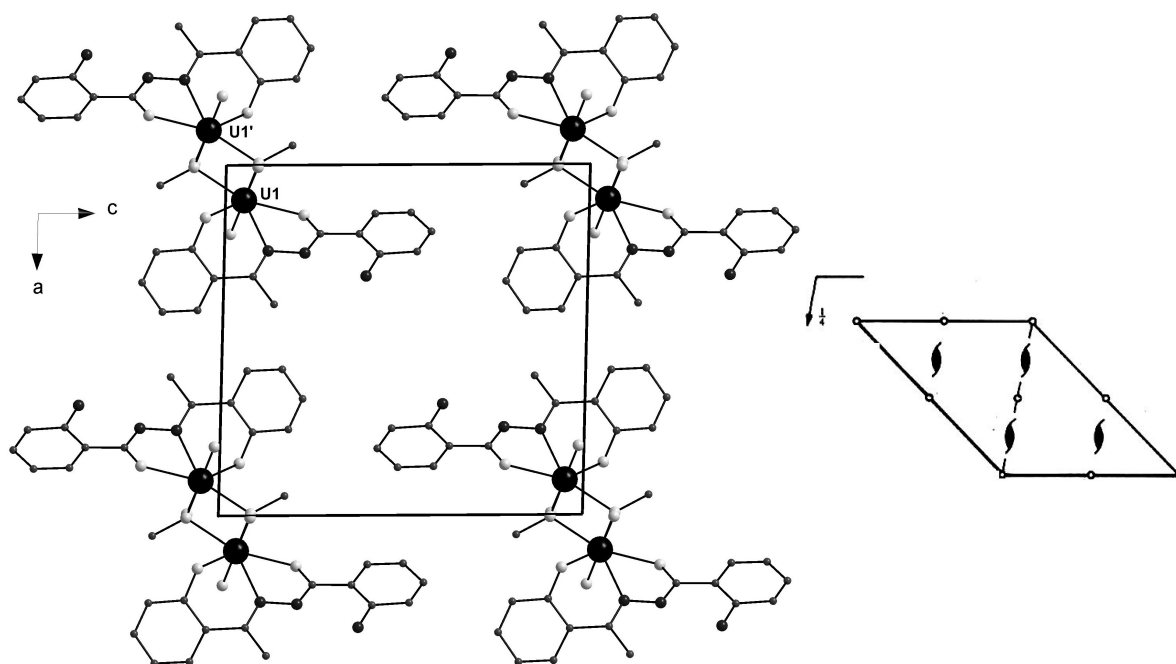
**Figura 4.24.** Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo [UO<sub>2</sub>(L<sup>7</sup>)(dmsO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**9**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

A cela ortorrômbica de  $\text{H}_2\text{L}^7$  inclui quatro fórmulas elementares do complexo e a disposição espacial do preenchimento da cela unitária de  $\text{H}_2\text{L}^7$  está ilustrada na Figura 4.25, mostrada segundo o plano cristalográfico  $ac$ , em uma tentativa de estabelecer uma comparação com os correspondentes elementos de simetria do grupo espacial  $Pna2_1$  reproduzidos da *International Tables for Crystallography*.<sup>47</sup>



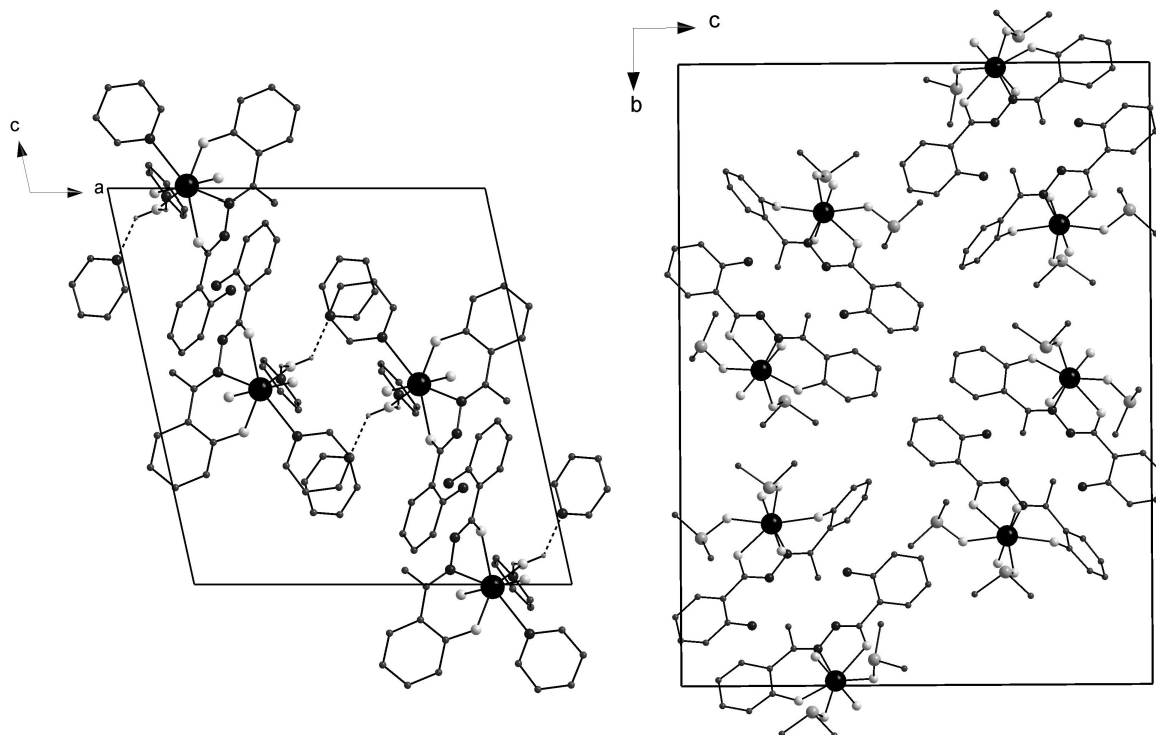
**Figura 4.25.** Projeção da cela unitária de  $\text{H}_2\text{L}^7$  no plano cristalográfico  $ac$  (esq.) e projeção dos operadores de simetria presentes em uma cela unitária genérica, correspondente ao grupo espacial  $Pna2_1$  (dir.). Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Os complexos **7**, **8**, e **9** cristalizam no sistema monoclinico e grupo espacial  $P2_1/n$ , apresentando quatro unidades na cela unitária. Na Figura 4.26 é ilustrada uma representação do ânion  $[\{\text{UO}_2(\text{L}^7)\}_2(\mu\text{-OMe})_2]^{2-}$  do composto **7**, com a sua localização nos planos cristalográficos  $ac$  e os correspondentes elementos de simetria do grupo espacial  $P2_1/n$  reproduzidos da *International Tables for Crystallography*.<sup>47</sup>



**Figura 4.26.** Projeção da cela unitária do ânion  $[UO_2(L^7)_2(\mu-OMe)_2]^{2-}$  do composto **7** no plano cristalográfico  $ac$  (esq.) e projeção dos operadores de simetria presentes em uma cela unitária genérica, correspondente ao grupo espacial  $P2_1/n$  (dir.). Por motivo de clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os cátions trietilamônio.

Nos complexos **8** e **9**, observa-se os mesmos elementos de simetria na cela unitária que no composto **7**, referentes ao grupo espacial  $P2_1/n$ . As disposições espaciais do preenchimento da cela unitária de **8** e **9** estão ilustradas na Figura 4.27, mostradas segundo o plano cristalográfico  $ac$  e  $bc$ , respectivamente.



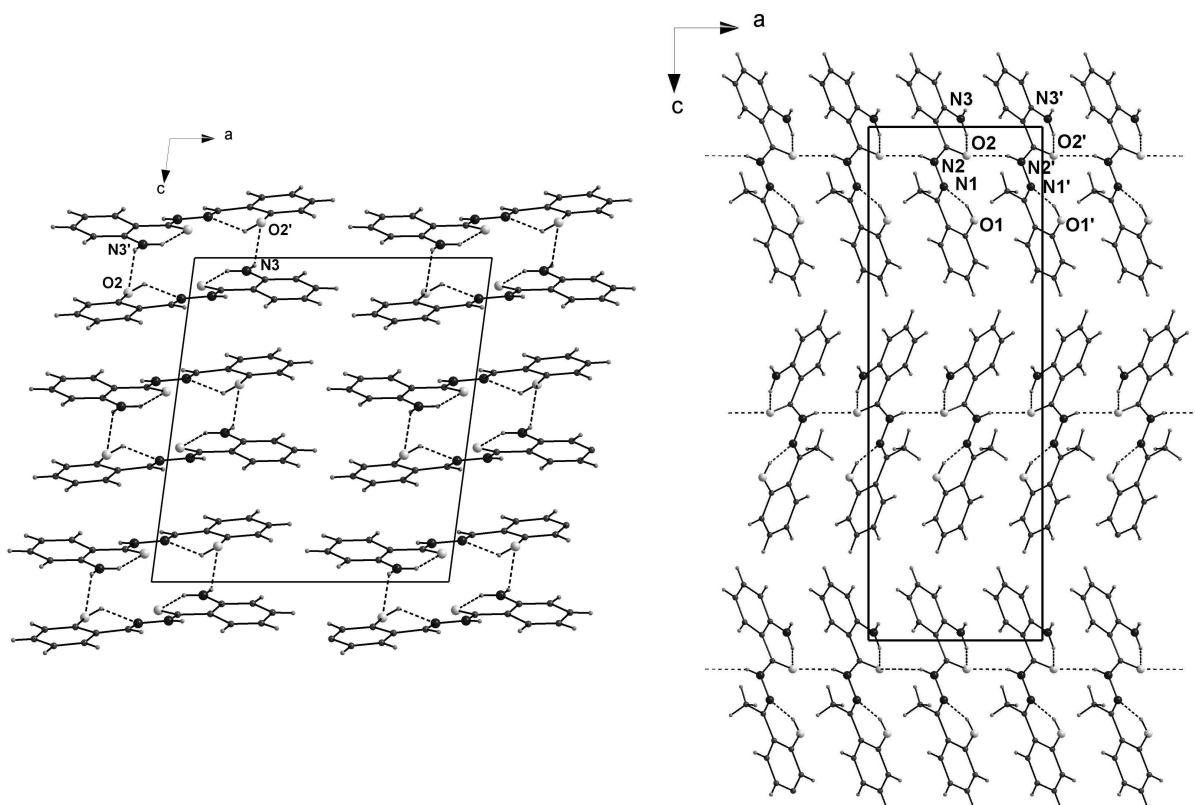
**Figura 4.27.** Projeção da cela unitária do complexo **8** segundo o plano cristalográfico *ac* (dir.) e do complexo **9** segundo o plano cristalográfico *bc* (esq.). Por motivo de clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio.

### Ligações e Interações

A análise da estrutura cristalina e molecular do composto  $\text{H}_2\text{L}^7$  (Fig. 4.21, Pág. 69) foi realizada através da comparação com o composto salicilaldeído-2-aminobenzóil-hidrazona (saab), já descrito na literatura, em que a diferença estrutural entre os dois compostos é a substituição de uma metila por um hidrogênio no carbono azometino.<sup>52</sup>

Apesar da grande semelhança estrutural, o composto saab cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial  $P2/c$  e o composto  $\text{H}_2\text{L}^7$  cristaliza no sistema ortorrômbico e grupo espacial  $Pna2_1$ . A Figura 4.28 representa os arranjos bidimensionais das celas unitárias desses compostos, mostrando também as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares existentes nos compostos saab e  $\text{H}_2\text{L}^7$ .





