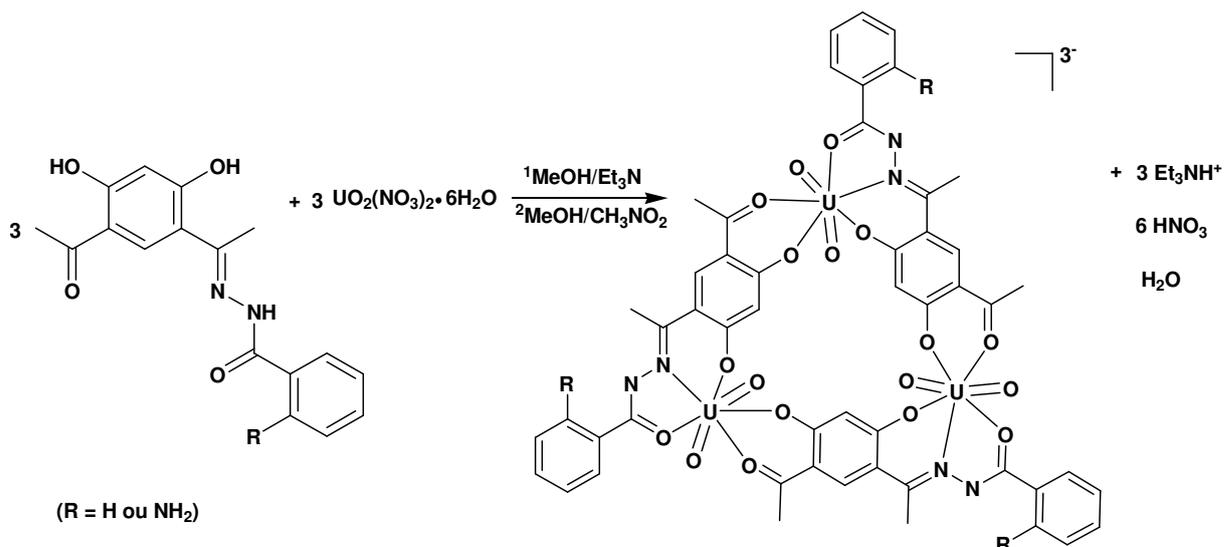


Figura 4.44. Diagrama para o grupo espacial $P1$, extraído da *International Tables for Crystallography* e projeção do conteúdo de cela do complexo **14** na direção do eixo cristalográfico ab . Por motivos de clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio.

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**.

Nos compostos **12** e **13**, cada átomo de urânio do íon UO_2^{2+} encontra-se coordenado simultaneamente a duas moléculas do ligante, formando a unidade trimérica, sendo que cada molécula do ligante atua na forma pentadentada. A esfera de coordenação de cada átomo de urânio é formada por dois átomos de oxigênio da uranila e cinco átomos quelantes provenientes das moléculas dos ligantes, sendo que três desses átomos (O/N/O) são provenientes de uma molécula do ligante e os outros dois átomos (O/O) são provenientes de uma molécula vizinha, ou seja, de uma segunda molécula do ligante e assim sucessivamente para os outros átomos de urânio, formando os trímeros.

Cada átomo de urânio presente nos complexos **12** e **13** apresenta um poliedro de coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal, como demonstrado na Figura 4.45.

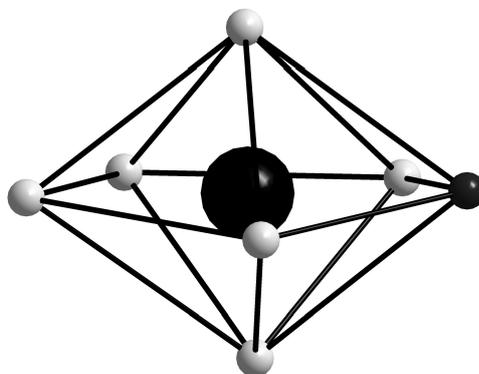


Figura 4.45. Representação do poliedro de coordenação para os átomos de urânio nos complexos **12** e **13**.

No composto **12** (Fig. 4.39, Pág. 97), os valores dos comprimentos das duplas ligações entre U1-O10 e U1-O20 são 1,784(4) e 1,780(4) Å, respectivamente. As ligações simples entre o átomo de urânio e os átomos de oxigênio das moléculas do ligante variam de 2,267(4) a 2,434(4) Å, onde se pode perceber que a maior distância de ligação ocorre entre o átomo do metal e um átomo de oxigênio da unidade vizinha do metalomacrociclo. Essa variação nos comprimentos de ligação entre os átomos de urânio e os átomos de oxigênio sugere que estas ligações podem estar sendo influenciadas pela tensão presente na formação do trímero.

Observa-se que os ângulos de ligação variam de 63,22(2) a 81,39(2)° para X-U1-Y (sendo X e Y átomos coordenados ao metal, localizados no plano equatorial e provenientes da molécula do ligante H_3L^{10}), formando assim o poliedro de

coordenação na forma de bipirâmide pentagonal distorcida e estando os oxigênios do íon UO_2^{2+} nas posições apicais.

A Tabela 4.20 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para o complexo **12**.

Tabela 4.20. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **12**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U1–O10	1,784(4)	O10–U1–O20	178,3(2)
U1–O20	1,780(4)	O2–U1–O3	150,94(1)
U1–O1	2,267(4)	O2–U1–O1	81,39(2)
U1–O2	2,293(4)	O4–U1–O3	78,97(1)
U1–O3	2,434(4)	O1–U1–O3	69,55(2)
U1–O4	2,341(4)	O2–U1–N1	67,59(2)
U1–N1	2,551(5)	O4–U1–N1	63,22(2)

Destaca-se também a ligação de hidrogênio intermolecular existente entre um átomo de oxigênio da molécula do ligante com o átomo de hidrogênio proveniente do íon trietilamônio, $\text{N3-H3A} \cdots \text{O2}$. A representação dessas ligações de hidrogênio pode ser visualizada na Figura 4.46.

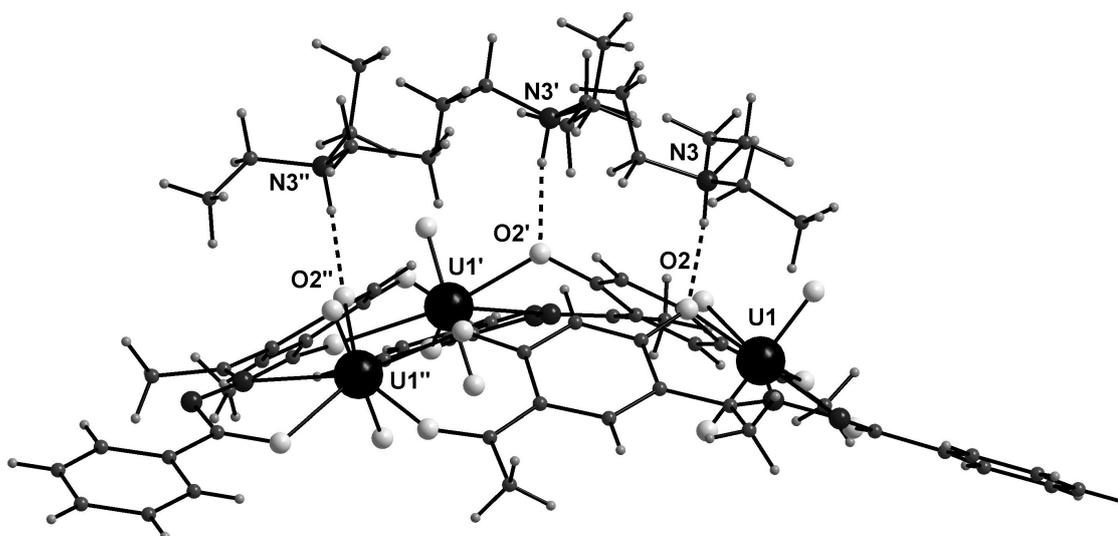


Figura 4.46. Representação das interações intermoleculares no composto **12**. Operadores de simetria: (') $-y+1, x-y, z$ e (") $-x+y+1, -x+1, z$.

O composto **13** (Fig. 4.40, Pág. 98) apresenta valores de comprimentos de ligações muito próximos aos do composto **12**. Isso ocorre devido à semelhança na estrutura cristalina e molecular desses compostos.

Observa-se que os ângulos variam de 63,2(2) a 81,9(2)° para X-U1-Y (sendo X e Y átomos coordenados ao metal, localizados no plano equatorial e provenientes da molécula do ligante H_3L^{11}), formando assim o poliedro de coordenação na forma de bipirâmide pentagonal distorcida e estando os átomos de oxigênio do íon UO_2^{2+} nas posições apicais para cada átomo de urânio.

Com o objetivo de fazer uma análise das características estruturais do composto **13**, na Tabela 4.21 estão apresentados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes.

Tabela 4.21. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **13**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U1–O10	1,761(6)	O10–U1–O20	178,8(3)
U1–O20	1,791(6)	O2–U1–O3	151,05(2)
U1–O1	2,266(6)	O2–U1–O1	81,9(2)
U1–O2	2,289(5)	O4–U1–O3	79,0(2)
U1–O3	2,449(6)	O1–U1–O3	69,17(2)
U1–O4	2,325(5)	O2–U1–N1	67,6(2)
U1–N1	2,554(6)	O4–U1–N1	63,2(2)

Também é importante ressaltar a existência de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares nesse composto. As interações intramoleculares localizam-se entre os átomos N3-H3A...N2 e as ligações intermoleculares localizam-se entre o cátion (trietilâmonio) e o ânion (trímero), ou seja, N4-H4A...O2. Essas interações podem ser melhor visualizadas através da Figura 4.47.

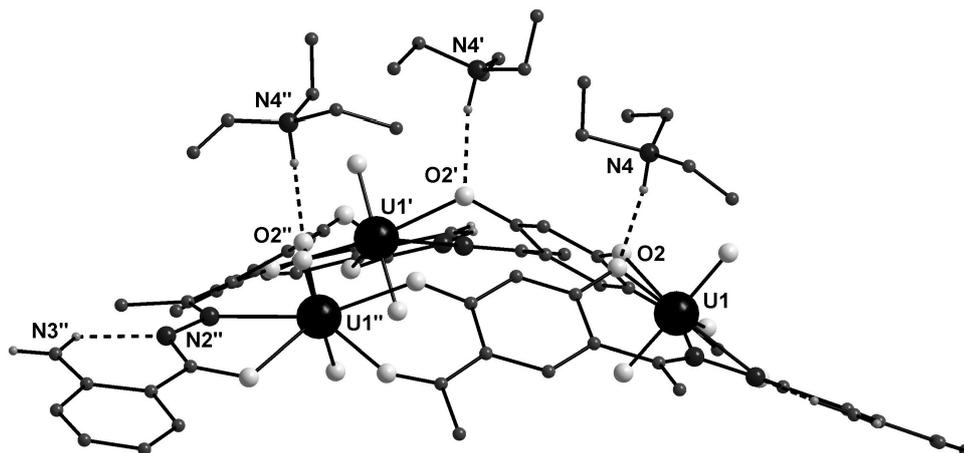


Figura 4.47. Representação das interações intra e intermoleculares no composto **13**. Operadores de simetria: (') $-x+y+1, -x+1, z$ e (") $-y+1, x-y, z$.

Os ângulos formados entre os átomos de urânio nos trímeros **12** e **13** são de 60° , formando assim um triângulo equilátero entre os átomos do metal. As distâncias entre os átomos de urânio adjacentes são de $8,463(1)$ e $8,435(1)$ Å, respectivamente, sendo muito maiores que os valores encontrados para o macrociclo trinuclear de urânio sintetizado por Thuéry e colaboradores, de $6,9018(15)$ Å.⁵⁹ Uma grande cavidade, formada no metalomacrociclo, pode ser visualizada através da representação dessas estruturas levando-se em consideração os raios de van der Waals, Figura 4.48.

