

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

**COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ENVOLVENDO
AROIL(N,N-DIALQUILCALCOGENOUREIAS)
MONOPODAIS E BIPODAIS**

TESE DE DOUTORADO

Vânia Denise Schwade

Santa Maria, RS, Brasil

2014

**COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ENVOLVENDO
AROIL(N,N-DIALQUILCALCOGENOUREIAS) MONOPODAIS
E BIPODAIS**

Vânia Denise Schwade

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração de Química Inorgânica, da Universidade Federal
de Santa Maria, como requisito parcial para obtenção do título de
Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Santa Maria, RS, Brasil

2014

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A comissão organizadora, abaixo assinada,
Aprova a Tese de Doutorado

**COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ENVOLVENDO AROIL(N,N-
DIALQUILCALCOGENOUREIAS) MONOPODAIS E BIPODAIS**

elaborada por
Vânia Denise Schwade

Como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Ciências**

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang – Orientador (UFSM)

Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira (UFSM)

Prof^a. Dr^a. Giovana Gioppo Nunes (UFPR)

Prof^a. Dr^a. Rosely Aparecida Peralta (UFSC)

Prof^a. Dr^a. Vanessa Schmidt Giacomelli (UFSM)

Santa Maria, 24 de janeiro de 2014.

Agradecimentos

Gostaria de deixar, em algumas palavras, o meu agradecimento:

- Em primeiro lugar, ao professor Dr. Ernesto Schulz Lang pela oportunidade de realizar os estudos de doutorado junto ao seu grupo de pesquisa, no Laboratório de Materiais Inorgânicos. Destes quatro anos levo muitas aprendizagens para a vida profissional;

- Ao professor Dr. Ulrich Abram pela oportunidade de realizar doutorado sanduíche junto ao seu grupo de pesquisa e pelas orientações que seguiram até o final deste trabalho;

- Aos professores que participaram do exame de qualificação pelas valiosas sugestões apresentadas;

- Aos colegas do LMI pela amizade e cooperação, pela troca de ideias constantes e pelo incentivo. Aqui incluo também os que já finalizaram seus estudos e que tive a oportunidade de conviver por um período, no dia-a-dia da família do 2024 e 2025;

- Aos colegas do período de doutorado sanduíche em Berlim.

- À Dra. Adelheid Hagenbach e à Jaqueline Grewe pela amizade, pela ajuda com a documentação nos primeiros dias em Berlim e pelas medidas dos cristais;

- Aos funcionários da Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Química pela compreensão e pela competência;

- Aos familiares pelo incentivo e pela confiança;

- Ao CNPq e CAPES pela bolsa concedida.

“Nenhuma grande descoberta foi feita jamais sem um palpite ousado.”

Isaac Newton

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ENVOLVENDO AROIL(N,N-DIALQUIL-CALCOGENOUREIAS) MONOPODAIS E BIPODAIS

Autora: Vânia Denise Schwade
Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Local e data da defesa: Santa Maria, 24 de janeiro de 2014.

Este trabalho apresenta um estudo realizado com aroil(N,N-dialquilcalcogenoureias) monopodais e bipodais envolvendo diferentes íons metálicos, na obtenção de compostos mononucleares, dinucleares e trinucleares. Os compostos foram caracterizados por difração de raios X, ^1H RMN, I.V., IES⁺ EM e análise elementar. Na primeira parte, foi investigada a química de aroil(N,N-dialquilcalcogenoureias) envolvendo núcleos de $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$, onde foram obtidos compostos mononucleares e dinucleares. Na segunda parte, foi investigada a química de isoftaloilbis(N,N-dietilcalcogenoureias) frente a diferentes íons metálicos. Foram obtidos complexos dinucleares de Au^I, Cu^{II}, Hg^{II} e In^{III}, e poliméricos com Pb^{II} e Sn^{II}. Também foram obtidos compostos envolvendo Cu^I e Te^{II}. A análise estrutural dos compostos de Au^I, Cu^{II}, Pb^{II} e In^{III} com isoftaloilbis(N,N-dietiltiourea), H₂L1, mostrou que o ligante pode apresentar diferentes orientações dos 'braços' para coordenação quelato bis(bidentada), pelos átomos de oxigênio e enxofre, ou bis(monodentada), pelo átomo de enxofre. Estas orientações ocorrem devido às características dos metais, como geometria ou influência do par isolado de elétrons. Na terceira parte explorou-se a síntese de compostos trinucleares utilizando-se combinações de metais, com dipicolinoilbis(N,N-dietilcalcogenoureias). Com o ligante derivatizado, 4-clorodipicolinoilbis(N,N-dietiltiourea), H₂L4, foram obtidos compostos trinucleares [M^{II}Ba^{II}M^{II}] e [M^{II}Gd^{III}M^{II}] (onde M^{II} = Mn, Co); já com o ligante dipicolinoilbis(N,N-dietilselenoureia), H₂L5, foram obtidos os compostos [Mn^{II}Ba^{II}Mn^{II}] e [M^{II}Sm^{III}M^{II}] (M^{II} = Mn, Co). A composição destes compostos para o balanceamento de cargas segue à observada para os compostos conhecidos com o ligante dipicolinoilbis(N,N-dietiltiourea), H₂L2, de forma que, dependendo da combinação de metais utilizada, são envolvidos dois ou três ânions bis(calcogenoureatos), podendo ainda estar envolvidos ânions acetato e/ou cloreto. A derivatização (átomo de Cl adicional no anel piridínico da molécula do ligante) levou à conexão de moléculas trinucleares a partir de interações Ba...Cl, verificada pela análise estrutural de um dos compostos. Com os ligantes H₂L2 e H₂L4 foi explorada a incorporação de Pb^{II} em sistemas trinucleares, sendo obtidos compostos [Pb^{II}Ba^{II}Pb^{II}]. Nestes, os centros metálicos de Pb^{II} localizam-se nas posições das extremidades, pela coordenação quelato S,O de três ânions bis(tioureatos). Por outro lado, compostos [M^{II}Pb^{II}M^{II}] foram obtidos para M^{II} = Mn e Ni com H₂L2, nos quais Pb^{II} localiza-se na cavidade central formada pela coordenação quelato S,O aos centros metálicos de Mn^{II} e Ni^{II}. Porém, da combinação Pb^{II}/Ni^{II}, um composto tetranuclear também foi obtido, o que levou à uma discussão de razão de raios entre os metais como aspecto a ser considerado para a obtenção de sistemas trinucleares, buscando o alinhamento dos centros metálicos nos complexos.

Palavras-chave: Aroil(N,N-dialquilcalcogenoureias). *m*-aroilbis(N,N-dialquilcalcogenoureias). Compostos Mononucleares e Multinucleares.

ABSTRACT

PhD Thesis
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ENVOLVENDO AROIL(N,N-DIALQUIL- CALCOGENOUREIAS) MONOPODAIS E BIPODAIS

Authorress: Vânia Denise Schwade
Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Local and date of the defense: Santa Maria, January 24th, 2014.

This work presents the study realized with monopodal and bipodal aroyl(N,N-dialkylchalcogenoureas) involving different metallic ions to obtain mononuclear, dinuclear and trinuclear compounds. The compounds were characterized by X-ray diffraction, ¹H NMR, I.R., ESI⁺ MS and elemental analysis. In the first part, the chemistry of aroyl(N,N-dialkylchalcogenoureas) with {Re^VO}³⁺ was investigated, where mononuclear and dinuclear compounds were obtained. In the second part, the chemistry of isophthaloyl*bis*(N,N-diethylchalcogenoureas) was investigated against different metallic ions. Dinuclear complexes of Au^I, Cu^{II}, Hg^{II} and In^{III}, and polymeric compounds with Pb^{II} and Sn^{II} were obtained. Compounds were also obtained with Cu^I and Te^{II}. The structural analysis of the Au^I, Cu^{II}, Pb^{II} and In^{III} compounds with isophthaloyl*bis*(N,N-diethylthiourea), H₂L1, have shown that the ligand can exhibit different orientations of the 'arms' to make *bis*(bidentate) chelate coordination, by the oxygen and sulphur atoms, or *bis*(monodentate), by the sulphur atoms. These orientations occur due the metal characteristics, as geometry or the influency of the lone pair of electrons. The third part was focused in exploring the synthesis of trinuclear compounds using combinations of metals with dipicolinoyl*bis*(N,N-diethylchalcogenoureas). With the derivatized ligand, 4-chlorodipicolinoyl*bis*(N,N-diethylthiourea), H₂L4, trinuclear [M^{II}Ba^{II}M^{II}] and [M^{II}Gd^{III}M^{II}] (where M^{II} = Mn, Co) compounds were obtained; and with the dipicolinoyl*bis*(N,N-diethylselenourea), H₂L5, the compounds [Mn^{II}Ba^{II}Mn^{II}] and [M^{II}Sm^{III}M^{II}] (M^{II} = Mn, Co) were obtained. The composition of these compounds for the charge compensation follows that observed for the known compounds with the dipicolinoyl*bis*(N,N-diethylthiourea) ligand, H₂L2, in the way that, depending on the combination of metals used, two or three *bis*(chalcogenourea) anions are involved, where also acetate and/or chloride anions can be involved. The derivatization (additional Cl atom in the pyridine ring of the ligand molecule) led to the connection of the trinuclear molecules due to Ba^{II}⋯Cl interactions, verified by the structural analysis of one compound. With the H₂L2 and H₂L4 ligands the incorporation of Pb^{II} in the trinuclear systems was explored, and [Pb^{II}Ba^{II}Pb^{II}] compounds were obtained. In these compounds the Pb^{II} metallic centers are located in the border positions by the chelate S,O coordination of three *bis*(thioureato) anions. On the other hand, [M^{II}Pb^{II}M^{II}] compounds were obtained for M^{II} = Mn and Ni with H₂L2, in which Pb^{II} is located in the central cavity formed by the S,O chelate coordination to the Mn^{II} and Ni^{II} metallic centers. However, from the combination Pb^{II}/Ni^{II}, a tetranuclear compound was also obtained, leading to a discussion of radius ratio between the metals as an aspect to be considered to obtain trinuclear systems, seeking the alignment of the metallic centers in the complexes.

Keywords: Aroyl(N,N-dialkylchalcogenoureas). *m*-aroyl*bis*(N,N-dialkylchalcogenoureas). Mononuclear and Multinuclear Compounds.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

H _x L	ligante
E	calcogênio
mmol	milimol
mg	miligrama
T.A.	temperatura ambiente
P.F.	ponto de fusão
I.V.	espectroscopia no infravermelho
A.E.	análise elementar
RMN	espectroscopia de ressonância magnética nuclear
EM	espectrometria de massas
IES	ionização por eletrospray
<i>m/z</i>	razão massa/carga
δ	deslocamento químico
s	singlete
d	dublete
t	triplete
q	quarteto
m	multiplete
br (do inglês, <i>broad</i>)	sinal largo, com multiplicidade não resolvida

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Compostos de oxorênio(V) envolvendo aroiltioureias	4
2.2 Compostos envolvendo <i>meta</i> -aroil <i>bis</i> (tioureias)	5
2.3 Compostos envolvendo <i>meta</i> -aroil <i>bis</i> (selenoureias)	14
3 OBJETIVOS.....	18
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1 aroil(N,N-dialquilcalcogenoureias)	21
4.1.1 Compostos de Re ^V com aroil(N,N-dialquilcalcogenoureias).....	21
4.1.1.1 Aspectos gerais das estruturas dos compostos [ReO(L1a-S,O) ₂ Cl] 1a , [ReO(L1b-S,O) ₂ (OMe)] 1b , [ReO(L2a-Se,O) ₂ (L2a-Se)] 1c , [{ReO(L2a-Se,O) ₂ Se ₃ }] 1d e [{ReO(L2b-Se,O) ₂ O}] 1f , obtidas por difração de raios X.....	43
4.2 Isoftaloil<i>bis</i>(N,N-dietilcalcogenoureias)	45
4.2.1 Compostos com isoftaloil<i>bis</i>(N,N-dietiltioureia), H₂L1	45
4.2.1.1 Aspectos gerais das estruturas dos compostos [{Au(PPh ₃) ₂ (L1-S)] 2a , [Cu ₂ (L1-S,O) ₂] 2b , [In ₂ (L1-S,O) ₃] 2d e [{Pb(L1-S,O)} ₂] _n 2e , obtidas por difração de raios X	65
4.2.2 Compostos com isoftaloil<i>bis</i>(N,N-dietilselenoureia), H₂L3	66
4.3 Dipicolinoil<i>bis</i>(N,N-dietilcalcogenoureias).....	74
4.3.1 Compostos com dipicolinoil<i>bis</i>(N,N-dietiltioureia), H₂L2	77
4.3.1.1 Aspectos gerais das estruturas dos compostos [PbMn ₂ (L2-S,O,M) ₃] 4a , [BaPb ₂ (L2-S,O,M) ₃] 4b e [PbNi ₂ (L2-S,O,M) ₃] 4d , obtidas por difração de raios X ..	101
4.3.2 Compostos com 4-clorodipicolinoil<i>bis</i>(N,N-dietiltioureia), H₂L4	102
4.3.2.1 Aspectos gerais das estruturas dos compostos [BaCo ₂ (L4-S,O,M) ₃] 5d e [BaCo ₂ (L4-S,O,M) ₃ (dmsO)] 5d' , obtidas por difração de raios X	120
4.3.3 Compostos com dipicolinoil<i>bis</i>(N,N-dietilselenoureia), H₂L5	120
4.3.3.1 Aspectos gerais das estruturas dos compostos [BaMn ₂ (L5-Se,O,M) ₃] 6a e [SmCo ₂ (L5-Se,O,M) ₂ (OAc) ₂ Cl] _n 6c , obtidas por difração de raios X	134

5 PARTE EXPERIMENTAL	135
5.1 Materiais e Métodos	135
5.1.1 Solventes e Reagentes	135
5.1.2 Métodos de Caracterização dos Produtos.....	135
5.1.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (I.V.)	135
5.1.2.2 Medida dos Pontos de Fusão (P.F.).....	136
5.1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	136
5.1.2.4 Espectrometria de Massas (MS)	136
5.1.2.5 Análise Elementar (A.E.)	136
5.1.2.6 Difração de Raios X em Monocristal	137
5.1.2.6.1 Desordem do ânion $[L1]^{2-}$ no composto 2a , $[\{Au(PPh_3)\}_2(L1)]$	154
5.2 Síntese de compostos de Re^V envolvendo calcogenoureias	156
5.2.1 Síntese dos compostos 1a e 1b	156
5.2.2 Síntese dos compostos 1c a 1f	157
5.3 Síntese de compostos envolvendo isoftaloilbis(N,N-dietilcalcogenoureias).....	159
5.3.1 Síntese dos compostos 2a a 2i	159
5.3.2 Síntese dos compostos 3a a 3g	163
5.4 Síntese de compostos envolvendo dipicolinoilbis(N,N-dietilcalcogenoureias).....	167
5.4.1 Síntese dos compostos 4a a 4d	167
5.4.2 Síntese dos compostos 5a a 5e	169
5.4.3 Síntese dos compostos 6a a 6c	171
5.5 Preparo dos materiais de partida para a síntese dos ligantes	173
5.6 Preparo dos ligantes H_2L1 a H_2L5.....	175
5.7 Síntese de $[M(PPh_3)Cl]$ ($M = Au, Cu$).....	181
6 CONCLUSÕES	182
7 PERSPECTIVAS.....	184
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	186

ANEXOS	190
ANEXO A1 Espectros de infravermelho dos ligantes monopodais	190
ANEXO A2 Espectros de infravermelho dos compostos envolvendo ligantes monopodais.....	192
ANEXO A3 Espectros de infravermelho dos ligantes bipodais	196
ANEXO A4 Espectros de infravermelho dos compostos envolvendo ligantes bipodais.....	199
ANEXO B1 Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H de ligantes bipodais.....	213
ANEXO B2 Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H de compostos com H_2L_1	214
ANEXO C1 Espectros de massas de compostos envolvendo ligantes monopodais	216
ANEXO C2 Espectros de massas de compostos envolvendo ligantes bipodais.....	218

1 INTRODUÇÃO

Aroiltioureias monopodais e bipodais diferenciam-se pela presença de um ou dois 'braços' aciltioureias ao anel aromático central. Aroiltioureias monopodais são ligantes HL, os quais podem ser monodesprotonados para coordenar-se a íons metálicos. Aroiltioureias bipodais são ligantes H₂L, podendo ser duplamente desprotonados e coordenar-se, dianionicamente, a íons metálicos. Os prótons ácidos são aqueles ligados ao grupo NH das moléculas. O anel aromático central pode *meta* ou *para*-substituído, sendo, neste trabalho, abordados os ligantes *meta*-substituídos. A Figura 1.1 apresenta a estrutura das aroiltioureias monopodais e bipodais. O anel aromático central de ligantes aroiltioureias bipodais pode ser, também, um anel piridínico.

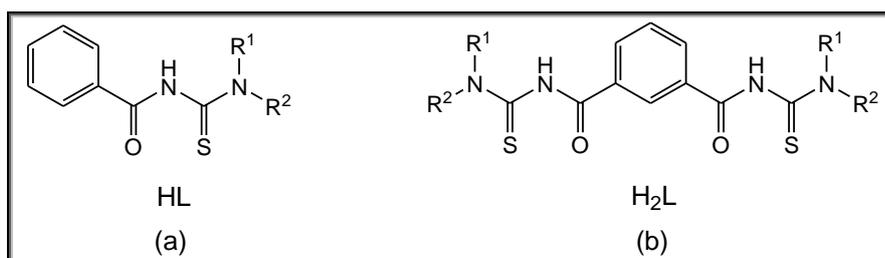


Figura 1.1. Estrutura de aroiltioureias (a) monopodais e (b) bipodais.

Compostos derivados de N,N-di(alquil/aril)-N'-aciltioureia, do tipo Ar-C(O)N'HC(S)NR₂, têm recebido grande atenção através de décadas devido à versatilidade de coordenação e às notáveis aplicações na ciência analítica e biológica.¹ São utilizados como ligantes eficientes para separação e extração de metais preciosos, sobretudo do grupo da platina.^{2,3} Tioureias quirais têm apresentado atividade anti-HIV.⁴ Compostos de coordenação de derivados de aciltioureias substituídas apresentam interessantes propriedades biológicas como, antifúngica (Ni, Co, Pt),^{5,6} antimalárica (Pt),⁷ antitumoral (Pt, Cu),^{8,9,10} entre outros. Além disso, complexos metálicos foram empregados como precursores para o preparo de nanomateriais (Cd),¹¹ e como catalisadores para a oxidação de álcoois (Ru, Cu).^{12,13,14}

Ligantes aciltioureias possuem átomos doadores de elétrons O, N, N' e S, exibindo vários modos de coordenação. Os mais comuns envolvem os átomos O e S, conforme mostra a Figura 1.2. Eles correspondem aos modos (a): bidentado

monobásico, no qual O e S estão ligados ao metal, M; e monodentado neutro, onde somente o S coordena-se ao M. O modo de coordenação bidentado (S, O) leva, preferencialmente, à formação de complexos mononucleares do tipo $[ML_2]$. A coordenação somente pelo átomo de S é rara, sendo conhecidos poucos complexos que envolvem, basicamente, $M(I)$.¹⁴

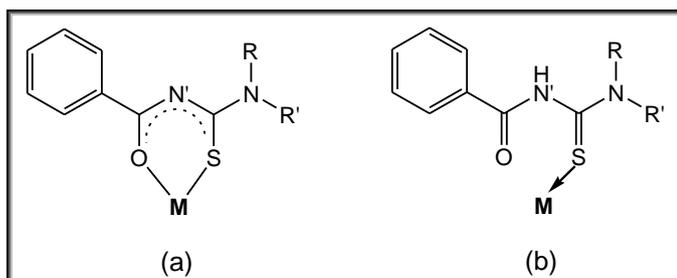


Figura 1.2. Principais modos de coordenação de ligantes N,N-di(álquil/áril)-N'-aciltioureas em complexos: (a) bidentado monoaniônico, e (b) monodentado neutro.

Com relação às N,N-di(álquil/áril)-N'-acilselenoureas, são encontrados um número menor de complexos em comparação aos envolvendo N,N-di(álquil/áril)-N'-aciltioureas. O modo de coordenação em todos os compostos caracterizados estruturalmente é bidentado (Se,O) aniônico. É, portanto, similar ao modo de coordenação (a) mostrado na Figura 1.2. Complexos mononucleares do tipo $[ML_2]$ e $[ML_3]$ são relatados.

Aroil*bis*(N,N-dialquiltioureas) envolvem uma classe de ligantes que possuem centros doadores duros (átomos de oxigênio) e macios (átomos de enxofre) em ambos os “braços” da molécula. Considerando-se “aroil-ligantes” *meta*-dissubstituídos, tem-se as isoftaloil*bis*(N,N-dialquiltioureas) e as dipicolinoil*bis*(N,N-dialquiltioureas). Ligantes isoftaloil*bis*(N,N-dialquilcalcogenoureas) exibem o modo de coordenação *bis*(bidentado) (ou tetradentado), conforme a Figura 1.3. Nos complexos caracterizados estruturalmente, eles atuam como ligantes dianiônicos *bis*(bidentados) (S,O) ou (Se,O) quelantes, na formação de compostos do tipo $[M_2L_2]$. Ligantes dipicolinoil*bis*(N,N-dialquiltioureas) possuem, estruturalmente caracterizados, compostos com modos de coordenação que envolvem somente os átomos de S da molécula, como mostra a Figura 1.4.

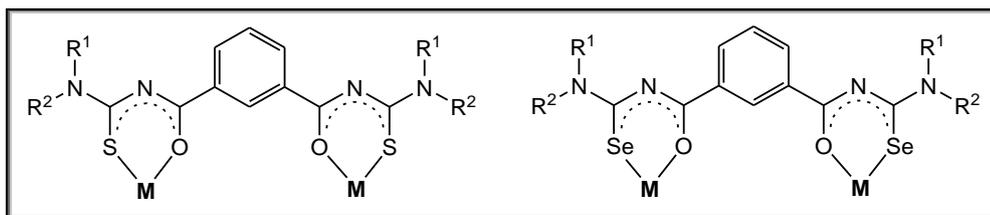


Figura 1.3. Modo de coordenação de ligantes isoftalobis(N,N-dialquilcalcogenoureas) em compostos binucleares: bis(bidentado) dianiônico (ou dibásico).

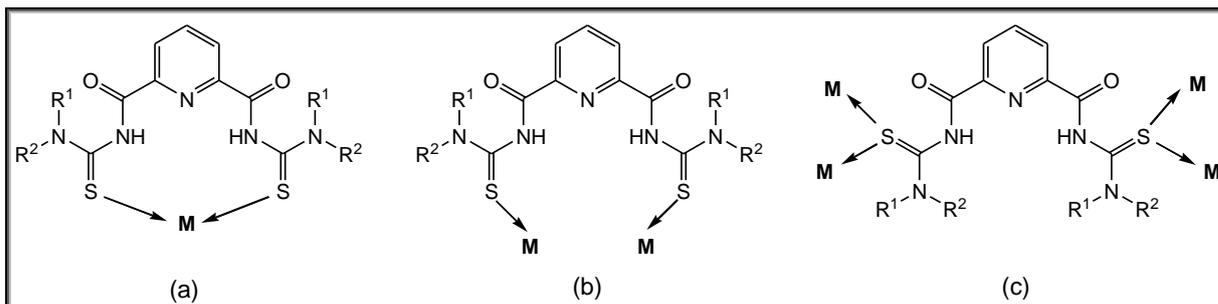


Figura 1.4. Modos de coordenação de ligantes dipicolinoilbis(N,N-dialquiltioureas) em compostos mononucleares e poliméricos: (a) bidentado neutro, envolvendo um centro metálico (b) bidentado neutro, envolvendo dois centros metálicos e (c) bidentado neutro, envolvendo quatro centros metálicos.

Quando íons metálicos diferentes são utilizados na presença de dipicolinoilbis(N,N-dialquiltioureas), um novo modo de coordenação é observado. Devido à presença do átomo de N no centro da molécula, é criada a possibilidade de coordenação de mais um centro metálico, como mostra a Figura 1.5. Dessa forma, compostos trinucleares são obtidos.

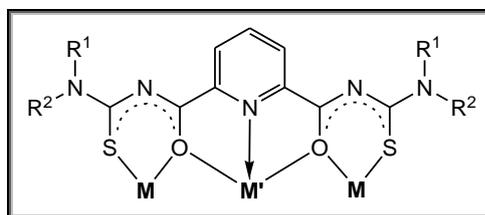


Figura 1.5. Padrão de coordenação de ligantes dipicolinoilbis(N,N-dialquiltioureas) em compostos trinucleares envolvendo diferentes íons metálicos (onde $M \neq M'$): pentadentado dianiônico: bis(bidentado), envolvendo dois centros metálicos M e tridentado envolvendo um centro metálico M'.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São conhecidas aroiltioureias e aroilselenoureias monopodais e bipodais. Aroilcalcogenoureias monopodais são empregadas, neste trabalho, exclusivamente na formação de complexos de rênio. Com isso, será feita, inicialmente, uma breve apresentação de compostos de oxorênio(V) envolvendo aroiltioureias monopodais.

A maior parte deste trabalho envolve a utilização de aroil*bis*(N,N-dialquilcalcogenoureias) *meta* substituídas na formação de compostos multinucleares envolvendo diversos íons metálicos, sendo, por isso, foco principal deste levantamento bibliográfico. No final deste capítulo, é apresentada uma tabela que resume os ligantes e seus complexos descritos na literatura.

2.1 Compostos de oxorênio(V) envolvendo aroiltioureias

Oxo-complexos de rênio(V) são obtidos via processo de troca de ligantes a partir dos precursores $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{ReOCl}_4]$, $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ou $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$. Complexos de Re são frequentemente utilizados como modelos de compostos não radioativos para o desenvolvimento de compostos radiofarmacêuticos de Tc.¹⁵

O primeiro complexo contendo a unidade $\{\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}\}^{3+}$ e ligantes aroiltioureias foi relatado por Dilworth e colaboradores, em 1993. O complexo $[\text{ReOCl}(\text{L-S},\text{O})_2]$ foi obtido da reação de $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{ReOCl}_4]$ com dois equivalentes de N,N-dietil-N'-benzoiltioureia. Como pode ser visualizado na Figura 2.1(a), os ligantes cloro e oxo encontram-se coordenados de forma *cis*. O composto cristalizou na forma de prismas verdes.¹⁶ Huy e colaboradores, em 2007, relataram a obtenção de outros complexos com a composição $[\text{ReOCl}(\text{L-S},\text{O})_2]$ envolvendo N,N-dialquil/aryl-tioureias. A Figura 2.1(b) mostra um exemplo de complexo obtido. Verifica-se, também neste complexo, arranjo *cis* entre ligantes cloro e oxo.¹⁷ Os mesmos autores reportaram, em 2008, a obtenção do complexo $[\text{ReOCl}_2(\text{L-S},\text{O})(\text{PPh}_3)]$ a partir da reação de $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ com benzoiltioureia. A estrutura molecular pode ser visualizada na Figura 2.1(c).¹⁸

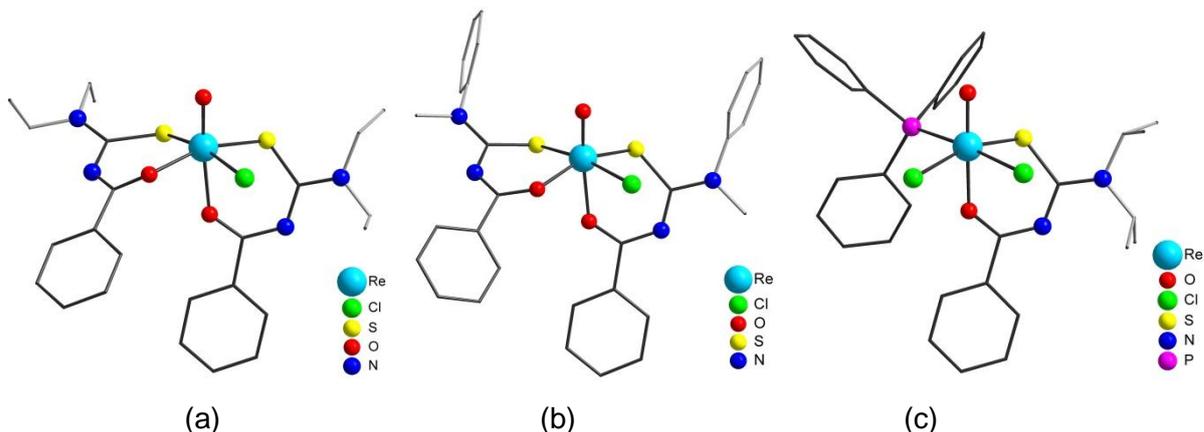


Figura 2.1. Estruturas moleculares de compostos de oxorênio(V): (a) e (b) $[\text{ReOCl}(\text{L})_2]$, (c) $[\text{ReOCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)]$.

Quando é feita a adição de base trietilamina em reações realizadas em metanol, compostos $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{L-S},\text{O})_2]$ foram formados. Juntamente com a substituição do ligante cloro por metoxo, um rearranjo dos ligantes aroiltioureias quelantes foi provocado. Como pode ser visualizado na Figura 2.2(a), ambos os ligantes aroiltioureias estão coordenados nas posições equatoriais. O ligante metoxo encontra-se *trans* ao ligante oxo.¹⁷ Neste complexo, os autores verificaram que o ligante metoxo é lábil e pode ser facilmente substituído por molécula de água, o que finalmente dá origem ao dímero contendo ponte oxo, $[\{\text{ReO}(\text{L-S},\text{O})_2\}_2\text{O}]$, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 2.2(b).

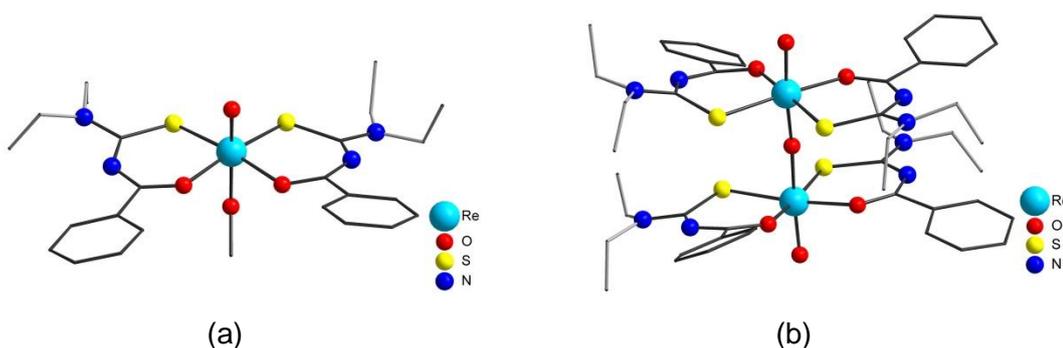


Figura 2.2. Estruturas moleculares dos compostos (a) $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{L})_2]$ e (b) $[\{\text{ReO}(\text{L})_2\}_2\text{O}]$.