**Figura 4.28.** Arranjo bidimensional da cela unitária do composto saab (esq.) e  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$  (dir.), incluindo as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Operadores de simetria: (')  $-x, -1-y, -z$  para o composto saab e (')  $x-1/2, -y+3/2, z$  para o composto  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ .

No composto saab as ligações intermoleculares existentes formam um arranjo bidimensional em que as moléculas se agrupam de duas a duas, ao contrário do arranjo unidimensional do composto  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ , em que as ligações intermoleculares formam uma cadeia linear, ao longo do eixo cristalográfico  $a$ . Essas ligações de hidrogênio no composto saab envolvem os átomos  $\text{N3-H2}\cdots\text{O2}'$  e no composto  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ ,  $\text{N2-H2A}\cdots\text{O2}'$ .<sup>52</sup> Além da ligação de hidrogênio intermolecular acima citada, o composto  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$  apresenta duas ligações de hidrogênio intramoleculares envolvendo os átomos  $\text{O1-H1}\cdots\text{N1}$  e  $\text{N3-H3A}\cdots\text{O2}$ .

Para uma melhor análise da semelhança estrutural desses compostos suas distâncias e ângulos de ligação mais relevantes estão agrupados na Tabela 4.14.

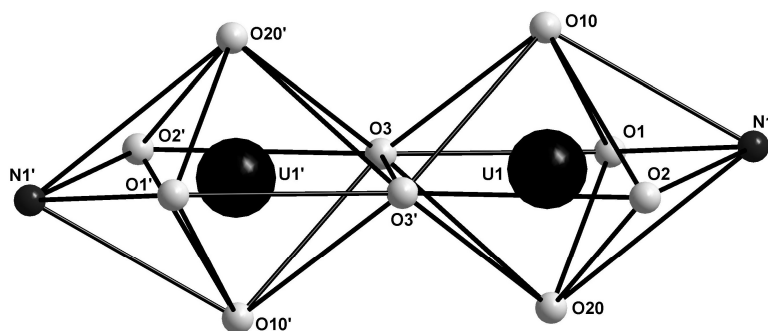
**Tabela 4.14.** Comprimentos em (Å) e ângulos de ligações em (°) selecionados para os compostos **H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>** e **saab**. Desvios padrão entre parênteses.

<b>H<sub>2</sub>L<sup>7</sup></b>		<b>saab</b>	
O1–C1	1,360(8)	O2–C14	1,360(8)
N1–N2	1,377(7)	N1–N2	1,373(7)
N1–C7	1,283(7)	N1–C8	1,277(8)
O2–C10	1,250(7)	C1–O1	1,224(7)
N3–C12	1,379(9)	N3–C3	1,377(1)
N1–N2–C10	121,4(5)	N2–N1–C1	116,1(4)
O2–C10–N2	120,1(5)	O1–C1–N1	119,3(5)
C7–N1–N2	121,4(5)	C8–N2–N1	119,3(4)

Como apresentado na Tabela 4.16, os comprimentos de ligações e ângulos para os compostos **H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>** e **saab** são muito próximos, porém observa-se um comprimento de ligação maior para a ligação C10=O2, de 1,250(7) Å, que a ligação correspondente no composto **saab** 1,224(7) Å. Esse alongamento da ligação dupla carbono-oxigênio pode ser explicado pelo fato de o átomo de oxigênio estar comprometido também com ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.

A análise por difração de raios X do composto **7** (Fig. 4.22, Pág. 70), obtido da reação com nitrato de uranila e o pré-ligante **H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>**, nos mostra que a estrutura molecular do ânion complexo de **7** encontra-se na forma de um dímero  $[\{UO_2(L^7)\}_2(\mu-OMe)_2]^{2-}$ , que é contrabalanceado por dois íons trietilamônio, resultantes da base trietilamina utilizada na reação para a desprotonação do ligante. Estão presentes ainda duas moléculas de água como solvatos de cristalização.

O poliedro de coordenação para cada átomo de urânio em **7**, na forma de uma bipirâmide pentagonal, apresenta os dois átomos de oxigênio provenientes da uranila ocupando as posições apicais e o plano equatorial é ocupado por uma molécula do ligante, que atua como tridentada, e dois íons metóxido que completam a esfera de coordenação. A Figura 4.29 mostra a representação dos poliedros de coordenação para os átomos de urânio no complexo **7**. É importante ressaltar que os poliedros de coordenação de cada átomo de urânio estão unidos através de uma das arestas do poliedro, que é ocupada pelos átomos de oxigênio provenientes dos íons metóxido.



**Figura 4.29.** Representação esquemática dos poliedros de coordenação para os átomos de urânio no composto 7.

Os íons metóxido estão coordenados aos dois centros metálicos, unindo assim os átomos de urânio e formando um ângulo U1-O3-U1' de 110,1(3)°. Os comprimentos de ligação entre o átomo de oxigênio do metanolato e os átomos de urânio são 2,366(9) e 2,373(7) Å, valores muito próximos aos encontrados por Abram e colaboradores no complexo  $[\{UO_2(apt)(MeOH)(MeO)\}_2]$ , de 2,353(1) Å.<sup>42</sup>

As duas unidades de  $\{[UO_2(L^7)](\mu-OMe)\}^-$  são simétricas e estão relacionadas por um centro de inversão cristalográfico formando o dímero, com uma distância U-U de 3,884(1) Å, que é longa o suficiente para impossibilitar alguma interação direta urânio-urânio, levando em consideração o raio de van der Waals do átomo de urânio que é de 1,86 Å.<sup>34</sup>

Neste composto observa-se a presença de ligações de hidrogênio intramoleculares, envolvendo os átomos N3-H3A...N2 e intermoleculares, envolvendo os átomos N4-H4A de um íon trietilamônio e O4' de uma molécula de água que é gerada pelo operador de simetria x-1, y-1, z.

A Tabela 4.15 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto 7.

**Tabela 4.15.** Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **7**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U1–O10	1,776(8)	O10–U–O20	179,1(4)
U1–O20	1,775(9)	U1–O3–U1	110,1(3) <sup>a)</sup>
U1–O1	2,272(9)	O1–U1–O3	80,7(3)
U1–O2	2,357(8)	O2–U1–O3	80,5(3)
U1–O3	2,366(9)	O3–U1–O3'	69,9(3) <sup>a)</sup>
U1–O3'	2,373(7) <sup>a)</sup>	O1–U1–N1	67,3(3)
U1–N1	2,577(1)	O2–U1–N1	62,4(3)
N1–N2	1,401(1)		
O2–C10	1,276(1)		

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

A recristalização do composto **7** em solventes coordenantes permitiu a formação de compostos monoméricos **8** (Fig. 4.23, Pág. 71) e **9** (Fig. 4.24, Pág. 72), onde os íons metóxido são facilmente substituídos por moléculas de piridina e dimetilsulfóxido.

Após a recristalização de **7**, os átomos de urânio nos compostos **8** e **9** permanecem com número de coordenação sete, formando uma bipirâmide pentagonal, com os átomos de oxigênio provenientes da uranila nas posições apicais. Cada átomo de urânio da uranila coordena-se a uma única molécula de  $\text{H}_2\text{L}^7$ , na forma tridentada. No composto **8**, as duas unidades de metanolato são substituídas por uma molécula de piridina e uma molécula de água. No composto **9**, as unidades de metanolato são substituídas por duas moléculas de dimetilsulfóxido.

Em **8**, os comprimentos de ligações entre o átomo do metal e os átomos de oxigênio do ligante, U1–O1= 2,227(6) Å e U1–O2= 2,338(7) Å, são menores que o comprimento de ligação do átomo de urânio com o átomo de oxigênio proveniente da molécula de água, U1–O3= 2,407(7) Å. Um comportamento similar das distâncias de ligação pode ser observado para as ligações urânio-nitrogênio, onde o comprimento de ligação com o átomo de nitrogênio proveniente da molécula do ligante U1–N1, de 2,508(7) Å, é consideravelmente menor que o comprimento de ligação do metal com o nitrogênio proveniente da molécula do solvente piridina, de 2,603(7) Å. Esse valores são condizentes com os valores observados no composto

[UO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)(dmf)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) (**2**), já descrito nesse trabalho e também no composto [{UO<sub>2</sub>(sabz)}<sub>2</sub>(μ-acetato)<sub>2</sub>], descrito por Gulbaev e colaboradores.<sup>41</sup> Esse menor comprimento de ligação entre o átomo de urânio e os átomos provenientes da molécula do ligante, ocorre devido a grande capacidade quelante da base e da disposição espacial dos átomos doadores, no qual, esses átomos aproximam-se mais do átomo do metal do que os átomos provenientes das moléculas dos solventes.

Observa-se um ângulo de 178,8(2)° entre O10-U1-O20 neste complexo, que associado aos cinco ângulos que variam de 62,9(2) a 77,3(3)° entre O1-U1-N1, N1-U1-O2, O2-U1-O3, O3-U1-N20 e N20-U1-O1, geram a formação do poliedro de coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal distorcida. O ângulo do plano equatorial formado pelos átomos O1, N1, O2, O3 e N20 (r.m.s. 0,1229 Å) é de 30,34(3)° em relação ao anel da fenila (C11-C16) que se encontra distorcido e fora do plano.

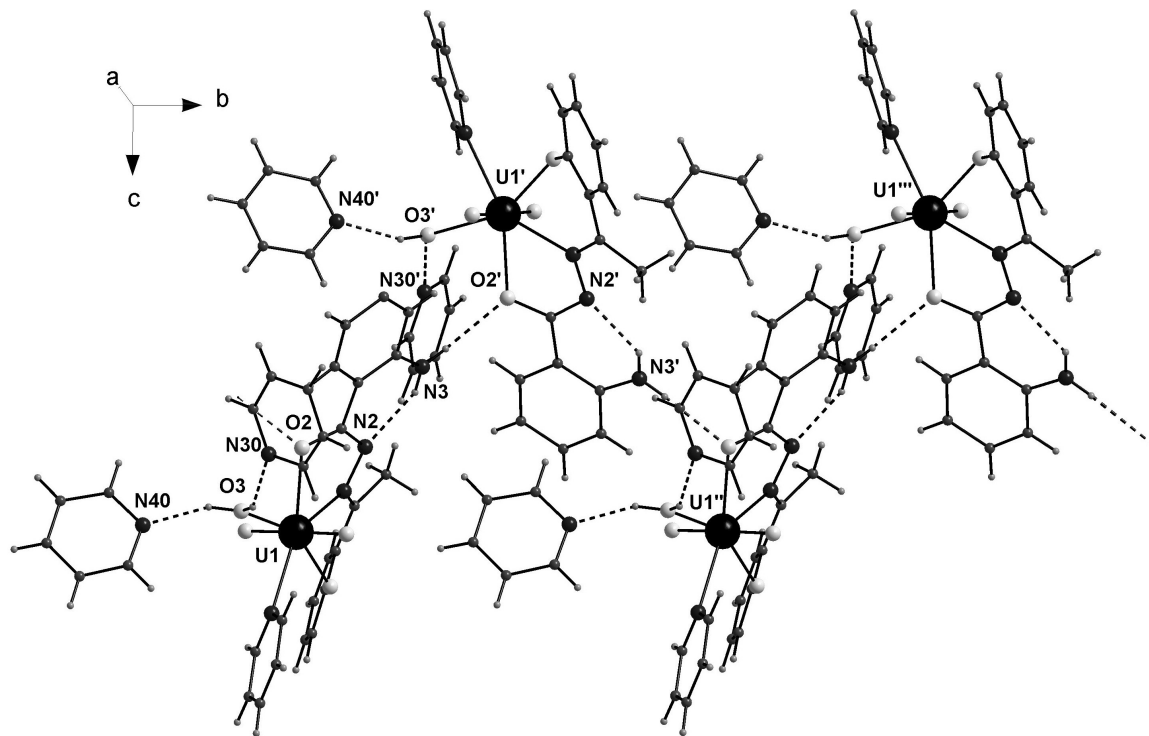
Na Tabela 4.16 estão apresentados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes para o complexo [UO<sub>2</sub>(L<sup>7</sup>)(H<sub>2</sub>O)(py)]·2py (**8**).