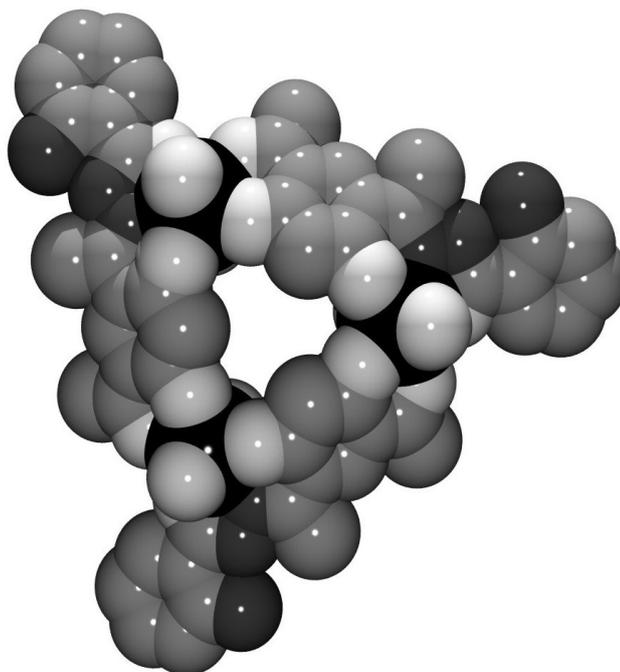


Figura 4.48. Representação da estrutura de **13**, levando-se em consideração os raios de van der Waals.

O complexo **14** (Fig. 4.41, Pág. 99), foi obtido a partir da recristalização em dimetilsulfóxido do composto **13**. Observa-se que o produto, na forma de monômero é resultado da quebra do complexo trinuclear **13**, através da substituição de moléculas do ligante H_3L^{11} por moléculas do solvente dimetilsulfóxido na esfera de coordenação do átomo de urânio. O átomo de urânio em **14** está coordenado a somente uma molécula do ligante H_3L^{11} , atuando na forma tridentada, e duas moléculas de dimetilsulfóxido, formando, conseqüentemente, um poliedro de coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal.

Pode-se observar em **14** que os comprimentos entre o átomo de urânio e os átomos de oxigênio provenientes das moléculas de dimetilsulfóxido apresentam valores entre 2,384(6) e 2,410(7) Å, relativamente menores que os comprimentos de ligação encontrados nos complexos **3**, **4** e **5**, que também apresentam uma molécula de dimetilsulfóxido coordenada ao átomo de urânio, cujos valores variam de 2,527(9) a 2,673(6) Å. No complexo **14**, o número de coordenação menor e uma menor aglomeração estérica em torno do átomo de urânio do que o observado nos complexos **3**, **4** e **5**, faz com que ocorra uma maior aproximação dos átomos de oxigênio proveniente das moléculas de dimetilsulfóxido ao metal e, conseqüentemente, permite comprimentos de ligação menores.

Observa-se também um pequeno alongamento no comprimento de ligação entre o centro metálico e o átomo de nitrogênio proveniente da hidrazona, apresentando o valor de 2,602(7) Å em **14**, comparando-se com os comprimentos de ligação do correspondente complexo trinuclear **13**, de 2,554(6) Å.

Destacam-se, no complexo **14**, a existência de ligações de hidrogênio intramoleculares geradas através de ligações de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio ligados aos átomos N3 e O1 da molécula do ligante H_3L^{11} . A interação intermolecular existente nesse complexo envolve os átomos N3-H3A \cdots O10', através do operador de simetria $-x+2, -y+1, -z+1$. Essas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares contribuem para a estabilização do arranjo cristalino e pode-se observar que através dessas ligações ocorre a união de duas moléculas de **14**, como representado na Figura 4.49.

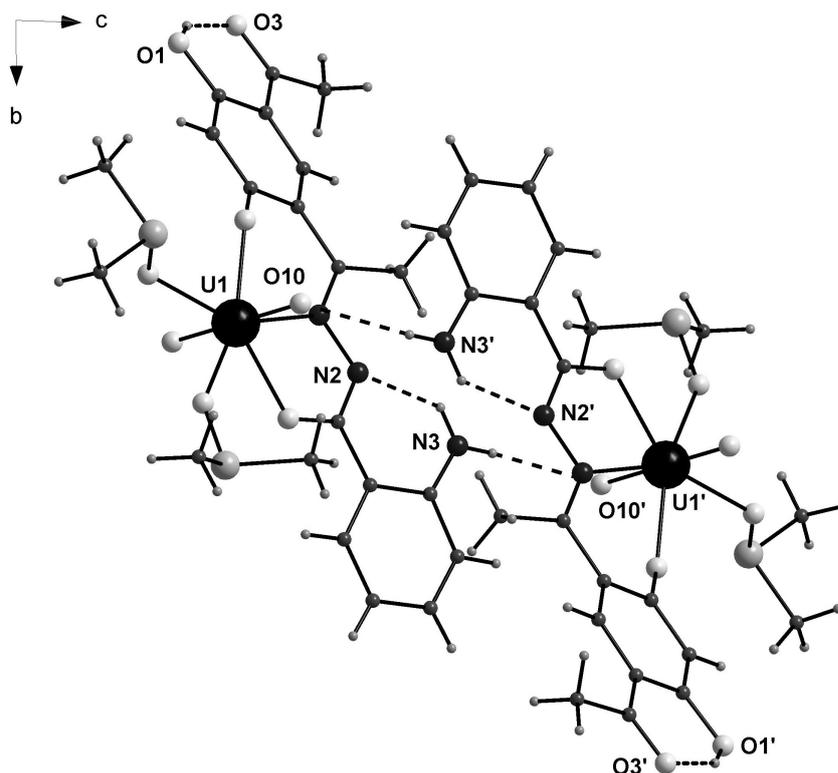


Figura 4.49. Representação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares no composto **14**. Operadores de simetria: $-x+2, -y+1, -z+1$.

Com o objetivo de fazer uma análise das características estruturais dos compostos **14**, na Tabela 4.22 estão listados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes.

Tabela 4.22. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo $[\text{UO}_2(\text{HL}^{11})(\text{dmsO})_2]$ (**14**). Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U1–O10	1,805(7)	O10–U1–O20	179,7(3)
U1–O20	1,778(7)	O2–U1–O6	152,8(3)
U1–O2	2,239(7)	O2–U1–O5	81,1(3)
U1–O4	2,306(7)	O4–U1–O6	73,9(2)
U1–O5	2,410(7)	O5–U1–O6	73,8(2)
U1–O6	2,384(6)	O2–U1–N1	68,8(2)
U1–N1	2,602(7)	O4–U1–N1	63,6(2)

Nos espectros de infravermelho de **12** e **13**, a presença de uma banda intensa e característica proveniente do estiramento do íon UO_2^{2+} , indicam a presença do átomo de urânio coordenado às moléculas dos ligantes. Essas bandas são observadas em 893 cm^{-1} para o complexo **12** e em 887 cm^{-1} para o complexo **13**.⁴⁸

A banda referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ aparece em 1641 cm^{-1} no espectro de infravermelho do ligante H_3L^{10} e observa-se o seu deslocamento para uma frequência menor, 1591 cm^{-1} , no composto **12**. No espectro de infravermelho de H_3L^{11} , as bandas referentes ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ aparecem em 1658 e 1612 cm^{-1} , e em 1650 e 1620 cm^{-1} , no composto **13**. Esse deslocamento para frequências menores dos estiramentos $\text{C}=\text{O}$ sugere a coordenação desse grupo ao átomo metálico, na formação dos complexos.

Em torno de 1000 cm^{-1} se observa uma banda correspondente aos estiramentos N-N. Esta banda aparece deslocada para frequências maiores em **12** e **13**, com relação aos respectivos espectros dos ligantes H_3L^{10} e H_3L^{11} , o que evidencia a deslocalização e aumento do caráter parcial de dupla ligação em contraste com a densidade eletrônica perdida por doação, sendo também um indicativo da coordenação pelo átomo de nitrogênio azometino ao átomo do metal.^{60,61} Quando se produz a desprotonação do hidrogênio imino, a deslocalização se torna mais evidente e o caráter parcial da ligação π na ligação N-N aumenta significativamente, razão pela qual esta banda apresenta um deslocamento maior nos complexos que estão desprotonados.

No espectro de infravermelho de **14**, a presença da banda referente ao estiramento do íon UO_2^{2+} é observada em 894 cm^{-1} .

Comparando-se os espectros de infravermelho do ligante H_3L^{11} com o espectro de infravermelho do complexo **14**, observa-se que no espectro de infravermelho para o ligante a banda referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ surge em 1658 e 1612 cm^{-1} , e para o complexo **14** é observada em uma frequência menor 1640 e 1612 cm^{-1} , em consequência da coordenação do átomo de oxigênio do grupo carbonila ao átomo do metal.

A atribuição das bandas mais características dos compostos H_3L^{10} , H_3L^{11} , $(\text{Et}_3\text{NH})_3\{[\text{UO}_2(\text{L}^{10})]_3\}$ (**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 listados na Tabela de I.V. 5.11 (Pág. 149).

4.4.3. Determinação da estrutura cristalina dos complexos $[(\text{UO}_2)_2(\text{L}^{12})(\text{dmf})_4]$ (**15**) e $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{13\text{A}})(\text{dmsO})\}_4]$ (**16**)

Observou-se para os compostos **15** e **16** a ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, indicando um tipo de Bravais P para as celas unitárias. Após realizar uma análise das condições de reflexão, não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a 7 . Os complexos $[(\text{UO}_2)_2(\text{L}^{12})(\text{dmf})_4]$ (**15**) e $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{13\text{A}})(\text{dmsO})\}_4]$ (**16**) cristalizam no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$ (Nº. 2 - *International Tables for Crystallography*).⁴⁷

Os dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de $[(\text{UO}_2)_2(\text{L}^{12})(\text{dmf})_4]$ (**15**) e $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{13\text{A}})(\text{dmsO})\}_4]$ (**16**) encontram-se na Tabela 5.6 (Pág. 143).

4.4.4. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos complexos $[(\text{UO}_2)_2(\text{L}^{12})(\text{dmf})_4]$ (**15**) e $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{13\text{A}})(\text{dmsO})\}_4]$ (**16**)

O composto **15** apresenta na cela unitária duas fórmulas elementares do complexo. Neste caso, a parte assimétrica da cela unitária está formada por uma molécula completa do composto **15**, a projeção ORTEP com sua respectiva simbologia está mostrada na Figura 4.50.