2.2 Compostos envolvendo *meta*-aroilbis(tioureias)

A química de coordenação de ligantes *bis*(tioureias) vêm sendo explorada, em grande parte, quanto aos arranjos estruturais de compostos polinucleares em função

das características dos íons metálicos envolvidos e das combinações possíveis de diferentes íons metálicos. Dois ligantes, nos quais a posição dos fragmentos acil-tioureias no anel aromático central é similar, podem ser desenhados. A Figura 2.3 mostra a estrutura dos ligantes N,N,N''',N'''-tetraalquil-fenileno-1,3-dicarbonil*bis*(tioureias) [ou isoftaloil*bis*(N,N-dialquiltioureias)] (H₂L1) e N,N,N''',N'''-tetraalquil-piridina-2,6-dicarbonil*bis*(tioureias) [ou dipicolinoil*bis*(N,N-dialquiltioureias)] (H₂L2). Ambos são derivados de grupos *meta*-arileno (anéis aromáticos dissubstituídos).

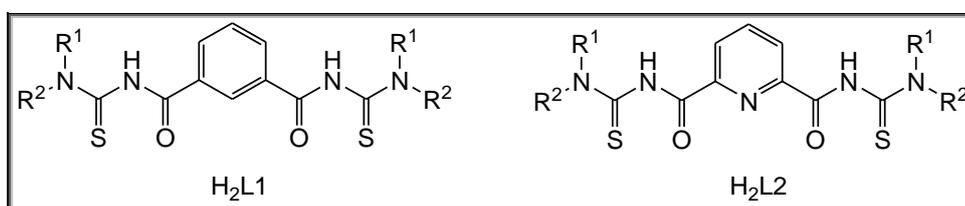


Figura 2.3. Estrutura dos ligantes *m*-aróil*bis*(tioureias). R¹ = R²: grupo alquila.

A estrutura molecular de ligantes derivados de H₂L1 pode ser visualizada na Figura 2.4. A estrutura molecular do ligante H₂L1a (R = Et), reportada por Koch e colaboradores, em 2001, mostra que os dois fragmentos acil-tioureia assumem conformações não-planares com relação ao anel fenileno e estão em orientação *anti* um em relação ao outro. Duas moléculas do ligante cristalizam na unidade assimétrica, no entanto, somente uma é mostrada.¹⁹ A estrutura molecular do ligante H₂L1b (R = *i*-Bu) foi reportada por Rodenstein e colaboradores, em 2007. Os dois fragmentos apresentam forma *ceto* com protonação do N central, e a configuração E,Z é atribuída para os fragmentos da molécula.²⁰

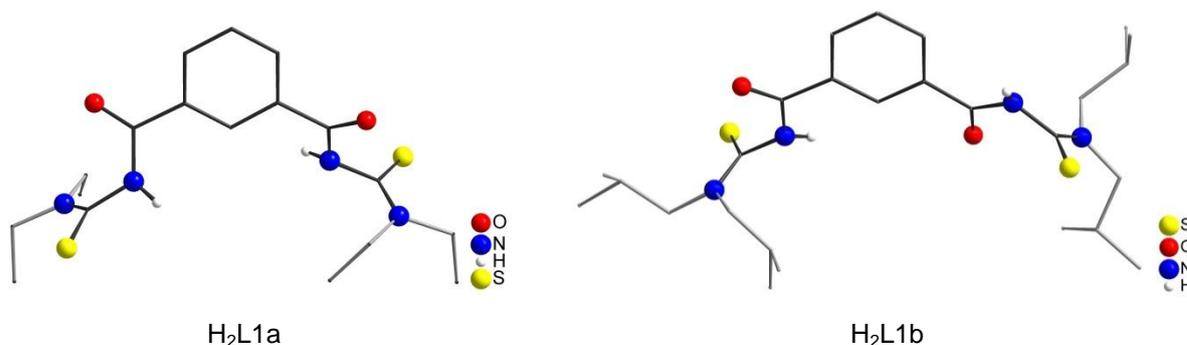


Figura 2.4. Estrutura molecular dos ligantes *bis*(tioureias) derivados de H₂L1.

Em 1999, Koch e colaboradores relataram o primeiro composto com ligante derivado de H₂L1. Trata-se do composto de Pt^{II}, *cis*-[Pt(L1a-S,O)]₂, de coloração amarela. Sua estrutura molecular revela um complexo 2:2 metalo-macrocíclico, com os anéis aromáticos centrais dos ligantes arranjados de forma coplanar com a esfera de coordenação dos átomos de Pt^{II}, conforme é mostrado na Figura 2.5.²¹

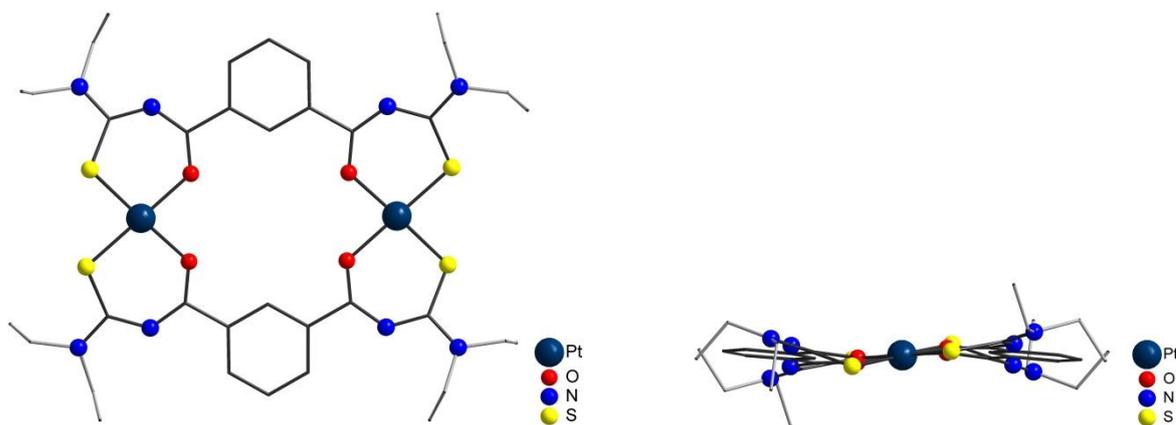


Figura 2.5. Estrutura molecular do composto de Pt^{II}, *cis*-[Pt(L1a)]₂ e visão do plano formado pela coordenação.

Os ligantes bipodais H₂L1 formam facilmente complexos quadráticos com íons metálicos d⁸. Koch e colaboradores reportaram, em 2001, os complexos 2:2 metalo-macrocíclicos de Ni^{II} e Pd^{II}, *cis*-[Ni(L1a-S,O)]₂ e *cis*-[Pd(L1c-S,O)]₂ (a partir de H₂L1c, onde R = n-Bu), nas cores roxo intenso e laranja escuro, respectivamente. O composto de Ni^{II} forma adutos: *cis*-[Ni(L1a-S,O)(X)₂]₂ (X = piridina ou 4-dimetilaminopiridina), nos quais duas moléculas X coordenam-se axialmente a cada átomo de Ni^{II}, levando à geometria de coordenação octaédrica. No entanto, o aduto com piridina não se apresenta estável fora da solução devido à perda rápida das moléculas de piridina, voltando ao complexo inicial. Esse processo é observado a partir da mudança de coloração dos cristais de verde para pó roxo devido à desintegração dos cristais. Neste caso, foi necessário envolver o cristal rapidamente em óleo de silicone para realizar a análise por difração de raios X. Os compostos *cis*-[Ni(L1a-S,O)(X)₂]₂ e *cis*-[Pd(L1c-S,O)]₂ foram caracterizados estruturalmente, sendo o complexo de Pd^{II} similar ao de Pt^{II}, descrito anteriormente.¹⁹ A estrutura molecular do complexo de Ni^{II}, *cis*-[Ni(L1a-S,O)]₂, foi obtida somente em 2005, por Hallale e colaboradores.²² As estruturas moleculares dos compostos *cis*-[Ni(L1a-S,O)]₂ e *cis*-[Pd(L1c-S,O)]₂ podem ser visualizadas na Figura 2.6. O complexo de 16

elétrons, quadrático, diamagnético, cis -[Ni(L1a-S,O)]₂, é levado a formar adutos de 20 elétrons, octaédricos, paramagnéticos, com ligantes adequados, tais como piridinas, como no caso dos compostos cis -[Ni(L1a-S,O)(py)₂]₂·2py e cis -[Ni(L1a-S,O)(4-Me₂Npy)₂]₂·2CH₂Cl₂.¹⁹

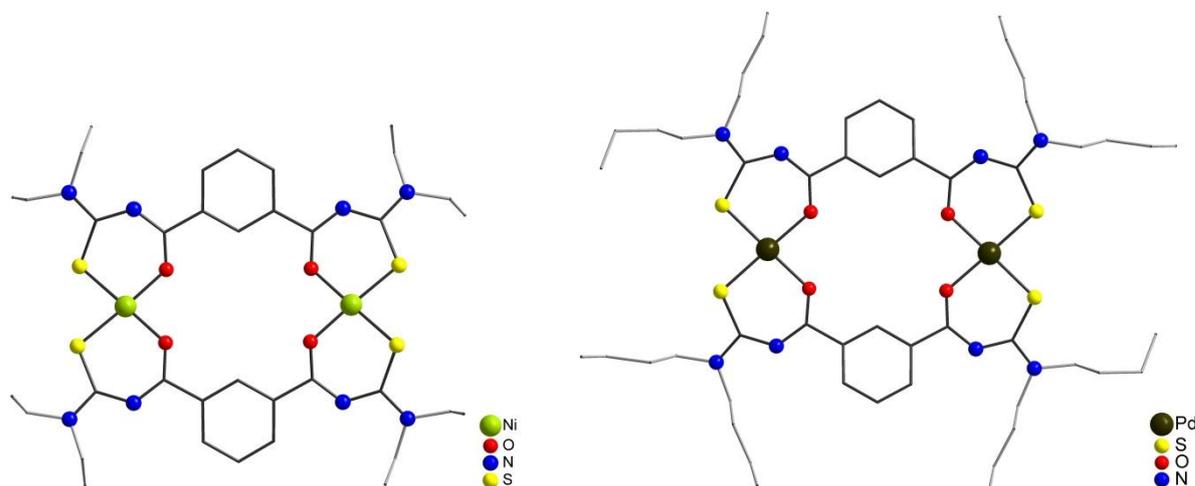


Figura 2.6. Estruturas moleculares dos compostos de Ni^{II} e Pd^{II}, cis -[Ni(L1a)]₂ e cis -[Pd(L1c)]₂.

Verifica-se, portanto, que estes ligantes bipodais *meta*-fenileno substituídos resultam na formação de complexos 2:2 metalo-macrocíclicos com íons metálicos d⁸, tendo em vista a coordenação *cis* em função dos fragmentos S,O-aciltiureia quelantes.

Em 2007, Rodenstein e colaboradores reportaram um composto de Co^{II} com o ligante H₂L1b (R = *i*-Bu). O complexo [Co(L1b-S,O)(MeOH)]₂·MeOH, obtido na forma de cristais laranja, vem a ser um complexo com íon metálico d⁷, onde os íons pentacoordenados apresentam geometria de bipirâmide trigonal ou quadrático piramidal, altamente distorcidas. Os átomos de cobalto estão coordenados a dois átomos de O e a dois átomos de S em posição *cis* (de dois anéis quelato), sendo a esfera de coordenação completada pelo O da molécula de metanol. Condições inertes de reação e sal metálico anidro são necessárias a fim de evitar oxidação de Co^{II} a Co^{III}. Ao ar, o complexo de Co^{II} desintegra-se, formando um pó verde.²⁰ A estrutura molecular do complexo [Co(L1b-S,O)(MeOH)]₂ é apresentada na Figura 2.7.

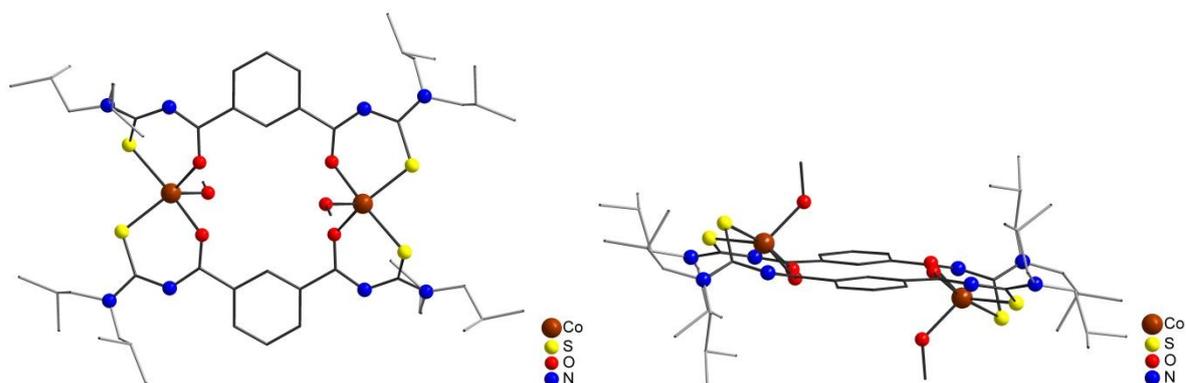


Figura 2.7. Estrutura molecular do composto de Co^{II} , $[\text{Co}(\text{L1b-S,O})(\text{MeOH})]_2$.

Com o ligante $\text{H}_2\text{L1b}$ ($\text{R} = \text{i-Bu}$) foram relatados, por Rodenstein e colaboradores, em 2008, compostos binucleares de Cu^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} e Pd^{II} , com fórmula $[\text{M}(\text{L1b-S,O})]_2$. Observa-se que íons metálicos d^9 (Cu^{II}) e d^{10} (Zn^{II} e Cd^{II}) também foram utilizados. O complexo de Cu^{II} foi obtido na forma de cristais verdes e o de Ni^{II} , na forma de cristais rosa. Os demais foram obtidos na forma de pó e não foram caracterizados estruturalmente. Os complexos de Zn^{II} e Cd^{II} foram obtidos na forma de pós brancos, e o de Pd^{II} , na forma de pó marrom claro. O complexo de Cu^{II} foi caracterizado em duas formas polimórficas: triclínica e monoclínica. Em ambas as formas, o ligante, tetradentado, coordena-se através dos dois átomos de S e dos dois átomos de O, formando um bis(quelato) binuclear. Os átomos ligantes estão em posição *cis* nos dois centros metálicos. O complexo de Ni^{II} é isoestrutural ao de Cu^{II} no sistema Triclínico, tendo estes cristalizado na forma de agulhas, diferentemente do complexo de Cu^{II} Monoclínico que cristalizou na forma de prismas.²³

Complexos de Pt^{IV} foram sintetizados por Westra e colaboradores, em 2005. Os mesmos foram sintetizados pela adição oxidativa de X_2 aos centros de Pt^{II} de *cis*- $[\text{Pt}(\text{L1a-S,O})]_2$. Assim, foram obtidos os complexos *cis*- $[\text{Pt}(\text{L1a-S,O})\text{X}_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) com um arranjo *trans*- $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-X}$.²⁴ A Figura 2.8 mostra o complexo com bromo, *cis*- $[\text{Pt}(\text{L1a-S,O})\text{Br}_2]_2$.

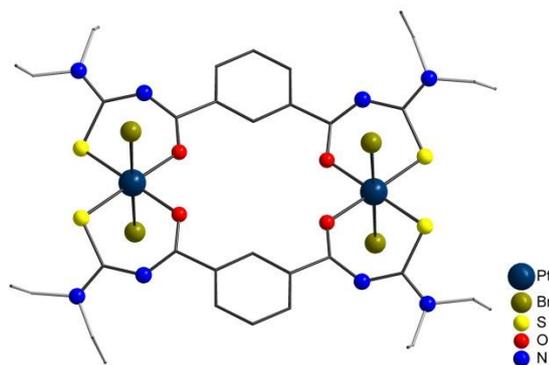


Figura 2.8. Estrutura molecular do composto de Pt^{IV}, [Pt(L1a-S,O)Br₂]₂.

Sais de oxorênio(V) foram empregados, por Nguyen e colaboradores, em 2011, na síntese de compostos com H₂L1a e H₂L1b. Os compostos [ReOCl(L1a-S,O)]_n e [ReOCl(L1b-S,O)]_n foram obtidos na forma de pó verde. Quando foi realizada a adição de base e uso de refluxo, os compostos [ReO(OMe)(L1a-S,O)]₂ e [ReO(OMe)(L1b-S,O)]₂ foram obtidos na forma de pó vermelho. Ambos apresentam estruturas binucleares contendo dois ligantes, em que cada ligante forma dois quelatos aroiltioureia com dois núcleos de oxorênio(V) no plano equatorial. Os ambientes octaédricos dos átomos de Re são completados por um ligante metoxo, localizado na posição axial. Para o composto que possui os dois ligantes metoxos do mesmo lado, tem-se o isômero *syn*, enquanto que o isômero *anti* representa o composto em que os ligantes estão em posição oposta. A estrutura molecular de ambos pode ser visualizada na Figura 2.9. Ao serem dissolvidos em mistura de solventes (diclorometano/acetoneitrila), formam-se os compostos [{ReO(L1a-S,O)}₂O]₂ e [{ReO(L1a-S,O)}₂O]_n (também com o derivado de H₂L1b, R = i-Bu). Os compostos poliméricos foram propostos devido à insolubilidade apresentada pelos mesmos, e foram caracterizados por infravermelho e análise elementar. Os compostos tetraméricos [{ReO(L1a/b-S,O)}₂O]₂ formam-se devido à presença de água na solução, juntamente com a possibilidade de conversão entre as espécies de oxorênio(V), ou seja, entre os isômeros *syn* e *anti* (com relação aos ânions oxo e metoxo), ambos presentes em solução.²⁵ A estrutura molecular pode ser visualizada na Figura 2.10.

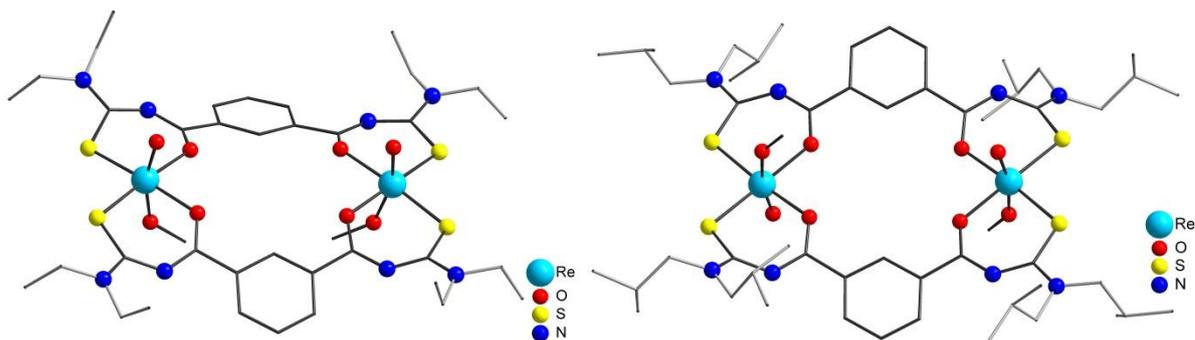


Figura 2.9. Estruturas moleculares dos compostos *syn*-[ReO(OMe)(L1a-S,O)]₂ e *anti*-[ReO(OMe)(L1b-S,O)]₂.

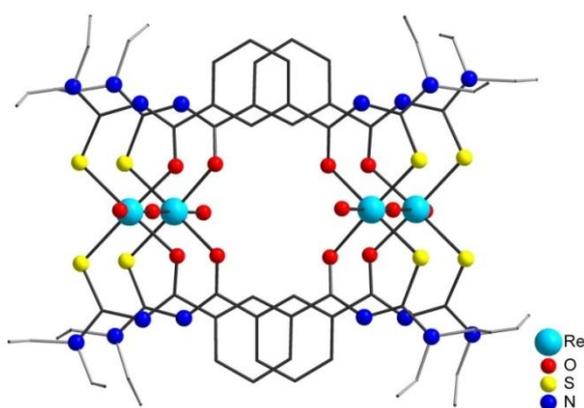


Figura 2.10. Estrutura molecular do composto tetramérico de Re^V, [(ReO(L1a-S,O))₂O]₂.

No ano de 2000, Schröder e colaboradores reportaram a síntese do ligante N,N,N',N'-tetraetil-piridina-2,6-dicarbonilbis(tioureia) (H₂L2a) (R = Et) e do composto de Ag^I, obtido como um sólido branco. No estado sólido, o composto de Ag^I apresenta-se na forma de cadeias poliméricas de [Ag₂(H₂L2a-S)₃]_n(ClO₄)₂·2CHCl₃·EtOH·H₂O. Os íons de prata(I) estão coordenados somente pelos átomos de S tiocarbonílicos dos ligantes não desprotonados (em dois modos de coordenação diferentes), resultando em um composto catiônico com íons percloratos como contra-íons. As unidades “diméricas” {Ag₂(H₂L2a-S)₂}²⁺ são conectadas por moléculas de ligante a partir dos átomos de S tiocarbonílicos na forma de pontes μ₂. A conexão das unidades básicas, de forma helicoidal, leva à formação do composto catiônico unidimensional.²⁶ Cada átomo de Ag(I) possui geometria tetraédrica distorcida e a estrutura do composto é apresentada na Figura 2.11.

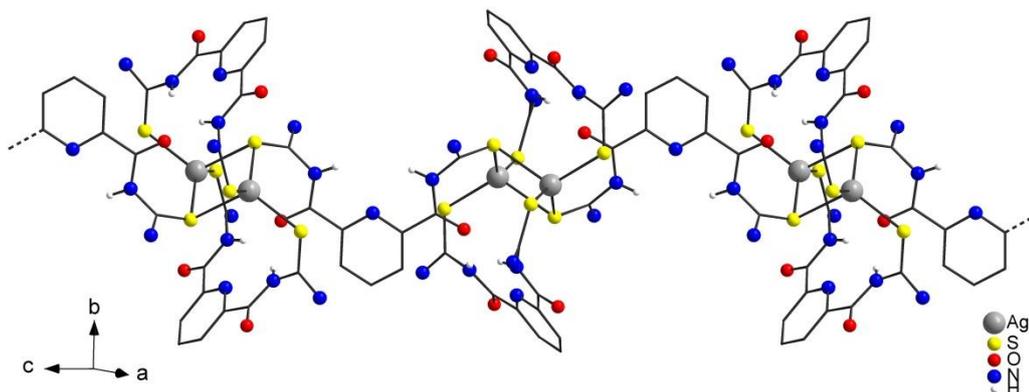


Figura 2.11. Estrutura do composto polimérico de Ag^{I} , $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L2a-S})]_n^{2+}$. Moléculas de solvato, contra-íons e grupos etilas dos ligantes foram omitidos a fim de clareza.

A síntese de um complexo de Ni^{II} com o ligante $\text{H}_2\text{L2a}$ foi reportada por Beyer e colaboradores, em 2008. O complexo $[\text{Ni}(\text{L2a-S,O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ foi isolado na forma de finas agulhas verdes, inadequadas para análise da estrutura molecular por difração de raios X. A composição foi determinada por outras técnicas (espectroscopia de infravermelho, espectrometria de massas, análise elementar). Cálculos teóricos da geometria da molécula evidenciaram estrutura binuclear com a coordenação S,O dos ligantes, numa geometria quadrática quanto à esfera de coordenação do Ni^{II} .²⁷

O ligante $\text{H}_2\text{L2a}$ também foi empregado na síntese de compostos envolvendo telúrio, por dos Santos, em 2011. Vale destacar o composto de Te^{II} , $[\text{Te}(\text{H}_2\text{L2a-S})\text{Br}_2]$, no qual parte do ligante utilizado oxida-se no meio reacional para reduzir Te^{IV} a Te^{II} . Proporção 3:1 do ligante para TeBr_4 é necessária para maximizar o rendimento. O ligante se coordena ao centro de Te^{II} através dos átomos de S, formando uma espécie de anel quelato de doze membros. A geometria de coordenação para o átomo de telúrio é quadrática, estando os átomos de bromo em posição *trans*. O composto apresentou coloração amarela.²⁸ A estrutura molecular pode ser visualizada na Figura 2.12.

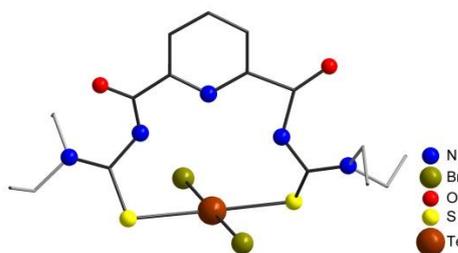


Figura 2.12. Estrutura molecular do composto de Te^{II} , $[\text{Te}(\text{H}_2\text{L2a-S})\text{Br}_2]$.

A estrutura molecular do ligante H₂L2a (R = Et) foi obtida por Jesudas (2013).²⁹ Duas moléculas do ligante foram encontradas na unidade assimétrica, perpendiculares uma em relação à outra. A Figura 2.13 mostra a estrutura de uma molécula do ligante H₂L2a. Com o ligante multidentado H₂L2a, Jesudas obteve vários complexos trinucleares mistos 3d-4f e 3d-*np* envolvendo metais: a) lantanídeos e de transição, [M^{II}Ln^{III}M^{II}]; e b) alcalino-terrosos e de transição, [M^{II}(M^a)^{II}M^{II}]. Complexos trinucleares foram sintetizados, onde: a) Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er ou Yb; M = Mn, Co, Ni, Cu ou Zn; b) M^a = Ba, Sr ou Ca; M = Mn, Co ou Ni. O ligante derivado da N-morfolinatiourea também foi sintetizado e empregado na síntese de sistemas trinucleares [M^{II}(M^a)^{II}M^{II}].

Alguns destes compostos foram estudados estruturalmente, como, por exemplo, [BaMn₂(L2a)₃], [BaCo₂(L2a)₃(MeOH)], [GdCo₂(L2a)₂(OAc)₃], [GdZn₂(L2a)₂(OAc)₃], [CeNi₂(L2a)₂(OAc)₃(MeOH)₂], [GdNi₂(L2a)₂(OAc)₂Cl]. Na Figura 2.14 podem ser visualizadas as estruturas moleculares dos compostos [BaMn₂(L2a)₃] e [GdCo₂(L2a)₂(OAc)₃]. No composto [BaMn₂(L2a)₃]·2H₂O, três ânions *bis*(tioureatos) coordenam-se aos íons Ba²⁺ pelos átomos doadores O,N,O e aos íons Mn²⁺ pelos átomos S,O de forma quelato. No composto [GdCo₂(L2a)₂(OAc)₃]·2MeOH, os íons Co²⁺ estão equatorialmente coordenados por dois quelatos S,O de dois ligantes (sendo sua esfera de coordenação completada por um O de um ligante acetato que realiza ponte entre os íons), ao passo que os íons Ln³⁺ estão coordenados aos átomos de N dos anéis piridínicos e aos átomos de O de ambos grupos carbonílicos dos ligantes (sendo sua esfera de coordenação completada por átomos doadores O provenientes de dois acetatos em ponte e um acetato quelato).²⁹

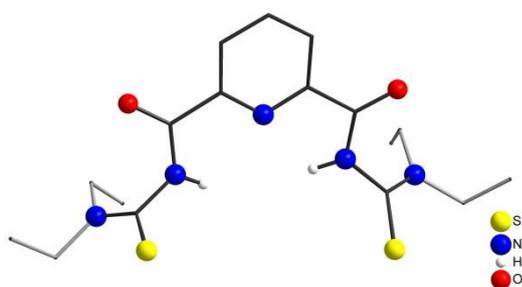


Figura 2.13. Estrutura molecular do ligante H₂L2a (R = Et). Átomos de hidrogênio dos grupos etilas e do anel piridínico foram omitidos para fins de clareza.

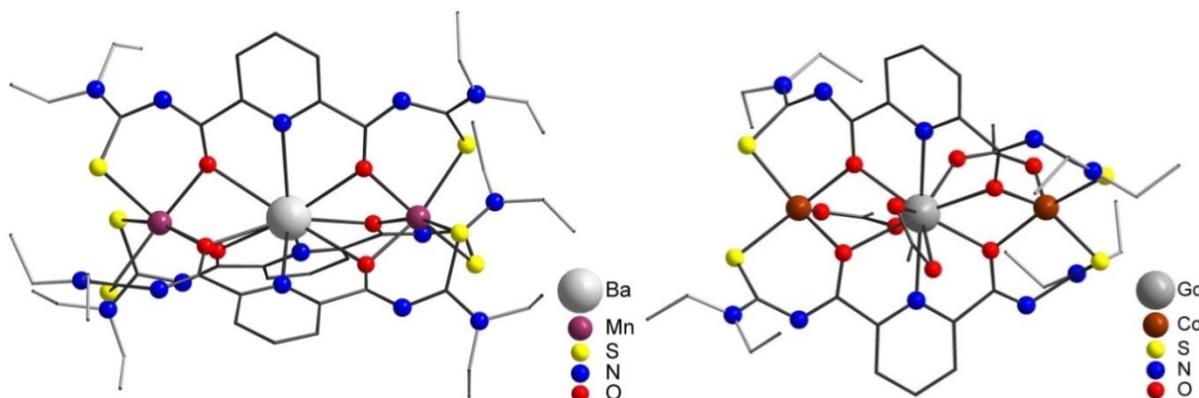


Figura 2.14. Estrutura molecular dos compostos trinucleares $[\text{BaMn}_2(\text{L2a})_3]$ (à esquerda) e $[\text{GdCo}_2(\text{L2a})_2(\text{OAc})_3]$ (à direita). Átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza.