**Tabela 4.16.** Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo [UO<sub>2</sub>(L<sup>7</sup>)(H<sub>2</sub>O)(py)]·2py (**8**). Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U1-O10	1,774(6)	O10-U1-O20	178,8(2)
U1-O20	1,760(6)	O1-U1-O3	150,8(2)
U1-O1	2,227(6)	O1-U1-N20	77,3(3)
U1-O2	2,338(7)	O2-U1-O3	76,7(2)
U1-O3	2,407(7)	O3-U1-N20	74,2(2)
U1-N1	2,508(7)	O1-U1-N1	69,7(2)
U1-N20	2,603(7)	O2-U1-N1	62,9(2)
N1-N2	1,421(9)		
O2-C10	1,315(9)		

Analisando as ligações de hidrogênio, tornam-se evidentes dois tipos de ligações de hidrogênio, inter e intramoleculares. O arranjo bidimensional de **8** (Figura

4.30) revela cadeias envolvendo moléculas individuais operadas por rotação e translação e unidas por ligações de hidrogênio intermolecular entre N3-H3D $\cdots$ O2', envolvendo os operadores de simetria  $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$ . Essas cadeias, relacionadas entre si por um centro de inversão, formam um arranjo supramolecular bidimensional. Pode-se observar também ligações de hidrogênio intramoleculares entre O3-H3A $\cdots$ N40, O3-H3B $\cdots$ N30 e N3-H3C $\cdots$ N2.



**Figura 4.30.** Projeção do arranjo bidimensional do composto **8**. As interações intra e intermoleculares estão representadas por linhas pontilhadas. Operadores de simetria: (')  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (")  $x, y+1, z$ ; (""')  $-x+1/2, y+1,5, -z-1/2$ .

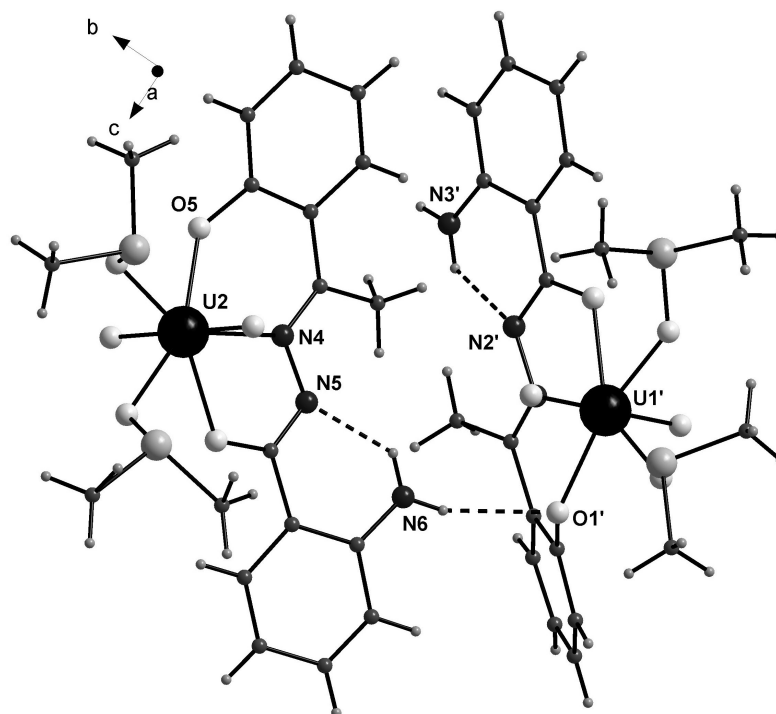
O composto **9** é constituído cristalograficamente por duas unidades independentes de  $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{dmsO})_2]$  e cada átomo de urânio apresenta número de coordenação igual a sete. Observa-se que os ângulos variam de  $62,8(3)$  a  $83,8(3)^\circ$  para X-U1-Y e de  $63,8(4)$  a  $80,7(4)^\circ$  para X-U2-Y (sendo X e Y átomos doadores de elétrons localizados no plano equatorial), formando assim os poliedros de coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal distorcida para cada átomo de urânio em **9**, com desvio máximo dos mínimos quadrados para o plano formado pelos átomos U1, O1, N1, O2, O4 e O3 (r.m.s.  $0,0899 \text{ \AA}$ ) e para os átomos U2, O5, N4, O6, O8 e O7 (r.m.s.  $0,1876 \text{ \AA}$ ).

A Tabela 4.17 inclui os valores dos ângulos e distâncias de ligação selecionados.

**Tabela 4.17.** Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo  $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{dmsO})_2]_2$  (**9**). Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U1–O10	1,747(9)	O10–U1–O20	179,9(5)
U1–O20	1,761(9)	O1–U1–O2	133,2(3)
U1–O1	2,222(9)	O1–U1–O3	83,8(3)
U1–O2	2,301(9)	O2–U1–O4	72,1(3)
U1–O3	2,406(9)	O3–U1–O4	71,0(3)
U1–O4	2,420(9)	O1–U1–N1	70,8(4)
U1–N1	2,544(1)	O2–U1–N1	62,8(3)
U2–O30	1,764(1)	O30–U2–O40	177,4(5)
U2–O30	1,762(1)	O5–U1–O6	130,7(4)
U2–O5	2,184(1)	O5–U2–O7	80,7(4)
U2–O6	2,288(1)	O6–U2–O8	74,3(4)
U2–O7	2,389(1)	O7–U2–O8	73,9(4)
U2–O8	2,427(1)	O5–U2–N4	69,5(4)
U2–N4	2,564(1)	O6–U2–N4	63,8(4)

No composto **9**, os átomos de hidrogênio provenientes do grupamento  $\text{NH}_2$  realizam interações intra e intermoleculares, semelhantemente como já descrito e analisado para os complexos **7** e **8**, anteriormente citados. A Figura 4.31 mostra as ligações de hidrogênio existentes no complexo **9**. É importante ressaltar que a ligação intermolecular  $\text{N6-H6B} \cdots \text{O1}'$  une as duas moléculas da unidade assimétrica e envolve o operador de simetria  $x-1, y, z$ . Além da ligação de hidrogênio intermolecular, observa-se ainda a existência de duas ligações de hidrogênio intramoleculares entre os átomos  $\text{N3-H3B} \cdots \text{N2}$  e  $\text{N6-H6A} \cdots \text{N5}$ .



**Figura 4.31.** Representação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que unem as moléculas do composto **9**. Operador de simetria: (')  $x-1, y, z$ .

No espectro de infravermelho de  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$  são observadas as vibrações referentes aos estiramentos de ligações O-H, em  $3475$  e  $3363\text{ cm}^{-1}$ . Podem-se observar ainda deformações no plano, com a presença de uma banda de intensidade média em  $1330\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ , e deformações fora do plano com uma banda de intensidade fraca em  $650\text{-}770\text{ cm}^{-1}$ .<sup>53</sup>

A banda referente ao  $\nu(\text{C}=\text{O})$  é observada em  $1627\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, pode-se observar que nos complexos **7**, **8** e **9** essa banda é deslocada para frequências menores, devido a coordenação do átomo de oxigênio do grupo carbonila ao átomo do metal,  $1612\text{ cm}^{-1}$  no complexo **7**,  $1616\text{ cm}^{-1}$  no complexo **8** e  $1612\text{ cm}^{-1}$  no complexo **9**.

A banda referente ao estiramento do íon  $\text{UO}_2^{2+}$  é observada em  $887\text{ cm}^{-1}$  no complexo **7** e em  $898\text{ cm}^{-1}$  nos complexos **8** e **9** sugerindo a presença do átomo de urânio coordenado às moléculas dos ligantes.

A atribuição das bandas mais características dos compostos  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ ,  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\{\text{UO}_2(\text{L}^7)\}_2(\mu\text{-OMe})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**7**),  $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{H}_2\text{O})(\text{py})]\cdot 2\text{py}$  (**8**), e  $[\text{UO}_2(\text{L}^7)(\text{dmsO})_2]_2$  (**9**) estão listados na Tabela de IV 5.10 (Pág. 148).



### 4.3.3. Determinação da estrutura cristalina dos compostos $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\{\text{UO}_2(\text{L}^8)\}_2]$ (**10**) e $[\{\text{UO}_2(\text{L}^9)\}_2(\mu\text{-OH}_2)_2]\cdot 4\text{dmf}$ (**11**)

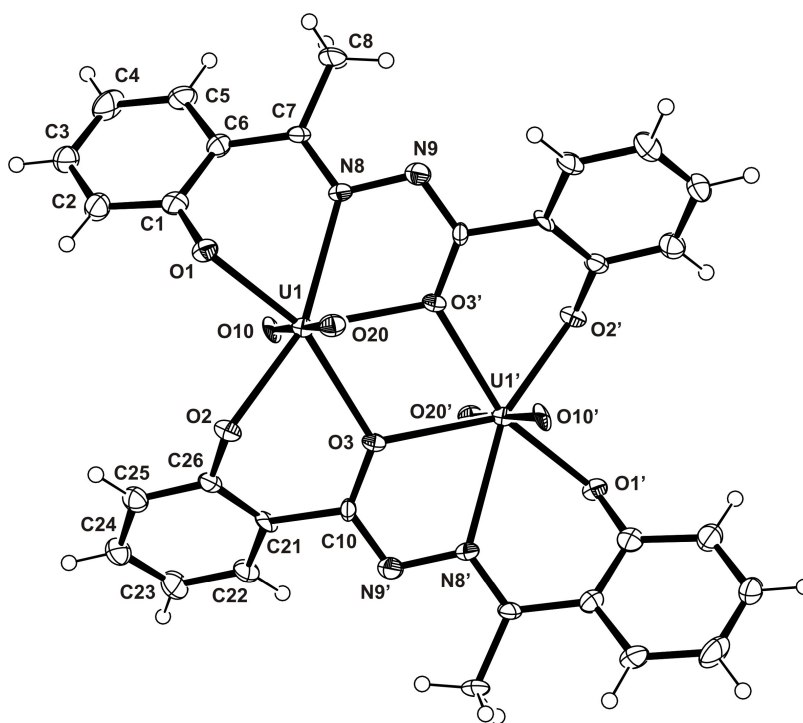
Os compostos  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\{\text{UO}_2(\text{L}^8)\}_2]$  (**10**) e  $[\{\text{UO}_2(\text{L}^9)\}_2(\mu\text{-OH}_2)_2]\cdot 4\text{dmf}$  (**11**) cristalizam no sistema ortorrômbico, grupo espacial *Pbca* (Nº. 61 - *International Tables for Crystallography*).<sup>47</sup> Este grupo espacial é centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue *mmm* e inclui oito unidades assimétricas na cela unitária.