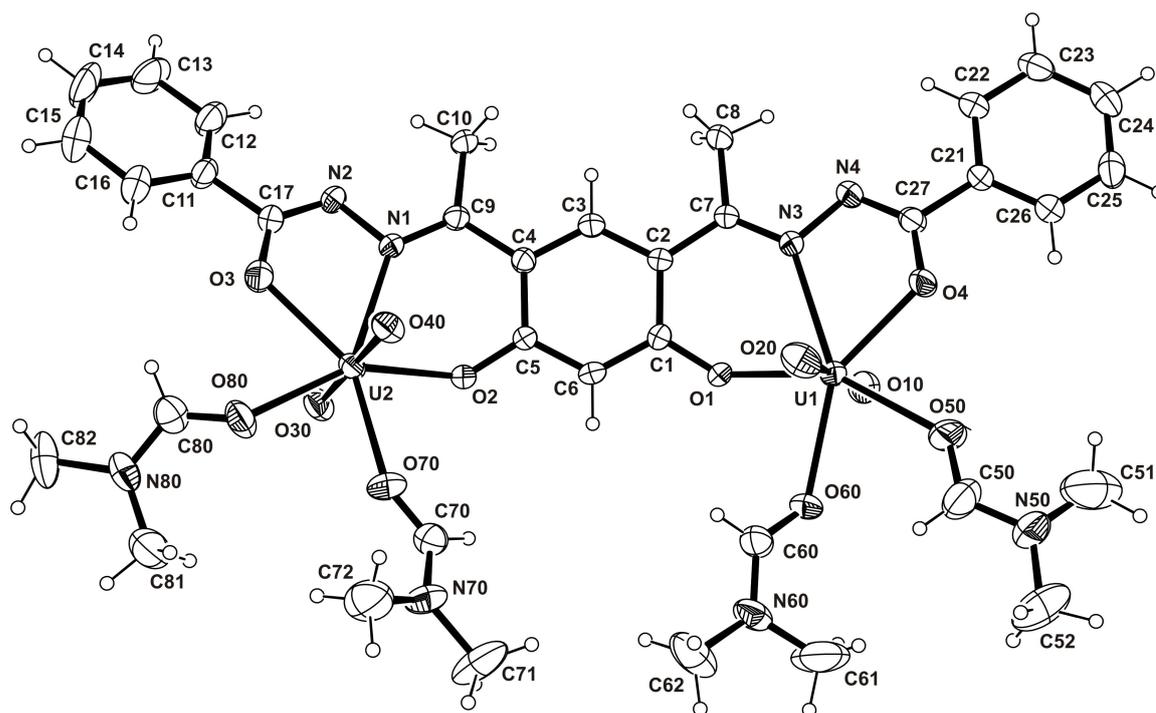


Figura 4.50. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo $[(UO_2)_2(L^{12})(dmf)_4]$ (**15**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

No composto **16** a unidade assimétrica está constituída por uma molécula e a cela unitária contém duas moléculas do tetrâmero **16**. A projeção ORTEP correspondente é mostrada na Figura 4.51, juntamente com a numeração dos átomos.

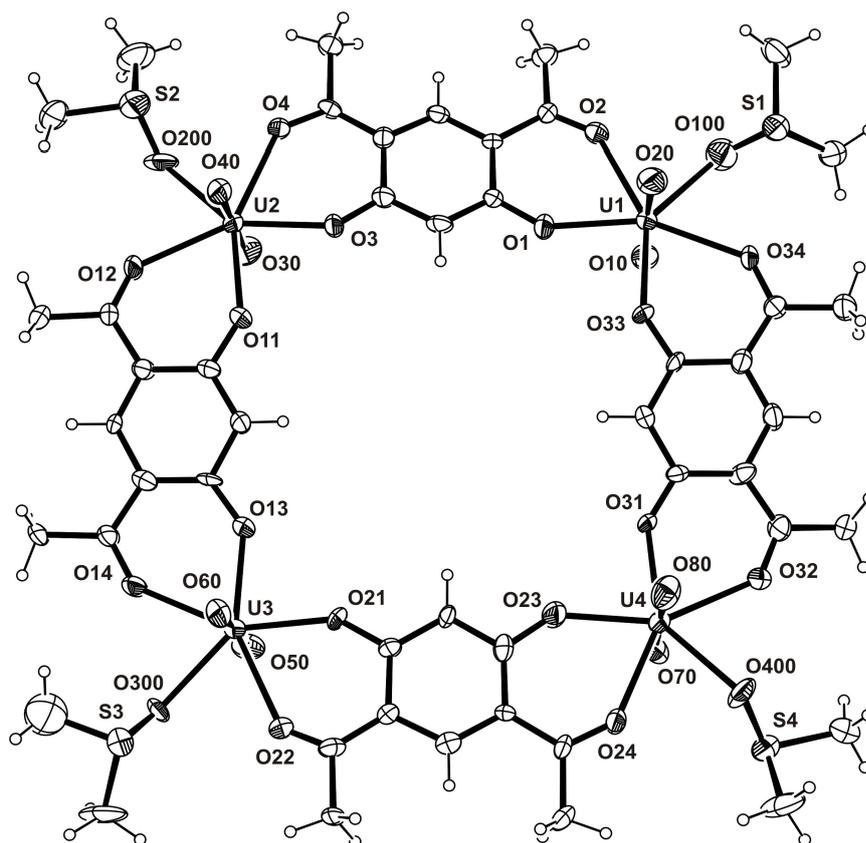


Figura 4.51. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo $[UO_2(L^{13A})(dmsO)_4]$ (**16**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

A cela triclínica de **15** inclui duas fórmulas elementares do complexo e a disposição espacial destas moléculas segundo o plano cristalográfico *bc* está ilustrada na Figura 4.52, sendo possível identificar nesta representação o centro de inversão cristalográfico no centro da cela.

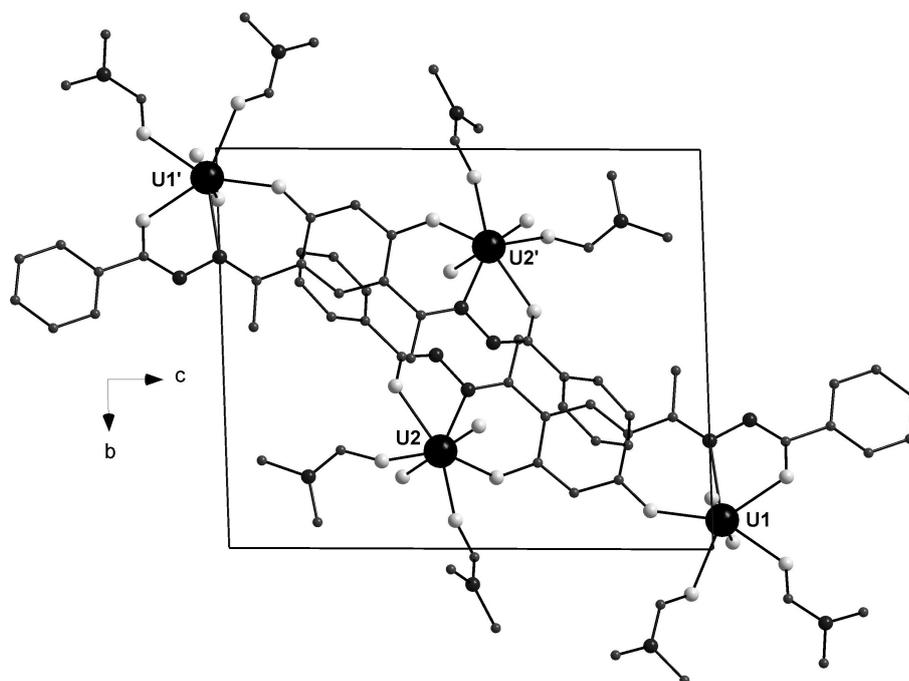


Figura 4.52. Projeção do conteúdo de célula unitária de **15**, no plano cristalográfico *bc*. Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Os operadores de simetria que geram a segunda molécula de **15** na célula unitária são: ($'$) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Da mesma forma que no composto **15**, o complexo **16** também apresenta uma cela triclínica correspondente ao grupo espacial $P\bar{1}$, que inclui duas fórmulas elementares do complexo. Na Figura 4.53 está representada uma ilustração do preenchimento da cela de **16** na direção do eixo cristalográfico *bc*, onde se pode observar o centro de inversão cristalográfico no centro da cela, nos centros das arestas e nos vértices.

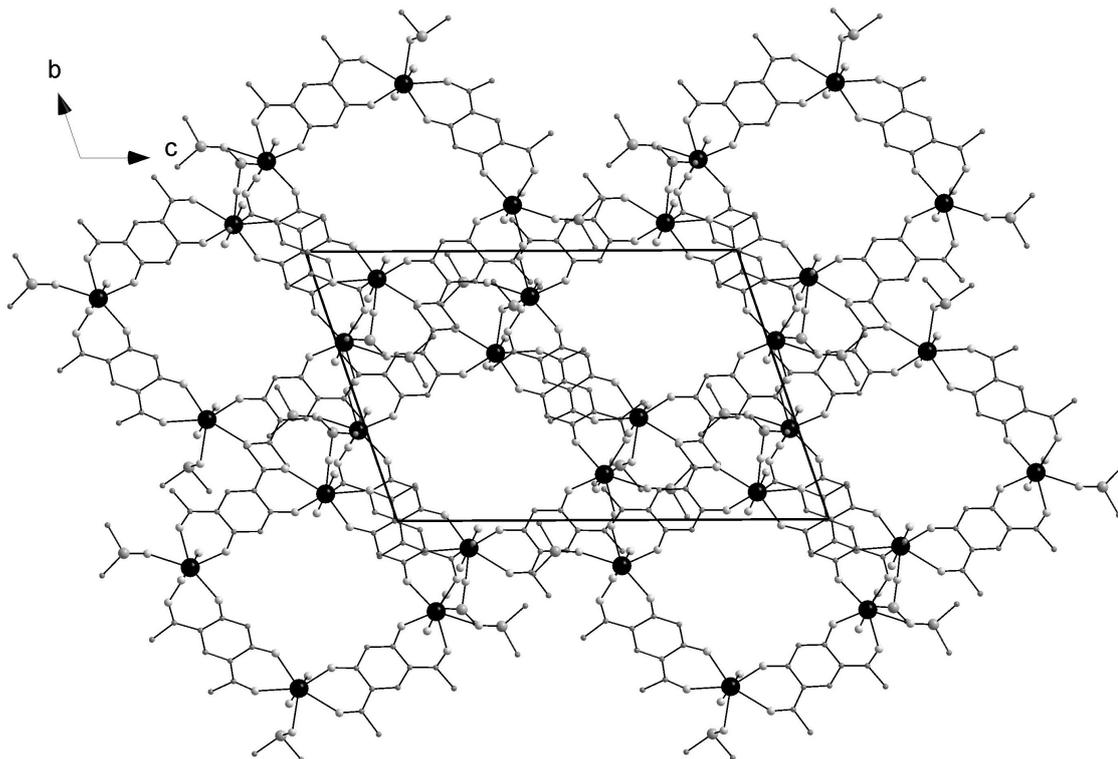


Figura 4.53. Projeção do preenchimento da cela unitária de **16** no plano cristalográfico *bc*. Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Ligações e Interações

A estrutura molecular de **15** (Fig. 4.50, Pág. 111) apresenta-se na forma de um complexo dinuclear em que uma única molécula do pré-ligante H_4L^{12} é tetradeprotonada coordenando-se a dois átomos de urânio. O número de coordenação para cada átomo de urânio da uranila é sete e este apresenta um poliedro de coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal.

É importante ressaltar que esta reação foi realizada sob refluxo, em dimetilformamida e algumas gotas de Et_3N , devido ao fato de que quando o ligante H_4L^{12} reage com derivados de urânio em $MeOH/Et_3N$ obtêm-se o complexo trinuclear **12**, já citado neste trabalho (Figura 4.39, Pág. 97).

Observa-se que os ângulos variam de $63,9(2)$ a $79,4(2)^\circ$ para $X-U1-Y$ e de $64,2(2)$ a $81,3(2)^\circ$ para $X-U2-Y$ (sendo X e Y átomos com pares eletrônicos livres da base H_4L^{12} coordenados ao metal e localizados no plano equatorial), formando assim o poliedro de coordenação na forma de bipirâmide pentagonal distorcida e estando os oxigênios do íon UO_2^{2+} nas posições apicais.

No complexo **15**, o plano central formado pelos átomos U1, O1, O4, O50, O60 e N3, apresenta um pequeno desvio da planaridade com r.m.s. de 0,0621 Å e o plano central formado pelos átomos U2, O2, O3, O70, O80 e N1 apresenta um desvio de planaridade com r.m.s. de 0,1384 Å. O ângulo interplanar entre esse dois planos citados apresenta um valor de 48,08°.