Além da natureza multidentada do ligante, a presença de átomos doadores “macios” (S) e de dois átomos doadores “duros” diferenciados (O e M), fazem este ligante ser flexível no sentido de aceitar íons metálicos “duros” e “macios” simultaneamente. Além disso, complexos trinucleares contendo diferentes íons metálicos podem oportunizar a síntese de magnetons moleculares ou blocos de montagem para arranjos supramoleculares. No entanto, a análise das interações magnéticas entre diferentes íons metálicos, em sistemas d-f, não são fáceis de serem compreendidas, devido às fracas interações d-f e aos grandes efeitos anisotrópicos de íons lantanídicos.^{29,30} Estudos com complexos polinucleares contendo íons metálicos paramagnéticos, em particular aqueles contendo íons Co^{II} spin-alto têm despertado grande interesse devido à sua forte anisotropia magnética.³¹

Jesudas ainda sintetizou compostos bi e tetranucleares de oxorênio(V) contendo cátions metálicos como “hóspedes” (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+), ocupando a cavidade central O,N,O formada a partir da coordenação S,O quelato aos centros $\{\text{Re}=\text{O}\}$. Estes cátions interagem com contra-íons $[\text{PF}_6]^-$ ou $[\text{ReO}_4]^-$.²⁹ Estes sistemas não serão descritos em maiores detalhes neste trabalho.

2.3 Compostos envolvendo *meta*-aróilbis(selenoureias)

Ligantes N,N,N'',N''-tetraalquil-fenileno-1,3-dicarbonilbis(selenoureias) [ou isoftaloilbis(N,N-dialquilselenoureias)] ($\text{H}_2\text{L3}$) foram reportados já em 1991, por

Köhler e colaboradores. A síntese dos ligantes, nos quais dietilamina e diisobutilamina foram as aminas secundárias utilizadas, bem como a morfolina, são derivados da estrutura do ligante apresentada na Figura 2.15.³²

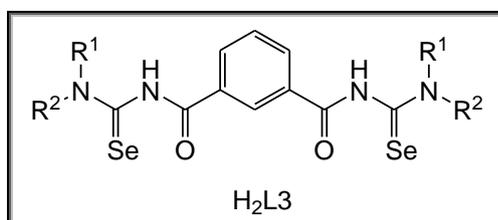


Figura 2.15. Estrutura de ligantes aroil**bis**(selenoureias). R¹ = R²: grupo alquila ou morfolina.

Três complexos de Ni^{II}, [Ni(L3-Se,O)]₂, foram sintetizados com ligantes derivados de H₂L3 (NR₂ = NEt₂, NⁱBu₂, morfolina) pelos mesmos autores. Os compostos apresentaram coloração marrom ou verde (com o derivado de morfolina). Todos foram caracterizados por espectrometria de massas e análise elementar. Somente um dos complexos foi caracterizado por difração de raios X ([Ni(L3b-Se,O)]₂, envolvendo H₂L3b, R = ⁱBu). H₂L3 (ligantes *bis*-bidentados) formam quelatos metálicos dinucleares com íons Ni^{II}.³²

A síntese do ligante H₂L3b é novamente descrita por Rodenstein e colaboradores, em 2008, os quais ressaltam que a reação deve ser realizada protegida da luz para evitar a decomposição e formação de selênio vermelho. O ligante é obtido como um pó marrom avermelhado. Os autores obtiveram complexos de Ni^{II} (similar ao obtido por Köhler e colaboradores)³² e de Cu^{II}. Os complexos são isoestruturais (Monoclínicos) e os cristais são prismas pretos.³³ A estrutura molecular é mostrada na Figura 2.16.

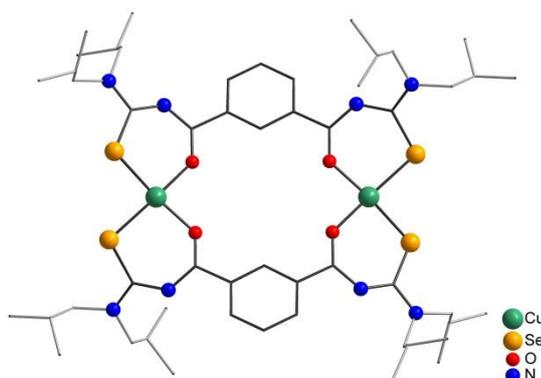
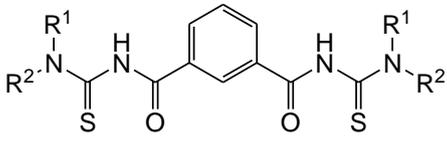
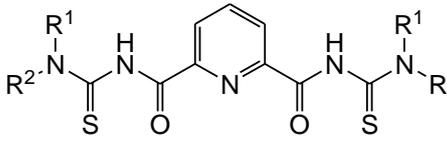
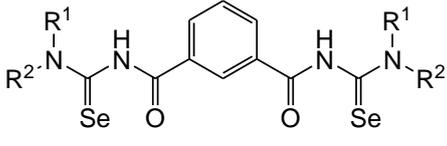


Figura 2.16. Estrutura molecular do composto de Cu^{II}, [Cu(L3b-Se,O)]₂. O complexo de Ni^{II} é isoestrutural ao de Cu^{II}.

Em 2011, Rodenstein e colaboradores reportaram a síntese do complexo de Cu^{II} , $\text{cis}[\text{Cu}(\text{L3a-Se,O})]_2$ (a partir de $\text{H}_2\text{L3a}$, $\text{R} = \text{Et}$) e do aduto que apresenta troca do átomo de selênio por oxigênio, $[\text{Cu}(\text{L3a-O,O})(\text{py})]_2$. O composto inicial, um complexo 2:2 metalo-macrocíclico, quando dissolvido em excesso de piridina, originou uma solução verde, da qual cristais azuis do complexo $[\text{Cu}(\text{La-O,O})(\text{py})]_2$ foram observados após dois dias. Sob estas condições, há substituição do átomo de Se por O, possivelmente como resultado de hidrólise pela presença de água na solução, levando à formação de Se elementar como sub-produto da reação.³⁴

A Tabela 2.1 apresenta, resumidamente, os ligantes *meta*-aróilbis(N,N-dialquiltioureias) e *meta*-aróilbis(N,N-dietilselenoureia) e os íons metálicos envolvidos nos compostos encontrados na literatura com os respectivos ligantes.

Tabela 2.1. Relação de ligantes *meta*-aróilbis(N,N-dialquiltioureias) e *meta*-aróilbis(N,N-dialquilselenoureias) e íons metálicos envolvidos em complexos.

Ligante H_2L ($\text{R}^1 = \text{R}^2 =$ grupos alquila)	Íons metálicos em complexos
 <p style="text-align: center;">$\text{H}_2\text{L1}$</p>	Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} ,* Pd^{II} , Cd^{II} ,* Pt^{II} , Pt^{IV} , Re^{V}
 <p style="text-align: center;">$\text{H}_2\text{L2}$</p>	Ni^{II} ,* Ag^{I} , Te^{II} $[\text{M}^{\text{II}}(\text{M}^{\text{a}})^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}]^{\text{**}}$ $\text{M}^{\text{a}} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$. $[\text{M}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}]^{\text{**}}$ $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{M}^{\text{I}}\text{Re}^{\text{V}}]$ $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$
 <p style="text-align: center;">$\text{H}_2\text{L3}$</p>	Ni^{II} , Cu^{II}

* Os complexos não possuem estrutura molecular determinada por difração de raios X.

** Alguns complexos não possuem estrutura molecular determinada por difração de raios X.

Percebe-se, ao analisar a Tabela 2.1, que os íons metálicos contidos nos complexos com os ligantes H₂L1 e H₂L3 envolvem, basicamente, metais de transição M^{II} (além de complexos de Pt^{IV} e Re^V para H₂L1). É inexplorada a síntese de complexos de metais de transição M^I e representativos, como In^{III} e Pb^{II}, permanecendo várias possibilidades de estudo. Tendo em vista os compostos trinucleares envolvendo o ligante H₂L2, é aberta uma janela de possibilidades na obtenção de compostos trinucleares de um ligante novo aroil*bis*(selenoureia), análogo a H₂L2. Além disso, pode-se buscar encontrar algum íon metálico inexplorado para ocupar a cavidade central de compostos trinucleares envolvendo H₂L2.

3 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

– Desenvolver blocos de montagem envolvendo ligantes *meta*-aróil*bis*(N,N-dialquiltioureas), candidatos para a coordenação de dois, três ou quatro íons metálicos, visando a construção de arranjos supramoleculares.

Objetivos Específicos:

1 – Testar a síntese de um ligante aróil*bis*(N,N-dialquiltiourea) derivatizado que contenha sítios de ligação adicionais para a síntese de compostos trinucleares $[M^{II}(M^a)^{II}M^{II}]$ e $[M^{II}Ln^{III}M^{II}]$ ($M^a = Ba$; $M = Mn, Co$);

2 – Realizar a síntese do ligante contendo selênio, dipicolinoil*bis*(N,N-dietilselenourea), e de compostos trinucleares $[M^{II}(M^a)^{II}M^{II}]$ e $[M^{II}Ln^{III}M^{II}]$ ($M^a = Ba$; $M = Mn, Co$) envolvendo este ligante, em comparação com os compostos trinucleares relatados envolvendo o ligante dipicolinoil*bis*(N,N-dietiltiourea), H_2L_2 ;

3 – Utilizar os ligantes isoftaloil*bis*(N,N-dietiltiourea), H_2L_1 , e isoftaloil*bis*(N,N-dietilselenourea), H_2L_3 , em reações envolvendo íons metálicos M^+ , M^{3+} (como Au^I e Ln^{III}), e M^{2+} que podem apresentar estruturas diferenciadas em função da geometria preferencial dos íons e/ou presença do par isolado de elétrons (Hg^{II} e Pb^{II});

4 – Explorar a possibilidade de incorporação de Pb^{II} em sistemas trinucleares $[M^{II}Pb^{II}M^{II}]$ e $[Pb^{II}(M^a)^{II}Pb^{II}]$ ($M^a = Ba$; $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) com a utilização do ligante dipicolinoil*bis*(N,N-dietiltiourea), H_2L_2 , bem como avaliar a influência do par isolado de elétrons nestes sistemas. Devido ao seu caráter de ácido macio de fronteira, ele pode se coordenar a diferentes centros doadores do ligante, dependendo do metal usado em combinação a ele;

5 – Verificar a possibilidade de formação de compostos de Re^V com ligantes monopodais aróil(N,N-dialquilselenoureas), HL, buscando criar modelos de compostos não radioativos para o desenvolvimento de compostos de Tc^V com aróil(N,N-dialquilselenoureas), tendo em vista sua propriedade radiofarmacêutica;

6 – Utilizar os compostos estudados para o planejamento de sistemas supramoleculares;

7 – Caracterizar os compostos obtidos por diversas técnicas, como espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear de 1H , espectrometria de massas, análise elementar e difração de raios X de monocristal, considerando-se as possibilidades de análise para cada composto.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será abordada, inicialmente, a classe de ligantes aroil(N,N-dialquilcalcogenoureias) e de compostos contendo exclusivamente o elemento rênio. Na Figura 4.1 é apresentada uma representação geral da estrutura destes ligantes.

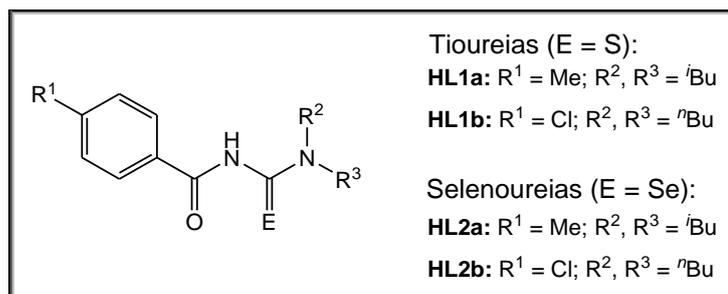


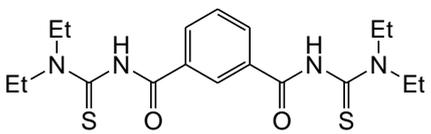
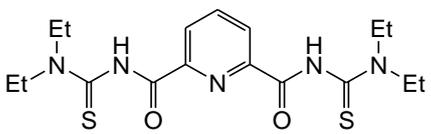
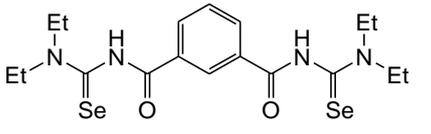
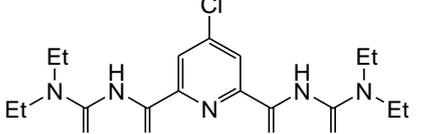
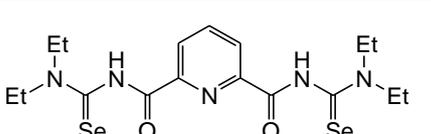
Figura 4.1. Representação geral dos quatro ligantes aroil(N,N-dialquilcalcogenoureias) testados frente ao ânion tetraclorooxorenato(V).

Posteriormente, serão abordados a síntese dos ligantes isoftaloil**bis**(N,N-dietilcalcogenoureias) e dipicolinoil**bis**(N,N-dietilcalcogenoureias) e de seus respectivos complexos. A Tabela 4.1 apresenta um breve resumo das combinações de ligantes '**bis**(calcogenoureias)' e íons metálicos explorados neste trabalho.

Os ligantes HL1a, HL1b, HL2a e HL2b são ligantes monoaniônicos, podendo estes ser somente monodesprotonados. As letras 'a' e 'b' foram utilizadas para referir-se a diferentes grupos R presentes nos ligantes. Por outro lado, os ligantes H₂L1 a H₂L5, apresentados na Tabela 4.1, são dianiônicos, uma vez que estes podem ser duplamente desprotonados. Portanto, quando o composto contiver o ânion [L1a]⁻, por exemplo, trata-se do ligante utilizado na química envolvendo Re, já quando o composto contiver o ânion [L1]²⁻, trata-se de composto com o ligante isoftaloil**bis**(N,N-dietiltioureia), H₂L1.

Discussões sobre os espectros no infravermelho serão realizadas para cada composto, sendo os espectros encontrados no Anexo A desta tese. Para alguns compostos será incluído o espectro de massas durante a discussão, e os demais espectros poderão ser encontrados no Anexo C.

Tabela 4.1. Relação de ligantes *meta*-aróilbis(N,N-dietiltioureas) e *meta*-aróilbis(N,N-dietilselenoureas) e os íons metálicos envolvidos nos compostos com os respectivos ligantes.

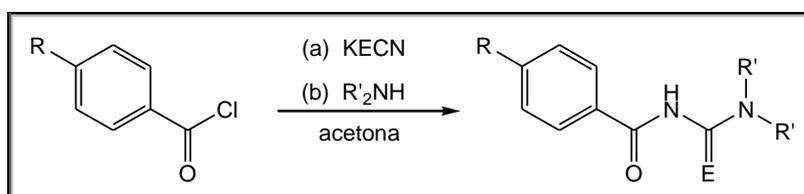
Ligante H ₂ L	Íons metálicos em compostos
 <p style="text-align: center;">H₂L1</p>	Au ^I , Cu ^{I,*} , Cu ^{II} , Hg ^{II,*} , Sn ^{II,*} , Pb ^{II} , In ^{III} , Te ^{II,*}
 <p style="text-align: center;">H₂L2</p>	Mn ^{II} Pb ^{II} Mn ^{II} , Pb ^{II} Ba ^{II} Pb ^{II} , Ni ^{II} Pb ^{II} Ni ^{II} , Ni ^{II} Pb ^{II} Pb ^{II} Ni ^{II}
 <p style="text-align: center;">H₂L3</p>	Hg ^{II,*} , Sn ^{II,*} , Pb ^{II,*} , In ^{III,*} , Re ^{V,*}
 <p style="text-align: center;">H₂L4</p>	Mn ^{II} Gd ^{III} Mn ^{II,*} , Co ^{II} Gd ^{III} Co ^{II,*} , Mn ^{II} Ba ^{II} Mn ^{II,*} , Co ^{II} Ba ^{II} Co ^{II} , Pb ^{II} Ba ^{II} Pb ^{II,*}
 <p style="text-align: center;">H₂L5</p>	Mn ^{II} Sm ^{III} Mn ^{II} , Co ^{II} Sm ^{III} Co ^{II,*} , Mn ^{II} Ba ^{II} Mn ^{II}

* Os complexos não tiveram sua estrutura determinada por difração de raios X em monocristal.

Os estudos dos compostos apresentados na Tabela 4.1 estão divididos conforme os esquemas apresentados e discutidos no decorrer deste trabalho. Inicialmente, serão discutidos os resultados envolvendo os ligantes isoftaloilbis(N,N-dietilcalcogenoureas), que correspondem aos ligantes H₂L1 e H₂L3. Na sequência, serão discutidos os compostos envolvendo os ligantes dipicolinoilbis(N,N-dietilcalcogenoureas), que correspondem aos derivados dos ligantes H₂L2, H₂L4 e H₂L5.

4.1 aroil(N,N-dialquilcalcogenoureas)

Aroil(N,N-dialquilcalcogenoureas) são preparadas a partir de reação *one pot* envolvendo o apropriado cloreto de benzoíla com tio/selenocianato de potássio e subsequente adição de uma amina secundária. O procedimento de preparo está representado no Esquema 4.1.^{35,36,37} Neste trabalho foram utilizadas benzoil(N,N-dialquilcalcogenoureas) *para*-substituídas em reações de complexação envolvendo núcleos oxo-Re^V. A estrutura dos ligantes é a apresentada anteriormente na Figura 4.1.



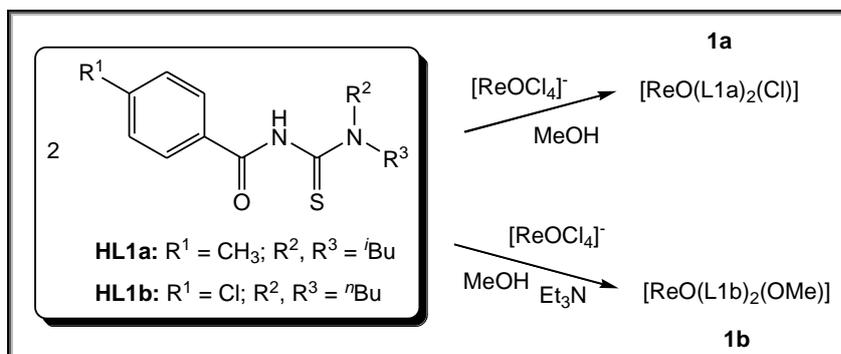
Esquema 4.1. Representação geral da reação de preparo de *p*-benzoil(N,N-dialquiltioureas) (E = S) e *p*-benzoil(N,N-dialquilselenoureas) (E = Se). Os substituintes R dos ligantes são: R = Me, R' = *i*-Bu e R = Cl, R' = *n*-Bu.

4.1.1 Compostos de Re^V com aroil(N,N-dialquilcalcogenoureas)

A utilização de ligantes *N,N*-dialquil-*N'*-benzoiltioureas e selenoureas na química de rênio trata do trabalho desenvolvido exclusivamente durante o período de doutorado sanduíche realizado no laboratório do Institut für Chemie und Biochemie, da Freie Universität Berlin (FU-Berlin). Os ligantes foram recebidos do grupo de pesquisa do professor Dr. Fabian Mohr da Bergische Universität Wuppertal, em Wuppertal, Alemanha.

O interesse na utilização dos ligantes aroil(N,N-dialquilcalcogenoureas) pelo grupo de pesquisa do professor Dr. Ulrich Abram é a sua aplicação exclusiva em reações que envolvem rênio e tecnécio, uma vez que esses metais são principal objeto de estudo deste grupo. Com isso, torna-se fundamental testar, inicialmente, a reatividade e a estabilidade destes ligantes frente a {Re^VO}³⁺, sobretudo das selenoureas, para então empregá-los na síntese de novos compostos de tecnécio. Compostos de coordenação do elemento radioativo tecnécio são empregados para diagnóstico em medicina nuclear.³⁸

Neste trabalho foi utilizado, como precursor, o tetra(*n*-butil)amônio- [tetraclorooxorenato(V)], (NBu₄)[ReOCl₄]. Este composto é preparado a partir de (NBu₄)ReO₄ e HCl_(g).³⁹ O Esquema 4.2 mostra os compostos obtidos com as tioureias HL1a e HL1b.



Esquema 4.2. Representação das reações de síntese dos compostos **1a** e **1b** com *p*-benzoil(N,N-dialquiltioureias).

Os compostos **1a** e **1b**, obtidos a partir da reação do ligante benzoil(N,N-dialquiltioureia) correspondente com (Bu₄N)[Re(O)Cl₄], em metanol, estão de acordo com os compostos já relatados na literatura.¹⁷ Com o ligante HL1a, praticamente insolúvel em metanol, foram realizadas duas reações: uma com adição de base e outra sem base (triethylamina). Somente da reação sem adição de base houve formação de precipitado. O produto, na forma de sólido verde, foi inicialmente analisado por espectroscopia de infravermelho, podendo ser verificada a ausência da banda N-H (observada para o ligante HL1a em 3198 cm⁻¹), o deslocamento da banca de estiramento CO de 1693 cm⁻¹ (em HL1a) para 1508 cm⁻¹ (em **1a**), e a existência da banda de estiramento Re=O em 982 cm⁻¹ (relativamente forte) evidenciando a formação do composto desejado, [ReO(L1a-S,O)₂Cl] **1a**. Este contém, portanto, dois ânions tiureatos coordenados e um ânion cloreto remanescente. Em poucos dias, na solução-mãe da reação, cristais verdes se formaram, possibilitando comprovação da composição e da estrutura do composto **1a**. Cristais deste também foram obtidos após dissolução do sólido em diclorometano/acetonitrila e evaporação do solvente. A estrutura molecular, obtida por difração de raios X em monocristal, pode ser visualizada na Figura 4.2. Os principais comprimentos e ângulos de ligação estão reunidos na Tabela 4.2.

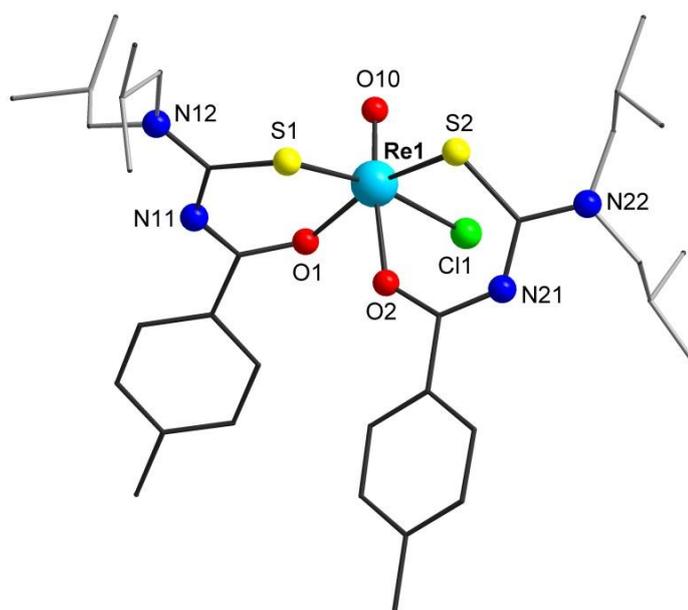
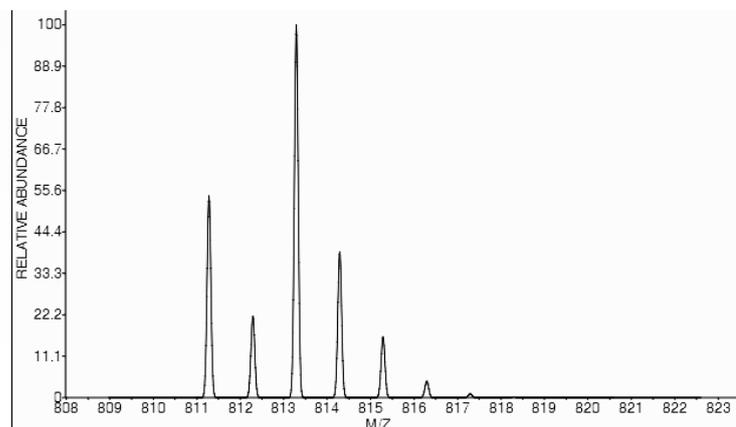


Figura 4.2. Estrutura molecular do composto $[\text{ReO}(\text{L1a-S,O})_2\text{Cl}]$ **1a**. Átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza.

Tabela 4.2. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para o composto **1a**, $[\text{ReO}(\text{L1a})_2\text{Cl}]$.

Comprimento (Å)		Ângulo ($^\circ$)	
Re1-O10	1,637(7)	O10-Re1-O1	100,9(3)
Re1-O1	2,027(7)	O10-Re1-O2	172,3(3)
Re1-O2	2,115(7)	O10-Re1-S1	101,6(2)
Re1-S1	2,337(2)	O10-Re1-S2	98,3(3)
Re1-S2	2,366(3)	O10-Re1-Cl1	92,0(2)
Re1-Cl1	2,413(2)	O1-Re1-O2	79,8(3)
		O1-Re1-S1	90,93(18)
S1-C12	1,726(10)	O1-Re1-S2	160,8(2)
S2-C22	1,727(10)	O1-Re1-Cl1	86,31(18)
O1-C11	1,292(10)	O2-Re1-S1	86,02(18)
O2-C21	1,294(11)	O2-Re1-S2	81,13(19)
		O2-Re1-Cl1	80,36(17)
		S1-Re1-S2	85,63(9)
		S1-Re1-Cl1	166,38(10)
		S2-Re1-Cl1	92,59(9)

No espectro de massas, o íon $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ em m/z 813 foi identificado. A Figura 4.3 apresenta o espectro simulado e experimental do íon $[\text{ReO}(\text{L1a})_2]^+$ (íon $\text{M} - \text{Cl}]^+$).



(a)

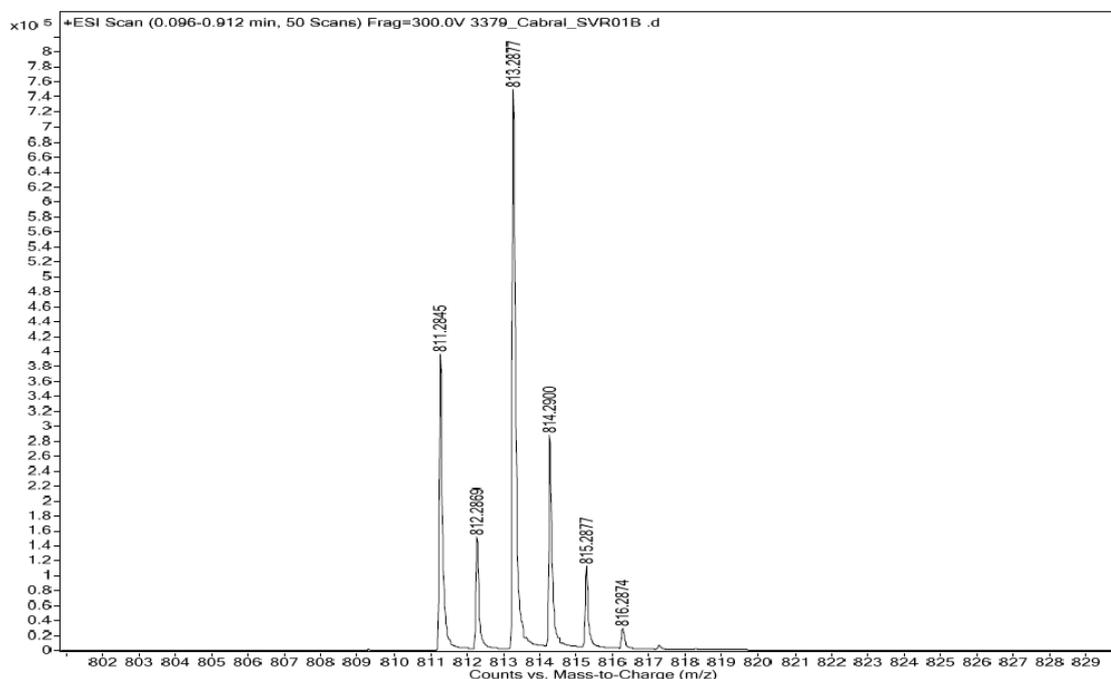


Figura 4.3. (a) Distribuição isotópica calculada para o íon $[\text{ReO}(\text{L1a})_2]^+$, utilizando-se o programa ChemCalc.^{40,41}; (b) Espectro de massas expandido, obtido experimentalmente, evidenciando o íon $[\text{ReO}(\text{L1a})_2]^+$.

Com o ligante HL1b também foram realizadas duas reações com $[\text{ReOCl}_4]^-$: uma com adição de base e outra na ausência de base. Neste caso, somente houve formação de precipitado da reação contendo trietilamina. Com a remoção do íon cloreto da esfera de coordenação do Re^{V} , esperou-se a formação do composto de composição $[\text{ReO}(\text{L1b-S},\text{O})_2(\text{OMe})]$ **1b**, tendo em vista a coloração do sólido obtido (vermelha). A remoção do cloreto da esfera de coordenação do Re com adição de base é visualmente bem identificada, pois a cor da solução da reação passa de

verde intensa para vermelha intensa. Neste composto, a inserção de um ligante metoxo ocorre devido à desprotonação do solvente utilizado. Pelo espectro de infravermelho do produto verificou-se ausência da banda N-H (observada para o ligante em 3157 cm^{-1}), o deslocamento batocrômico significativo da banda de estiramento C=O para 1500 cm^{-1} (1684 cm^{-1} em HL1b), e a banda para Re=O em 939 cm^{-1} . Deslocamento batocrômico é a mudança de posição da banda no espectro de absorção da molécula para frequência menor.⁴² No espectro de massas, os sinais em m/z 907 e 853, referentes aos íons $[M + \text{Na}]^+$ e $[M - \text{OMe}]^+$, respectivamente, comprovam a composição de **1b**. A estrutura molecular do composto foi obtida a partir da formação de alguns cristais vermelhos com a evaporação do solvente da solução-mãe, a qual é apresentada na Figura 4.4. A Tabela 4.3 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **1b**.