As condições de reflexão observadas para as classes integrais, zonais e seriais correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos  $2_1$ , *a*, *b* e *c*, encontram-se na Tabela 4.1 (Pág. 33). 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.

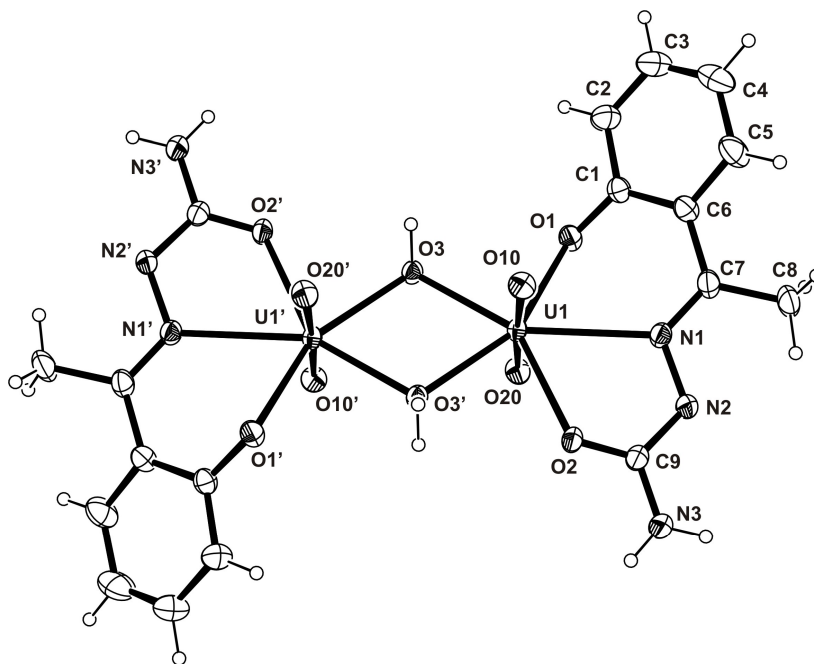
Os dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de **10** e **11** encontram-se na Tabela 5.4 (Pág. 141).

### 4.3.4. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\{\text{UO}_2(\text{L}^8)\}_2]$ (**10**) e $[\{\text{UO}_2(\text{L}^9)\}_2(\mu\text{-OH}_2)_2]\cdot 4\text{dmf}$ (**11**)

Os dímeros **10** e **11** encontram-se sobre um eixo de rotação cristalográfico de ordem 2, razão pela qual a parte assimétrica é constituída por meia molécula do composto e a outra metade é gerada através dos operadores de simetria  $-x+1$ ,  $-y+1$ ,  $-z$ , para o composto **10**, e  $-x+2$ ,  $-y+2$ ,  $-z+1$ , para o composto **11**. As projeções ORTEP correspondentes aos complexos **10** e **11** são mostradas nas Figuras 4.32 e 4.33, respectivamente.

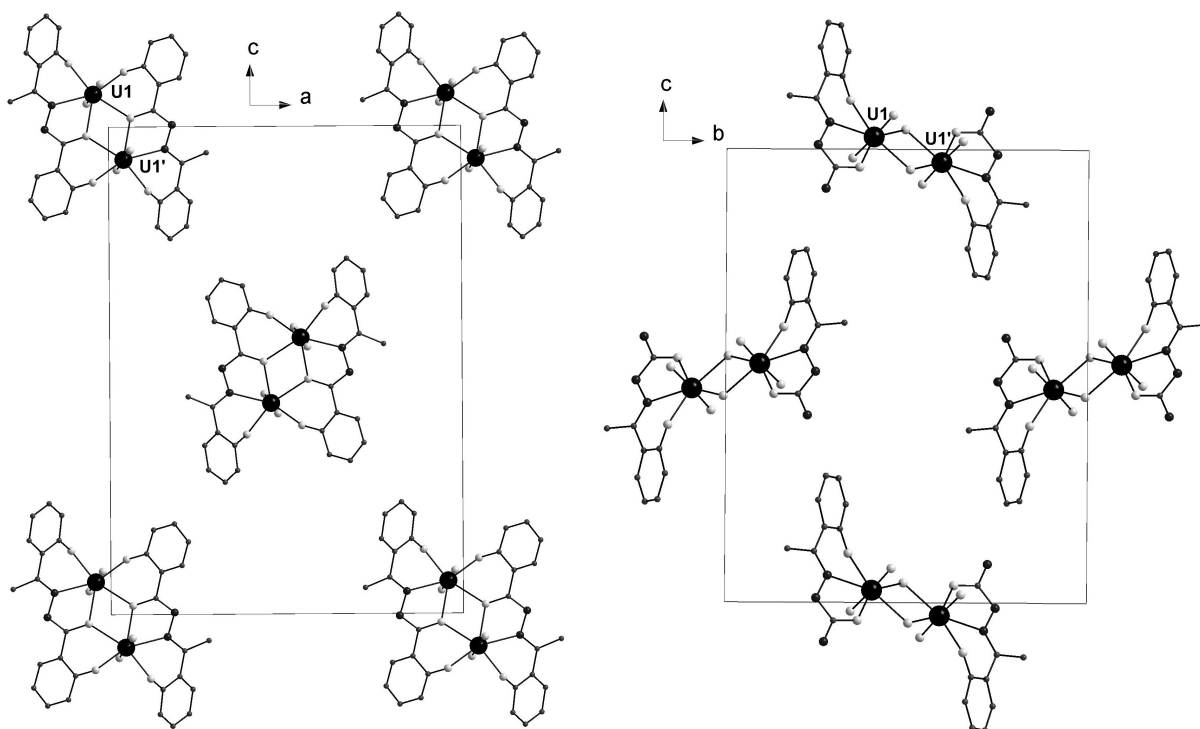


**Figura 4.32.** Projeção ORTEP da estrutura molecular do ânion complexo  $[UO_2(L^8)_2]^{2-}$  no composto **10**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Por motivo de clareza foram omitidos os íons trietilamônio. Operador de simetria: (')  $-x+1, -y+1, -z$ .



**Figura 4.33.** Projeção ORTEP da estrutura molecular de  $[\{UO_2(L^9)\}_2(\mu-OH_2)_2]$  (**11**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Por motivo de clareza foram omitidas as moléculas de solvente dimetilformamida. Operador de simetria: (')  $-x+2, -y+2, -z+1$ .

Na Figura 4.34 está representada uma projeção do preenchimento da cela unitária de **10** e **11**, no intuito de fazer uma comparação com a projeção dos operadores de simetria presentes em uma cela unitária genérica, correspondentes ao grupo espacial *Pbca* extraído da *International Tables for Crystallography* (Fig. 4.4, Pág. 38). O conteúdo da cela elementar para os compostos **10** e **11**, é gerado pelos operadores de simetria  $2/m$ ,  $2_1$ , bem como, por planos de espelhamento-translação  $a$ ,  $b$  e  $c$ , paralelos aos seus respectivos eixos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ .

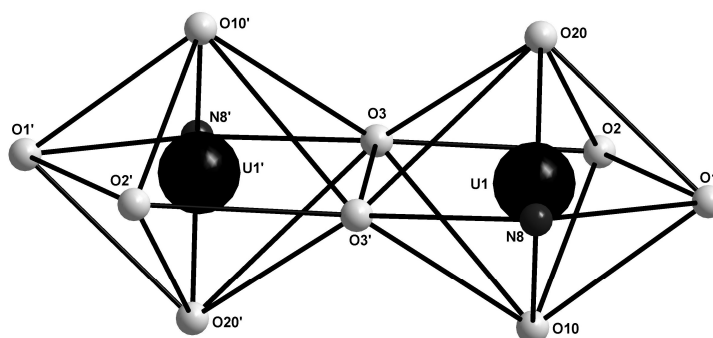


**Figura 4.34.** Projeção da cela unitária de **10** (esq.) no plano cristalográfico *ac* e projeção da cela unitária de **11** (dir.) no plano cristalográfico *bc*. Operadores de simetria: (')  $-x+1, -y+1, -z$  e (̂)  $-x+2, -y+2, -z+1$ , respectivamente. Por motivo de clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvente livres.

### Esfera de coordenação do átomo de urânio

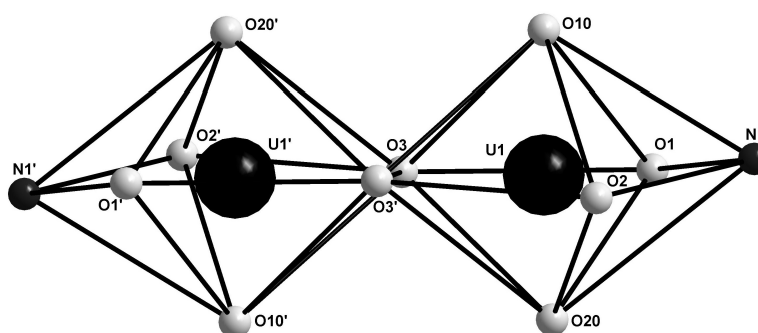
No composto **10** (Fig. 4.32, Pág. 85), cada átomo de urânio apresenta estado de oxidação (VI) e encontra-se ligado através de ligações duplas, a dois oxigênios formando o íon  $\text{UO}_2^{2+}$ , e a duas moléculas de 2-hidroxiacetofenona(salicil-hidrazona) ( $\text{H}_3\text{L}^8$ ), triplamente desprotonadas. Cada molécula do ligante atua de forma tetradentada, resultando em um número de coordenação igual a sete para o centro metálico e geometria de coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal distorcida, como pode ser observada na Figura 4.35. Cada átomo de urânio coordena-se a três sítios de coordenação de uma molécula do ligante  $\text{H}_3\text{L}^8$  e mais dois sítios de coordenação de uma segunda molécula de ligante  $\text{H}_3\text{L}^8$ , há uma ligação em ponte ligando os dois átomos de urânio. Pode-se observar que os poliedros de coordenação dos átomos de urânio em **10** estão unidos por uma aresta da bipirâmide pentagonal. Os átomos de oxigênio do íon uranila no complexo **10** ocupam os vértices da bipirâmide formando um ângulo com os centros metálicos de

177,89(2)<sup>o</sup> que associados aos ângulos formados entre os átomos de urânio e os átomos coordenados ao metal provenientes da molécula do ligante, levam a formação de uma geometria de coordenação distorcida.



**Figura 4.35.** Representação da esfera de coordenação dos átomos de urânio no composto **10** com os respectivos eixos  $\text{UO}_2^{2+}$  nas posições apicais mostrando as distorções no plano equatorial do composto.