Pode-se observar que os comprimentos entre os átomos de urânio com os átomos de oxigênio provenientes das moléculas de dimetilformamida apresentam valores entre 2,395(5) e 2,445(4) Å e são consideravelmente maiores que os comprimentos entre os átomos de oxigênio da molécula do ligante com os átomos de urânio, que variam de 2,181(4) e 2,330(4) Å. Entretanto, esse valores são condizentes com os valores encontrados para o composto **2**.

Na Tabela 4.23 são apresentados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes do complexo **15**.

Tabela 4.23. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo $[(\text{UO}_2)_2(\text{L}^{12})(\text{dmf})_4]$ (**15**). Desvios padrão entre parênteses.

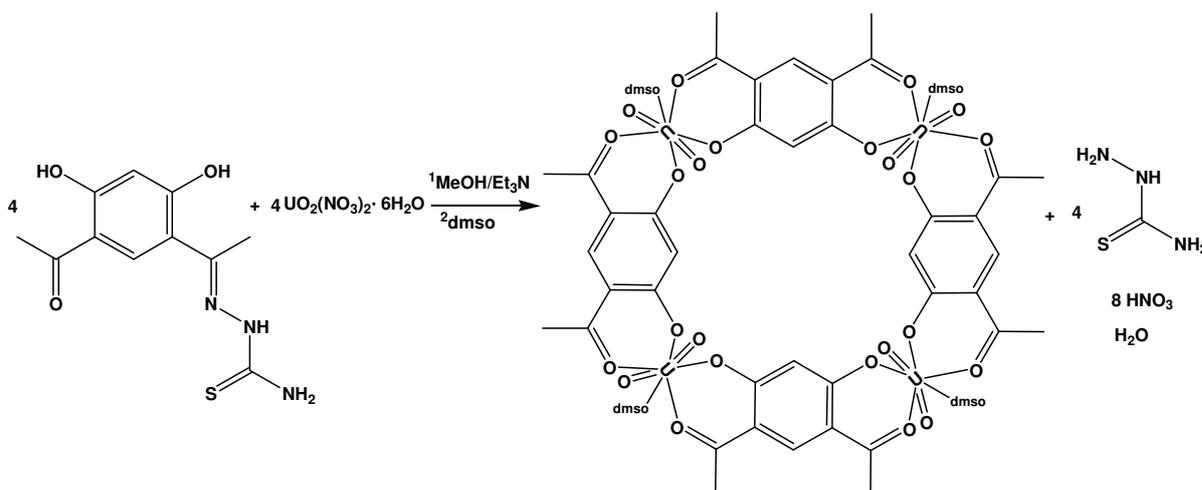
Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U1–O10	1,748(5)	O10–U1–O20	179,3(2)
U1–O20	1,764(5)	O1–U1–O4	133,6(1)
U1–O1	2,181(4)	O1–U1–O60	79,4(2)
U1–O4	2,291(4)	O4–U1–O50	73,6(2)
U1–O50	2,444(5)	O50–U1–O60	73,3(2)
U1–O60	2,445(4)	O1–U1–N3	69,9(2)
U1–N3	2,550(5)	O4–U1–N3	63,9(2)
U2–O30	1,777(4)	O30–U2–O40	179,2(2)
U2–O40	1,782(4)	O2–U2–O3	132,8(2)
U2–O2	2,226(4)	O2–U2–O70	81,3(2)
U2–O3	2,330(4)	O3–U2–O80	74,1(2)
U2–O70	2,395(5)	O70–U2–O80	71,9(2)
U2–O80	2,409(5)	O2–U2–N1	69,8(2)
U2–N1	2,539(5)	O3–U2–N1	64,2(2)

Observa-se no espectro de infravermelho de H_4L^{14} bandas referentes aos estiramentos $\nu(N-N)$ em 1049 e 952 cm^{-1} e, devido a desprotonação do hidrogênio imino, a deslocalização eletrônica se torna mais evidente e o caráter parcial da ligação π na ligação N-N aumenta significativamente, razão pela qual esta banda é deslocada para uma frequência maior no complexo **15**, 1064 cm^{-1} .⁴⁸

As bandas no espectro de infravermelho de H_4L^{14} referentes aos estiramentos $\nu(O-H)$ e $\nu(N-H)$, observadas em 3205 e 3006 cm^{-1} , não são observadas com a formação de **15**, sugerindo que ocorre a desprotonação dos grupamentos OH e NH com a formação do complexo dinuclear.

A banda no espectro de infravermelho referente ao estiramento do íon UO_2^{2+} no complexo **15** foi de fundamental importância para a caracterização do composto sintetizado, sugerindo a presença dos átomos de urânio coordenados à molécula do ligante. Esta banda é observada em 902 cm^{-1} no complexo **15**.

O complexo **16** (Fig. 4.51, Pág. 112), na forma de um metalomacrociclo, é obtido conforme demonstrado no Esquema 4.6. Pode-se observar que o pré-ligante de partida é uma tiossemicarbazona e que apresenta, entre os átomos com pares eletrônicos livres, um átomo de enxofre que é uma base de Lewis mole. Entretanto, o átomo de urânio em estado de oxidação (VI), é considerado um ácido de Lewis duro e coordena-se preferencialmente a bases de Lewis duras como, por exemplo, oxigênio e nitrogênio. Observa-se então, à quebra da ligação C=N, proveniente da condensação do pré-ligante, resultando na formação de um tetrâmero, em que o átomo de urânio coordena-se a moléculas do reagente de partida 4,6-diacetilresorcinol (L^{13A}).



Esquema 4.6. Representação esquemática da reação para obtenção do complexo **16**.

As únicas três estruturas conhecidas até então e determinadas pela análise de difração de raios X com 4,6-diacetilresorcinol são com o metal cobre e utilizando bipyridina como um ligante complementar. Esses compostos foram sintetizados por Takano e colaboradores e tendem a formar polímeros.⁶²

É interessante ressaltar que o complexo **16** foi obtido somente a partir da reação que consta no Esquema 4.6, pois das várias tentativas de reagir 4,6-diacetilresorcinol com derivados de urânio não se obteve o composto **16** na forma de cristais ou precipitado e sim, simplesmente cristais do composto 4,6-diacetilresorcinol.

No complexo **16**, quatro átomos de urânio encontram-se coordenados a quatro moléculas de 4,6-diacetilresorcinol, sendo que cada molécula do ligante é duplamente desprotonada e atua na forma tetradentada. Cada átomo de urânio encontra-se coordenado simultaneamente a duas moléculas do ligante, formando o tetrâmero e a esfera de coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal para cada átomo de urânio é formada por dois átomos de oxigênio da uranila, quatro átomos quelantes provenientes das moléculas dos ligantes e uma molécula de dimetilsulfóxido, resultando assim na formação do tetrâmero.

Observa-se uma considerável diferença nos valores dos comprimentos de ligação em **16**, entre os átomos de urânio e os átomos de oxigênio das moléculas de 4,6-diacetilresorcinol. As distâncias U-O para os átomos de oxigênio das moléculas do ligante localizados na parte interna do tetrâmero apresentam valores entre 2,238(9) e 2,302(8) Å e os valores encontrados para os átomos de oxigênio do ligante localizados na parte externa do tetrâmero variam entre 2,419(1) e 2,490(1) Å. Essa grande variação dos comprimentos de ligação U-O pode ser atribuída à geometria da molécula 4,6-diacetilresorcinol e a tensão gerada na formação do metalomacrociclo **16**.

Outra notável variação é observada nos comprimentos das ligações duplas provenientes do íon UO_2^{2+} que variam de 1,631(2) a 1,808(1) Å e nos ângulos resultantes desses íons que variam de 175,9(6) a 177,2(5)°, observando-se uma considerável redução no valor do ângulo, em comparação ao reagente de partida de urânio, que apresenta um ângulo de 180°.³⁵

As principais distâncias e ângulos de ligação de **16** estão agrupados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo $[\{UO_2(L^{13A})\}_4]$ (**16**). Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
U1–O10	1,802(1)	O20–U1–O10	175,9(6)
U1–O20	1,711(1)	O20–U1–O100	86,1(5)
U1–O1	2,279(1)	O1–U1–O33	83,3(3)
U1–O2	2,462(1)	O34–U1–O100	70,5(3)
U1–O33	2,301(8)	O2–U1–O100	69,5(3)
U1–O34	2,448(9)	O33–U1–O34	69,3(3)
U1–O100	2,59(2)	O1–U1–O2	67,6(3)
U2–O30	1,808(1)	O40–U2–O30	176,4(5)
U2–O40	1,693(1)	O40–U2–O200	94,3(5)
U2–O3	2,270(9)	O3–U2–O11	80,5(3)
U2–O4	2,445(9)	O200–U2–O12	70,3(4)
U2–O11	2,272(9)	O3–U2–O12	70,0(3)
U2–O12	2,419(1)	O3–U2–O4	70,0(3)
U2–O200	2,408(1)	O200–U2–O4	70,0(4)
U3–O50	1,779(1)	O50–U3–O60	177,2(5)
U3–O60	1,703(1)	O60–U3–O300	93,1(5)
U3–O13	2,285(9)	O21–U3–O13	81,9(3)
U3–O14	2,424(1)	O13–U3–O14	70,1(3)
U3–O21	2,238(9)	O300–U3–O22	70,0(3)
U3–O22	2,490(1)	O300–U3–O14	69,9(3)
U3–O300	2,413(8)	O21–U3–O22	68,9(3)
U4–O70	1,631(2)	O70–U4–O80	176,9(5)
U4–O80	1,771(1)	O80–U4–O400	83,2(5)
U4–O23	2,268(1)	O23–U4–O31	80,4(3)
U4–O24	2,424(9)	O400–U4–O32	71,2(4)
U4–O31	2,302(8)	O23–U4–O24	70,8(3)
U4–O32	2,433(9)	O31–U4–O32	69,9(3)
U4–O400	2,415(9)	O400–U4–O24	68,8(4)

Destacam-se ainda as distâncias entre os átomos de urânio adjacentes, que variam de 9,106(2) a 9,174(2) Å e são muito maiores que os valores encontrados para o macrociclo tetranuclear de urânio sintetizado por Thuéry e colaboradores, de

7,449(1) Å.⁵⁹ Os ângulos formados entre os átomos de urânio no tetrâmero quase leva à formação de um quadrado perfeito com ângulos muito próximos de 90°, variando de 89,3 a 90,5°. A distância entre os anéis das fenilas, C6-C16 é de 8,854(2) Å e C16-C36 é de 8,844(2) Å. A grande cavidade formada no macrociclo **16** pode ser melhor visualizada através da representação da estrutura levando-se em consideração os raios de van der Waals, Figura 4.54.

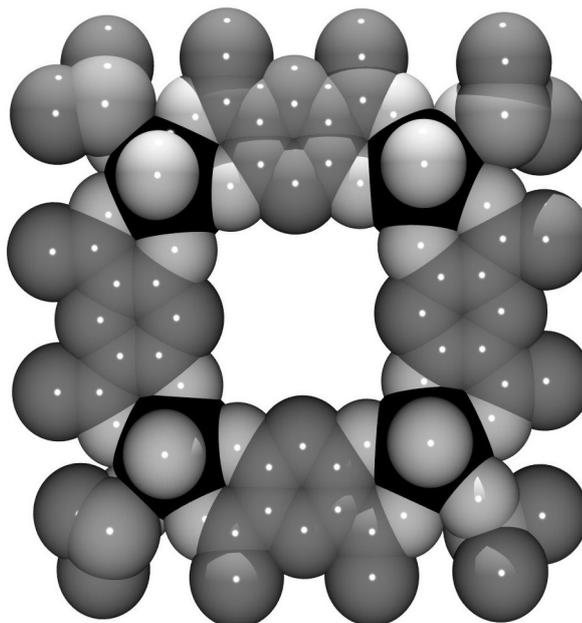


Figura 4.54. Representação da estrutura de **16**, levando-se em consideração os raios de van der Waals.