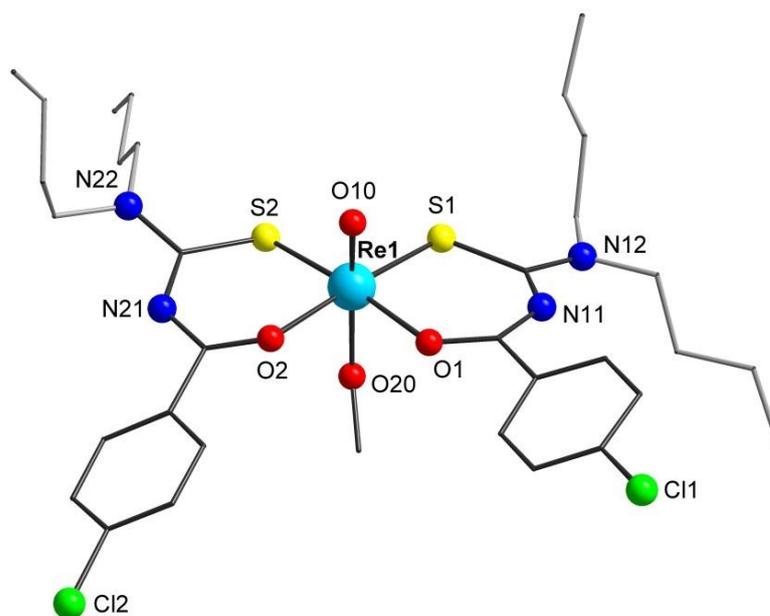


Figura 4.4. Estrutura molecular do composto $[\text{ReO}(\text{L1b-S,O})_2(\text{OMe})]$ **1b**. Átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza.

Como pode ser visto nas estruturas das Figuras 4.3 e 4.4, os ânions tioureatos encontram-se coordenados, de forma quelato, ao núcleo $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$ em posição *cis* no composto **1a** e em posição *trans* no composto **1b**. Este tipo de estrutura está de acordo com resultados similares obtidos anteriormente.^{16,17}

Tabela 4.3. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **1b**, [ReO(L1b)₂(OMe)].

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Re1-O10	1,674(6)	O10-Re1-O1	86,5(3)
Re1-O1	2,138(5)	O10-Re1-O2	86,5(3)
Re1-O2	2,134(6)	O10-Re1-S1	97,6(2)
Re1-S1	2,324(2)	O10-Re1-S2	99,5(2)
Re1-S2	2,329(2)	O10-Re1-O20	163,1(3)
Re1-O20	1,884(7)	O1-Re1-O2	86,5(2)
		O1-Re1-S1	92,35(16)
S1-C12	1,752(9)	O1-Re1-S2	173,80(19)
S2-C22	1,749(10)	O1-Re1-O20	80,5(2)
O1-C11	1,268(10)	O2-Re1-S1	175,72(19)
O2-C21	1,263(10)	O2-Re1-S2	92,15(17)
		O2-Re1-O20	82,1(3)
		S1-Re1-O20	93,66(19)
		S2-Re1-O20	93,33(19)
		S1-Re1-S2	88,52(8)

Os compostos **1a** e **1b** cristalizaram no sistema cristalino Monoclínico, grupo espacial $P2_1/c$. O diagrama com os elementos simetria vinculado a este grupo espacial e as projeções das celas unitárias dos compostos podem ser visualizados na Figura 4.5.

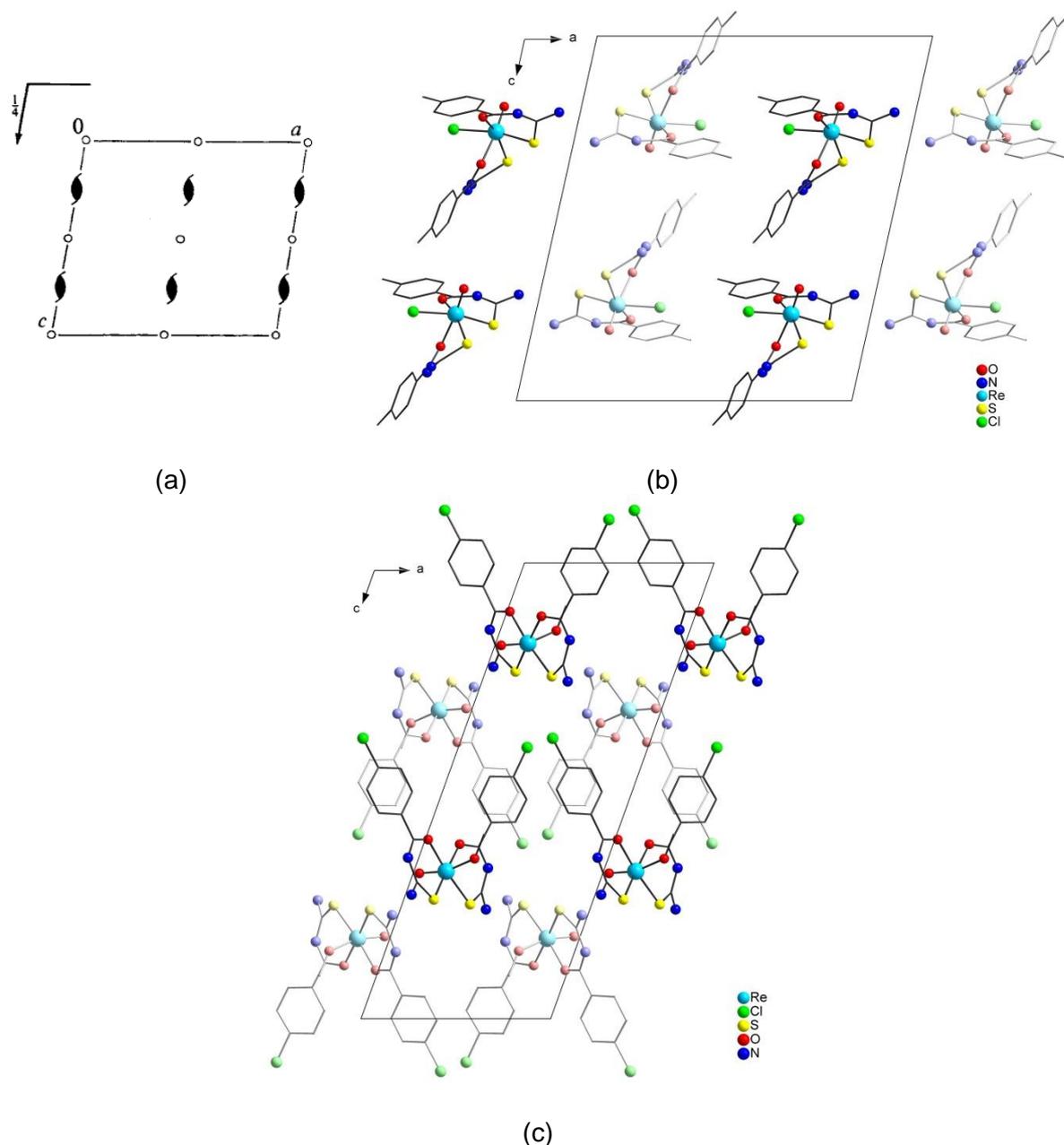
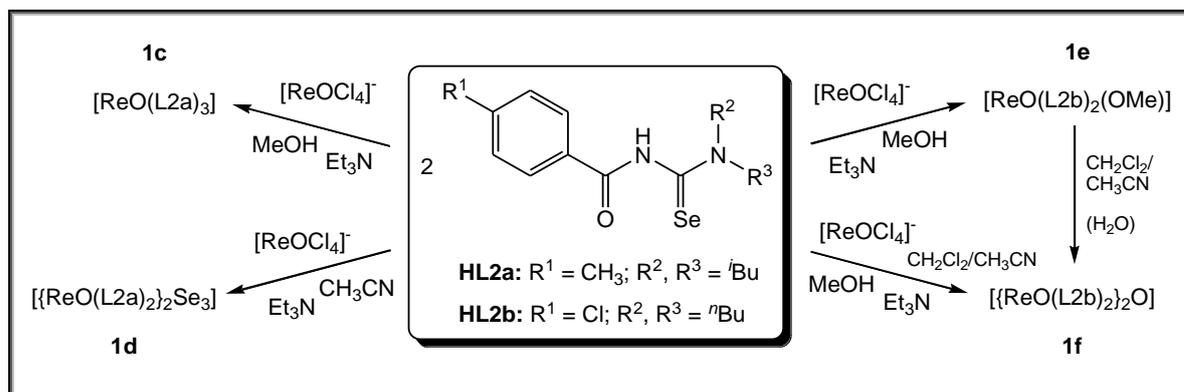


Figura 4.5. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial $P21/c$ (nº 14) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ Projeção da cela unitária dos compostos no plano ac (b) **1a**, (c) **1b**. Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos butilas dos ligantes.

Verificada a química de aroiltioureias com $\{Re^V O\}^{3+}$, o desafio foi estender a química de aroilselenoureias para $\{Re^V O\}^{3+}$, uma vez que relativamente poucos compostos que apresentam ligação Re–Se são encontrados. Somente dois relatos estruturais de complexos de rênio com sub-estruturas de selenoureias foram encontrados: complexos de $\{Re^I(CO)_3\}^+$ com ligantes *tris*(2-seleno-1-metil (ou 1-metil) 3-imidazolil)hidroboratos.^{44,45} Dímeros de rênio(I), $[L(CO)_3Re(\mu-SeR)_2Re(CO)_3L]$ (L = ligante piridínico, como py, pic, 4-Phpy), foram obtidos a partir

de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ com a incorporação de ligantes fenil/benzilselenolatos via reação de adição oxidativa de diarildisseleneto.⁴⁶ Pode-se citar, ainda, compostos de $\{\text{Re}^{\text{VO}}\}^{3+}$ envolvendo fenilselenolato e benzilselenolato, onde o ânion Cl^- é substituído por RSe^- em precursores de $[\text{ReO}(\text{SXS})\text{Cl}]$ ($\text{SXS} = \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, $\text{X} = \text{O}$ ou S).⁴⁷ Não sendo encontrados compostos de rênio com selenoureias, fica ainda maior a curiosidade em conhecer a reatividade e a estabilidade de complexos de $\{\text{Re}^{\text{VO}}\}^{3+}$ com benzoil(N,N-dialquilselenoureias).

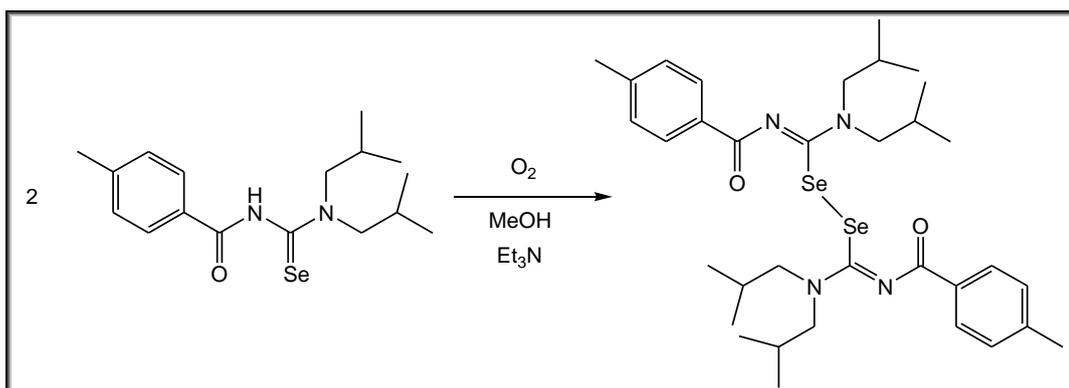
As reações com as aroilselenoureias HL2a e HL2b foram conduzidas seguindo-se a mesma sistemática empregada nas reações com as aroiltioureias HL1a e HL1b. O Esquema 4.3 mostra as reações de obtenção dos compostos com as selenoureias HL2a e HL2b.



Esquema 4.3. Representação das reações de síntese dos compostos **1c** – **1f** com p -benzoil(N,N-dialquilselenoureias).

No caso da reação de $[\text{ReOCl}_4]^-$ com HL2a em metanol, na presença de base, os primeiros cristais observados na solução da reação, após alguns dias, foram do disseleneto correspondente (na forma de blocos amarelos). O composto *bis*[diisobutilamino-(4-metil)benzoilimino-metil]disseleneto, formado a partir da degradação oxidativa da selenoureia, e a identificação de traços de sólido vermelho depositado nas paredes do frasco, evidenciam a instabilidade da selenoureia HL2a em solução. O sólido vermelho não pôde ser caracterizado, por isso acredita-se tratar de Se_8 vermelho, outro sub-produto da degradação da selenoureia em solução. O Esquema 4.4 ilustra a formação do disseleneto a partir de HL2a. Na análise dos cristais por infravermelho foi verificada ausência de banda N-H (no ligante HL2a ela aparece em 3180 cm^{-1}). A banda de estiramento C=O deslocou para 1566 cm^{-1} (em HL2a aparece em 1693 cm^{-1}). Disseleneto similar, a partir de

selenourea, foi observado por Kampf e colaboradores (2004) na utilização de um ligante selenourea em reação com $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, onde foram obtidos o complexo de Pd^{II} e o composto *bis*[diisobutilamino-(2-fluor)benzoilimino-metil]disseleneto.⁴⁸ A estrutura molecular do disseleneto L2aSeSeL2a pode ser visualizada na Figura 4.6. Na Tabela 4.4 estão reunidos os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto.



Esquema 4.4. Proposta de reação de oxi-redução para a formação do disseleneto, RSeSeR (onde R = diisobutilamino-(4-metil)benzoilimino-metil), a partir da selenourea HL2a.

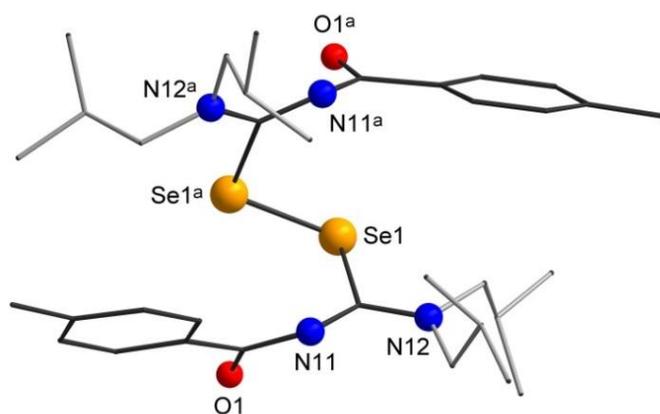


Figura 4.6. Estrutura molecular do *bis*[diisobutilamino-(4-metil)benzoilimino-metil]disseleneto. Átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Operador de simetria: $-x, y, 0,5-z$.

Tabela 4.4. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **L2aSeSeL2a**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
O1-C11	1,223(3)	O1-C11-C1	120,9(3)
C11-N11	1,373(4)	O1-C11-N11	124,1(3)
C12-N11	1,289(4)	N11-C11-C1	114,9(2)
C12-N12	1,337(3)	N11-C12-N12	123,1(3)
C12-Se1	1,987(3)	N11-C12-Se1	122,9(2)
Se1-Se1 ^a	2,2930(6)	N12-C12-Se1	113,8(2)
		C11-N11-C12	124,5(2)
		C12-Se1-Se1 ^a	100,62(8)

Operador de simetria: ^a -x, y, 0,5-z.

Após a formação dos cristais amarelos do disseleneto L2aSeSeL2a, a solução-mãe foi cuidadosamente removida para outro frasco, onde então se formaram cristais (placas laranja avermelhadas) do composto contendo Re, [ReO(L2a-Se,O)₂(L2a-Se)] **1c**. A estrutura molecular está representada na Figura 4.7. Os comprimentos e ângulos de ligação principais estão reunidos na Tabela 4.5.

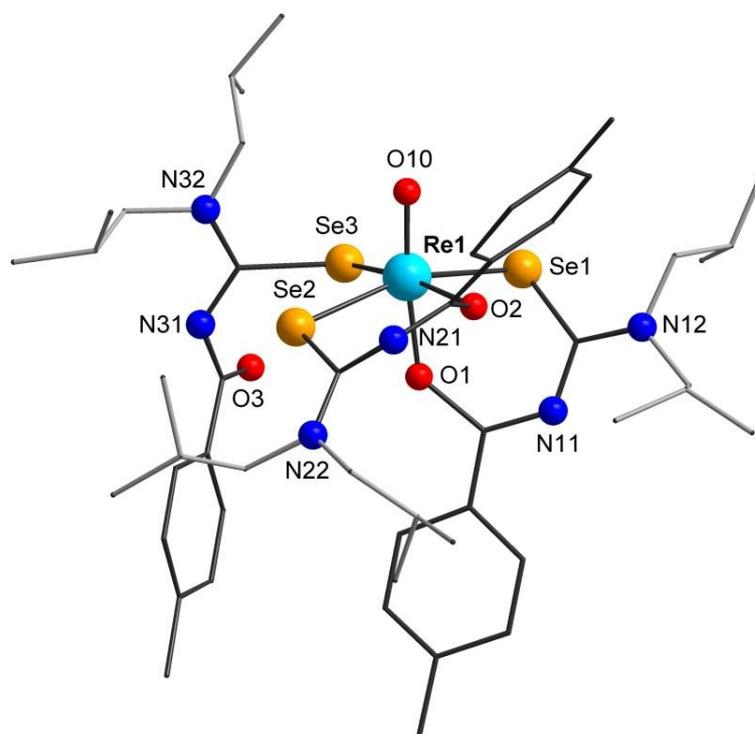


Figura 4.7. Estrutura molecular do complexo [ReO(L2a-Se,O)₂(L2a-Se)] **1c**. Átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza.

O composto $[\text{ReO}(\text{L2a-Se}, \text{O})_2(\text{L2a-Se})]$ **1c** é molecular e contém a unidade $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$ coordenada a três ânions selenoureatos. Dois dos ligantes estão coordenados de forma quelato bidentada, e o terceiro, de forma monodentada. O interessante é que os dois ligantes coordenados de forma bidentada estão em posição *cis* um relação ao outro (como em **1a**) e que o terceiro ligante se coordena pelo átomo de selênio do ligante, e não pelo átomo de oxigênio, como poderia ser esperado, uma vez que Re^{V} possui caráter de ácido de Lewis duro. Comparando **1c** com **1a**, o terceiro ligante em **1c** ocupa a posição equivalente ao ligante Cl^- em **1a**. Análise do composto **1c** por infravermelho comprova a presença da banda $\text{Re}=\text{O}$ em 962 cm^{-1} e a banda $\text{C}=\text{O}$ em 1516 cm^{-1} , referente ao ânion selenoureato $(\text{L2a-Se})^-$ coordenado ao átomo de Re pelo Se, permanecendo praticamente inalterado o $\nu\text{C}=\text{O}$. No espectro de massas foram identificados os íons $[\text{M} + \text{K}]^+$, $[\text{M} + \text{Na}]^+$ e $[\text{M} - \text{L2a}]^+$ em m/z 1299, 1283 e 907, respectivamente.

Tabela 4.5. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para o composto **1c**, $[\text{ReO}(\text{L2a})_3]$.

	Comprimento (Å)		Ângulo ($^\circ$)
Re1-O10	1,663(7)	O10-Re1-O1	172,3(3)
Re1-O1	1,911(8)	O10-Re1-O2	89,3(3)
Re1-O2	1,663(7)	O10-Re1-Se1	97,6(2)
Re1-Se1	2,5239(10)	O10-Re1-Se2	102,0(2)
Re1-Se2	2,4748(10)	O10-Re1-Se3	101,7(2)
Re1-Se3	2,4282(10)	O1-Re1-O2	83,5(3)
		O1-Re1-Se1	79,24(17)
Se1-C12	1,917(11)	O1-Re1-Se2	81,41(17)
Se2-C22	1,889(10)	O1-Re1-Se3	85,1(2)
Se3-C32	1,966(9)	O2-Re1-Se1	86,85(16)
O1-C11	1,568(13)	O2-Re1-Se2	92,95(16)
O2-C21	1,272(11)	O2-Re1-Se3	167,0(2)
O3-C31	1,230(10)	Se1-Re1-Se2	160,55(4)
		Se1-Re1-Se3	84,91(3)
		Se2-Re1-Se3	91,51(3)

O composto **1c** cristalizou no sistema cristalino Ortorrômbico. O mesmo pertence ao grupo espacial *Pbca*. A Figura 4.8 mostra a correlação entre o diagrama com os elementos de simetria do grupo espacial correspondente com a projeção da cela unitária do composto **1c**.

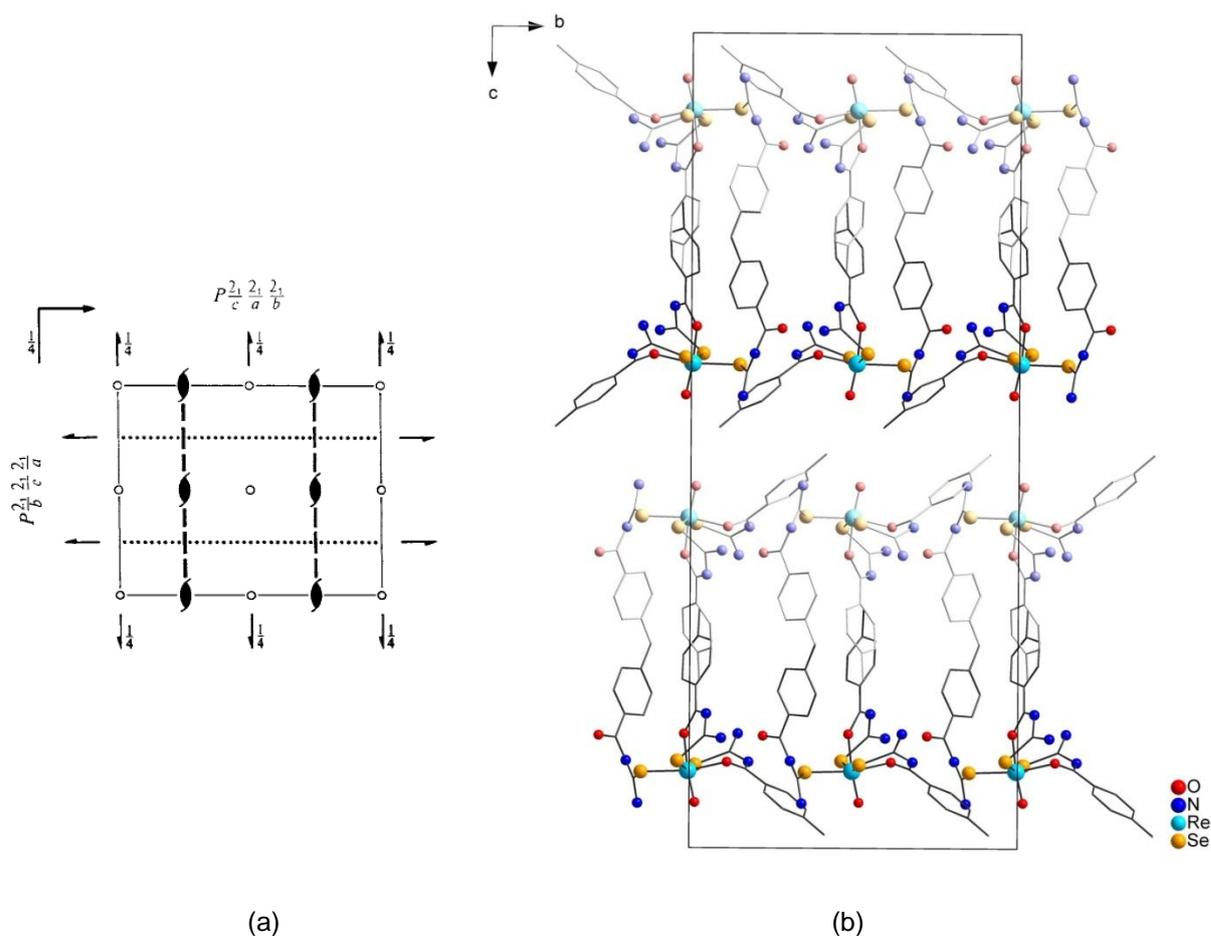


Figura 4.8. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial *Pbcm* (nº 61) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da célula unitária do composto **1c** no plano *bc*. Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos butilas dos ligantes.

Da reação de $[\text{ReOCl}_4]^-$ e HL2a, realizada em acetonitrila, foi observada a formação de cristais de **1d**, a partir da solução da reação, após um tempo prolongado (de aproximadamente duas semanas). Cristais (blocos marrons) do composto $[\{\text{ReO}(\text{L2a-Se},\text{O})_2\}_2\text{Se}_3]$ **1d** foram analisados por difração de raios X em monocristal, revelando uma estrutura dimérica a partir da coordenação de um ânion Se_3^{2-} entre os centros metálicos. Devido ao longo tempo em solução, parte do ligante deve ter iniciado processo de decomposição, gerando ânions envolvendo selênio. Assim como observado em **1c**, no composto **1d** os ânions selenoureatos estão coordenados de forma *cis*. O terceiro ligante (que em **1c** é um ânion selenoureato coordenado pelo Se) agora é um átomo de Se do ânion Se_3^{2-} . Esse ânion conecta duas unidades $\{\text{ReO}(\text{L2a-Se},\text{O})_2\}^+$, como mostra a Figura 4.9.

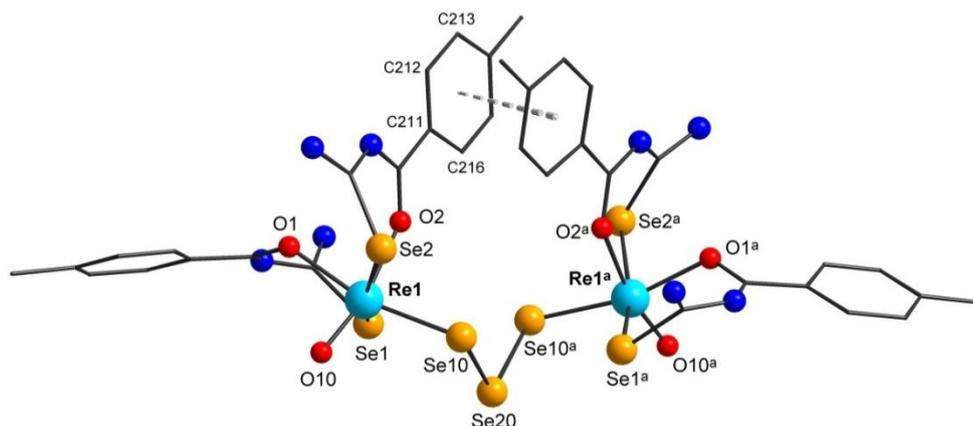


Figura 4.10. Projeção das interações $\pi \cdots \pi$ no composto $[\{\text{ReO}(\text{L2a-Se},\text{O})_2\}_2\text{Se}_3]$ **1d**. Átomos hidrogenoides e *iso*-butilas dos ligantes selenoureias foram omitidos a fim de clareza. Operador de simetria: $1-x, y, 0,5-z$.

Na caracterização do composto por infravermelho, observam-se duas bandas de estiramento $\nu\text{Re}=\text{O}$ (em 983 e 970 cm^{-1}). Para a análise, os cristais foram lavados com acetonitrila, o que ocasionou a desintegração dos cristais, formando pó. No espectro de massas puderam ser identificados os sinais em m/z 2075 e 907 , correspondentes aos íons $[\text{M} + \text{Na}]^+$ e $[\text{ReO}(\text{L2a})_2]^+$.

Tabela 4.6. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para o composto **1d**, $[\{\text{ReO}(\text{L2a})_2\}_2\text{Se}_3]$.

Comprimento (Å)		Ângulo ($^\circ$)	
Re1-O10	1,672(5)	O10-Re1-O1	88,9(2)
Re1-O1	2,138(4)	O10-Re1-O2	166,6(2)
Re1-O2	2,115(4)	O10-Re1-Se1	101,61(19)
Re1-Se1	2,4650(8)	O10-Re1-Se2	97,27(19)
Re1-Se2	2,5430(8)	O10-Re1-Se10	104,12(17)
Re1-Se10	2,4227(8)	O1-Re1-O2	77,90(18)
		O1-Re1-Se1	93,47(13)
Se1-C12	1,928(8)	O1-Re1-Se2	86,99(13)
Se2-C22	1,946(7)	O1-Re1-Se10	165,53(12)
O1-C11	1,278(8)	O2-Re1-Se1	81,97(12)
O2-C21	1,259(7)	O2-Re1-Se2	79,67(12)
Se10-Se20	2,3779(9)	O2-Re1-Se10	88,73(13)
		Se1-Re1-Se2	161,12(3)
		Se1-Re1-Se10	90,06(3)
		Se2-Re1-Se10	85,17(3)
		Se10-Se20-Se10 ^a	102,94(5)

Operador de simetria: ^a $1-x, y, 0,5-z$.

O composto **1d** cristalizou no sistema Monoclínico, grupo espacial $C2/c$. O diagrama com os elementos de simetria vinculado a este grupo espacial e a projeção da cela unitária do composto **1d** são apresentados na Figura 4.11.