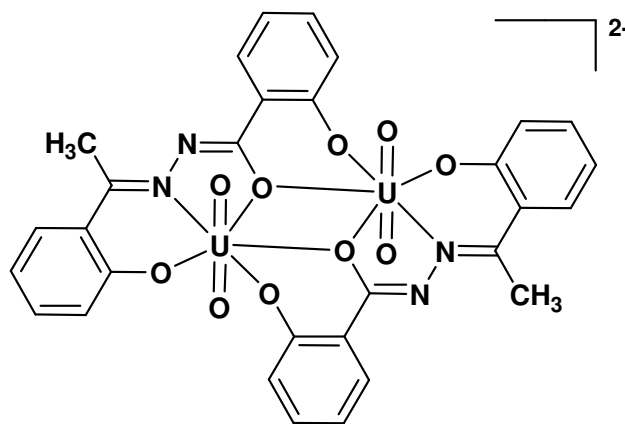
No composto **11** (Fig. 4.33, Pág. 86), cada átomo de urânio, da uranila, encontra-se coordenado a uma molécula do ligante  $\text{H}_2\text{L}^9$ , na forma tridentada e duplamente desprotonada, e a duas moléculas de água, que completam a esfera de coordenação dos átomos de urânio, unindo assim os dois centros metálicos através de ligações em ponte. Cada átomo de urânio apresenta número de coordenação sete e poliedro de coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal distorcida, apresentando um ângulo entre os átomos do metal e os oxigênios da uranila de 176,85(1)<sup>o</sup>. Os dois poliedros de coordenação de **11** estão unidos por uma aresta da bipirâmide pentagonal, como ilustrado na Figura 4.36.



**Figura 4.36.** Representação da esfera de coordenação dos átomos de urânio no composto **11** com os respectivos eixos  $\text{UO}_2^{2+}$  nas posições apicais mostrando as distorções no plano equatorial do composto.

### Ligações e interações

Os anéis quelantes do dímero **10** não são planares e ligações duplas C=N quase regulares são observadas com comprimentos de ligação de 1,312(8) e 1,298(8) Å para C7-N8 e N9-C10, respectivamente. Este comportamento das ligações das benzoil-hidrazonas pode ser ilustrado conforme a Figura 4.37.



**Figura 4.37.** Representação esquemática do comportamento das ligações das benzoil-hidrazonas no composto **10**.

As duas unidades de  $[\{UO_2(L^8)\}_2]^-$  são simétricas e estão relacionadas por um centro de inversão cristalográfico formando o dímero com uma distância U-U de 4,0516(8) Å, longa o suficiente para impossibilitar alguma interação urânio-urânio, levando em consideração o raio de van der Waals do átomo de urânio que é de 1,86 Å.<sup>34</sup>

Esse dímero encontra-se constituído pelo ânion  $[\{UO_2(L^8)\}_2]^{2-}$ , que é contra-balanceado por íons trietilamônio resultantes da base trietilamina utilizada na reação para a desprotonação do ligante.

O átomo de oxigênio O3, que une os átomos de urânio através de ligações em ponte, gera um ângulo U1-O3-U1' de 112,72(1)° e comprimentos de ligação de 2,435(4) Å. Se observa que esses valores são relativamente maiores que os encontrados para o dímero **7** anteriormente citado.

Os anéis fenila estão torcidos para fora do plano de coordenação dos átomos do metal, o que minimiza a tensão estérica e permite um modo incomum de ligações para o ligante tetradentado.

A conformação do ligante quelante e o número de coordenação sete para cada átomo de urânio, fazem com que as esferas de coordenação, na forma de uma bipirâmide pentagonal, sejam fortemente distorcidas. As distorções da esfera

equatorial de coordenação são também devidas às limitações induzidas pelas moléculas do ligante orgânico e pela presença da formação de anéis de cinco e seis membros. Isto resulta em um plano da base pentagonal com desvios dos mínimos quadrados de até 0,174 Å, formados pelo átomo de urânio e os correspondentes átomos da molécula do ligante coordenados ao metal.

Os ângulos entre os átomos doadores vizinhos no plano equatorial estão entre 62,5(2) e 71,7(2)° para os anéis quelantes e  $\text{UO}_2^{2+}$ , e de 88,9(2)° para O1-U-O2. O valor relativamente grande para o último ângulo sugere a possibilidade para estender o número de coordenação do átomo de urânio pela adição de um sexto átomo ligante neste plano, como foi observado para os complexos derivados de 2,6-diacetilpiridina com hidrazonas e semicarbazonas descritos aqui neste trabalho. Entretanto, todas as tentativas de coordenar uma molécula de solvente adicional através da recristalização com solventes coordenantes falharam.

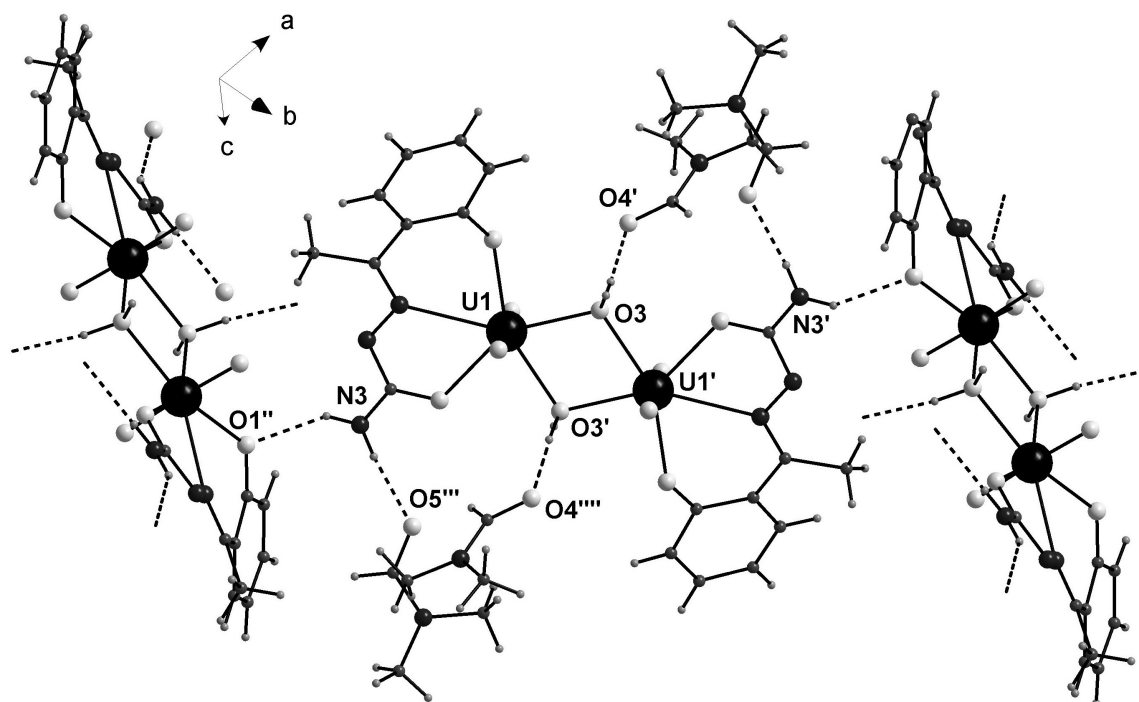
Observa-se no composto **10** somente a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares envolvendo os átomos N1-H1 provenientes do cátion  $(\text{Et}_3\text{NH})^+$  com O2 proveniente do ânion complexo  $[\{\text{UO}_2(\text{L}^8)\}_2]^{2-}$ .

Os comprimentos e ângulos de ligações mais relevantes para o complexo **10** estão citados na Tabela 4.18.

Em **11** (Fig. 4.33, Pág. 86), cada unidade de  $[\{\text{UO}_2(\text{L}^9)\}(\mu\text{-OH}_2)]$  encontra-se sobre um eixo de rotação cristalográfico de ordem 2 e se reproduz por simetria, gerando o dímero  $[\{\text{UO}_2(\text{L}^9)\}_2(\mu\text{-OH}_2)_2]$  que, com mais quatro moléculas do solvente dimetilformamida geram o composto **11**.

À distância U-U é de 3,7832(2) Å, longa o suficiente para impossibilitar alguma interação urânio-urânio, levando em consideração o raio de van der Waals do átomo de urânio, que é de 1,86 Å.<sup>34</sup> Os comprimentos de ligação provenientes da ligação em ponte, formada entre os átomos de oxigênio das moléculas de água e os átomos de urânio, são de 2,301(2) Å para U1-O3 e de 2,323(2) Å para U1-O3'.

Os átomos de hidrogênio da molécula de água e do grupamento  $\text{NH}_2$  terminal da semicarbazona realizam ligações de hidrogênio intermoleculares incluindo também as moléculas do solvente dimetilformamida, e contribuem para a formação do empacotamento tridimensional da rede cristalina formando uma rede supramolecular (Figura 4.38). Essas interações intermoleculares entre os átomos N3-H3C $\cdots$ O5', N3-H3D $\cdots$ O1' e O3-H3B $\cdots$ O4' envolvem os operadores de simetria: x, -y+3/2, z+1/2; x-1/2, -y+3/2, -z+1 e -x+2, -y+1, -z+1, respectivamente.



**Figura 4.38.** Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares que unem as moléculas da rede cristalina do composto **11** formando uma rede supramolecular. Operadores de simetria: (')  $-x+2, -y+2, -z+1$ ; (")  $x-1/2, -y+1,5, -z+1$ ; (""')  $x, -y+1,5, z+1/2$ ; (""")  $x, y+1, z$ .

Os comprimentos e ângulos de ligações mais relevantes para o composto **11** estão listados na Tabela 4.18, juntamente com os respectivos comprimentos e ângulos de ligações para o composto **10**.



**Tabela 4.18.** Comprimentos em (Å) e ângulos de ligações em (°) selecionados para os compostos  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\{\text{UO}_2(\text{L}^8)\}_2]$  (**10**) e  $[\{\text{UO}_2(\text{L}^9)\}_2(\mu\text{-OH}_2)_2]\cdot 4\text{dmf}$  (**11**). Desvios padrão entre parênteses.

	<b>10</b>		<b>11</b>
U1–O10	1,774(4)	U1–O10	1,779(2)
U1–O20	1,774(4)	U1–O20	1,784(2)
U1–O1	2,218(4)	U1–O1	2,256(2)
U1–O2	2,282(4)	U1–O2	2,397(2)
U1–O3	2,435(4)	U1–O3	2,301(2)
U1–N8	2,510(5)	U1–N1	2,647(2)
N8–N9	1,417(7)	N1–N2	1,387(3)
O3–C10	1,324(7)	O2–C9	1,246(4)
O10–U1–O20	177,89(2)	O10–U1–O20	176,85(1)
U1–O3–U1'	112,7(2) <sup>a)</sup>	U1–O3–U1'	109,8(8) <sup>b)</sup>
O1–U1–N8	70,5(2)	O1–U1–O3	84,62(7)
N8–U1–O3'	62,5(2) <sup>a)</sup>	O3'–U1–O2	76,48(7) <sup>b)</sup>
O3–U1–O3'	67,3(2) <sup>a)</sup>	O3–U1–O3'	70,2(8) <sup>b)</sup>
O3–U1–O2	71,7(2)	O1–U1–N1	67,52(7)
O2–U1–O1	88,9(2)	N1–U1–O2	61,9(7)

a) Operadores de simetria:  $-x+1, -y+1, -z$ .  
b) Operadores de simetria:  $-x+2, -y+2, -z+1$ .