Uma característica interessante observada no empacotamento cristalino do complexo **16** é a presença de uma arquitetura tubular. O empilhamento das moléculas do composto **16** em uma forma ordenada, leva a formação de um arranjo tubular, como mostrado na Figura 4.55.

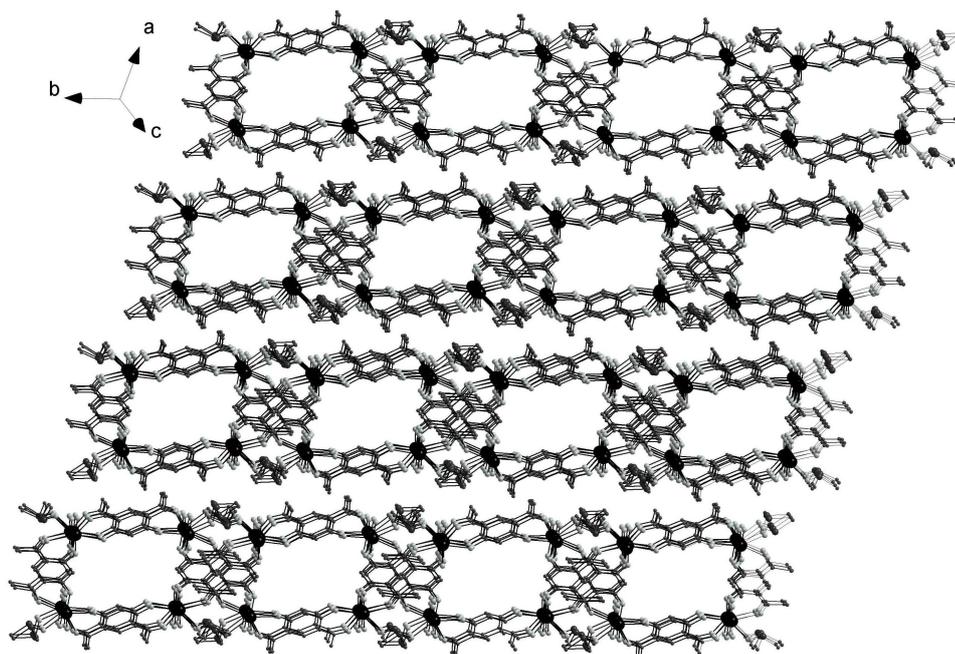
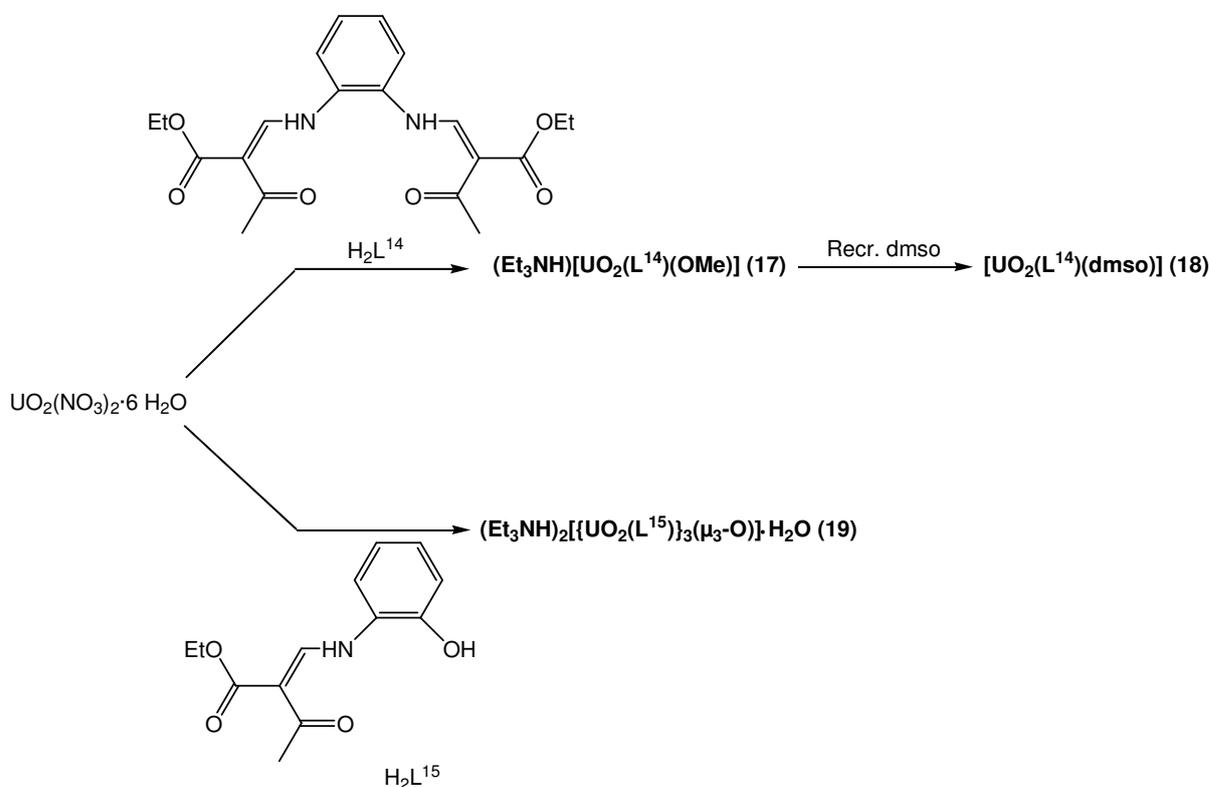


Figura 4.55. Representação do empilhamento das moléculas de **16**, que leva a formação de uma arquitetura tubular.

Analisando o espectro de infravermelho do pré-ligante H_3L^{13} , observa-se uma banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{S})$ em 840 cm^{-1} e em 1319 cm^{-1} uma banda designada a $\nu(\text{C}=\text{S})+\nu(\text{C}=\text{C})$. O grupo $\text{C}=\text{S}$ é menos polar que o grupo carbonila e devido a isso as bandas são relativamente mais fracas e aparecem a número de ondas menores e em uma região no qual é susceptível a efeitos de acoplamento.^{48,60,61} A banda referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ é observada em 1635 cm^{-1} . No espectro de infravermelho do complexo **16** não é mais observada a banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{S})$ em 840 cm^{-1} , sugerindo a quebra da molécula H_3L^{13} , na formação do tetrâmero. A comprovação da presença do átomo de urânio no complexo sintetizado pode ser observada pela presença da banda em 902 cm^{-1} , designada ao estiramento do íon UO_2^{2+} . A atribuição das bandas mais características do composto H_3L^{13} e do complexo **16** estão listados na Tabela de I.V. 5.11 (Pág. 149).

4.5 LIGANTES RELACIONADOS

Serão abordados aqui dois ligantes do tipo Jäger, que são denominados dessa forma devido ao fato de Jäger ter introduzido e se dedicado extensivamente ao estudo desses compostos.^{21,22} Os dois pré-ligantes do tipo Jäger estudados neste trabalho propiciaram a obtenção de três novos complexos de urânio(VI): $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{OMe})]$ (**17**), $[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{dmsO})]$ (**18**) e $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\{\text{UO}_2(\text{L}^{15})\}_3(\mu_3\text{-O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**19**), como demonstrado no Esquema 4.7.^{63,64} Esses complexos foram os primeiros compostos sintetizados com actinídeos e esse tipo de ligante, e foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional de infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e análise de difração de raios X.



Esquema 4.7. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos **17**, **18** e **19**.

4.5.1. Determinação da estrutura cristalina dos compostos $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{OMe})]$ (17), $[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{dmsO})]$ (18) e $(\text{Et}_3\text{NH})_2\{[\text{UO}_2(\text{L}^{15})]_3(\mu_3\text{-O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19)

O composto **17** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (Nº. 14 - *International Tables for Crystallography*).⁴⁷ Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue $2/m$ e grupo pontual $2/m$. Os dois operadores de simetria contidos no grupo (2_1 e i), referem-se a um eixo de rotação-translação (2_1) na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e ao centro de inversão, respectivamente. Os dados contidos na Tabela 4.25 resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial, pertinentes aos operadores de simetrias (2_1 e i).

Tabela 4.25. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica de **17**, pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$.

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

O composto $[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{dmsO})]$ (**18**) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P1$ (Nº. 2 - *International Tables for Crystallography*).⁴⁷ 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 das condições de reflexão, não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a 1 . A cela unitária triclinica inclui duas fórmulas elementares do complexo **18**.

O complexo **19** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ (Nº. 14 - *International Tables for Crystallography*).⁴⁷ Este grupo espacial é centrossimétrico e apresenta simetria Laue $2/m$.

Das reflexões coletadas e analisando-se especificamente a classe integral (hkl), não ocorrem extinções sistemáticas. Desta observação deduz-se que a cela unitária dos dois complexos está atrelada ao tipo de Bravais P . As condições de

reflexão observadas para as classes integral (hkl), zonal ($h0l$) e seriais ($h00$, $0k0$, $00l$), vinculadas ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria cristalográficos n e 2_1 , encontram-se na Tabela 4.8 (Pág. 50).

Os dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **17**, **18** e **19** encontram-se na Tabela 5.7 (Pág 144).

4.5.2. Discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{OMe})]$ (**17**), $[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{dmsO})]$ (**18**) e $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\{\text{UO}_2(\text{L}^{15})\}_3(\mu_3\text{-O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**19**)

No composto **17** a unidade assimétrica está constituída por uma molécula e a cela unitária contém quatro moléculas do complexo. A projeção ORTEP correspondente é mostrada na Figura 4.56, juntamente com a numeração dos átomos.

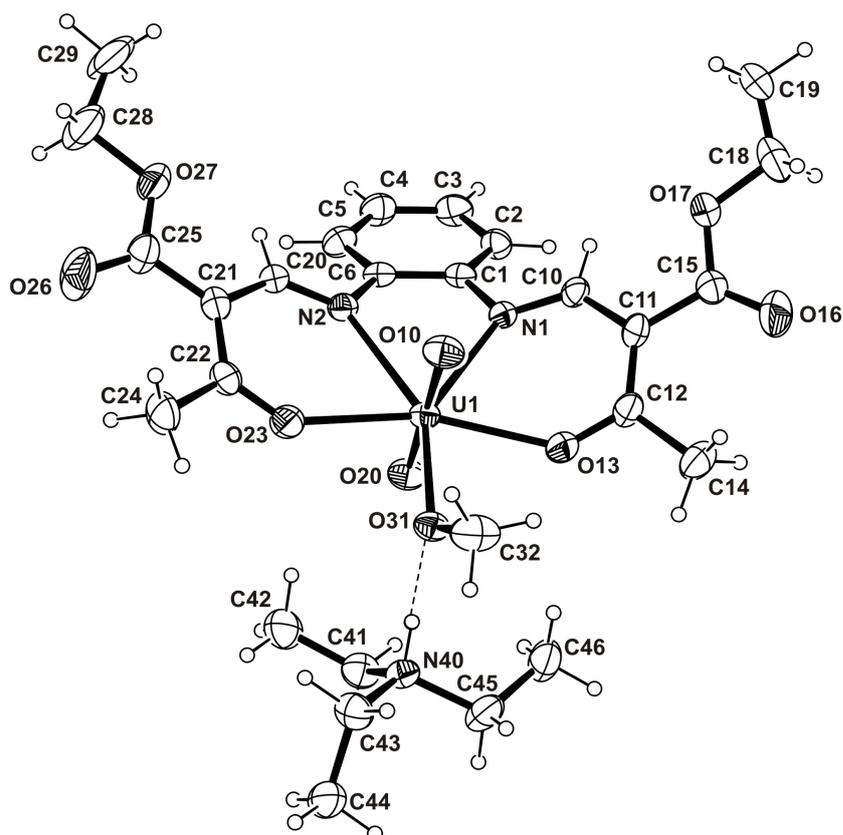


Figura 4.56. Diagrama ORTEP da estrutura molecular do composto $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{OMe})]$ (**17**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

O composto $[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{dmsO})]$ (**18**) apresenta na cela unitária duas fórmulas elementares do complexo. A projeção ORTEP com a respectiva simbologia está demonstrada na Figura 4.57.