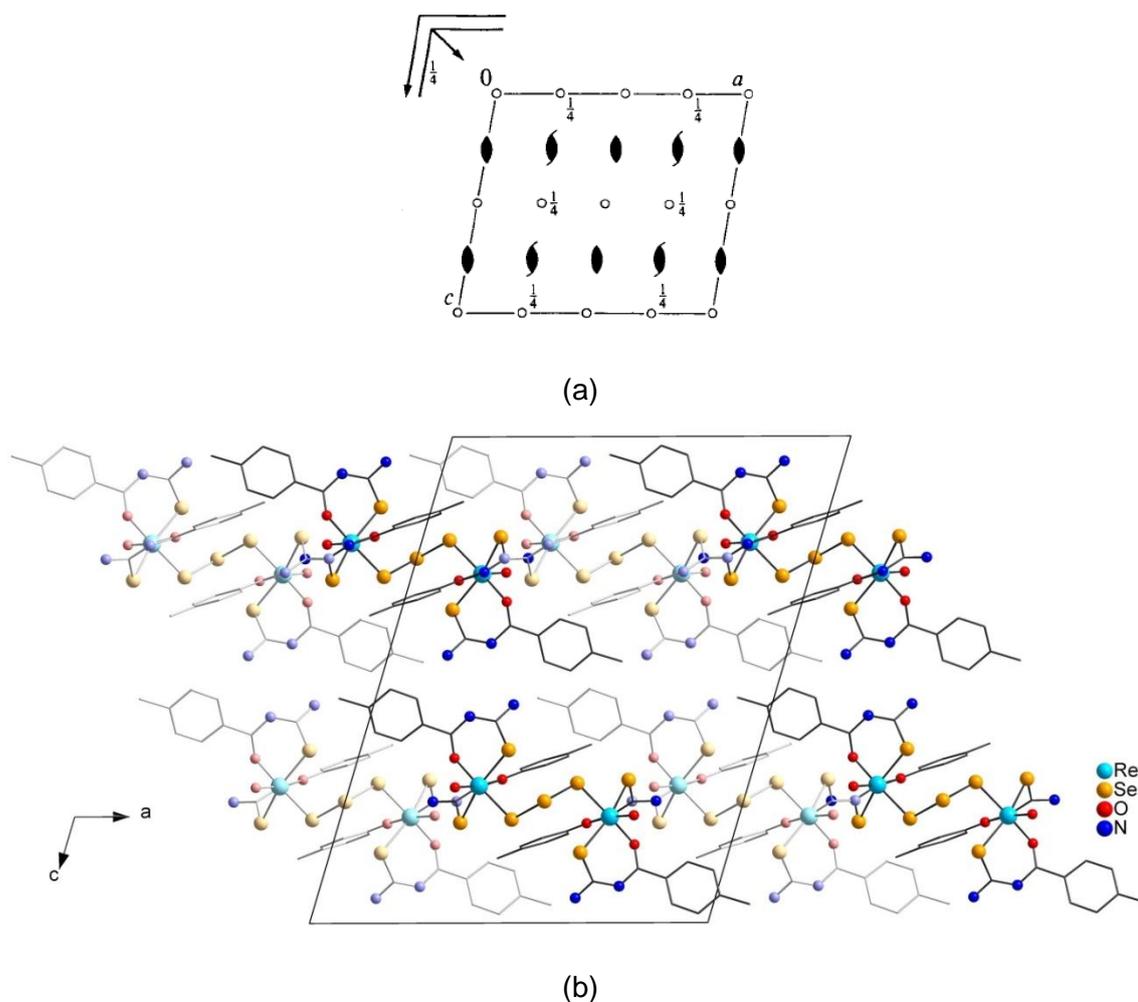


Figura 4.11. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial $C2/c$ (nº 15) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da cela unitária do composto **1d** no plano ac . Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos butilas dos ligantes.

A selenoureira HL2b, ao reagir com $[ReOCl_4]^-$, na presença de base, levou à formação de precipitado de coloração avermelhada, correspondente ao composto $[ReO(L2b-Se,O)_2(OMe)]$ **1e**, similar a **1b**. Sua composição foi comprovada por análise elementar e por espectroscopia de massas e infravermelho. Foi observada banda relativamente intensa de $\nu_{Re=O}$ em 945 cm^{-1} , o deslocamento batocrômico significativo da banda $C=O$ para 1499 cm^{-1} (vs. 1686 cm^{-1} no ligante livre), comprovando coordenação dos ânions selenoureatos com um alto grau de

deslocalização eletrônica no anel formado pela coordenação quelato com o átomo de Re, segundo a Figura 4.12. O espectro de massas do composto **1e** mostra sinais em $m/z = 1019$ e 1003 (referentes aos íons $[M + K]^+$ e $[M + Na]^+$, respectivamente) e um sinal intenso a 949 cm^{-1} , representando o íon $[M - (\text{OMe})]^+$. Na Figura 4.13 podem ser visualizados o pico simulado referente ao íon $[\text{ReO}(\text{L2b-Se}, \text{O})_2]^+$ (íon $[M - (\text{OMe})]^+$) e o pico deste íon obtido experimentalmente.

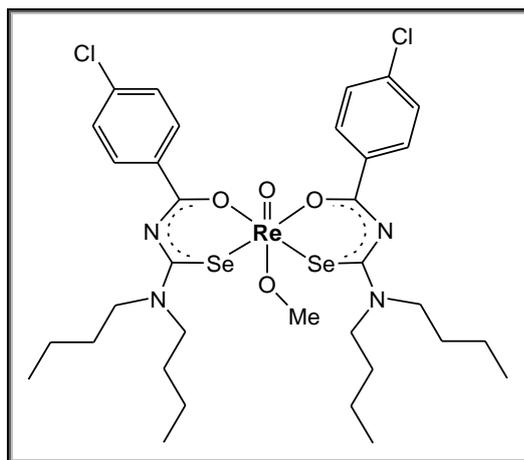
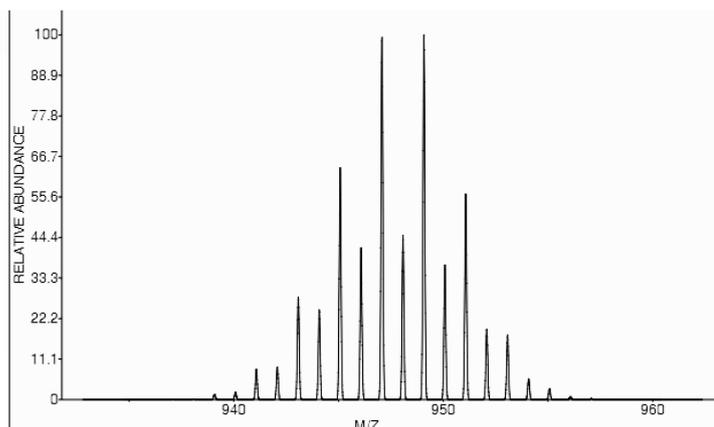
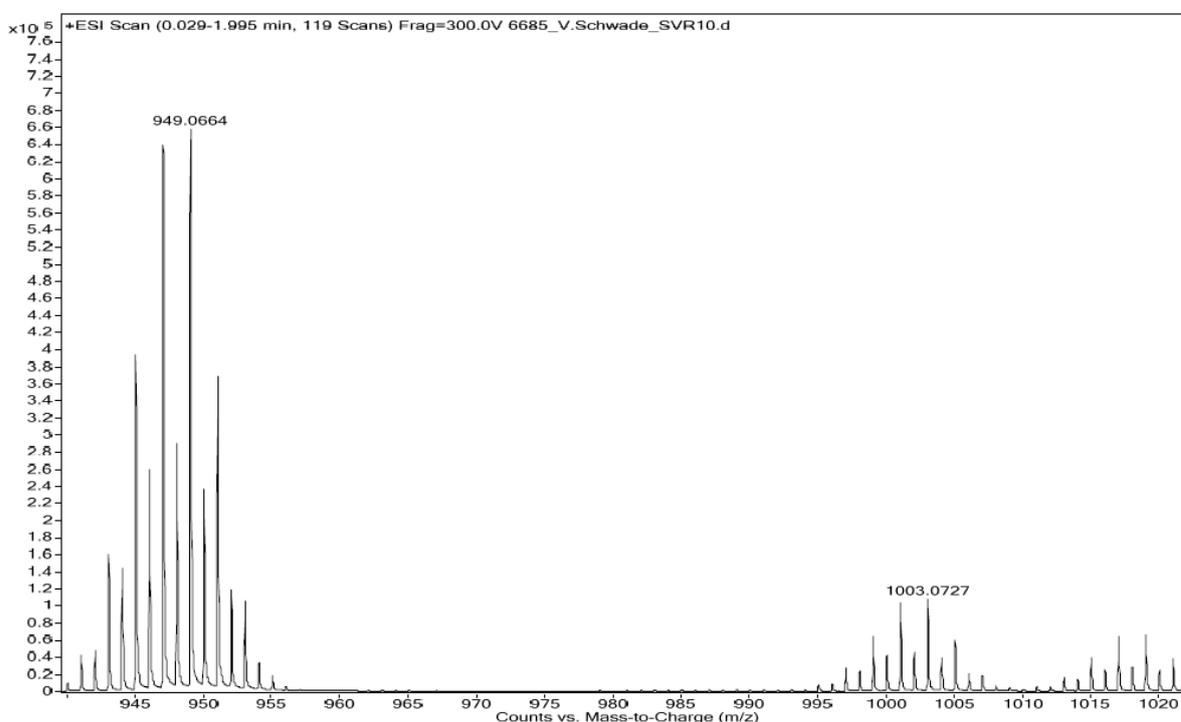


Figura 4.12. Estrutura do composto $[\text{ReO}(\text{L2b-Se}, \text{O})_2(\text{OMe})]$ **1e**.



(a)



(b)

Figura 4.13. (a) Distribuição isotópica calculada para o íon $[\text{ReO}(\text{L2b})_2]^+$, utilizando-se o programa ChemCalc^{40,41}; (b) Pico experimental referente ao íon $[\text{ReO}(\text{L2b})_2]^+$, em m/z 949. O íon $[\text{ReO}(\text{L2b})_2(\text{OMe}) + \text{Na}]^+$ também pode ser visualizado em m/z 1003.

Quando o precipitado de $[\text{ReO}(\text{L2b-Se},\text{O})_2(\text{OMe})]$ **1e** é dissolvido em diclorometano/acetonitrila, há formação de cristais marrons do composto dimérico $[\{\text{ReO}(\text{L2b-Se},\text{O})_2\}_2\text{O}]$ **1f**, no qual um ligante oxo conecta duas unidades $\{\text{ReO}(\text{L2b-Se},\text{O})_2\}^+$. A estrutura molecular mostra que os ânions selenoureatos estão coordenados de forma *trans* em cada unidade, assim como no caso do composto **1b**. O produto inicial, de coloração avermelhada, ao ser dissolvido em

diclorometano/acetonitrila originou uma solução vermelha intensa, porém, após alguns dias, a cor desta solução mudou para marrom. Isto indica que o produto vermelho inicial é monomérico, de composição $[\text{ReO}(\text{L2b-Se},\text{O})_2(\text{OMe})]$, e que, em solução, gerou o produto dimérico $[\{\text{ReO}(\text{L2b-Se},\text{O})_2\}_2\text{O}]$ **1f**. A formação da ponte oxo pode ser atribuída à presença de água na solução, como pode ser visto na Figura 4.14, ou à hidrólise do alcóxido. O ângulo Re1-O20-Re1^a é igual a $177,7(5)^\circ$, próximo a 180° . Os comprimentos e ângulos de ligação principais estão reunidos na Tabela 4.7.

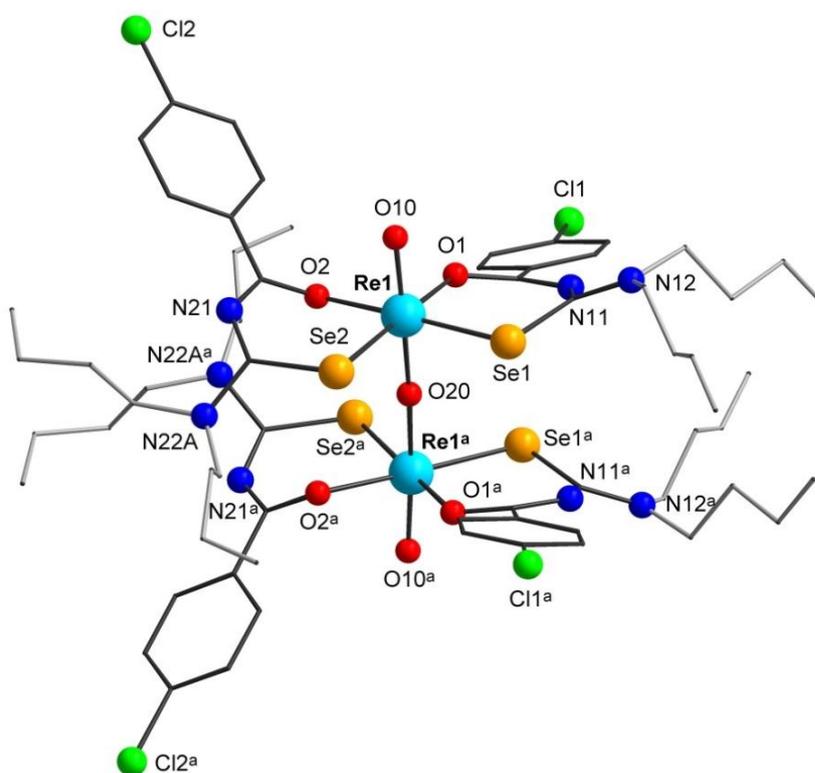
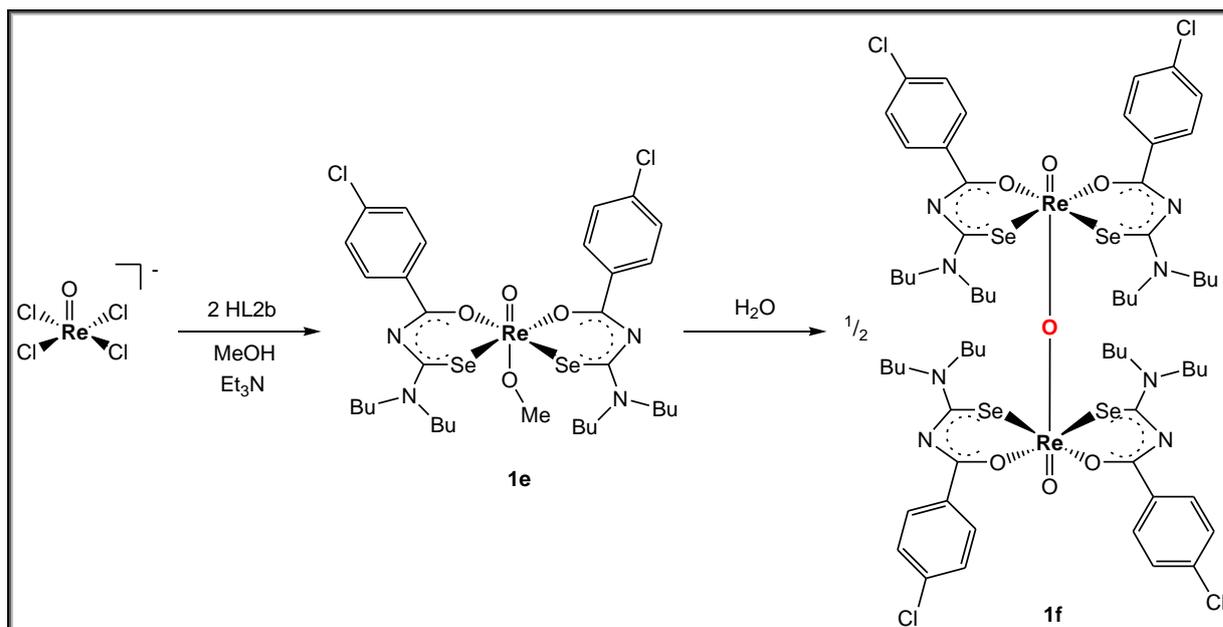


Figura 4.14. Estrutura molecular do composto $[\{\text{ReO}(\text{L2b-Se},\text{O})_2\}_2\text{O}]$ **1f**. Átomos hidrogenoides foram omitidos a fim de clareza. Operador de simetria: $0,75-x, 0,75-y, z$.

Tabela 4.7. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **1f**, $[\{\text{ReO}(\text{L2b})_2\}_2\text{O}]$.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Re1-O10	1,687(6)	O10-Re1-O1	88,8(3)	
Re1-O1	2,126(7)	O10-Re1-O2	87,8(3)	
Re1-O2	2,153(7)	O10-Re1-Se1	96,3(2)	
Re1-Se1	2,4562(10)	O10-Re1-Se2	97,1(2)	
Re1-Se2	2,4465(12)	O10-Re1-O20	166,9(3)	
Re1-O20	1,9055(4)	O1-Re1-O2	82,5(2)	
		O1-Re1-Se1	92,71(17)	
Se1-C12	1,929(10)	O1-Re1-Se2	172,38(19)	
Se2-C22	1,898(11)	O1-Re1-O20	81,0(2)	
O1-C11	1,273(11)	O2-Re1-Se1	173,59(19)	
O2-C21	1,278(11)	O2-Re1-Se2	92,87(18)	
		O2-Re1-O20	82,8(3)	
		Se1-Re1-O20	92,3(2)	
		Se2-Re1-O20	92,47(12)	
		Se1-Re1-Se2	91,48(4)	

Compostos diméricos de Re contendo um ligante O^{2-} foram observados para derivados com tioureias.¹⁷ Isso significa que o ligante metoxo em **1e** é lábil e pode ser substituído por uma molécula de água, que finalmente leva à formação do dímero **1f** com a ponte oxo, segundo o Esquema 4.5. A formação do núcleo $\{\text{Re}_2^{\text{V}}\text{O}_3\}^{4+}$ foi confirmada pelas bandas características em 908 e 706 cm^{-1} , de menor intensidade (e ausência da banda de $\nu\text{Re}=\text{O}$ em 945 cm^{-1} , observada em **1e**). Devido ao enfraquecimento da ligação $\text{Re}=\text{O}$ e conseqüente diminuição do caráter de ligação dupla, essa banda é deslocada para número de onda menor (para 908 cm^{-1}). A banda em 706 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$.¹⁷ A banda de estiramento CO é deslocada de 1686 cm^{-1} (HL2b) para 1494 cm^{-1} (**1f**). No espectro de massas, realizado em diclorometano/metanol, foram identificados os íons $[\{\text{ReO}(\text{L2b})_2(\text{OMe})\}_2 + \text{Na}]^+$, $[\{\text{ReO}(\text{L2b})_2\}_2(\text{OMe})]^+$, $[\text{ReO}(\text{L2b})_2(\text{OMe}) + \text{Na}]^+$ e $[\text{ReO}(\text{L2b})_2]^+$ em m/z 1981, 1927, 1003 e 949, respectivamente. Nota-se que, durante a análise, o ligante oxo foi substituído por metoxos atuando como ponte no complexo dinuclear de Re, conseqüência da labilidade existente no complexo.



Esquema 4.5. Formação do dímero $[\{\text{ReO}(\text{L2b-Se}, \text{O})_2\}_2\text{O}]$ **1f**.

O composto **1f** pertence ao sistema cristalino Ortorrômbico, tendo cristalizado no grupo espacial *Fddd*. O grupo espacial *Fddd* é de maior simetria comparado a *Pbca* (**1c**), uma vez que envolve uma cela com todas as faces centradas. Na Figura 4.15 são apresentados o diagrama com os elementos de simetria do referido grupo espacial e a projeção da cela unitária do composto **1f**.

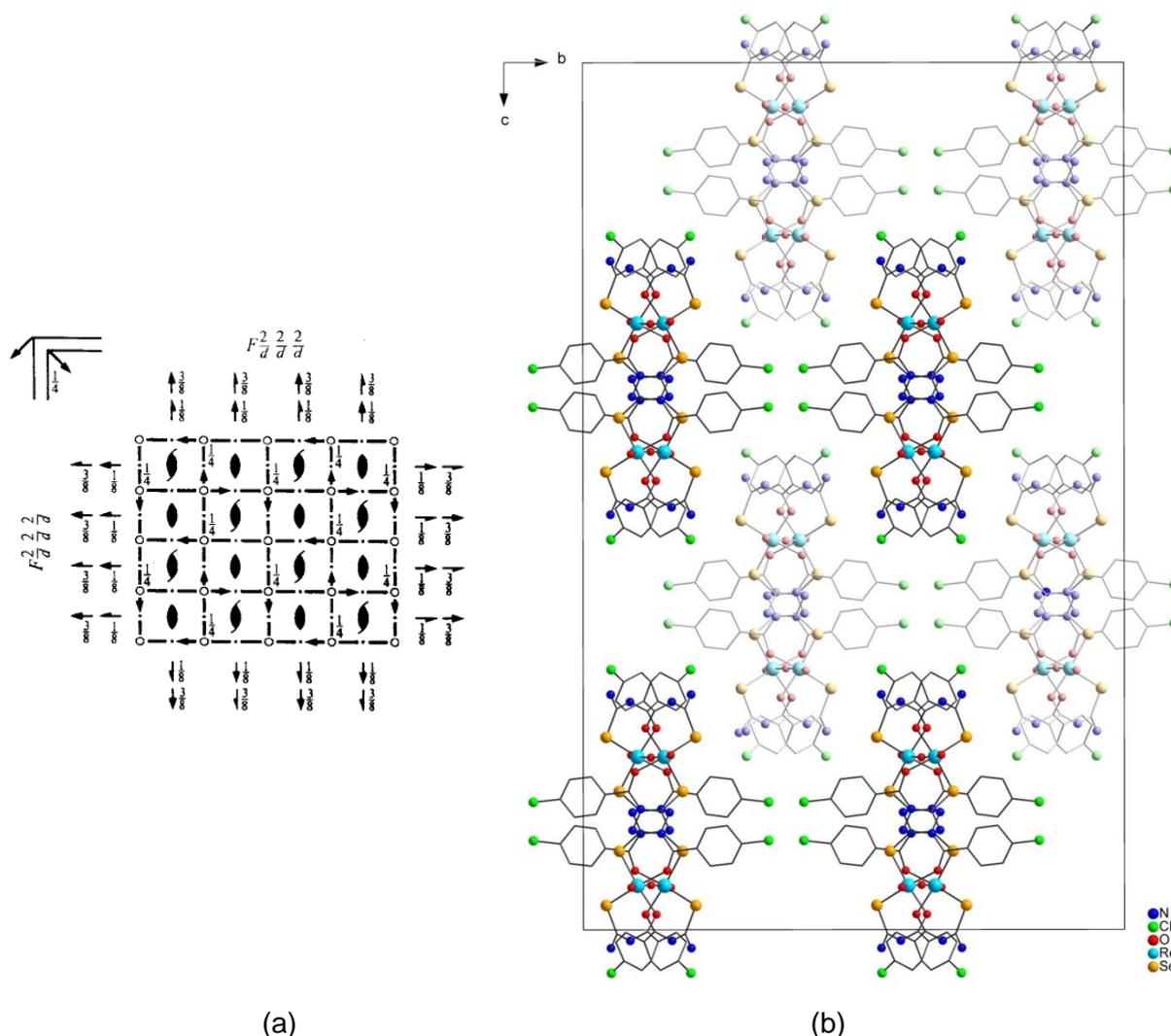


Figura 4.15. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial *Fddd* (nº 70) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da célula unitária do composto **1f** no plano *bc*. Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos butilas dos ligantes.

Em todos os compostos de rênio obtidos neste trabalho, o número de coordenação dos átomos de Re é igual a seis e a geometria de coordenação é octaédrica. A partir da análise dos ângulos de ligação entre os átomos doadores coordenados ao átomo de Re em cada composto, são definidos os átomos que ocupam as posições axiais nos poliedros de coordenação, sendo eles os que apresentam o maior ângulo de ligação (mais próximo a 180°). É interessante observar na Figura 4.16, que o átomo de oxigênio O10, referente à unidade $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$ nos compostos **1a**, **1c** e **1d**, onde os ânions 4-metil-benzoilcalcogenoureatos coordenam-se de forma *cis* ao centro metálico Re1, forma o ângulo de ligação com

outro átomo de oxigênio do ânion [L1a]⁻ (**1a**) ou [L2a]⁻ (**1c** e **1d**) mais próximo a 180°.

Por outro lado, nos compostos **1b** e **1f**, onde os ânions 4-cloro-benzoilcalcogenoureatos coordenam-se de forma *trans* ao Re1, o ângulo de ligação mais próximo a 180° é observado entre um átomo de oxigênio de um ânion [L1b]⁻ (**1b**) ou [L2b]⁻ (**1f**) com um átomo de enxofre ou selênio do segundo ânion coordenado, como pode ser visto na Figura 4.17. A Tabela 4.8 apresenta os valores dos ângulos de ligação entre os átomos que ocupam as posições axiais nos poliedros de coordenação dos compostos.

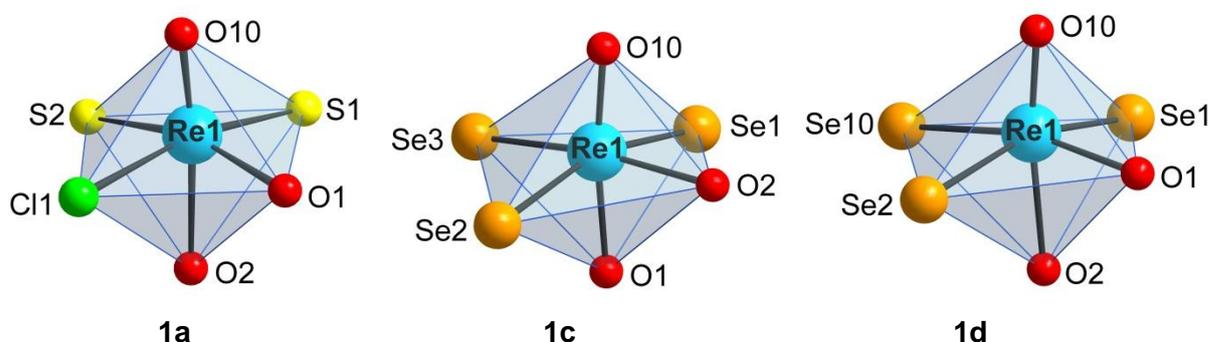


Figura 4.16. Representação da geometria de coordenação dos átomos de Re nos compostos **1a**, **1c** e **1d**.

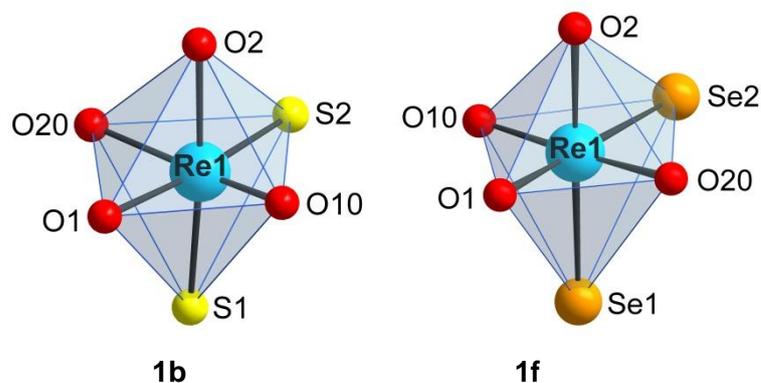


Figura 4.17. Representação da geometria de coordenação dos átomos de Re nos compostos **1b** e **1f**.

Tabela 4.8. Relação dos compostos de Re e dos ângulos de ligação axiais.

Composto	Ângulo de ligação	Valor do ângulo
[ReO(L1a-S,O) ₂ Cl] 1a	O10-Re1-O2	172,3(3)
[ReO(L1b-S,O) ₂ (OMe)] 1b	O2-Re1-S1	175,72(19)
[ReO(L2a-Se,O) ₂ (L2a-Se)] 1c	O10-Re1-O1	172,3(3)
[{ReO(L2a-Se,O) ₂ } ₂ Se ₃] 1d	O10-Re1-O2	166,6(2)
[{ReO(L2b-Se,O) ₂ } ₂ O] 1f	O2-Re1-Se1	173,59(19)

Apesar das tentativas de isolamento de complexos $[\text{ReOCl}(\text{L2x-Se},\text{O})_2]$ ($x = a, b$) a partir de reações sem a utilização de base, os mesmos não foram obtidos da solução da reação. Ambos geraram Se elementar como produto de decomposição das selenoureas utilizadas (Se_8 vermelho da reação com HL2a e Se_8 preto acinzentado da reação com HL2b) após algum tempo. A formação de selênio elementar foi verificada pelo espectro no infravermelho, o qual não apresentou nenhuma banda referente ao ligante.

4.1.1.1 Aspectos gerais das estruturas dos compostos $[\text{ReO}(\text{L1a-S},\text{O})_2\text{Cl}]$ **1a**, $[\text{ReO}(\text{L1b-S},\text{O})_2(\text{OMe})]$ **1b**, $[\text{ReO}(\text{L2a-Se},\text{O})_2(\text{L2a-Se})]$ **1c**, $[\{\text{ReO}(\text{L2a-Se},\text{O})_2\}_2\text{Se}_3]$ **1d** e $[\{\text{ReO}(\text{L2b-Se},\text{O})_2\}_2\text{O}]$ **1f**, obtidas por difração de raios X

A partir das estruturas moleculares dos compostos **1a**, **1b**, **1c**, **1d** e **1f**, algumas considerações gerais podem ser feitas:

1. Nos compostos **1c** e **1d**, dois ligantes desprotonados, benzoilselenoureatos, coordenam-se aos centros metálicos de rênio. Adicionalmente, no composto **1c**, ocorre a coordenação de um ligante desprotonado de forma monodentada pelo átomo de Se, na forma de um benzoilselenolato. Este modo de coordenação não havia sido observado anteriormente (não tem precedentes na literatura). Neste estudo envolvendo o núcleo $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$ evidencia-se, portanto, que ligações Re-Se são relativamente estáveis. A Figura 4.18 mostra o modo de coordenação monodentado aniônico observado no composto **1c**.

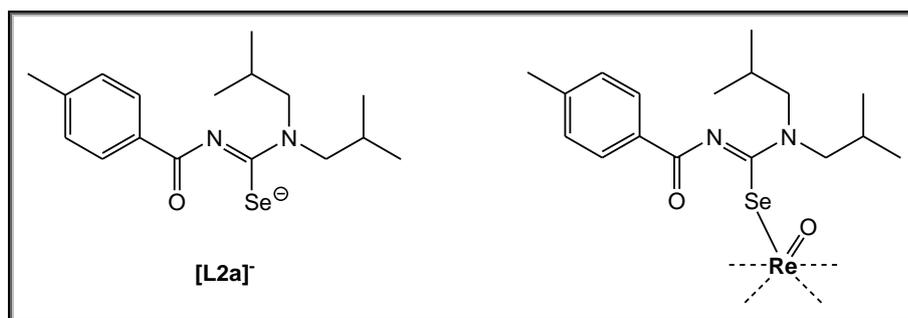
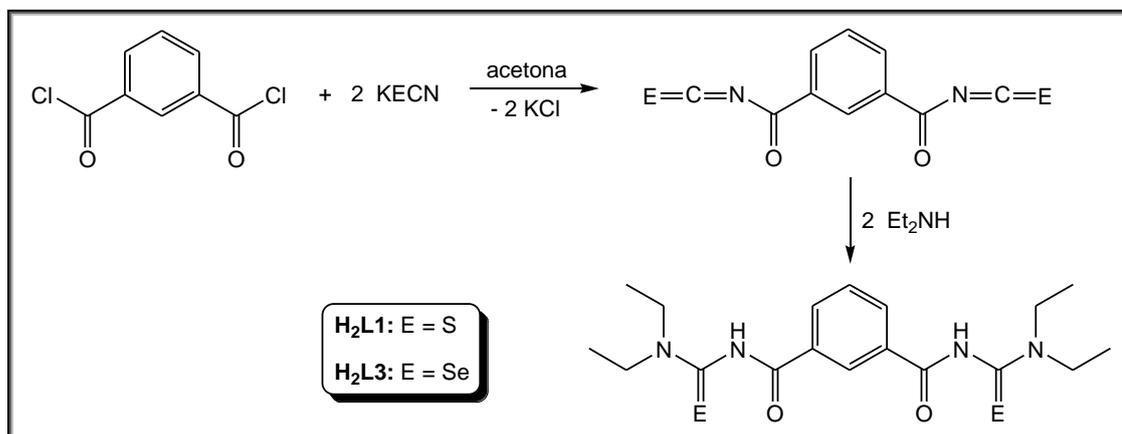


Figura 4.18. Representação do ânion ‘benzoilselenolato’ $[\text{L2a}]^-$ e sua coordenação monodentada ao centro metálico de Re no composto **1c**.