É interessante comparar os três dímeros citados aqui, complexos **7** (Fig. 4.22, Pág. 70), **10** (Fig. 4.32, Pág. 85) e **11** (Fig. 4.33, Pág. 86). No primeiro caso, composto **7**, observa-se uma distância U-U é de 3,884(1) Å e os átomos de urânio estão unidos por íons metanolato. No segundo caso, composto **10**, os átomos de urânio estão unidos por ligações em ponte provenientes de um átomo de oxigênio da molécula do ligante e a distância U-U é de 4,0516(8) Å. E no complexo **11**, a distância U-U observada é de 3,7832(2) Å e a união dos metais é feita através de ligações em ponte de átomos de oxigênio provenientes de moléculas de água. Observa-se, portanto, que a maior distância urânio-urânio é no composto **10**, em que os átomos do metal estão unidos através de átomos de oxigênio da base, sendo que essa distância é fortemente influenciada pela geometria do ligante, em comparação com os íons metanolato e as moléculas de água, que podem estar mais próximos dos átomos do metal.

Nos espectros de infravermelho para os compostos  $H_3L^8$  e  $H_2L^9$  a banda referente ao  $\nu(C=O)$  é observada em 1622 e 1705  $cm^{-1}$ , respectivamente. Pode-se observar que nos seus respectivos complexos, devido a coordenação dos átomos de oxigênio do grupo carbonila aos átomos de urânio, a banda referente ao  $\nu(C=O)$  é deslocada para frequências menores, 1587  $cm^{-1}$  no complexo **10** e 1654  $cm^{-1}$  no complexo **11**.

A banda referente ao estiramento do íon  $UO_2^{2+}$  é observada aparece em 893  $cm^{-1}$  no complexo **10** e em 894  $cm^{-1}$  no complexo **11** sugerindo à presença do átomo de urânio coordenado as moléculas dos ligantes.

A atribuição das bandas mais características dos compostos  $H_3L^8$ ,  $H_2L^9$ ,  $(Et_3NH)_2[\{UO_2(L^8)\}_2]$  (**10**) e  $[\{UO_2(L^9)\}_2(\mu-OH_2)_2] \cdot 4dmf$  (**11**) estão listados na Tabela de I.V. 5.10 (Pág. 148).

## 4.4 DERIVADOS DE 4,6-DIACETILRESORCINOL

O substituinte resorcinol é a unidade básica para a construção de um grande número de polipeptídeos naturais valiosos para o metabolismo<sup>54</sup> e o derivado 4,6-diacetilresorsinol serve como precursor para a geração de agentes quelantes multidentados tendo como átomos doadores oxigênio, nitrogênio e enxofre, através da condensação com hidrazidas, semicarbazidas ou tiossemicarbazidas. A estrutura cristalina e molecular de 4,6-diacetilresorcinol foi determinada pela análise de difração de raios X por Kokila e colaboradores, em 1992, e desde então vem sendo muito estudada pela suas possibilidades de aplicação na química de coordenação.<sup>55</sup>

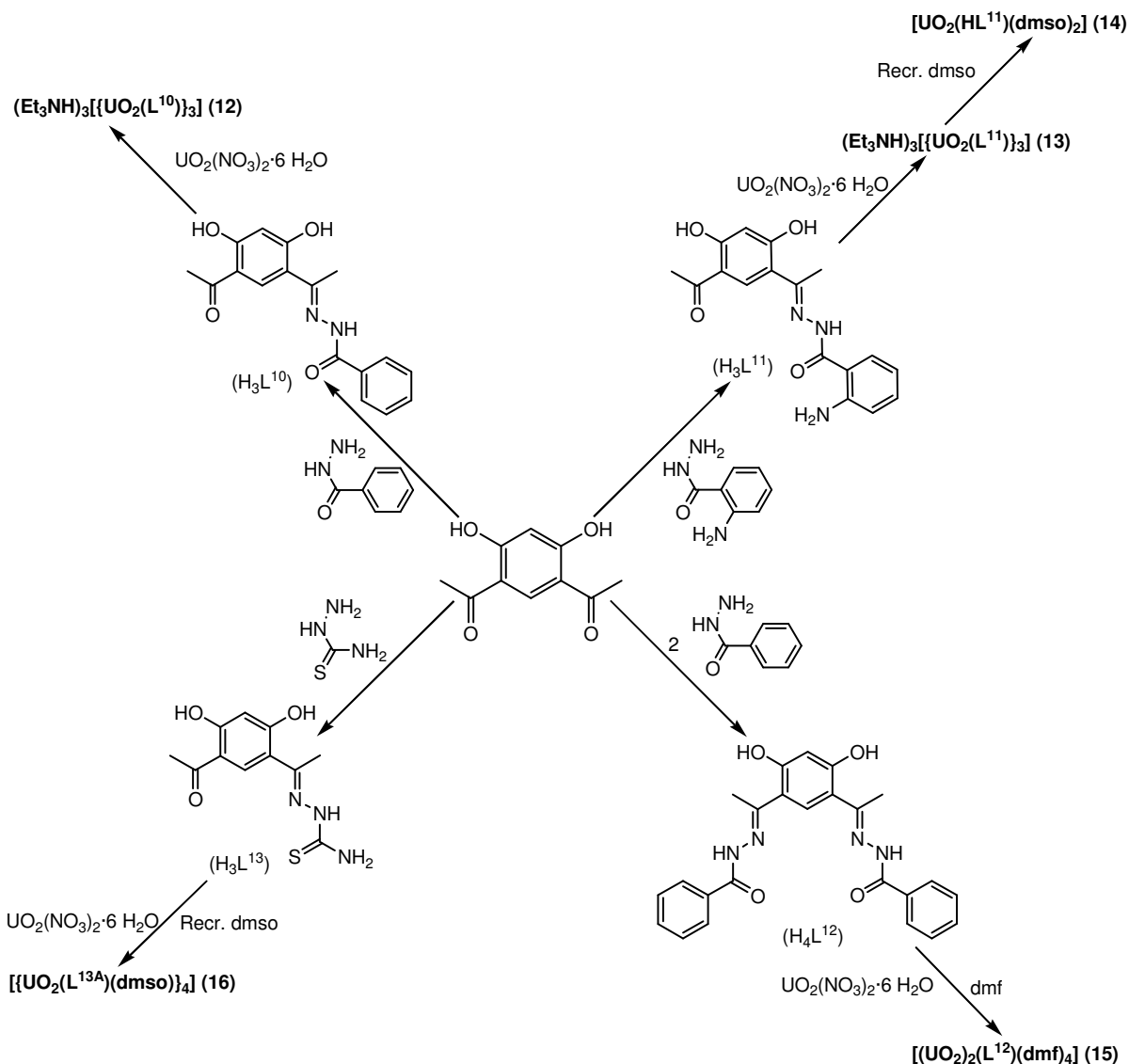
Um dos grandes interesses por derivados de 4,6-diacetilresorcinol é a possibilidade de obtenção de metalomacrociclos. Os metalomacrociclos ou simplesmente macrociclos têm atraído muito a atenção nos últimos anos. A utilização de ligantes selecionados para a formação de complexos com íons de metais de transição do bloco *d* é um método bastante difundido para obter espécies polinucleares gerando assim uma larga escala de diferentes geometrias de coordenação. Na maioria dos exemplos conhecidos, os compostos polinucleares estão baseados na utilização de metais de transição diamagnéticos, tais como paládio(II) e platina(II), que assumem uma geometria de coordenação quadrada e o uso de pré-ligantes, tais como, 4,4-bipiridina, pirimidina, bpirazina e 4,7-fenantrolina.<sup>56-58</sup>

Em contraste, os elementos do bloco *f* são mais flexíveis em seu comportamento de coordenação e parecem ter um futuro promissor. O íon linear de dióxido de urânio(VI) aparece como uma exceção entre os actinídeos, devido a sua peculiar forma e pode apresentar hexa, penta ou tetra coordenações no plano equatorial.

Descreve-se aqui o 'design' de novas hidrazonas e tiossemicarbazonas sintetizadas a partir de 4,6-diacetilresorcinol. Em posse desses pré-ligantes obtiveram-se cinco novos complexos de urânio, que tiveram suas estruturas cristalinas e moleculares determinadas pela análise de difração de raios X:  $(Et_3NH)_3[\{UO_2(L^{10})\}_3]$  (**12**),  $(Et_3NH)_3[\{UO_2(L^{11})\}_3]$  (**13**),  $[UO_2(HL^{11})(dmsO)_2]$  (**14**),  $[(UO_2)_2(L^{12})(dmf)_4]$  (**15**) e  $[\{UO_2(L^{13A})(dmsO)\}_4]$  (**16**).

A discussão e análise desses compostos serão descritos adiante, como também a descrição da formação de simples rotas sintéticas para a obtenção quantitativa de complexos metalomacrocíclicos, fornecendo assim exemplos raros desses complexos com íons do bloco *f* para a química supramolecular.

O Esquema 4.4 ilustra a representação esquemática das reações de obtenção dos compostos derivados de 4,6-diacetilresorcinol,  $H_3L^{10}$ ,  $H_3L^{11}$ ,  $H_4L^{12}$  e  $H_3L^{13}$ , como também dos complexos de urânio(VI) obtidos.



**Esquema 4.4.** Representação esquemática das reações de obtenção dos pré-ligantes e complexos de urânio(VI) derivados de 4,6-diacetilresorcinol.

#### 4.4.1. Determinação da estrutura cristalina dos compostos $(\text{Et}_3\text{NH})_3[\{\text{UO}_2(\text{L}^{10})\}_3]$ (**12**), $(\text{Et}_3\text{NH})_3[\{\text{UO}_2(\text{L}^{11})\}_3]$ (**13**) e $[\text{UO}_2(\text{HL}^{11})(\text{dmsO})_2]$ (**14**)

Realizou-se uma análise das reflexões coletadas por difração de raios X para os compostos **12** e **13** o que confirmou o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. Nenhum grupo espacial possível foi encontrado para o sistema cristalino hexagonal, resultando na obtenção de um sistema cristalino trigonal e grupo espacial para esses dois compostos em  $P\text{-}3c1$  (Nº 165 - *International Tables for Crystallography*).<sup>47</sup>

O grupo espacial  $P\text{-}3c1$  é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue  $-3$  e grupo pontual  $3$ . Os dados contidos na Tabela 4.19 resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial, pertinentes ao grupo espacial  $P\text{-}3c1$ .

**Tabela 4.19.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria trigonal de **12** e **13**, pertencentes ao grupo espacial  $P\text{-}3c1$ .