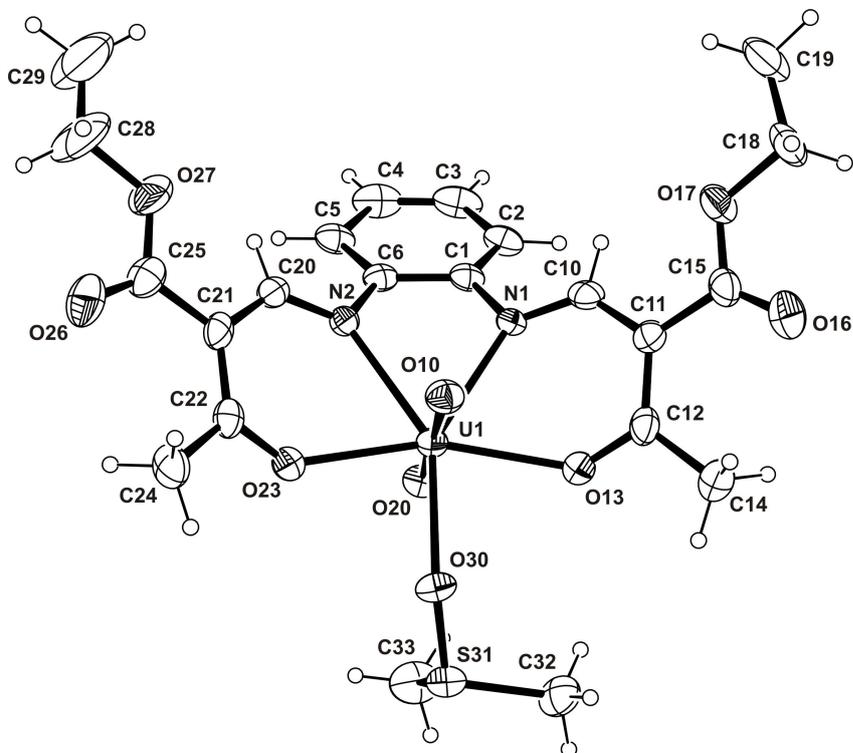


Figura 4.57. Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo $[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{dmsO})]$ (**18**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

O composto **19** é constituído pelo ânion $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{15})\}_3(\mu_3\text{-O})]^{2-}$, o cátion $(\text{Et}_3\text{NH})_2^{2+}$ e uma molécula de H_2O . Na Figura 4.58 está representada uma projeção ORTEP do ânion $[\{\text{UO}_2(\text{L}^{15})\}_3(\mu_3\text{-O})]^{2-}$ de **19**, com a respectiva simbologia dos átomos.

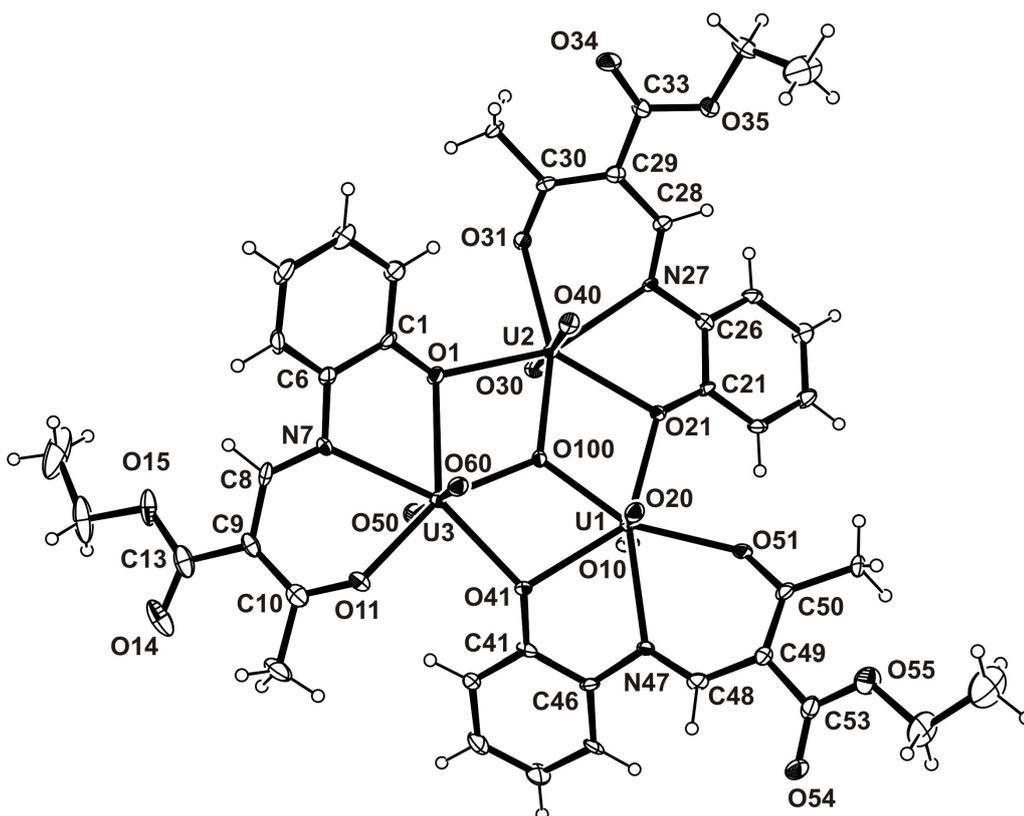


Figura 4.58. Diagrama ORTEP da estrutura molecular do ânion complexo $[\{UO_2(L^{15})\}_3(\mu_3-O)]^{2-}$, em **19**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Por motivo de clareza os íons trietilamônio e de água foram omitidos dessa figura.

Na Figura 4.59 observa-se os operadores de simetria presentes na cela unitária genérica monoclinica correspondente ao grupo espacial $P2_1/c$, reproduzida da *International Tables for Crystallography* e também a projeção do conteúdo da cela unitária para o composto **17** na direção do eixo cristalográfico ac , constituída por quatro fórmulas elementares por cela unitária. Comparando-se as duas celas representadas na Figura 4.59 é possível identificar o centro de inversão no centro da cela unitária e também os eixos helicoidais 2_1 .

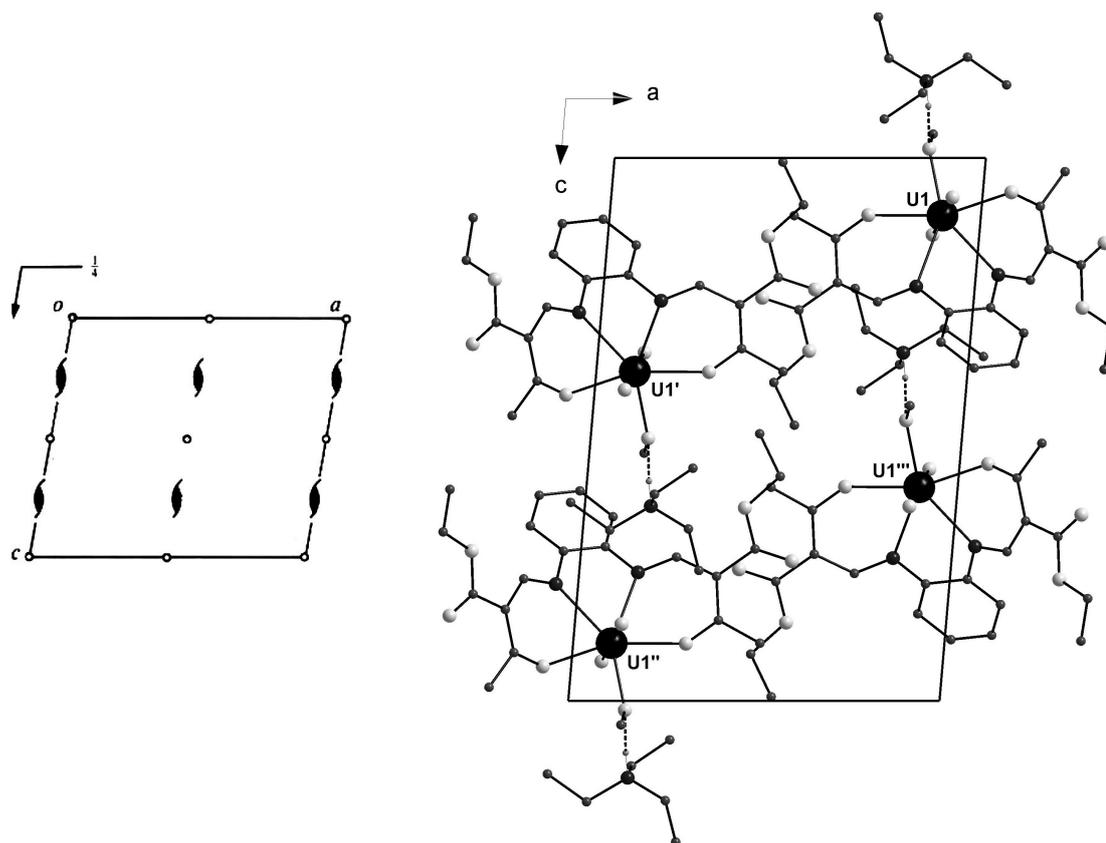


Figura 4.59. Diagrama para o grupo espacial $P2_1/c$, extraído da *International Tables for Crystallography* (esq.) e projeção do conteúdo de cela do composto **17** no eixo cristalográfico ac (dir). Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operadores de simetria: (') $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (") $-x+1, -y+1, -z+1$; ("") $x, -y+1/2, z+1/2$.

Nas Figuras 4.60 e 4.61 estão representadas as projeções das células unitárias dos compostos **18** e **19**, nas direções dos eixos cristalográficos bc e ac , respectivamente, com os respectivos diagramas com os operadores de simetria presentes da cela unitária triclinica (grupo espacial $P1$) e monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$) reproduzidos da *International Tables for Crystallography*. O conteúdo da cela triclinica inclui duas fórmulas elementares do complexo **18** e o conteúdo da cela monoclinica inclui quatro fórmulas elementares do composto **19**.