2. Para os compostos **1c** e **1d**, que se formaram somente após algum tempo com a evaporação do solvente da solução-mãe da reação, produtos de decomposição do ligante em solução começaram a ser observados.
3. Os ligantes 4-metilbenzoil(N,N-dialquilcalcogenoureas) HL1a e HL2a coordenam-se ao núcleo $\{\text{ReO}\}^{3+}$ de forma *cis*, formando os compostos **1a**, **1c** e **1d**. Nota-se que, sem adição de base, é formado o composto **1a**, que mantém um ligante cloro, já com adição de base formam-se os compostos **1c** e **1d** que apresentam coordenação por um átomo de Se proveniente de um ligante 'selenolato' ou 'triseleneto', respectivamente.
4. A obtenção dos compostos **1c** e **1d** indica que espécies de selênio tem maior afinidade com $\{\text{ReO}\}^{3+}$ do que o metoxo quando um grupo doador de elétrons (metil) está presente no anel benzoíla, como é o caso do ligante HL2a.
5. Os ligantes 4-clorobenzoil(N,N-dialquilcalcogenoureas) HL1b e HL2b seguem a química dos derivados benzoiltioureas relatados na literatura com $\{\text{ReO}\}^{3+}$ somente quando realizada adição de base. O grupo retirador de elétrons (Cl) no anel benzoíla pode ser uma variável que favorece a coordenação quelato de forma *trans* ao núcleo $\{\text{ReO}\}^{3+}$, como observado em **1b** e **1f**.

4.2 Isoftaloil*bis*(N,N-dietilcalcogenoureas)

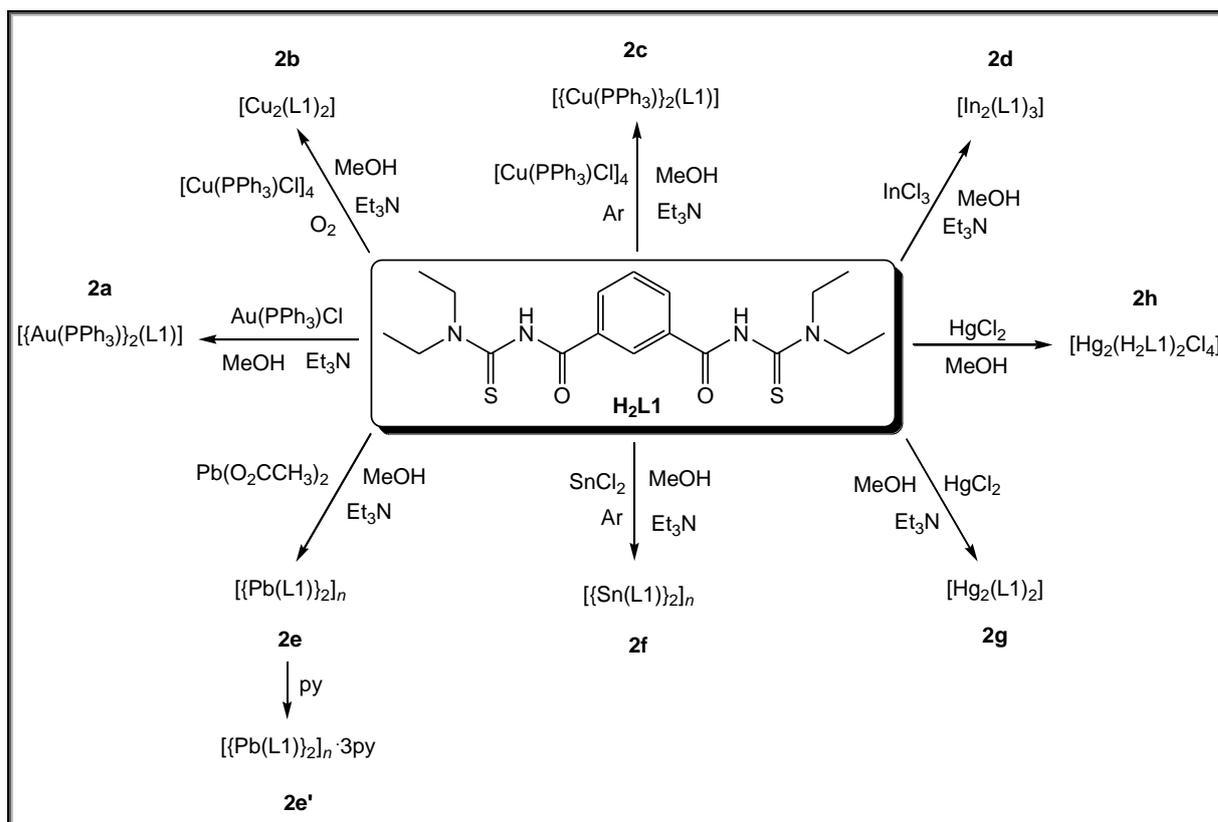
Os ligantes isoftaloil*bis*(N,N-dietiltiourea), H₂L1, e isoftaloil*bis*(N,N-dietilselenourea), H₂L3, são preparados por rota sintética similar. O ligante isoftaloil*bis*(tiourea) é preparado utilizando-se a metodologia desenvolvida por Douglass & Dains (1934).³⁵ A síntese do ligante é realizada *in situ* a partir do dicloreto de isoftaloíla e tiocianato de potássio (ou de amônio) com posterior adição de dietilamina. De forma análoga, é feita a síntese do ligante isoftaloil*bis*(N,N-dietilselenourea) utilizando-se selenocianato de potássio no lugar do tiocianato de potássio.^{32,33,50} O Esquema 4.6 apresenta a reação geral de síntese dos ligantes H₂L1 e H₂L3.



Esquema 4.6. Representação da reação de preparo dos ligantes isoftaloil*bis*(N,N-dietiltiourea), H₂L1, e isoftaloil*bis*(N,N-dietilselenourea), H₂L3.

4.2.1 Compostos com isoftaloil*bis*(N,N-dietiltiourea), H₂L1

Com isoftaloil*bis*(N,N-dialquiltioureas) (H₂L1), são reportados na literatura, na sua maioria, compostos de metais divalentes, nos quais são observados dois centros M²⁺ e dois ligantes *bis*(tiourea) (L1)²⁻, numa estrutura binuclear, [M₂(L1)₂]. Nesta perspectiva, a exploração de metais que exibem modos de coordenação diferentes dos que foram anteriormente explorados torna-se interessante, uma vez que os compostos devem apresentar composição e estrutura diferenciadas. Dessa forma, com a isoftaloil*bis*(N,N-dietiltiourea) foram conduzidas reações com sais de Au^I, Cu^I, Pb^{II}, Sn^{II}, Hg^{II} e In^{III}, conforme mostrado no Esquema 4.7.



Esquema 4.7. Reações de obtenção dos compostos **2a** a **2h** envolvendo o ligante isoftaloilbis(N,N-dietiltioureia), H_2L1 . As reações de obtenção dos compostos **2c** e **2f** foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio.

A reação do ligante isoftaloilbis(N,N-dietiltioureia) – H_2L1 – com dois equivalentes de cloreto de trifenilfosfina ouro(I), na presença de base, levou à formação do composto $[Au(PPh_3)_2(L1-S)]$ **2a**. Da solução da reação, após evaporação de boa parte do solvente, inicialmente um produto oleoso pode ser observado, seguida com a formação de cristais incolores. A solução da reação foi removida do produto oleoso formado quando a solução da reação encontrava-se bem concentrada e, após o produto secar, foi adicionada uma pequena quantidade de metanol, quando um produto na forma de sólido branco foi formado e pode ser filtrado e quantificado. Conforme o esperado, este composto de Au^I mostra claramente a teoria de ácidos e bases duros e macios, onde cada centro metálico de Au^I , macio, coordena-se aos átomos de S (base macia) do ligante. Análise inicial por infravermelho já pôde comprovar esta situação, pois a banda de estiramento do grupo C=O em 1621 cm^{-1} comprovou este ter permanecido livre (não coordenado). O espectro de massas confirmou a composição esperada, apresentando o sinal

intenso em $m/z = 1333$, atribuído ao íon $[M + Na]^+$, além dos sinais em 1349 e 1311, referentes aos íons $[M + K]^+$ e $[M + H]^+$.

A estrutura molecular do composto **2a** revela a coordenação de duas unidades $\{Au(PPh_3)\}^+$, cada uma a um dos sítios macios do ligante, como pode ser observado na Figura 4.19. Cada átomo de Au^I apresenta geometria linear, sendo o ângulo S1-Au1-P1 igual a $171,74(9)^\circ$. A Tabela 4.9 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **2a**. O composto **2a** cristaliza no grupo espacial $C2/c$, e a unidade assimétrica compreende metade da molécula, sendo que a segunda metade é gerada por um eixo de ordem 2, localizado no centro do anel fenileno do ligante. Uma situação de desordem do fragmento isoftaloil foi detectada, a qual está discutida na Parte Experimental, página 154.

A coordenação aniônica de $[L1]^{2-}$ em **2a** ocorre sem formação de quelato. Este tipo de situação é pouco observada, sendo encontrada anteriormente em um complexo de Hg^{II} , $[Hg_2(L)_2]$ envolvendo ligante tereftaloilbis(N,N-dietiltioureia).⁵¹ N,N-dialquil-N'-benzoiltioureias (HL) frequentemente atuam como ligantes neutros quando se coordenam de forma monodentada, como em $[AuCl(HL)]$.⁵²

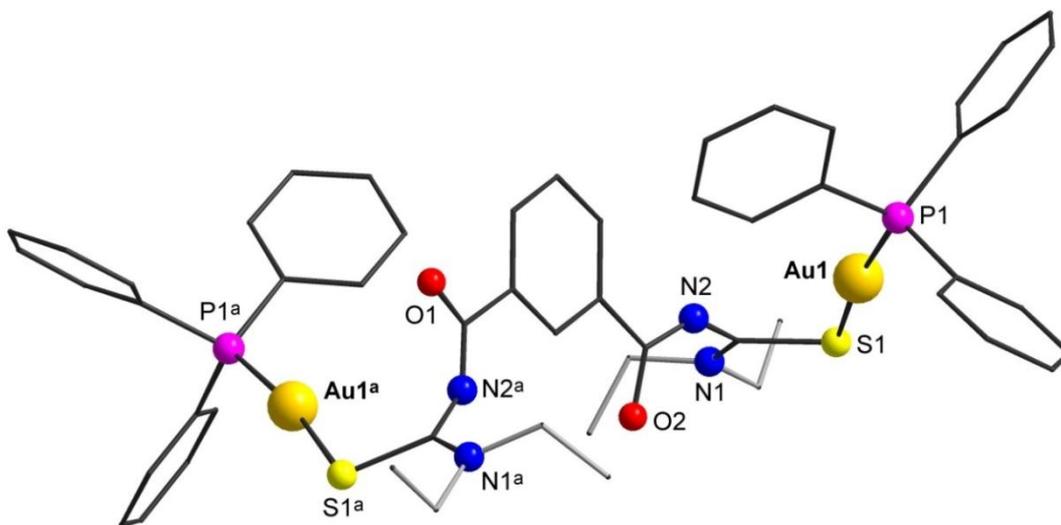


Figura 4.19. Estrutura molecular do composto **2a**, $[\{Au(PPh_3)_2\}(L1-S)]$. Código de simetria: ^a -x, y, 0,5-z.

Tabela 4.9. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **2a**, $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2(\text{L1-S})\}]$.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Au1-S1	2,316(2)	S1-Au1-P1	171,74(9)
Au1-P1	2,262(2)		
S1-C20	1,743(10)		
O1-C21	1,28(2)		
O2-C22	1,24(2)		

O composto **2a** pertence ao grupo espacial $C2/c$ (cela C-centrada). A Figura 4.20 apresenta o diagrama com os elementos de simetria e a projeção da cela unitária de **2a**.

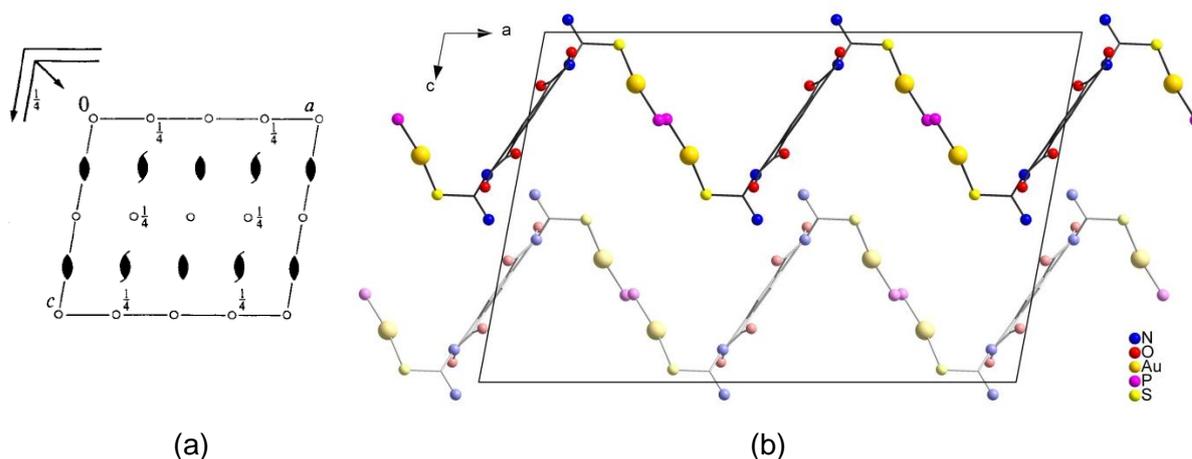


Figura 4.20. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial $C2/c$ ($n^\circ 15$) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da cela unitária do composto **2a** no plano ac . Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos etilas dos ligantes e as fenilas das moléculas de trifenilfosfina.

Visando a exploração da característica que centros macios apresentam de coordenarem-se a bases macias, estendeu-se a reação realizada com Au^{I} para o derivado de Cu^{I} , $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$, que contém centro metálico macio. No entanto, o produto final, obtido na forma de sólido verde-musgo, foi o composto de Cu^{II} , $[\text{Cu}_2(\text{L1-S},\text{O})_2]$ **2b**, devido a oxidação de Cu^{I} pelo oxigênio atmosférico. O primeiro indicativo da formação do composto de Cu^{II} foi a coloração verde-musgo do sólido isolado, seguida da análise por espectroscopia de infravermelho, a qual mostrou deslocamento significativo do estiramento da banda $\text{C}=\text{O}$, observada em 1491 cm^{-1} , mostrando coordenação do ligante de forma quelato ao Cu . A presença de bandas

típicas de fenilas mostrou, também, que o subproduto, a trifenilfosfina, estava presente no sólido isolado. O sólido foi dissolvido em diclorometano, no qual se formaram cristais verde-musgo do composto **2b**. Um sólido da mesma coloração foi obtido da reação direta de cloreto de cobre(II) e o ligante H₂L1, o qual foi analisado por infravermelho e apresentou a mesma banda em 1492 cm⁻¹ e ausência das bandas referentes à trifenilfosfina, inicialmente presente em mistura com o produto **2b**. Este foi analisado por espectrometria de massas, sendo detectados os íons [M + H]⁺, em *m/z* 913, e [M + K]⁺, em *m/z* 951.

A estrutura molecular do composto **2b** pode ser vista na Figura 4.21. O composto **2b** cristalizou no grupo espacial Triclínico *P*-1, sendo que metade da molécula compreende a unidade assimétrica, ou seja, um átomo de Cu e um ligante. A molécula inteira é gerada por um centro de inversão localizado no centro da molécula. A Tabela 4.10 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **2b**.

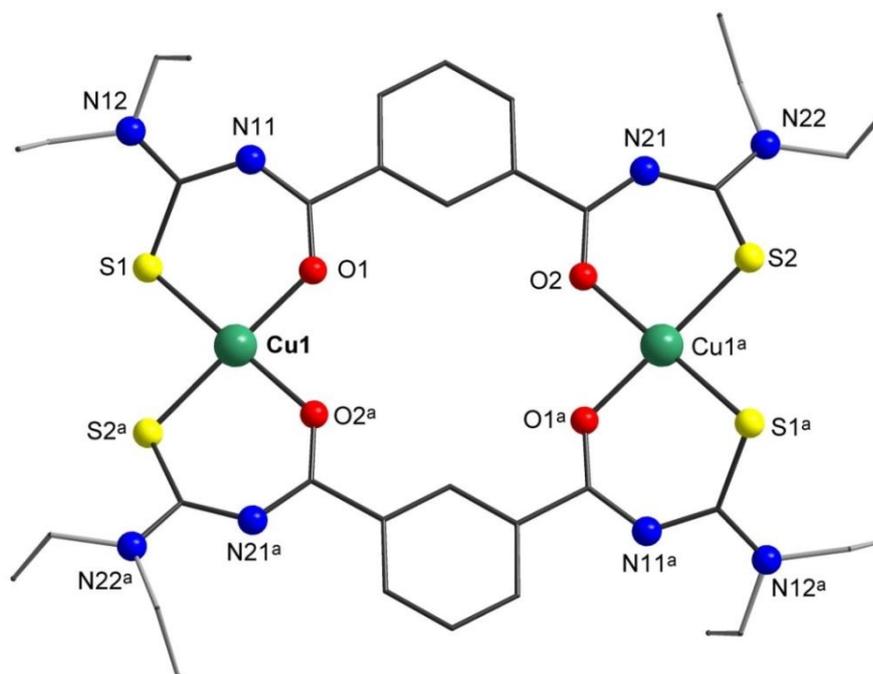


Figura 4.21. Estrutura molecular do composto **2b**, [Cu₂(L1-S,O)₂]. Código de simetria: ^a -x, 1-y, 2-z.

A geometria de coordenação do átomo de Cu no composto **2b** é quadrática, como é mostrado na Figura 4.22. Cada centro metálico está coordenado a dois átomos de oxigênio e a dois átomos de enxofre, provenientes de dois ligantes. Geometria similar é encontrada para complexos mononucleares e binucleares de Cu^{II} envolvendo tioureias.^{23,53,54,55,56}

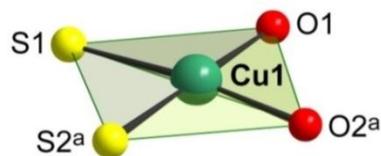


Figura 4.22. Geometria de coordenação do átomo de Cu no composto **2b**, $[\text{Cu}_2(\text{L1-S},\text{O})_2]$. Código de simetria: ^a -x, 1-y, 2-z.

Tabela 4.10. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **2b**, $[\text{Cu}_2(\text{L1-S},\text{O})_2]$.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Cu1-O1	1,9423(15)	O1-Cu1-O2 ^a	85,63(7)
Cu1-O2 ^a	1,9252(16)	O1-Cu1-S1	94,00(5)
Cu1-S1	2,2531(7)	O1-Cu1-S2 ^a	179,17(5)
Cu1-S2 ^a	2,2292(7)	O2 ^a -Cu1-S1	171,97(6)
		O2 ^a -Cu1-S2 ^a	93,54(5)
S1-C12	1,729(3)	S1-Cu1-S2 ^a	86,83(3)
S2-C22	1,723(3)		
O1-C11	1,266(3)		
O2-C21	1,268(3)		

Operadores de simetria: ^a -x, 1-y, 2-z.

O composto **2b** cristalizou no sistema cristalino de menor simetria – Triclínico – e pertence ao grupo espacial *P*-1. Na Figura 4.23 são apresentados o diagrama contendo os elementos de simetria referentes ao grupo espacial *P*-1 e a projeção da cela unitária de **2b**.

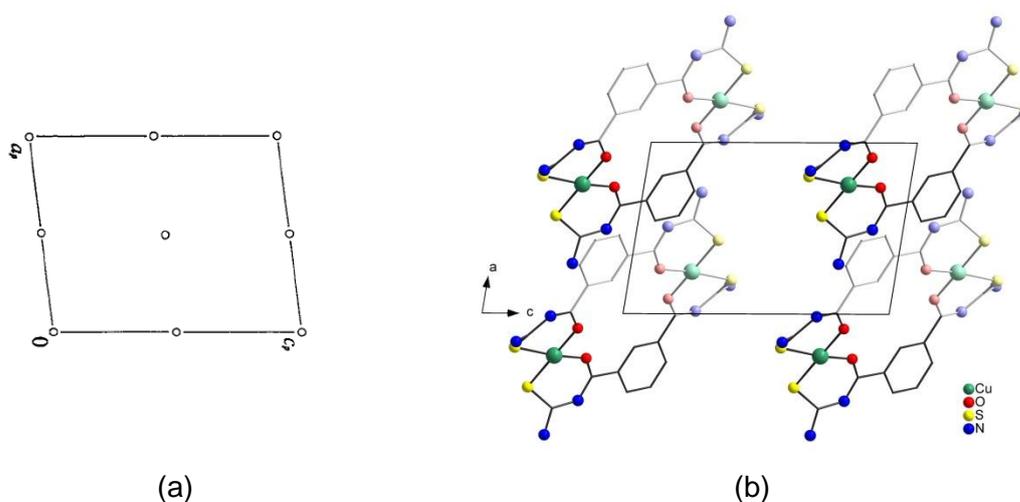


Figura 4.23. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial *P*-1 (nº 2) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da cela unitária do composto **2b** no plano *ac*. Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos etilas dos ligantes.

Devido à oxidação do Cu^{I} observada no composto $[\text{Cu}_2(\text{L1-S,O})_2]$ **2b**, decidiu-se realizar a reação com o derivado de $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$ sob atmosfera inerte, a fim de obter o composto de interesse contendo Cu^{I} . Assim, a reação de $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$ e $\text{H}_2\text{L1}$, realizada sob atmosfera de argônio e com adição de base, levou ao produto de coloração amarela, de composição $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\}_2(\text{L1-S})]$ **2c**. A obtenção do composto desejado foi inicialmente comprovada por infravermelho e análise elemental. A banda observada em 1688 cm^{-1} , referente à não-coordenação pelo oxigênio da carbonila leva a propor a estrutura apresentada na Figura 4.24 para o composto **2c**. Geometria trigonal pode ser descrita para os íons Cu^{I} a partir da coordenação *bis*(bidentada) dos ânions *bis*(tioureatos), $[\text{L1}]^{2-}$. Análise do sólido obtido por espectrometria de massas deu suporte à composição de **2c** pois foram observados sinais referentes aos íons $[\text{M} + \text{Cu}]^+$ e $[\text{M} + \text{H}]^+$ em m/z 1107 e 1038. Na Figura 4.25 podem ser visualizados os picos simulado e experimental referentes ao íon $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\}_2(\text{L1}) + \text{Cu}]^+$.

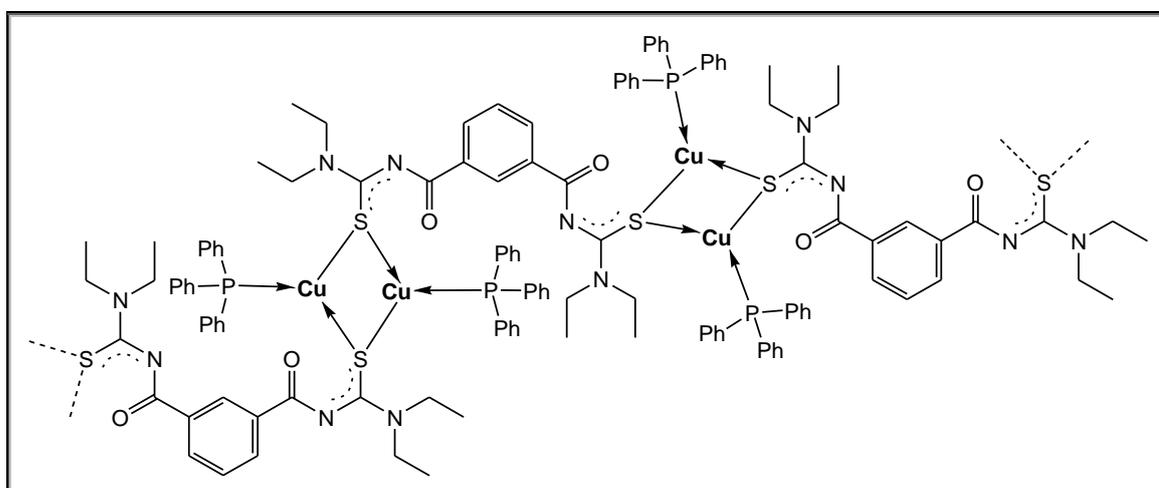
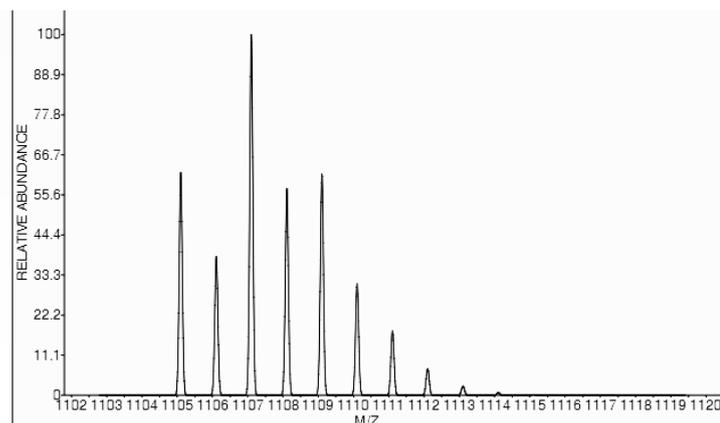
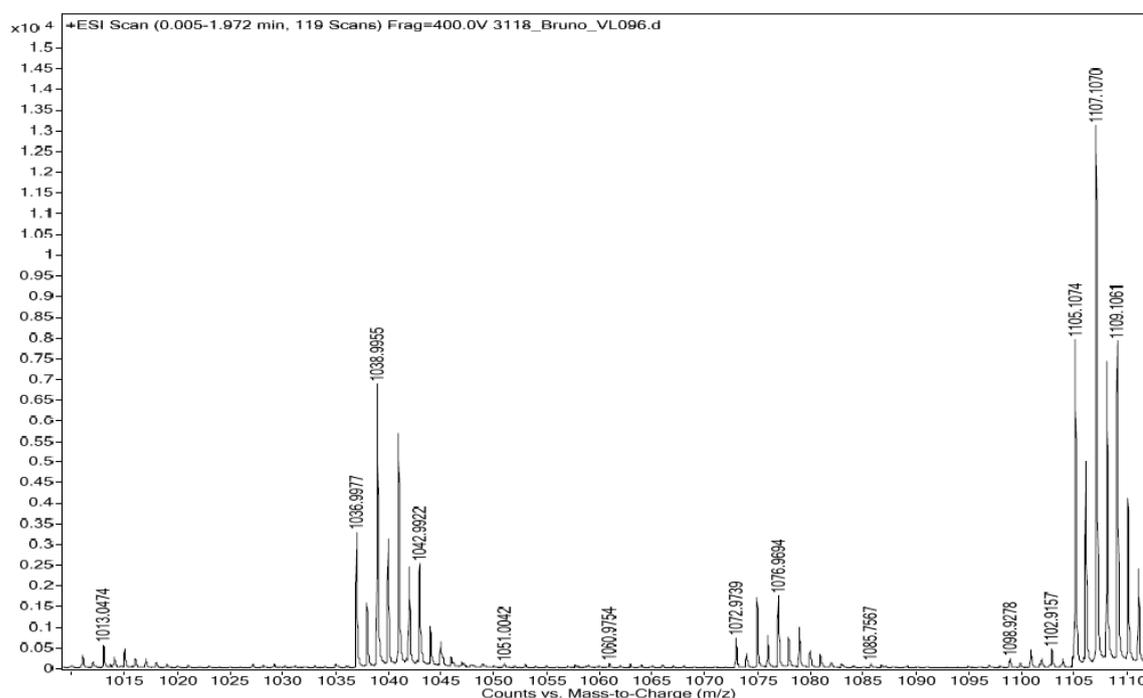


Figura 4.24. Proposta de estrutura para o composto de Cu^{I} , $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{L1-S})\}]_n$ **2c**.



(a)



(b)

Figura 4.25. (a) Distribuição isotópica calculada para o íon $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}1) + \text{Cu}\}]^+$, utilizando-se o programa ChemCalc^{40,41}; (b) Pico experimental referente ao íon $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}1) + \text{Cu}\}]^+$ em m/z 1107.

Compostos de Cu^{I} com aroiltioureias HL são observados na literatura com composição $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{HL})\text{Cl}]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{HL})_2\text{Cl}]$,^{13,57} ou ainda $[\text{Cu}(\text{HL})_3\text{Cl}]$.⁵⁸ Estes foram obtidos a partir de $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ ou CuCl_2 . Todos possuem uma aroiltioureia neutra coordenada pelo átomo de S tiocarbonílico. Com isso, a obtenção do composto **2c** não possui precedentes, uma vez que envolve coordenação aniônica de $[\text{L}1]^{2-}$ a partir de seus átomos de S a íons Cu^{I} . As tentativas de obtenção de cristais de **2c** em diclorometano causaram a oxidação a Cu^{II} , mesmo mantendo-se a solução sob resfriamento. O sólido, quando não armazenado sob atmosfera inerte, decompõe-se lentamente com a formação do composto de Cu^{II} .

Ao reagir-se cloreto de índio(III) com H₂L1, um produto na forma de pó branco foi obtido somente após a adição de base. Com a intenção de obter um composto de composição [In₂(L)₃], foram utilizados dois equivalentes do sal de índio(III) e três equivalentes de ligante. Em função da possibilidade dupla de coordenação quelante do ligante (pelos seus átomos de oxigênio e enxofre), o composto obtido, [In₂(L1-S,O)₃] **2d**, é dinuclear. Verifica-se, portanto, forte caráter ácido de Lewis deste metal neste estado de oxidação. A coordenação quelato do ligante desprotonado foi verificada pelo infravermelho devido ao grande deslocamento da banda de estiramento C=O de 1691 para 1507 cm⁻¹. A detecção dos íons [M + H]⁺, [M + Na]⁺ e [M + K]⁺ a *m/z* = 1407, 1429 e 1445, respectivamente, suporta o produto obtido.