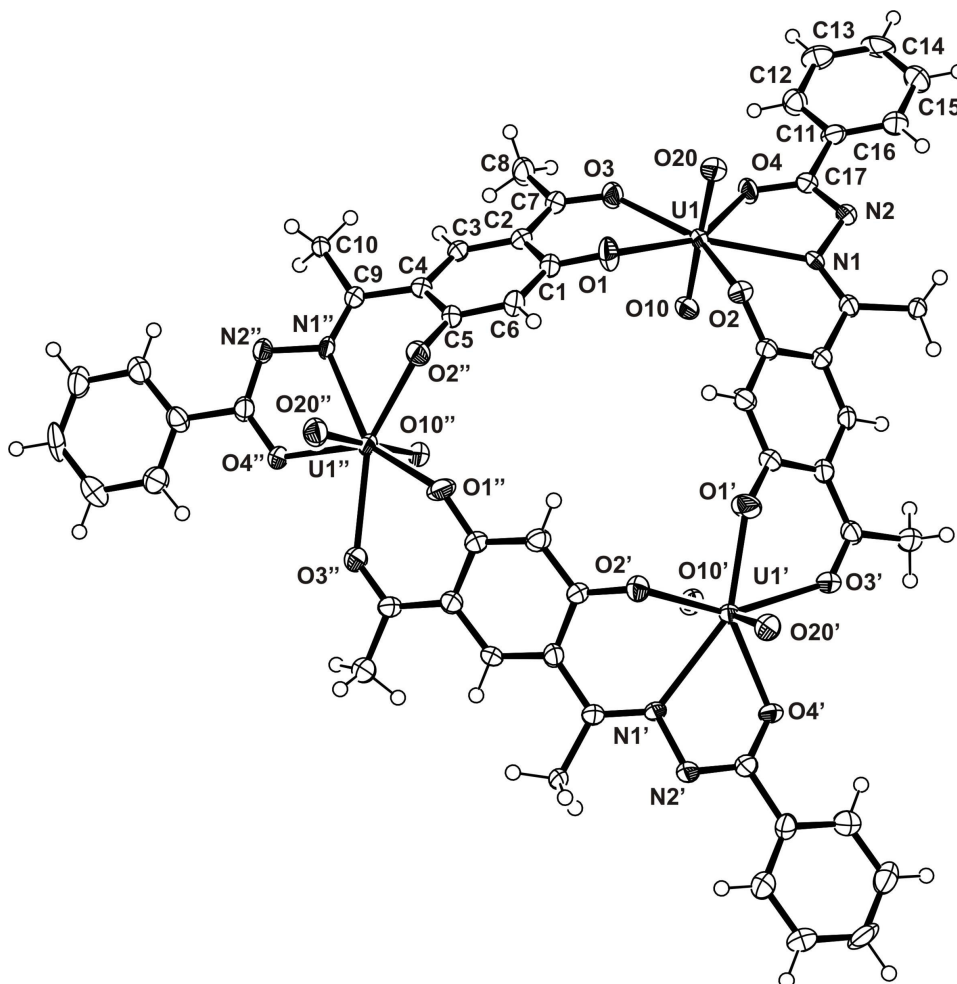
Domínio da condição	Reflexão	Condição observada	Elemento de simetria	Direção cristalográfica
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais $P$	-
Zonal	$h\text{-}h0l$	$l = 2n$	$c$	$[0\ 1\ 0]$
Serial	$000l$	$l = 2n$	$6_3$	$[0\ 0\ 1]$

O complexo  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{11})(\text{dmsO})_2]$  (**14**) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P1$  (Nº. 2 - *International Tables for Crystallography*).<sup>47</sup> A cela unitária triclinica inclui duas fórmulas elementares do complexo **14**. A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral ( $hkl$ ) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária em questão. Após realizar uma análise cuidadosa das condições de reflexão, não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a  $1$ .

As informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos  $(\text{Et}_3\text{NH})_3[\{\text{UO}_2(\text{L}^{10})\}_3]$  (**12**),  $(\text{Et}_3\text{NH})_3[\{\text{UO}_2(\text{L}^{11})\}_3]$  (**13**) e  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{11})(\text{dmsO})_2]$  (**14**), estão apresentados nas Tabelas 5.5 (Pág. 142).

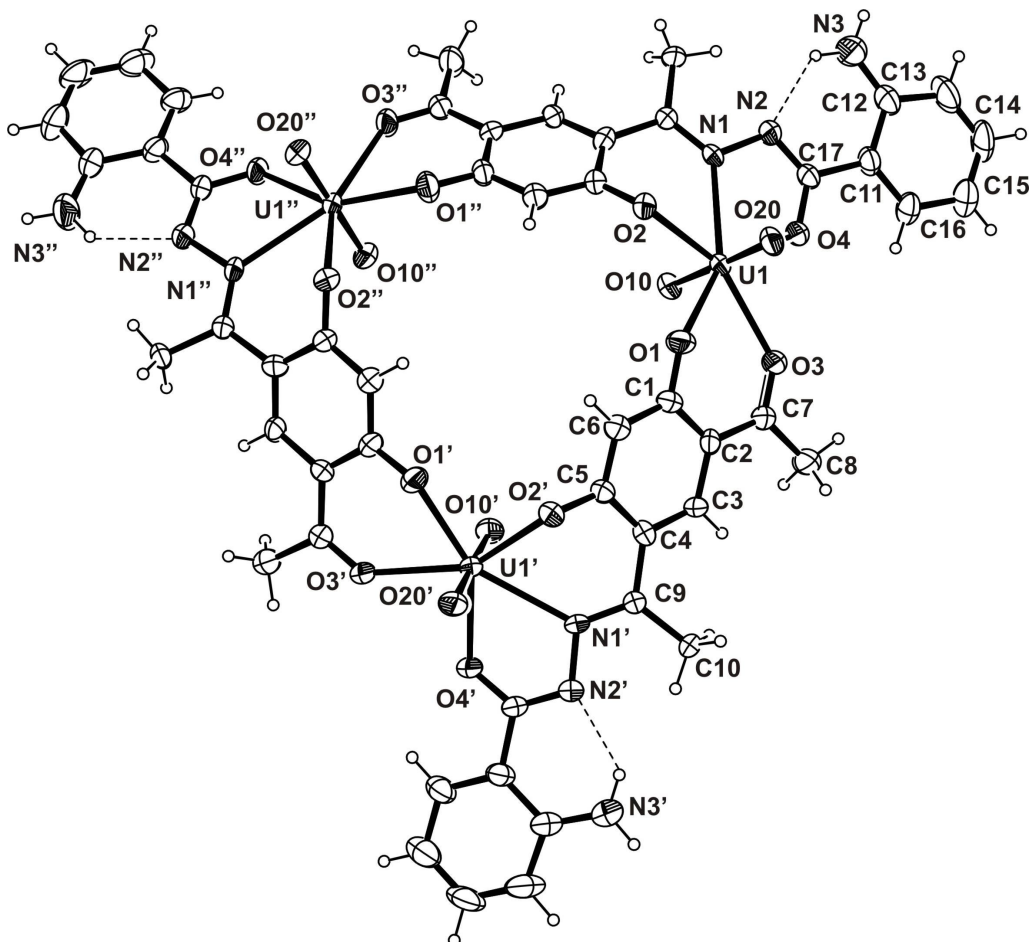
#### 4.4.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos $(\text{Et}_3\text{NH})_3[\{\text{UO}_2(\text{L}^{10})\}_3]$ (**12**), $(\text{Et}_3\text{NH})_3[\{\text{UO}_2(\text{L}^{11})\}_3]$ (**13**) e $[\text{UO}_2(\text{HL}^{11})(\text{dmsO})_2]$ (**14**)

As estruturas cristalinas e moleculares dos compostos  $(\text{Et}_3\text{NH})_3[\{\text{UO}_2(\text{L}^{10})\}_3]$  (**12**) e  $(\text{Et}_3\text{NH})_3[\{\text{UO}_2(\text{L}^{11})\}_3]$  (**13**) são muito semelhantes. Os átomos pertencentes à unidade assimétrica do composto **12** encontram-se sobre um eixo de rotação cristalográfico de ordem três de maneira que a parte assimétrica é constituída por 1/3 da molécula do composto que se reproduzem para formar o trímero ou metalomacrociclo de urânio através dos operadores de simetria:  $-y+1$ ,  $x-y$ ,  $z$  e  $-x+y+1$ ,  $-x+1$ ,  $z$ . A Figura 4.39 mostra uma projeção ORTEP da estrutura do ânion complexo  $[\text{UO}_2(\text{L}^{10})]_3^{3-}$  em **12**, com a simbologia respectiva dos átomos.



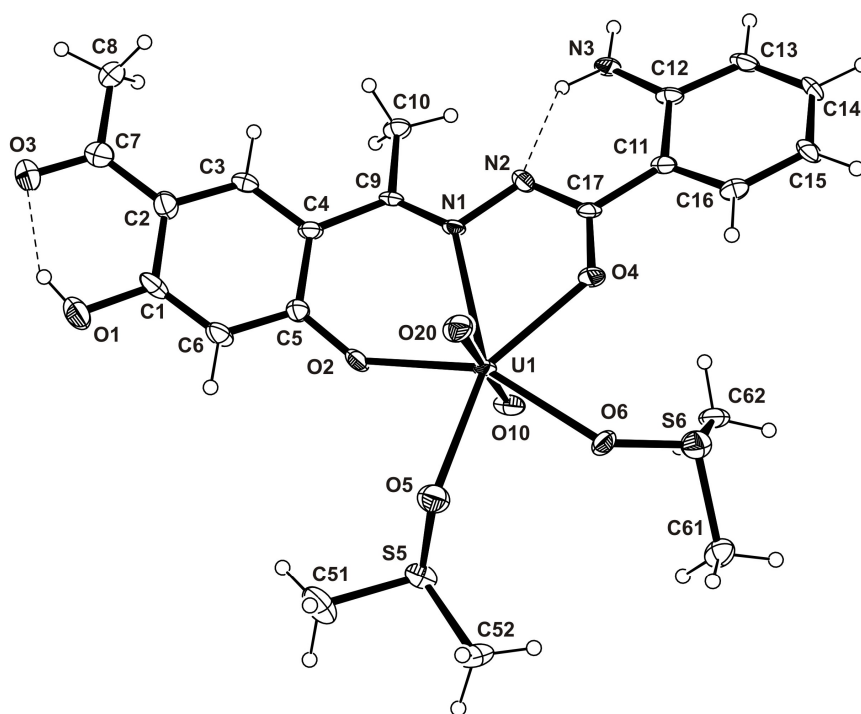
**Figura 4.39.** Projeção ORTEP da estrutura molecular do ânion complexo  $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{10})\}_3]^{3-}$  em **12**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Por motivo de clareza, foram omitidos os íons trietilamônio. Operadores de simetria: (')  $-y+1$ ,  $x-y$ ,  $z$  e (")  $-x+y+1$ ,  $-x+1$ ,  $z$ .

Da mesma maneira que no complexo **12**, o complexo  $(\text{Et}_3\text{NH})_3[\{\text{UO}_2(\text{L}^{11})\}_3]$  (**13**) também situa-se sobre um eixo de rotação cristalográfico de ordem três, sendo que a parte assimétrica é constituída por 1/3 da molécula do composto e os outros 2/3 são gerados através dos operadores de simetria:  $-x+y+1$ ,  $-x+1$ ,  $z$  e  $-y+1$ ,  $x-y$ ,  $z$ . A Figura 4.40 mostra uma projeção ORTEP da estrutura do ânion  $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{11})\}_3]^{3-}$  de **13** com a simbologia respectiva dos átomos.



**Figura 4.40.** Projeção ORTEP da estrutura molecular do ânion complexo  $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{11})\}_3]^{3-}$  em **13**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Por motivo de clareza, foram omitidos os íons trietilamônio. Operadores de simetria: (')  $-x+y+1$ ,  $-x+1$ ,  $z$  e (")  $-y+1$ ,  $x-y$ ,  $z$ .