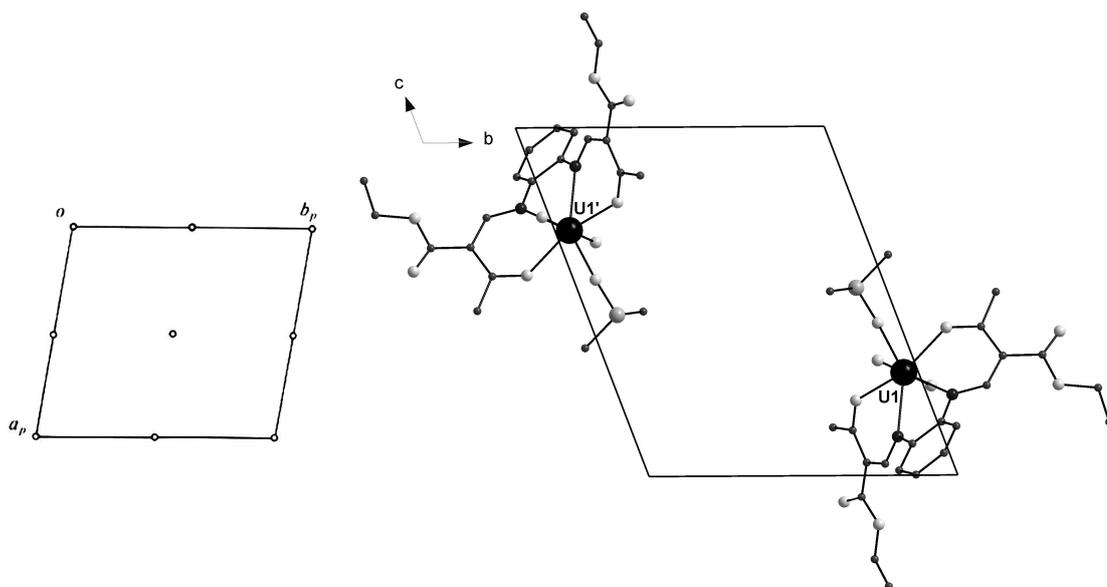


Figura 4.60. Diagrama para o grupo espacial $P1$, extraído da *International Tables for Crystallography* (esq.) e projeção do conteúdo de célula do complexo **18**, no eixo cristalográfico bc (dir.). Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operador de simetria: (') $-x+1, -y+1, -z+1$.

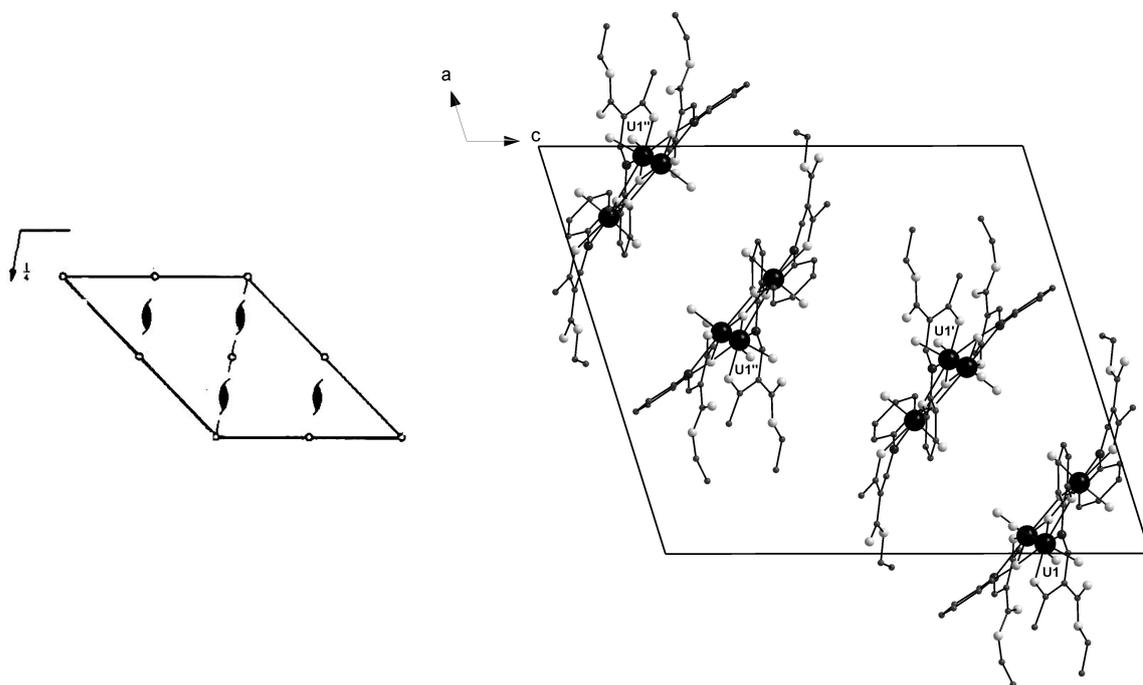


Figura 4.61. Diagrama para o grupo espacial $P2_1/n$, extraído da *International Tables for Crystallography* (esq.) e projeção da célula do composto **19**, no eixo cristalográfico ac (dir.). Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio, os íons trietilamônio e as moléculas de água. Operadores de simetria: $-x+1/2, y+1/2, -z+1,5$; (") $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (""') $-x+1, -y -z+1$.

Ligações e Interações

O átomo de urânio no íon UO_2^{2+} no composto **17** (Fig. 4.56, Pág. 123), encontra-se coordenado a uma molécula do ligante na forma tetradenada e um íon metanolato completa sua esfera de coordenação, resultando na formação do ânion $[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{OMe})]^-$, que é estabilizado por uma molécula do cátion $(\text{Et}_3\text{NH})^+$.

No composto **17**, o átomo de urânio apresenta uma geometria de coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal distorcida, com o íon central UO_2^{2+} na posição *trans* ao plano equatorial formado pelos átomos quelantes da molécula do ligante H_2L^{14} (desvio da planaridade: 0,105(5) Å, r.m.s. 0,0747). Os anéis quelantes não são coplanares. Os átomos coordenados ao metal e o anel da fenila central, encontra-se torcidos na direção do O20, formando um ângulo de 25° com o plano equatorial formado pelos átomos quelantes da molécula do ligante.

Quando uma molécula de H_2L^{14} coordena-se ao centro metálico em **17**, apresenta duas cargas negativas resultantes da dupla desprotonação do ligante. Entretanto, a dupla ligação está localizada principalmente entre os átomos de carbono não coordenados ao metal, mas um caráter considerável de dupla ligação é encontrado para as ligações C10-N1 e C20-N2 no valor de 1,29(1) Å. Resultados similares foram relatados em complexos de cobre, níquel e tecnécio com ligantes do tipo Jäger, nos quais os comprimentos das ligações correspondentes a C-N, variam de 1,276(1) Å a 1,317(1) Å.²⁵⁻²⁸

O ânion $[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{OMe})]^-$ e o cátion $(\text{Et}_3\text{NH})^+$ estão unidos através de uma ligação de hidrogênio intermolecular envolvendo os átomos N40-H40...O31, como pode ser visualizado na Figura 4.56. Analisando-se o espectro de infravermelho de **17**, é possível observar bandas adicionais em 2802 cm^{-1} em relação ao espectro de infravermelho de H_2L^{14} , o que também sugere a presença de ligações de hidrogênio.

A recristalização do composto **17** levou a formação do complexo $[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{dmsO})]$ (**18**) (Fig. 4.57, Pág. 124), onde ocorre a substituição do metanolato e do íon trietilamônio por uma molécula de dimetilsulfóxido, solvente utilizado na recristalização.

Comparando-se os dois compostos **17** e **18** pode-se perceber que no complexo **17** os comprimentos de ligação entre os átomos quelantes da molécula do ligante são consideravelmente maiores que os correspondentes do complexo **18**. Entretanto, ocorre o inverso na ligação entre o átomo de oxigênio do íon metanolato e dimetilsulfóxido com o átomo de urânio, ou seja, o comprimento de ligação é

menor entre U1-O31, de 2,234(6) Å, no composto **17**, do que o comprimento de ligação entre U1-O30, de 2,374(5) Å, no composto **18**. Entretanto, esses valores são condizentes com os valores encontrados nos complexos de urânio sintetizados por Santos e colaboradores.⁴³

Em virtude da semelhança estrutural desses compostos, suas distâncias e ângulos de ligação mais relevantes estão agrupados na Tabela 4.26.

Tabela 4.26. Comprimentos em (Å) e ângulos de ligações em (°) selecionados para os compostos (Et₃NH)[UO₂(L¹⁴)(OMe)] (**17**) e [UO₂(L¹⁴)(dmsO)] (**18**). Desvios padrão entre parênteses.

	17		18
U1-O10	1,774(7)	U1-O10	1,761(6)
U1-O20	1,772(7)	U1-O20	1,759(6)
U1-O13	2,349(7)	U1-O13	2,321(6)
U1-O23	2,336(7)	U1-O23	2,297(6)
U1-O31	2,234(6)	U1-O30	2,374(5)
U1-N1	2,539(7)	U1-N1	2,496(6)
U1-N2	2,568(7)	U1-N2	2,493(7)
N2-C20	1,29(1)	N2-C20	1,29(1)
O20-U1-O10	179,1(3)	O20-U1-O10	177,5(3)
O23-U1-O31	82,1(2)	O23-U1-O30	79,1(2)
O31-U1-O13	78,2(2)	O30-U1-O13	79,2(2)
N2-U1-O23	68,0(2)	N2-U1-O23	69,0(2)
O13-U1-N1	67,7(2)	O13-U1-N1	68,7(2)
N1-U1-N2	64,3(2)	N1-U1-N2	64,4(2)

O complexo trinuclear de urânio(VI) (Fig. 4.58, Pág. 125), é constituído pelo ânion $[\{UO_2(L^{15})\}_3(\mu_3-O)]^{2-}$ e pelo cátion $(Et_3NH)_2^{2+}$, além de uma molécula de água de solvato de cristalização. Este complexo pertence a um reduzido grupo de complexos trinucleares de dióxido de urânio(VI) até então conhecidos e que apresentam uma ligação central oxo- μ_3 adicional que foram caracterizados pela análise de difração de raios X.⁶⁵⁻⁶⁸

O composto **19** foi obtido da reação de nitrato de uranila com o pré-ligante H_2L^{15} . Três átomos de urânio coordenam-se a três moléculas do composto H_2L^{15} , que é duplamente desprotonado e cada átomo de urânio coordena-se a duas moléculas do ligante simultaneamente, através da formação de pontes U-O-U pelo fenolato, formando assim, o trímero, como ilustrado na Figura 4.62.

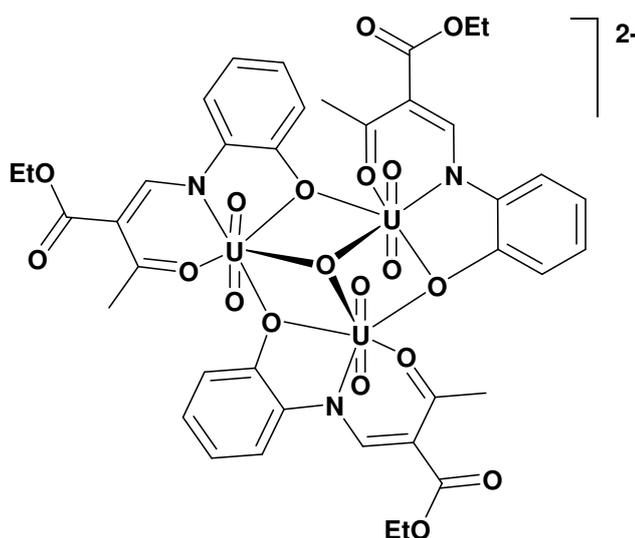


Figura 4.62. Representação esquemática da estrutura do ânion $[{UO_2(L^{15})}_3(\mu_3-O)]^{2-}$, no composto **19**.

A característica mais impressionante desse composto é a ligação oxo- μ_3 que está situada no centro dos três átomos de urânio, com comprimentos de ligação de U1-O100 de 2,190(4) Å, U2-O100 de 2,220(5) Å e U3-O100 de 2,224(5) Å. O resultado é a formação de um triângulo equilátero com ângulos de 60° entre os três átomos de urânio e distâncias U-U de 3,796(1), 3,828(1) e 3,851(1) Å. Estas distâncias são longas o suficiente para impossibilitar uma interação urânio-urânio, levando-se em consideração o raio de van der Waals do átomo de urânio que é de 1,86 Å.³⁴

Em **19**, o poliedro de coordenação para cada átomo de urânio individual pode ser descrito como uma bipirâmide pentagonal. Cada átomo de urânio encontra-se coordenado a uma molécula do ligante, atuando na forma tridentada, a um átomo de oxigênio da unidade vizinha do ligante, através de uma ligação em ponte, e ao átomo de oxigênio localizado no centro do triângulo formado pelos três átomos de urânio, através de uma ligação oxo- μ_3 . Na Figura 4.63 está representado o poliedro de coordenação para os átomos de urânio no complexo **19**, onde cada poliedro na

forma de uma bipirâmide pentagonal está unido ao poliedro vizinho por uma das arestas.