O sólido mostrou-se solúvel em diclorometano, solução da qual foram obtidos cristais. A estrutura molecular do composto **2d** é mostrada na Figura 4.26. Um terço da molécula foi determinado na unidade assimétrica: um átomo de índio e uma e meia moléculas do ligante. A molécula possui um eixo C₂ através de um dos anéis fenílicos centrais.

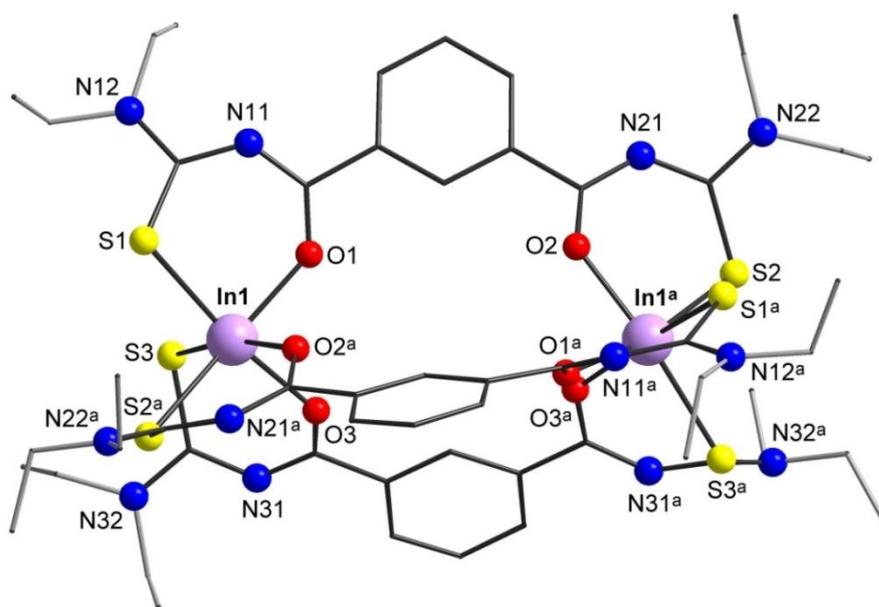


Figura 4.26. Estrutura molecular do composto **2d**, [In₂(L1-S,O)₃]. Código de simetria: ^a 0,5-x, 1,5-y, z.

Distorções no interior dos anéis quelato no composto **2d** fazem com que a molécula não apresente simetria de ordem 3, como pode ser visto na Figura 4.27. Isto reflete a flexibilidade do sistema quelato no sentido de otimização do ambiente de coordenação dos íons metálicos.

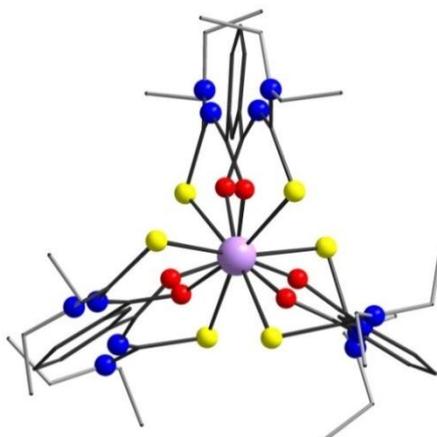


Figura 4.27. Projeção do composto **2d** através do alinhamento dos átomos de In.

A esfera de coordenação de cada átomo de In é completada pela coordenação aos centros O,S de três ligantes, levando a uma geometria octaédrica distorcida, comum para In^{III}. Devido ao maior ângulo observado para O3-In1-S1 (170,46(5)°), os átomos O3 e S1 ocupam as posições axiais do octaedro, sendo as posições equatoriais ocupadas pelos átomos O1, O2^a, S2^a e S3, como mostra a Figura 4.28. Não são conhecidas estruturas de compostos de índio com tioureias analisadas por difração de raios X em monocristal. No entanto, é relatado na literatura um complexo de In^{III} coordenado a três ânions N,N-dietil-N'-benzoilselenoureatos numa geometria octaédrica.⁵⁹ A Tabela 4.11 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **2d**.

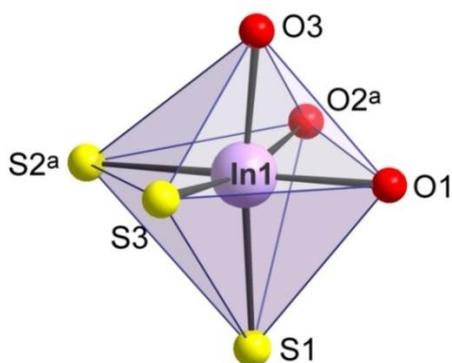


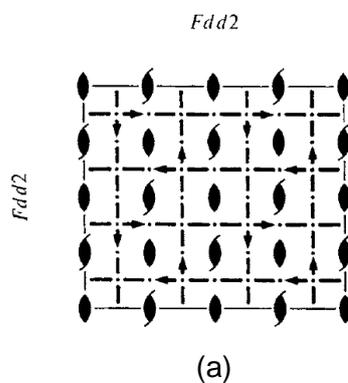
Figura 4.28. Geometria de coordenação do átomo de In no composto **2d**, [In₂(L1-S,O)₃]. Código de simetria: ^a 0,5-x, 1,5-y, z.

Tabela 4.11. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **2d**, [In₂(L1-S,O)₃].

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
In1-O1	2,1504(16)	O1-In1-O2 ^a	83,25(7)
In1-O2 ^a	2,1598(17)	O1-In1-O3	84,34(7)
In1-O3	2,1578(18)	O2 ^a -In1-O3	83,76(7)
In1-S1	2,5316(7)	O1-In1-S1	86,92(5)
In1-S2 ^a	2,5566(6)	O1-In1-S2 ^a	168,10(5)
In1-S3	2,5748(7)	O1-In1-S3	100,08(5)
		O2 ^a -In1-S1	99,02(6)
		O2 ^a -In1-S2 ^a	85,71(5)
		O2 ^a -In1-S3	167,20(6)
S1-C12	1,731(3)	O3-In1-S1	170,46(5)
S2-C22	1,743(3)	O3-In1-S2 ^a	98,89(5)
S3-C32	1,751(3)	O3-In1-S3	84,27(5)
O1-C11	1,269(3)	S1-In1-S2 ^a	90,44(2)
O2-C21	1,261(3)	S1-In1-S3	93,52(3)
O3-C31	1,268(3)	S2 ^a -In1-S3	91,65(2)

Operadores de simetria: ^a 0,5-x, 1,5-y, z.

O composto **2d** possui simetria maior em relação a **2a** e **2b**, já discutidos. A estrutura molecular de **2d** foi inicialmente determinada no grupo espacial *Fd2d* e ao final transformada para o grupo espacial padrão *Fdd2*. Este grupo espacial está incluído no sistema cristalino Ortorrômbico. Na Figura 4.29 está apresentado o diagrama contendo os elementos de simetria referente à projeção da cela unitária para **2d**.



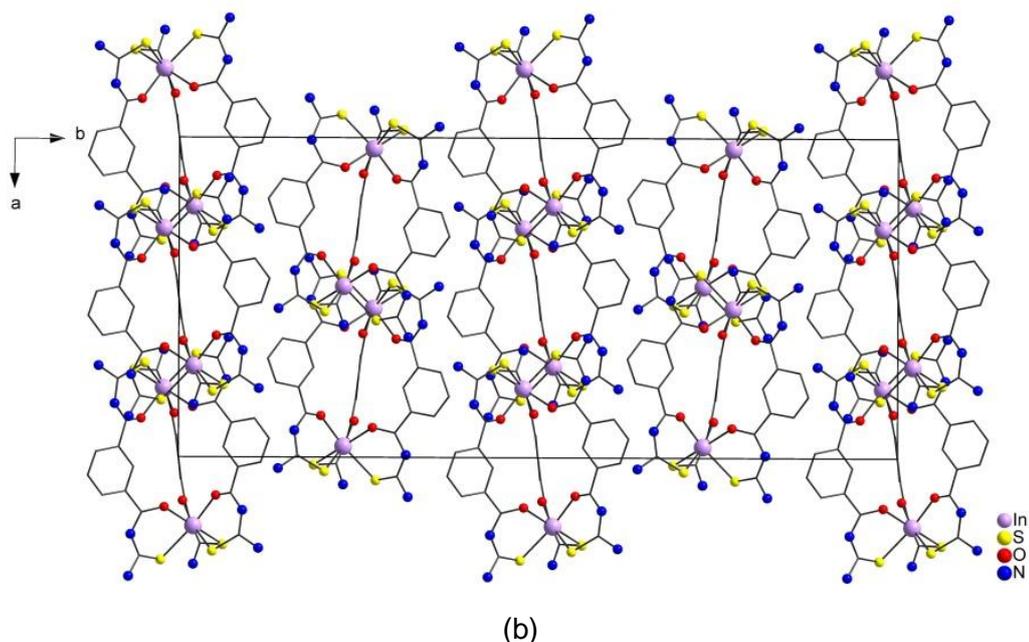


Figura 4.29. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial *Fdd2* (nº 43) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da cela unitária do composto **2d** no plano *ab*. Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos etilas dos ligantes.

Um sólido branco forma-se durante a adição do ligante H₂L1 à solução de acetato de chumbo(II) em metanol. O acetato de chumbo(II) foi usado por ser o único sal de chumbo(II) solúvel no solvente utilizado para esta reação. Uma nova reação foi realizada com a adição de base após o término da adição de ligante, e um sólido branco de aparência similar foi obtido. Análise por espectroscopia no infravermelho mostrou que, mesmo sem adição de base, o ligante sofre desprotonação, gerando o composto $[\{Pb(L1-S,O)\}_2]_n$ **2e**. A coordenação quelato foi confirmada pelo deslocamento da banda C=O para 1518 cm⁻¹. Devido à dificuldade encontrada para sua solubilização, pressupôs-se que o composto deveria ser de característica polimérica. Foi observada, também, reação do cloreto de chumbo(II) com H₂L1 na presença de base, porém, neste caso, a reação ocorre somente sob refluxo. Com a utilização de outro solvente, como dimetilformamida, testou-se a reação do brometo de chumbo(II) (solvente no qual o PbBr₂ é solúvel) com H₂L1, havendo formação de precipitado com a adição de base. Pela análise dos espectros no infravermelho, bem como dos resultados de análise elementar dos sólidos obtidos nas diferentes reações, foi comprovada a obtenção do mesmo produto **2e**. No espectro de massas puderam ser observadas algumas fragmentações do

polímero. Os sinais em m/z 1801, 1407, 1236 e 601, referentes aos íons $[\text{Pb}_3(\text{L1})_3 + \text{H}]^+$, $[\text{Pb}_3(\text{L1})_2 - \text{H}]^+$, $[\text{Pb}_2(\text{L1})_2 + \text{K}]^+$ e $[\text{Pb}(\text{L1}) + \text{H}]^+$ suportam a obtenção do composto **2e**.

O composto polimérico **2e** foi solúvel somente em dimetilsulfóxido e em piridina, com aquecimento. Cristais foram obtidos somente em piridina, referentes ao produto $[\{\text{Pb}(\text{L1-S,O})\}_2]_n \cdot 3\text{py}$, **2e'**. Os cristais, quando removidos da solução, vão, lentamente, perdendo a cristalinidade devido à liberação de moléculas de piridina solvato. Assim, a estrutura molecular do composto **2e'**, $[\{\text{Pb}(\text{L1-S,O})\}_2]_n \cdot 3\text{py}$ foi obtida com a medida de um monocristal à baixa temperatura. Na unidade assimétrica do composto **2e'** foram localizados dois átomos de chumbo e dois ligantes completos, além de três moléculas de piridina. Como pode ser visto na Figura 4.30, uma das moléculas de piridina realiza interação com um dos átomos de Pb^{II} . A distância $\text{Pb1} \cdots \text{N1A}^{\text{c}}$ é de 3,1067(2) Å, sendo, portanto, menor do que a soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos (3,9 Å).⁶⁰

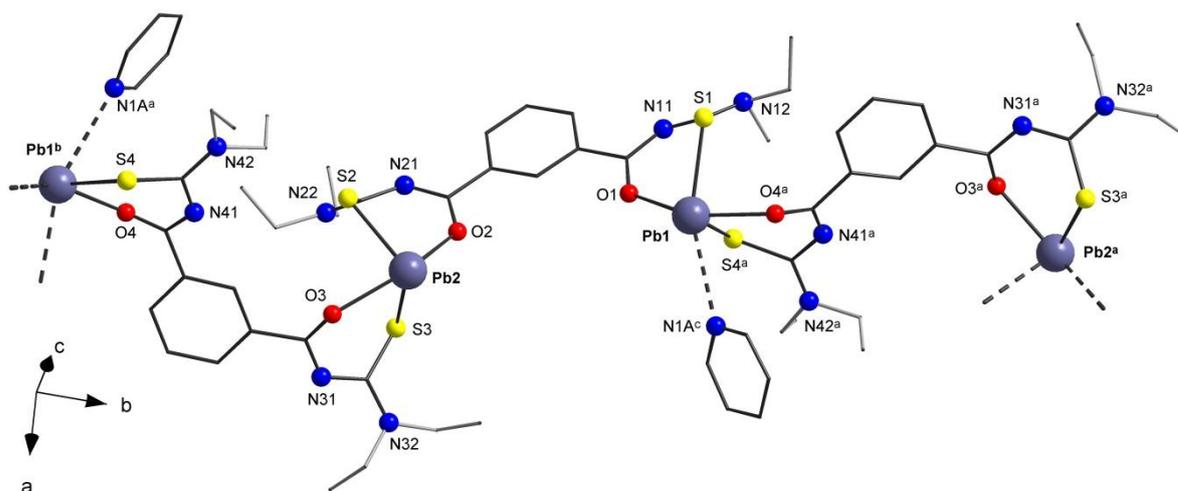


Figura 4.30. Estrutura do composto **2e'**, $[\{\text{Pb}(\text{L1-S,O})\}_2]_n \cdot 3\text{py}$. Duas moléculas de piridina solvato foram omitidas. Códigos de simetria: ^a 1-x, 0,5+y, 0,5-z; ^b 1-x, -0,5+y, 0,5-z; ^c x, 1+y, z.

Como pôde ser observado na Figura 4.30, o par isolado de elétrons dos átomos de Pb^{II} está estereoquimicamente ativo, exercendo distorção na coordenação dos ligantes e fazendo com que um dos ligantes adote conformação *anti*. Isto resulta na formação de cadeias helicoidais, onde os ligantes apresentam-se, alternadamente, nas conformações *syn* e *anti*. As duas orientações estão representadas na Figura 4.31.

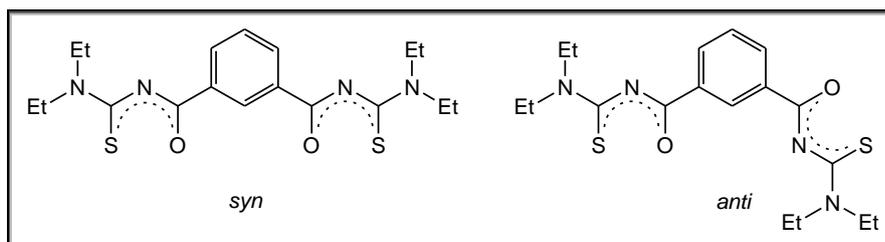


Figura 4.31. Representação das orientações dos átomos doadores dos ânions isoftaloilbis(tioureatos) com relação ao anel fenileno central no composto **2e**.

Para os dois átomos de chumbo no composto **2e'** verifica-se a existência de um espaço vazio na esfera de coordenação. Este espaço “vazio” é ocupado pelo par isolado de elétrons $6s^2$, conferindo aos íons Pb^{II} geometrias hemidirecionadas.^{61,62,63} Situação similar foi observada, por exemplo, em um complexo de Pb^{II} com N,N-dietil-N'-naftoil-selenourea.⁶⁴ No composto **2e'**, cada átomo de Pb está coordenado a dois átomos de oxigênio e a dois átomos de enxofre de dois diferentes ligantes. Adicionalmente, o átomo de Pb1 possui a interação com um átomo de nitrogênio de uma molécula de piridina. Dessa forma, o átomo de Pb1 é pentacoordenado, exibindo geometria quadrática piramidal, ao passo que o átomo de Pb2 é tetracoordenado, exibindo geometria gangorra. Os poliedros de coordenação dos átomos de Pb no composto **2e'** são apresentados na Figura 4.32.

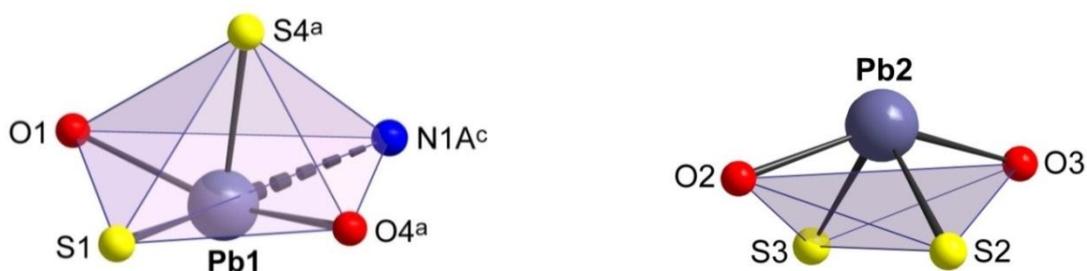


Figura 4.32. Representação do poliedro de coordenação dos átomos de Pb da unidade assimétrica do composto **2e'**. Códigos de simetria: ^a $1-x, 0,5+y, 0,5-z$; ^c $x, 1+y, z$.

Como discutido, o par de elétrons estereoquimicamente ativo exerce grande influência na distribuição dos átomos doadores dos ligantes ao redor dos átomos de Pb. Para Pb1, observa-se que a ligação $Pb1-S4^a$ é mais curta do que a ligação $Pb1-S1$, refletindo a tendência da redução da distância da ligação 'trans' ao par isolado de elétrons. A Tabela 4.12 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para **2e'**.

Tabela 4.12. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **2e'**, $[\{\text{Pb}(\text{L1-S,O})\}_2]_n \cdot 3\text{py}$.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Pb1-O1	2,487(3)	O1-Pb1-O4 ^a	148,55(10)
Pb1-O4 ^a	2,394(3)	O1-Pb1-S1	74,74(7)
Pb1-S1	2,7253(12)	O1-Pb1-S4 ^a	75,04(7)
Pb1-S4 ^a	2,6659(10)	O4 ^a -Pb1-S1	84,93(8)
Pb1...N1A ^c	3,1067(2)	O4 ^a -Pb1-S4 ^a	82,25(7)
		S1-Pb1-S4 ^a	92,39(3)
		O1-Pb1...N1A ^c	116,48(7)
		O4 ^a -Pb1...N1A ^c	77,56(8)
		S1-Pb1...N1A ^c	160,01(7)
		S4 ^a -Pb1...N1A ^c	75,91(4)
Pb2-O2	2,387(3)	O2-Pb2-O3	147,42(11)
Pb2-O3	2,423(3)	O2-Pb2-S2	79,50(7)
Pb2-S2	2,6598(12)	O2-Pb2-S3	76,25(8)
Pb2-S3	2,6998(12)	O3-Pb2-S2	84,84(8)
		O3-Pb2-S3	77,74(8)
		S2-Pb2-S3	97,56(4)
S1-C12	1,742(4)		
S2-C22	1,748(5)		
S3-C32	1,760(5)		
S4-C42	1,747(4)		
O1-C11	1,252(5)		
O2-C21	1,262(5)		
O3-C31	1,257(5)		
O4-C41	1,271(5)		

Operadores de simetria: ^a 1-x, 0,5+y, 0,5-z; ^c x, 1+y, z.

A cadeia polimérica de $[\{\text{Pb}(\text{L1-S,O})\}_2]_n \cdot 3\text{py}$, **2e'**, se estende na direção do eixo cristalográfico [0 1 0]. Entre as cadeias poliméricas são observadas interações Pb...O e Pb...S, cujas distâncias são: Pb2...S3 (x, 1,5-y, 0,5+z) = 3,688(3) Å e Pb1...O4 (x, 1,5-y, 0,5+z) = 3,333(3) Å. A soma dos raios de van der Waals é de 4,1 e 3,85 Å para Pb/S e Pb/O, respectivamente.⁶⁰ A Figura 4.33 mostra a rede polimérica formada a partir de interações Pb...O e Pb...S conectando as cadeias, num arranjo cristalino supramolecular.

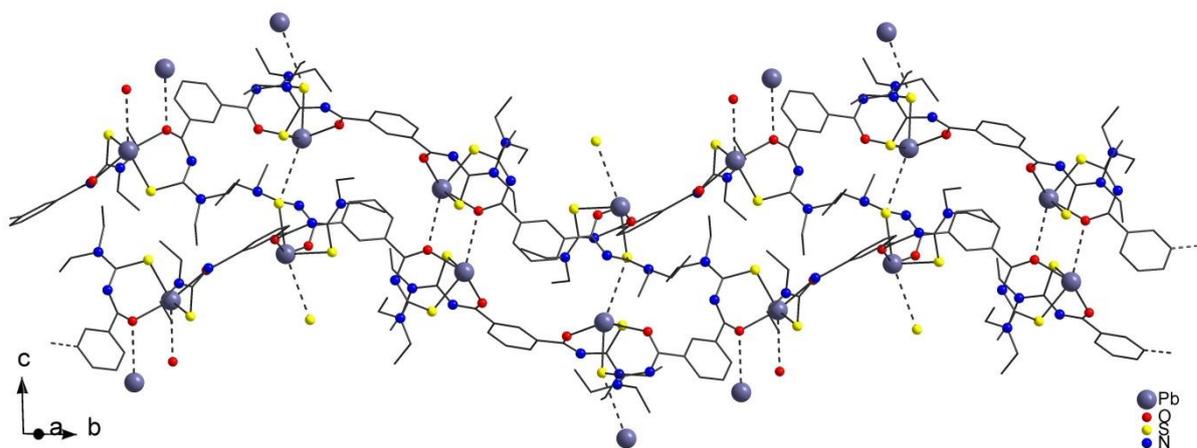


Figura 4.33. Representação da rede polimérica do composto **2e'** no plano cristalográfico *bc*. As moléculas de piridina foram omitidas.

Considerando-se a interação $Pb1 \cdots O4^d$, a geometria de coordenação do átomo de $Pb1$ pode ser descrita como octaédrica distorcida. Com a interação adicional $Pb2 \cdots S3^d$ a geometria torna-se quadrática piramidal, com o átomo $S2$ ocupando o vértice da pirâmide. Os poliedros de coordenação resultantes podem ser visualizados na Figura 4.34.

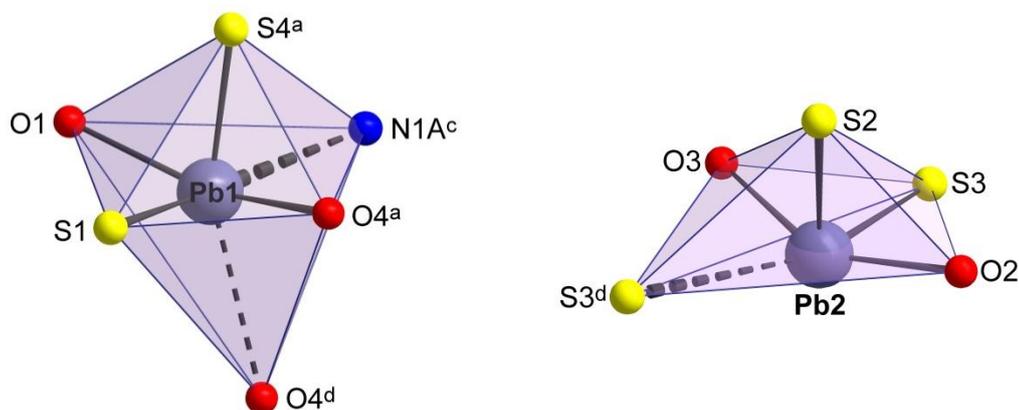


Figura 4.34. Representação do poliedro de coordenação dos átomos de Pb da unidade assimétrica do composto **2e'**. Códigos de simetria: ^a $1-x, 0,5+y, 0,5-z$; ^c $x, 1+y, z$; ^d $x, 1,5-y, 0,5+z$.

O composto **2e'** pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ (possui cela primitiva). Na Figura 4.35 podem ser visualizadas a projeção da cela unitária e o respectivo diagrama com os elementos de simetria para o grupo espacial $P2_1/c$, referente ao sistema cristalino Monoclínico.

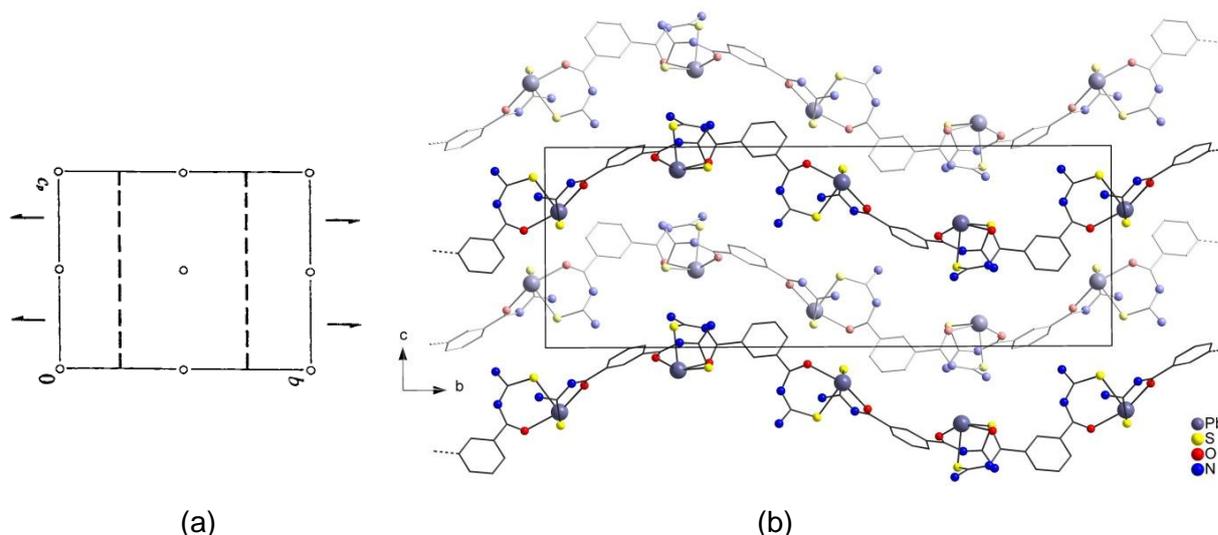


Figura 4.35. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$ (n° 14) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da cela unitária do composto **2e'** no plano bc . Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos etilas dos ligantes e as moléculas de piridina solvato.

Estanho e chumbo pertencem à mesma família na tabela periódica. Tendo em vista o composto de Pb^{II} obtido, decidiu-se testar a reação com Sn^{II} . Condição de atmosfera inerte foi utilizada para reação com cloreto de estanho(II), uma vez que este é muito higroscópico e também para evitar possível oxidação a Sn^{IV} . Na reação entre H_2L1 e cloreto de estanho(II), um sólido amarelo é formado com a adição de base trietilamina. Avaliação do sólido por espectroscopia de infravermelho mostrou coordenação quelato do ânion *bis*(tioureato) devido ao deslocamento da banda CO para 1506 cm^{-1} e ausência de banda de estiramento NH. O sólido, de composição $[\{Sn(L1-S,O)\}_2]_n$ **2f**, é bem solúvel em piridina, e parcialmente solúvel em dimetilsulfóxido, levando a propor estrutura polimérica, como é mostrado na Figura 4.36. A configuração $5s^2$ para Sn^{II} confere-lhe o par isolado de elétrons que pode exercer distorção na geometria de coordenação dos íons Sn^{II} pela coordenação dos ânions $[L1]^{2-}$, da mesma forma como observado para o composto $[\{Pb(L1-S,O)\}_2]_n$ **2e**. A estrutura proposta na Figura 4.36 pode ser mais complexa, onde diferentes orientações dos “braços” tioureatos são possíveis, como em **2e**.

Fragmentações do polímero $[\{Sn(L1-S,O)\}_2]_n$ **2f** foram verificados no espectro de massas. Foram observados íons $[Sn_3(L1)_3 + K]^+$ e $[Sn_2(L1)_2 + K]^+$ em m/z 1574 e 1063. Não são encontrados compostos de Sn^{II} com aroiltioureias na base de dados

cristalográfica (CSD)⁶⁵, onde somente compostos $[\text{Sn}_2(\text{tu})_4\text{Br}_4]$, $[\text{Sn}(\text{tu})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Sn}(\text{tu})_2(\text{OAc})_2]$ (tu = tioureia) são encontrados.^{66,67}

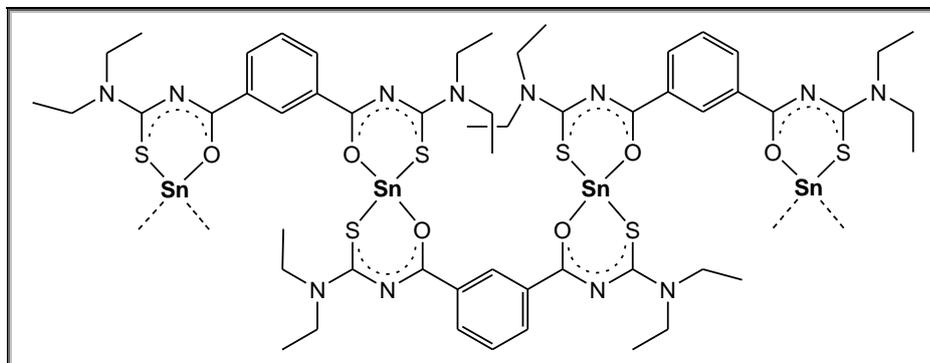


Figura 4.36. Proposta de estrutura para o composto de Sn^{II} , $[\{\text{Sn}(\text{L1-S,O})\}_2]_n$ **2f**.