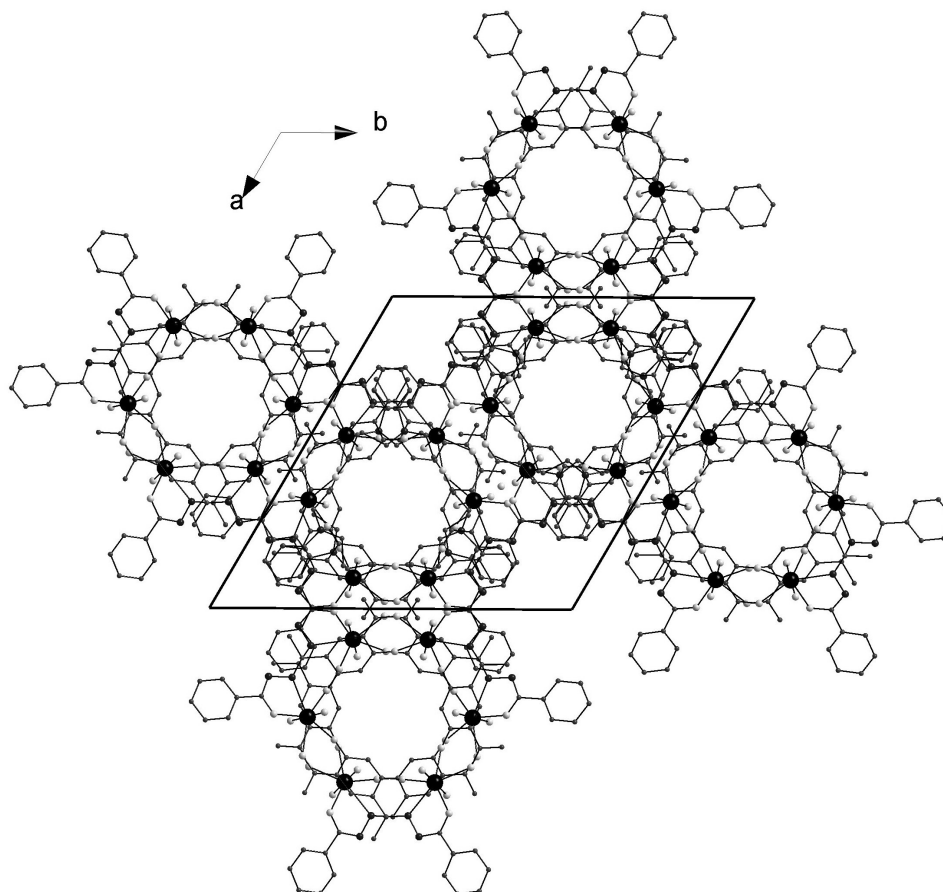
No composto **14**, a unidade assimétrica está constituída por uma molécula e a cela unitária contém duas moléculas do complexo. A projeção ORTEP correspondente é mostrada na Figura 4.41, juntamente com a numeração dos átomos.



**Figura 4.41.** Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **14**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

A cela unitária trigonal de **12** é formada por doze unidades assimétricas, ou seja, quatro fórmulas elementares do composto e a disposição completa do preenchimento da cela unitária de **12**, no plano cristalográfico *ab*, está ilustrado na Figura 4.42.

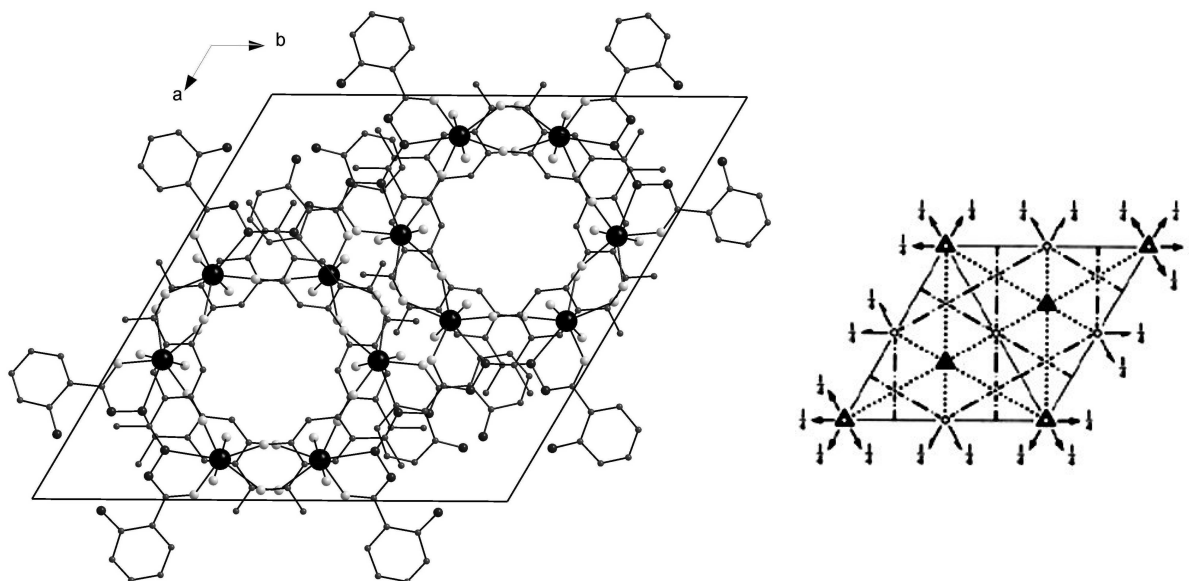




**Figura 4.42.** Preenchimento da célula unitária de **12** no plano cristalográfico *ab*. Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio e os íons trietilamônio foram omitidos.

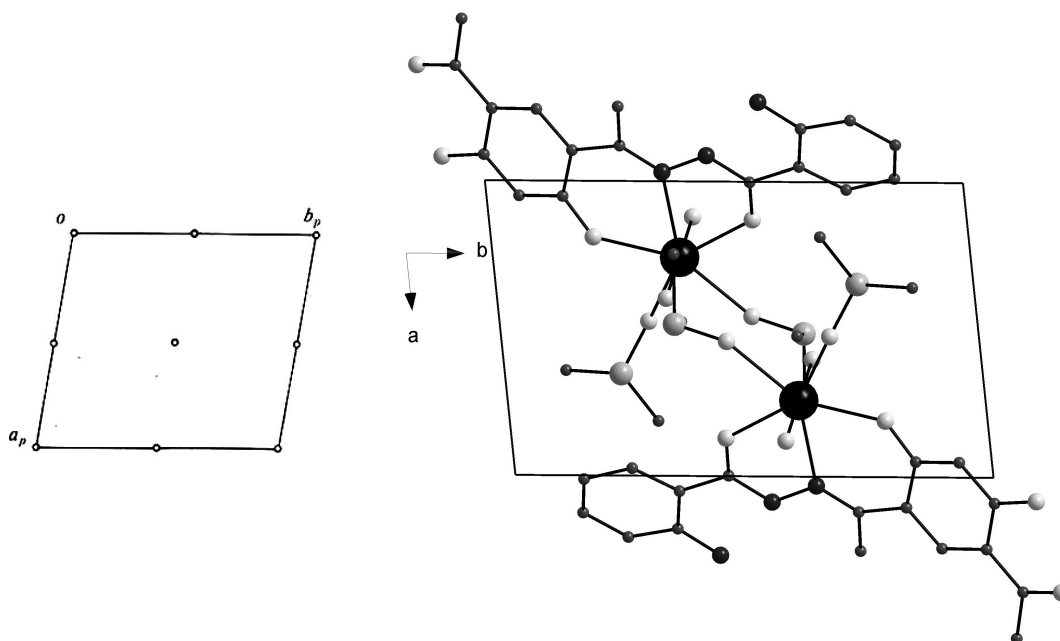
Comparando-se o preenchimento de cela de **12** com a cela genérica correspondente ao grupo espacial *P-3c1* (Fig. 4.43) é possível identificar na Figura 4.42 a presença do centro de inversão no centro da cela bem como os eixos de rotação de ordem 3.

A cela unitária trigonal de **13** é semelhante a do composto **12**, formada por doze fórmulas elementares que correspondem a quatro moléculas inteiras do composto. A disposição completa dessas moléculas no plano cristalográfico *ab* está ilustrada na Figura 4.43. Também pode ser observado que na Figura 4.43 encontra-se a reprodução sistemática das projeções dos operadores de simetria em uma cela unitária genérica correspondente ao grupo espacial centrossimétrico *P-3c1*, reproduzida da *International Tables for Crystallography*.<sup>47</sup>



**Figura 4.43.** Projeção no plano cristalográfico  $ab$  da cela unitária de **13** (esq.) 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* (dir.). Por motivo de clareza, os íons trietilamônio e os átomos de hidrogênio foram omitidos.

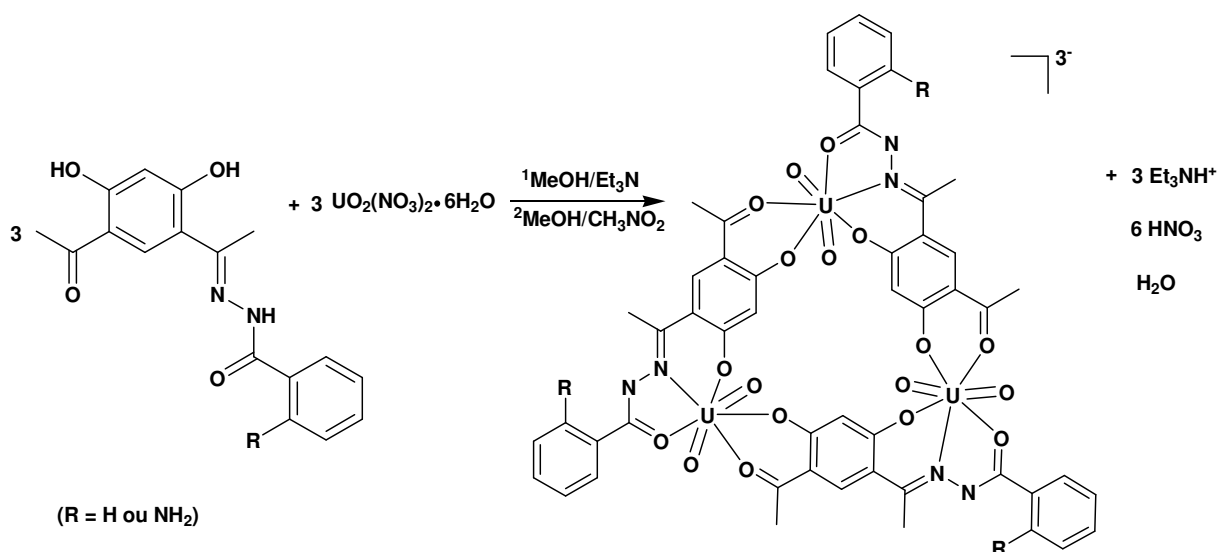
Na Figura 4.44 observa-se os operadores de simetria presentes na cela unitária genérica triclinica, correspondente ao grupo espacial  $P1$ , reproduzidos da *International Tables for Crystallography* e também a projeção do conteúdo da cela unitária para o composto **14**, na direção do eixo cristalográfico  $ab$ , contendo duas fórmulas elementares por cela unitária.



**Figura 4.44.** Diagrama para o grupo espacial  $P1$ , extraído da *International Tables for Crystallography* e projeção do conteúdo de cela do complexo **14** na direção do eixo cristalográfico  $ab$ . Por motivos de clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio.

### Ligações e Interações

As estruturas cristalinas e moleculares dos compostos  $(Et_3NH)_3[\{UO_2(L^{10})\}_3]$  (**12**) e  $(Et_3NH)_3[\{UO_2(L^{11})\}_3]$  (**13**) foram obtidas a partir da reação demonstrada no Esquema 4.5.



**Esquema 4.5.** Representação esquemática da reação para obtenção dos compostos **12** e **13**.