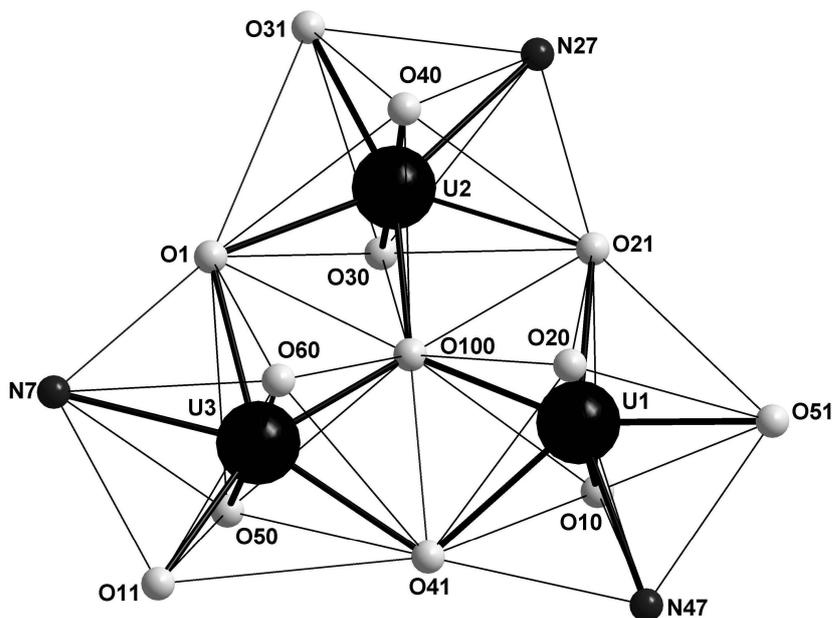


Figura 4.63. Representação esquemática dos poliedros de coordenação para os átomos de urânio no composto **19**.

As distorções da simetria ideal no ânion complexo de **19**, são devido aos anéis que se formam, de 5 e 6 membros, e os de 4 membros $\{U_2O_2\}$, na parte central da molécula. Isso resulta em ângulos para X-U-Y (sendo X e Y os átomos quelantes da molécula do ligante H_2L^{15}) entre 65 e 89°. O plano pentagonal do poliedro de coordenação de cada átomo de urânio apresenta um desvio máximo de planaridade de 0,16 Å para os átomos de oxigênio do fenolato, que fazem as ligações em ponte entre os centros metálicos.

Pode-se observar que a coordenação do ligante orgânico H_2L^{15} não é planar, como uma consequência das restrições para a formação da base pentagonal da bipirâmide de cada átomo de urânio em **19**. Em complexos octaedros ou com geometria pirâmide de base quadrada como $[Ni(L^7)(L')]$ ($L' = PPh_3$, 2,6-dimetilpiridina, NH_3 , tiuréia)^{25,26} ou $[TcN(L^7)(PPh_3)]^{28}$, uma coordenação quase planar é observada. Isso sugere uma considerável tensão na formação do trímero **19**.

Comparando-se as ligações em ponte, observa-se que as ligações em ponte existentes entre U-O do tipo μ_2 apresentam comprimentos de ligações consideravelmente maiores, que variam de 2,443(4) a 2,479(4) Å, que as ligações U-O μ_3 de 2,190(4) a 2,224(5) Å. Esses valores são similares aos encontrados para o

complexo $(Et_3NH)_2[\{UO_2(L^8)\}_2]$ (**10**), já descrito aqui neste trabalho, que também apresenta ligações em ponte μ_2 entre U-O e também com os valores encontrados na literatura.⁶⁵⁻⁶⁸

Pode-se observar também que no composto **19** uma ligação com caráter de dupla ligação é encontrada com comprimento de aproximadamente 1,29 Å entre N7-C8 (e também para as ligações correspondentes nas outras moléculas do ligante desse mesmo complexo). Entretanto a dupla ligação na estrutura cristalina do ligante na sua forma livre está localizada entre N7-C8 e C8-C9.⁶⁴

A Tabela 4.27 reúne as distâncias e ângulos de ligação mais relevantes para o complexo **19**.

Tabela 4.27. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **19**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°)					
U1–O10	1,777(5)	U2–O30	1,768(4)	U3–O50	1,776(5)
U1–O20	1,778(5)	U2–O40	1,796(4)	U3–O60	1,790(4)
U1–O41	2,443(4)	U2–O21	2,469(4)	U3–O1	2,479(4)
U1–N47	2,493(5)	U2–N27	2,482(5)	U3–N7	2,484(5)
U1–O51	2,309(5)	U2–O31	2,333(4)	U3–O11	2,318(5)
U1–O21	2,395(4)	U2–O1	2,442(4)	U3–O41	2,431(4)
U1–O100	2,190(4)	U2–O100	2,220(5)	U3–O100	2,224(5)
U1–O100–U2	120,5(2)	U2–O1–U3	103,0(2)	U1–O41–U3	102,1(2)
U1–O100–U3	118,6(2)	N27–U2–O31	68,6(2)	O1–U3–N7	65,7(2)
O100–U1–O21	68,62(2)	O100–U2–O21	66,87(2)	O100–U3–O1	67,98(2)
O100–U1–O41	68,50(1)	O100–U2–O1	68,70(2)	O100–U3–O41	68,31(2)
O41–U1–N47	65,63(2)	O21–U2–N27	65,03(2)	O1–U3–N7	65,72(2)
N47–U1–O51	68,58(2)	N27–U2–O31	68,60(2)	N7–U3–O11	69,51(2)
O51–U1–O21	89,37(2)	O31–U2–O1	90,93(2)	O11–U3–O41	88,53(2)

O arranjo cristalino tridimensional da estrutura do complexo **19** revelou cadeias envolvendo moléculas individualmente operadas por translação e unidas por ligações de hidrogênio do tipo intermolecular. Estas ligações intermoleculares

envolvem os átomos N60-H60 \cdots O10, O80-H80B \cdots O54, N70-H70 \cdots O80' e O80-H80A \cdots O40. Essas cadeias relacionadas entre si formam um arranjo supramolecular bidimensional, como representado na Figura 4.64. Os operadores de simetria que geram esse arranjo supramolecular são: $x-1, y, z$; $-x, -y+1, -z+1$ e $x, y+1, z$.

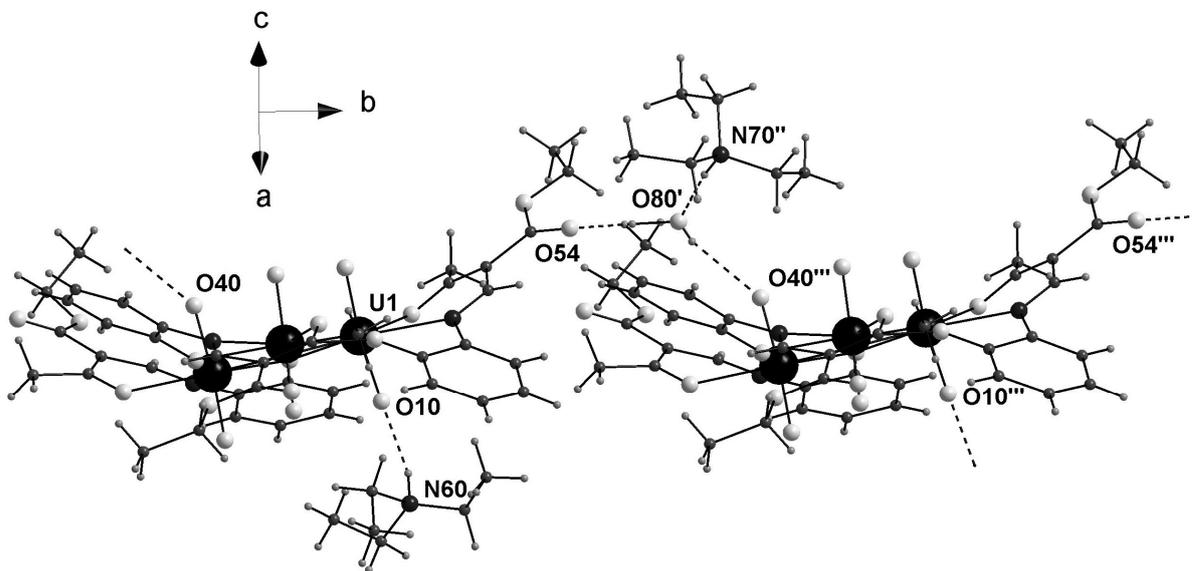


Figura 4.64. Projeção do arranjo bidimensional do composto **19**. As interações intermoleculares estão representadas por linhas pontilhadas. Operadores de simetria: (') $x-1, y, z$; (") $-x, -y+1, -z+1$; ("") $x, y+1, z$.

É importante salientar que este complexo é estável, pois em todas as tentativas de recristalização desse composto, não ocorreu nenhuma quebra das ligações entre os átomos quelantes provenientes das moléculas do ligante e os átomos de urânio e também com a ligação oxo- μ_3 que permanece inalterada. Da recristalização de **19** em dimetilsulfóxido, foram obtidos cristais vermelhos bem formados, que também foram analisados por difração de raios X e observou-se que a diferença das estruturas cristalinas consistia apenas na eliminação da molécula de água de solvato de **19**.

Comparando-se os espectros de infravermelho do pré-ligante H₂L¹⁴ com os espectros de infravermelho dos correspondentes complexos **17** e **18**, observa-se que no espectro de infravermelho do pré-ligante as bandas referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ encontram-se em 1708 cm⁻¹ e 1635 cm⁻¹. Entretanto, pode-se observar que nos espectros de infravermelho do complexos ocorre o desaparecimento da banda em 1635cm⁻¹, devido a coordenação dos átomos de oxigênio do grupo carbonila ao

átomo metálico e a banda em 1708 cm^{-1} é deslocada para frequências menores com a formação dos complexos, 1689 cm^{-1} em **17** e 1698 cm^{-1} em **18**.⁴⁸

No espectro de infravermelho para o pré-ligante H_2L^{15} as bandas referentes ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ são observadas em 1703 , 1670 e 1625 cm^{-1} . Observa-se que duas destas bandas desaparecem no espectro de infravermelho do composto **19** e a outra banda desloca-se para uma frequência menor, 1679 cm^{-1} , devido a coordenação do átomo de oxigênio do grupo carbonila ao átomo metálico.

A banda em torno de 900 cm^{-1} nos espectros de infravermelho destes complexos foi de fundamental importância para a caracterização dos compostos sintetizados, sugerindo a presença do átomo de urânio coordenado às moléculas dos ligantes. Essa banda referente ao estiramento do íon UO_2^{2+} aparece em 896 cm^{-1} no composto **17**, em 906 cm^{-1} no composto **18** e em 896 cm^{-1} no composto **19**.

A atribuição das bandas mais características dos compostos H_2L^{14} , H_2L^{15} , $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{OMe})]$ (**17**), $[\text{UO}_2(\text{L}^{14})(\text{dmsO})]$ (**18**), e $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\{\text{UO}_2(\text{L}^{15})\}_3(\mu_3\text{-O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**19**), estão listados na tabela de I.V. 5.12 (Pág. 150).