As reações do ligante $\text{H}_2\text{L1}$ com cloreto de mercúrio(II) levaram a dois produtos diferentes: um com a desprotonação do ligante e outro com a coordenação neutra do ligante. Com a adição de base, um sólido branco é obtido, e a análise por infravermelho deste comprova a coordenação aniônica do ligante (desaparecimento da banda N-H e deslocamento da banda C=O para 1515 cm^{-1}). O resultado da análise elemental confere com a composição do composto $[\text{Hg}_2(\text{L1-S,O})_2]$ **2g**. O mesmo apresentou solubilidade em diclorometano, levando a propor uma estrutura de natureza molecular (e não polimérica, como **2e**), como pode ser visualizado na Figura 4.37.

São encontrados na literatura complexos de Hg^{II} com aroiltioureias coordenadas anionicamente, nos quais é observado ângulo de ligação S-Hg-S próximo a 180° , sendo a geometria de coordenação tetraédrica altamente distorcida. Interações $\text{Hg}\cdots\text{S}$ ou $\text{Hg}\cdots\pi$ com moléculas vizinhas são também observadas.^{68,69} Número de coordenação quatro e geometria tetraédrica distorcida foram ainda observados em um complexo de Hg^{II} com tereftaloilbis(tioureia).⁷⁰

Um sólido branco é formado durante a adição de ligante $\text{H}_2\text{L1}$ ao cloreto de mercúrio(II), o qual, pela análise inicial por infravermelho, mostrou banda em 1686 cm^{-1} , referente ao grupamento C=O livre, bem como a permanência da banda de estiramento N-H em 3062 cm^{-1} . A composição do composto $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L1-S})_2\text{Cl}_4]$ **2h** foi confirmada também pela análise elemental. No espectro de massas foram verificados sinais referentes aos íons $[\text{Hg}_2(\text{HL1})(\text{L1})]^+$, $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{L1})(\text{HL1})]^+$ e $[\text{Hg}(\text{HL1})]^+$ em $m/z = 1187, 989$ e 595 , respectivamente. O sólido obtido é solúvel em

diclorometano, o que levou a propor uma estrutura molecular dinuclear para o composto, conforme está representado na Figura 4.37. Dessa forma, cada átomo de Hg^{II} coordena-se a dois átomos de enxofre de grupamentos tiocarbonílicos de dois ligantes e a dois ânions cloretos. Geometria tetraédrica seria possível para cada átomo de mercúrio da molécula.

Não foi encontrado nenhum composto no CSD envolvendo coordenação neutra de aroiltiureias a Hg^{II} . É encontrado na literatura um complexo de Hg^{II} com coordenação de tioureias pelo S tiocarbonílico de *N*-(dietilaminotiocarbonil)-benzimidol-*O*-metil éster. O composto apresenta estrutura dinuclear formada a partir de pontes cloreto (cada Hg coordena-se a três átomos de Cl e a um átomo de S, numa geometria tetraédrica).⁷¹ A formação de pontes cloreto não é esperada para a estrutura de **2h** levando-se em consideração a geometria tetraédrica para os íons Hg^{II} a partir da coordenação de dois S tiocarbonílicos.

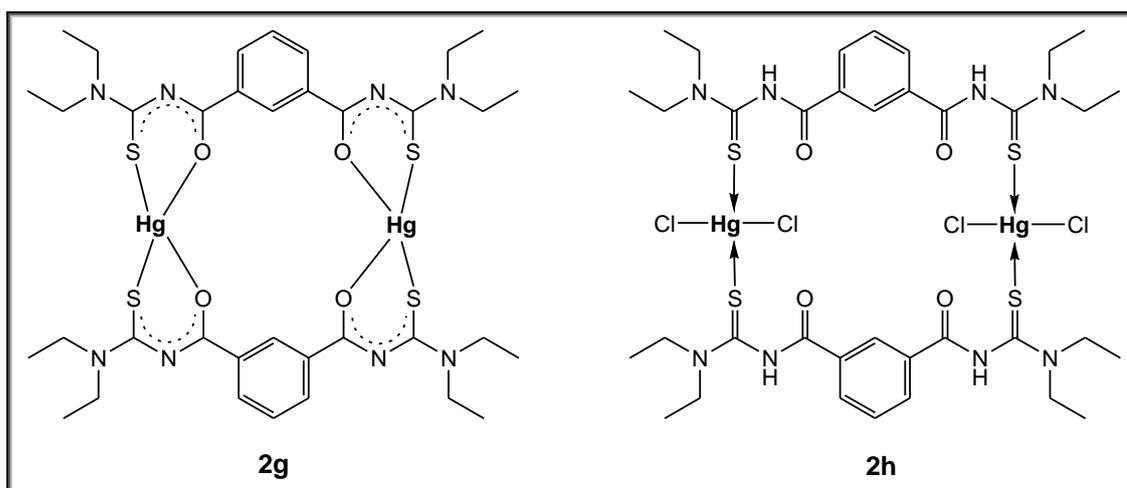
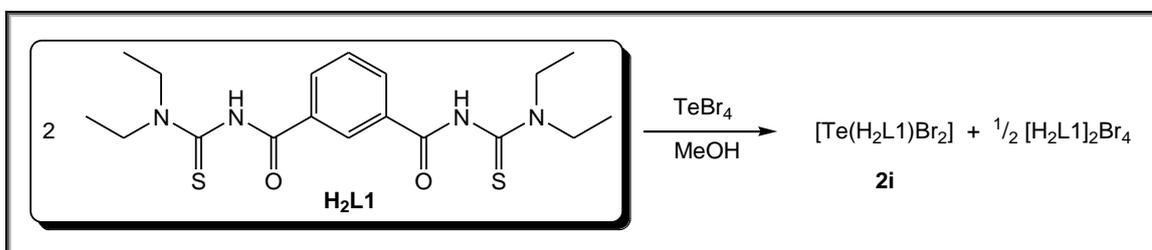


Figura 4.37. Proposta de estrutura para os compostos de Hg^{II} , $[\text{Hg}_2(\text{L1-S,O})_2]$ **2g** e $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L1-S})_2\text{Cl}_4]$ **2h**.

Os pequenos cristais de **2g** e **2h**, obtidos em diclorometano, perdem a cristalinidade rapidamente quando removidos da solução, impossibilitando análise da sua estrutura por difração de raios X em monocristal.

Tioureias reagem com derivados de Te^{IV} provocando sua redução para Te^{II} (com a formação de dissulfeto de formamidina).⁷² Dos Santos reportou a reação de TeBr_4 com o ligante dipicolinoilbis(*N,N*-dietiltioureia), obtendo o composto molecular $[\text{Te}(\text{H}_2\text{L2-S})\text{Br}_2]$, de coloração amarela.²⁸ Assim, foi realizada reação do ligante $\text{H}_2\text{L1}$

com tetrabrometo de telúrio, TeBr_4 , utilizando-se quantidade estequiométrica adequada para levar a oxidação de parte do ligante usado na redução a Te^{II} e formação do composto de interesse, $[\text{Te}(\text{H}_2\text{L1-S})\text{Br}_2]$ **2i**. A reação pode ser visualizada no Esquema 4.8. O composto foi obtido na forma de sólido laranja, sendo, por isso, feita a proposta de estrutura polimérica para o mesmo, além da estrutura molecular, conforme a Figura 4.38. O espectro de infravermelho do composto comprova a coordenação neutra do ligante, pois a banda N-H (em 3125 cm^{-1}) e C=O livre (1692 cm^{-1}) foram identificadas. A análise elementar também ficou em concordância com a fórmula de **2i**. As tentativas realizadas para obtenção de cristais levaram à decomposição, mesmo em diclorometano.



Esquema 4.8. Reação do ligante $\text{H}_2\text{L1}$ com TeBr_4 na obtenção do composto de Te^{II} , $[\text{Te}(\text{H}_2\text{L1-S})\text{Br}_2]$ **2i**.

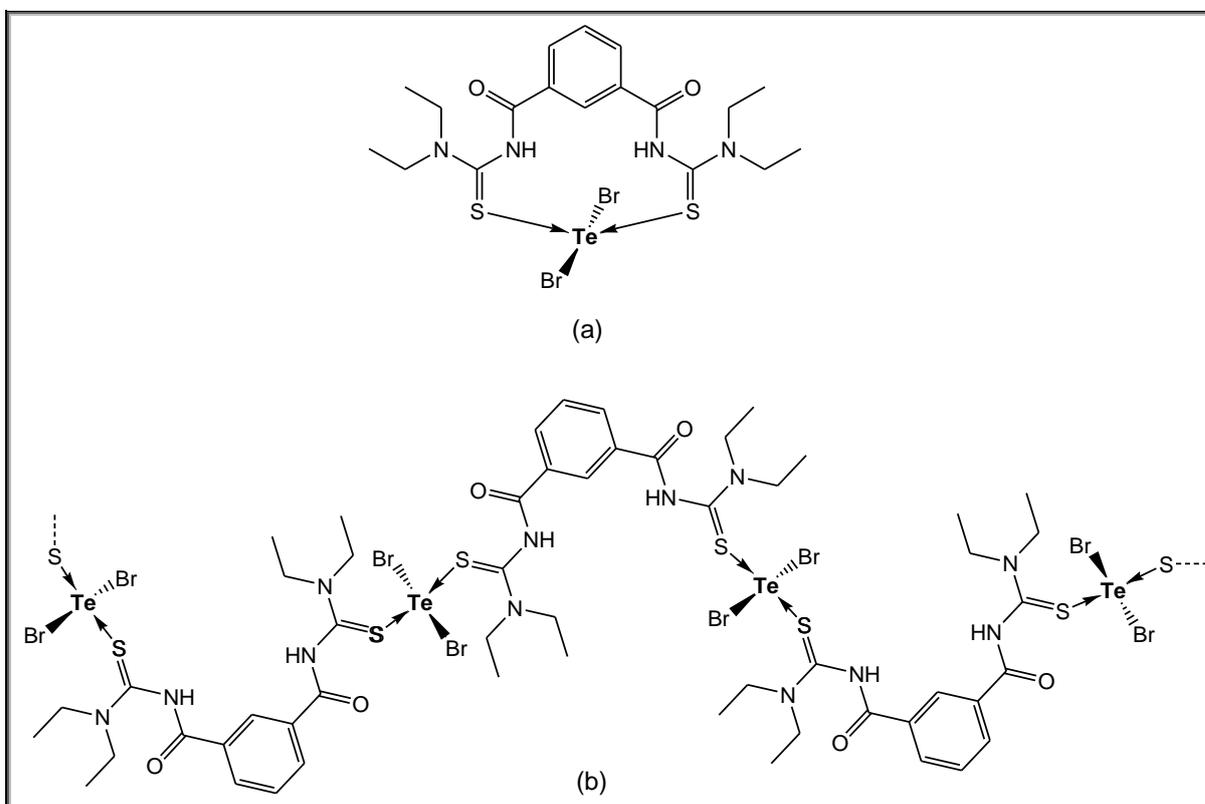


Figura 4.38. Propostas de estrutura para o composto de Te^{II} , $[\text{Te}(\text{H}_2\text{L1-S})\text{Br}_2]$ **2i**: (a) molecular e (b) polimérica.

4.2.1.1 Aspectos gerais das estruturas dos compostos $[\{Au(PPh_3)\}_2(L1-S)]$ **2a**, $[Cu_2(L1-S,O)_2]$ **2b**, $[In_2(L1-S,O)_3]$ **2d** e $[\{Pb(L1-S,O)\}_2]n \cdot 3py$ **2e'**, obtidas por difração de raios X

Da análise das estruturas moleculares/polimérica dos compostos **2a**, **2b**, **2d** e **2e'**, é possível dizer que:

1. Um novo modo de coordenação do ligante H_2L1 foi estabelecido no composto **2a**. O modo de coordenação bidentado, mostrado na Figura 4.39, onde somente átomos de S coordenam-se aos centros metálicos, é similar ao modo de coordenação (b) da Figura 1.2, porém, neste caso, o ligante é aniônico.

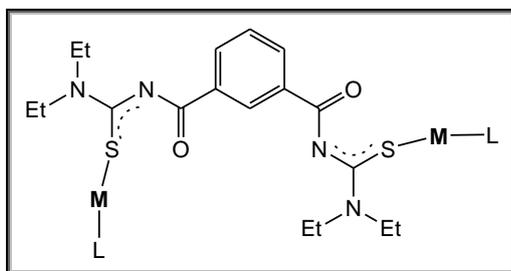
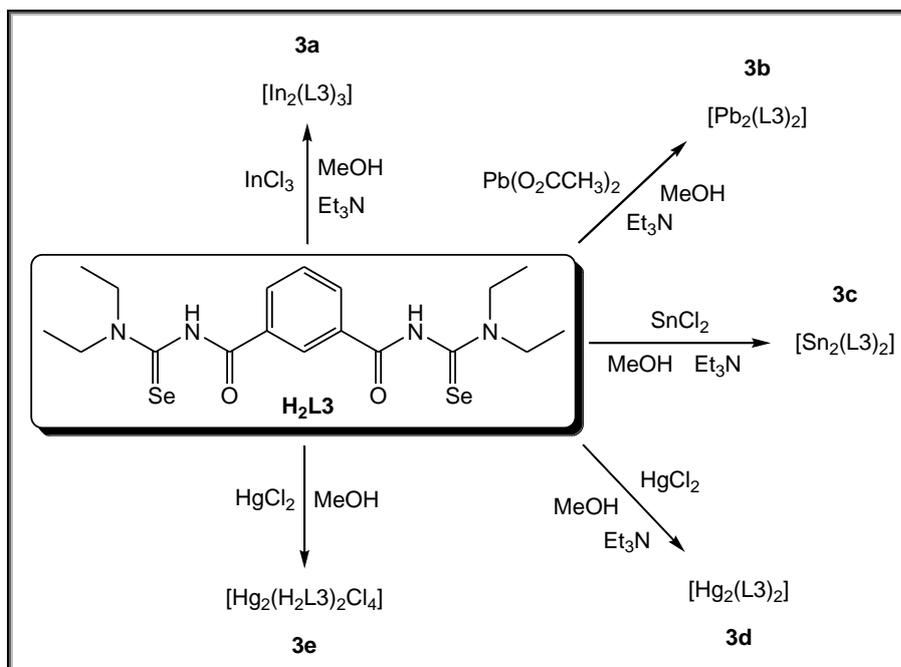


Figura 4.39. Modo de coordenação bidentado aniônico, envolvendo dois centros metálicos.

2. Uma nova orientação (*anti*) do ligante H_2L1 foi observada nos compostos **2a** e **2e'**. Em **2a**, esta orientação provavelmente tenha sido adotada em função da coordenação das moléculas de trifenilfosfina, volumosas, nos íons metálicos de Au^+ . Em **2e'**, a presença do par isolado de elétrons dos íons Pb^{2+} , estereoquimicamente ativo, pode ser o fator determinante para forçar esta orientação.
3. O primeiro composto binuclear contendo três ligantes H_2L1 foi sintetizado e caracterizado estruturalmente, mostrando que H_2L1 é um ligante adequado para formar compostos com íons M^{3+} , como em **2d**.
4. Os compostos **2d** e **2e'** são os primeiros exemplos de compostos de metais representativos do bloco p com o ligante H_2L1 caracterizados estruturalmente.

4.2.2 Compostos com isoftaloilbis(N,N-dietilselenourea), H₂L3

Com o ligante isoftaloilbis(N,N-dietilselenourea) foram testadas reações com metais M²⁺ ou M³⁺ devido à possibilidade de formação de quelato pela coordenação Se,O, estabilizando o produto formado. O ligante H₂L3, apesar de possuir um átomo doador selênio em substituição ao átomo de enxofre em H₂L1, pode levar à formação de compostos com características diferenciadas, sejam elas de solubilidade, estabilidade, entre outras. Os íons metálicos utilizados foram alguns dos testados frente ao ligante H₂L1, já apresentado. Assim, puderam ser caracterizados os compostos envolvendo In^{III}, Pb^{II}, Sn^{II} e Hg^{II}. No Esquema 4.9 estão apresentadas as reações de complexação realizadas com o ligante H₂L3.



Esquema 4.9. Representação das reações de obtenção dos compostos **3a** a **3e**, envolvendo o ligante isoftaloilbis(N,N-dietilselenourea), H₂L3.

Os compostos **3a** a **3e** são todos solúveis em diclorometano, razão pela qual compostos moleculares dinucleares serão propostos. As cores dos compostos vão de amarelo claro (**3d**) a amarelo alaranjado (**3a** e **3b**).

Para o composto **3a**, $[\text{In}_2(\text{L3-Se,O})_3]$, é esperada estrutura dinuclear com três ligantes desprotonados. Cada átomo de In coordena-se, dessa forma, a três átomos de oxigênio e a três átomos de selênio de três diferentes ligantes. Com o ambiente de coordenação O₃Se₃ (significa que há coordenação de três átomos de oxigênio e

de três átomos de selênio), a geometria de coordenação é octaédrica, similarmente ao observado no composto **2d**, $[\text{In}_2(\text{L1-S,O})_3]$. O espectro de infravermelho do composto comprova a desprotonação do ligante e coordenação quelato Se,O devido ao deslocamento da banda CO para 1506 cm^{-1} (mesmo número de onda observado para o composto **2d**). A análise elementar do sólido obtido confere com a composição $[\text{In}_2(\text{L3})_3]$, sendo esta definitivamente comprovada pelo espectro de massas que apresenta os íons $[\text{M} + \text{Na}]^+$ e $[\text{M} + \text{H}]^+$ em m/z 1712 e 1690, respectivamente. A composição do composto **3a** está representada na Figura 4.40. Na literatura é encontrado somente um composto de In^{III} com aroilselenoureia HL, de composição $[\text{In}(\text{L-Se,O})_3]$.⁵⁹

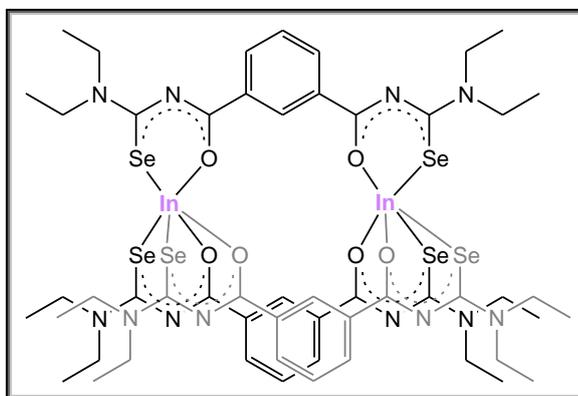
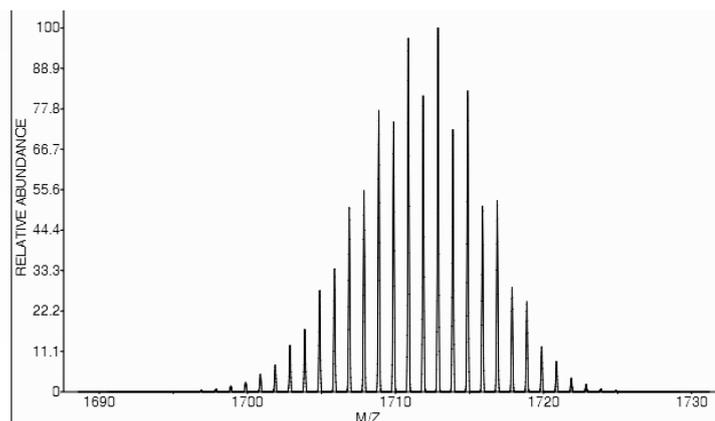
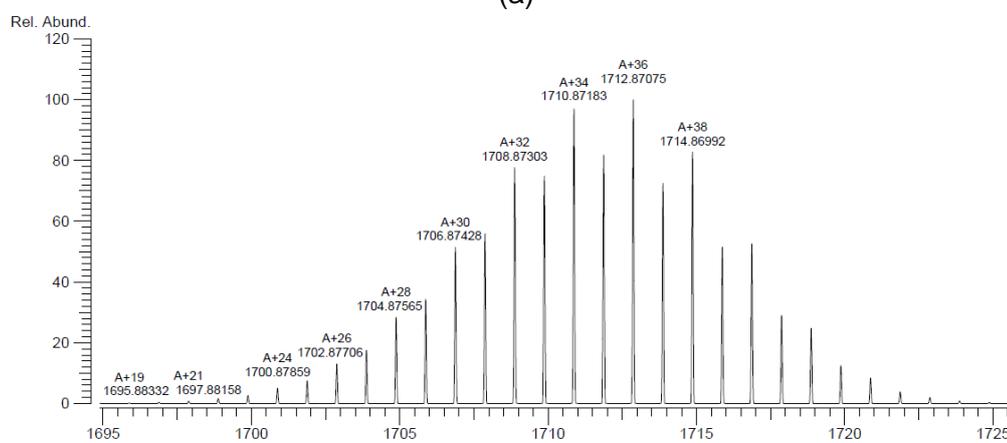


Figura 4.40. Representação do composto $[\text{In}_2(\text{L3-Se,O})_3]$ **3a**. Um dos ligantes está representado na cor cinza.

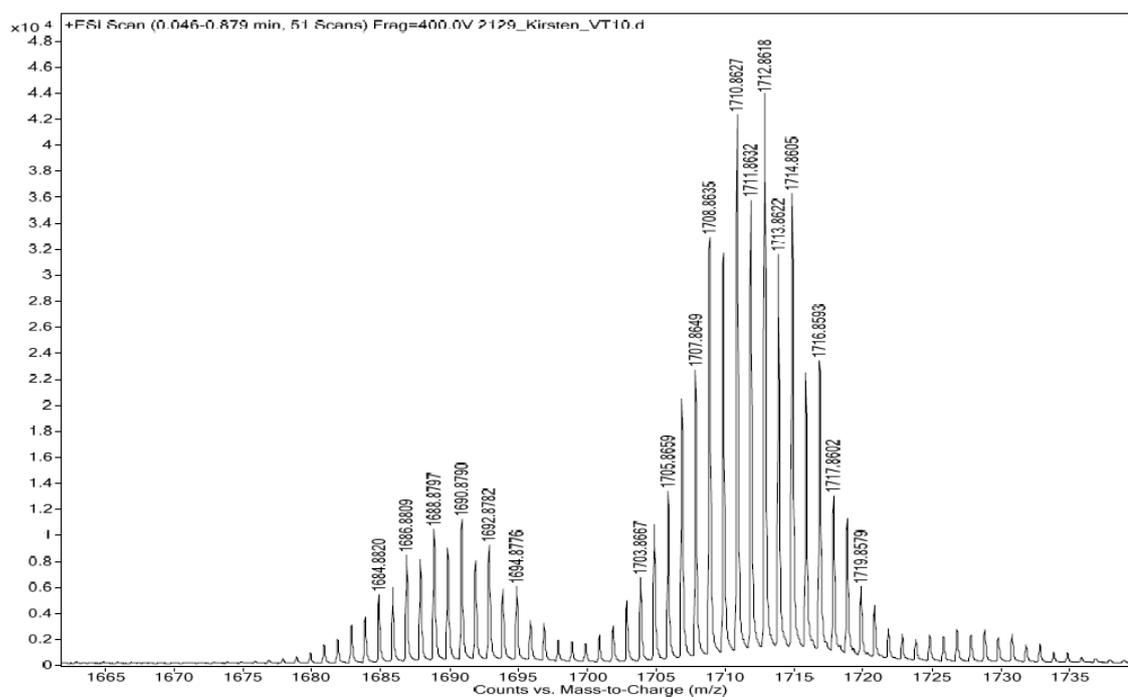
Os picos simulados e experimental referente ao íon $[\text{In}_2(\text{L3})_3 + \text{Na}]^+$ podem ser visualizados na Figura 4.41. O íon $[\text{In}_2(\text{L3})_3 + \text{H}]^+$ também pode ser visualizado no espectro de massas obtido experimentalmente, em m/z 1690.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.41. (a) Distribuição isotópica calculada para o íon $[\text{In}_2(\text{L}3)_3 + \text{Na}]^+$, utilizando-se o programa ChemCalc^{40,41}; (b) Distribuição isotópica calculada para o íon $[\text{In}_2(\text{L}3)_3 + \text{Na}]^+$, utilizando-se o programa Varian Exact Mass Calculator⁷³; (c) Pico experimental referente ao íon $[\text{In}_2(\text{L}3)_3 + \text{Na}]^+$.

Os compostos $[\text{Pb}_2(\text{L3-Se,O})_2]$ **3b** e $[\text{Sn}_2(\text{L3-Se,O})_2]$ **3c** foram inicialmente caracterizados por espectroscopia de infravermelho. Em ambos, a desprotonação do ligante pela adição de base trietilamina no meio reacional foi comprovada. A coordenação quelato foi verificada pelo grande deslocamento da banda de estiramento CO para 1503 e 1515 cm^{-1} , respectivamente (no ligante livre ela aparece em 1694 cm^{-1}). Comparando-se os compostos de Pb^{II} , **3b** com **2e**, o deslocamento desta banda é um pouco maior em **3b**. Pequena diferença é observada também quando comparados os compostos de Sn^{II} , **3c** e **2f**. A análise elementar comprovou a composição de um ânion $[\text{L3}]^{2-}$ para cada íon metálico M^{2+} .

A estrutura dinuclear pode ser proposta a partir dos dados do espectro de massas. Para **3b** foram observados os íons $[\text{M} + \text{K}]^+$, $[\text{M} + \text{Na}]^+$ e $[\text{M} + \text{H}]^+$ em m/z 1427, 1411 e 1389. Para **3c**, foram observados os íons $[\text{M} + \text{K}]^+$ e $[\text{M} + \text{Na}]^+$ em m/z 1251 e 1234, respectivamente. Distorções no arranjo dos átomos doadores ao redor dos íons metálicos são esperadas nas estruturas, devido à influência do par isolado de elétrons, assim como em **2e'** e no complexo $[\text{Pb}(\text{L-Se,O})_2]$, relatado na literatura.⁶⁴ Na Figura 4.42 são apresentadas as estruturas propostas para os compostos **3b** e **3c**. Geometria de coordenação, em forma de gangorra, é esperada para os íons metálicos M^{II} de ambos os compostos.

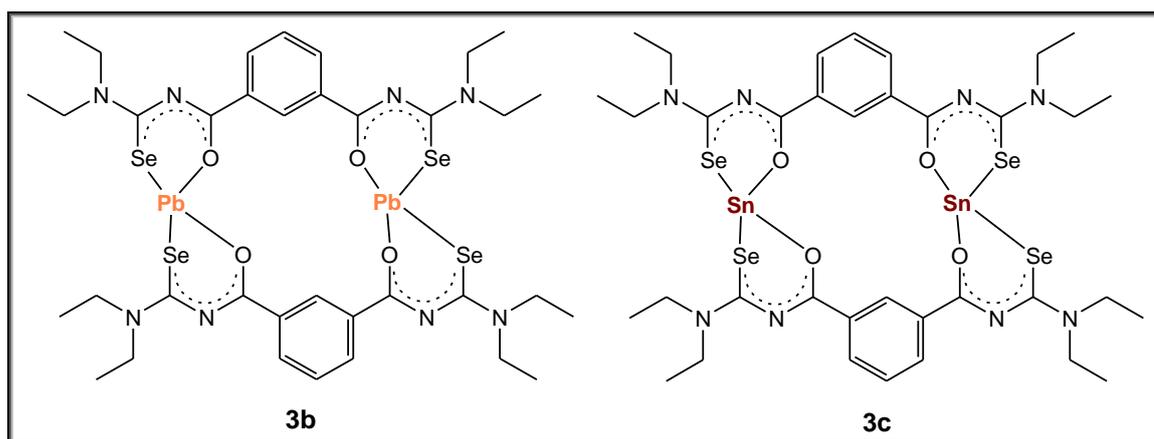


Figura 4.42. Representação dos compostos $[\text{Pb}_2(\text{L3-Se,O})_2]$ **3b** e $[\text{Sn}_2(\text{L3-Se,O})_2]$ **3c**.

Os compostos **3d** e **3e** envolvem a coordenação do ligante $\text{H}_2\text{L3}$ a Hg^{II} . De modo similar ao observado da reação de cloreto de mercúrio(II) com $\text{H}_2\text{L1}$, onde o ligante coordena-se de forma neutra ou aniônica (se adicionada base), a reação do mesmo sal com $\text{H}_2\text{L3}$ leva a formação de dois produtos. Quando uma solução de

HgCl₂ e Et₃N em metanol é adicionada ao ligante, um sólido amarelo claro é imediatamente formado, referente ao composto [Hg₂(L3-Se,O)₂] **3d**. Análise do sólido por espectroscopia de infravermelho comprovou a desprotonação do ligante (ausência de banda NH) e coordenação quelato Se,O pois a banda CO foi deslocada para 1522 cm⁻¹ (em **2g** a banda CO foi deslocada para 1515 cm⁻¹). Hg^{II} sendo um íon macio, coordena-se ao átomo doador Se selenocarbonílico (macio), e também ao átomo doador O carbonílico, como comprovado pelo espectro de infravermelho. No espectro de massas do composto, os íons [M + K]⁺, [M + Na]⁺ e [M + H]⁺ em *m/z* 1413, 1397 e 1375, suportam a obtenção do composto **3d**.

Quando a reação de HgCl₂ e H₂L3 é realizada sem adição de base, a formação de sólido amarelo do composto [Hg₂(H₂L3-Se)₂Cl₄], **3e**, é observada. A coordenação neutra de H₂L3 através do Se selenocarbonílico foi comprovada pelo espectro de infravermelho do composto devido às bandas observadas em 3062 e 1689 cm⁻¹, referentes aos estiramentos N-H e C=O. Estas bandas são as mesmas observadas em **2h**. A composição de **3e**, [Hg₂(H₂L3)₂Cl₄], foi comprovada pelo espectro de massas, onde foi identificado o sinal do íon [M + Na]⁺, em *m/z* 1542, além dos sinais de [Hg₂(L3)₂ + Na]⁺ e [Hg₂(L3)₂ + H]⁺ em *m/z* 1397 e 1375.

Para os compostos **3d** e **3e** são propostas as estruturas apresentadas na Figura 4.43. No composto **3d**, o átomo de Hg apresenta geometria tetraédrica altamente distorcida, e no composto **3e**, geometria tetraédrica. As estruturas são similares às estruturas propostas anteriormente para **2g** e **2h**. Assim como discutido para **2g**, o ângulo de ligação Se-Hg-Se deve ficar próximo a 180°, ocasionando distorção na geometria tetraédrica.

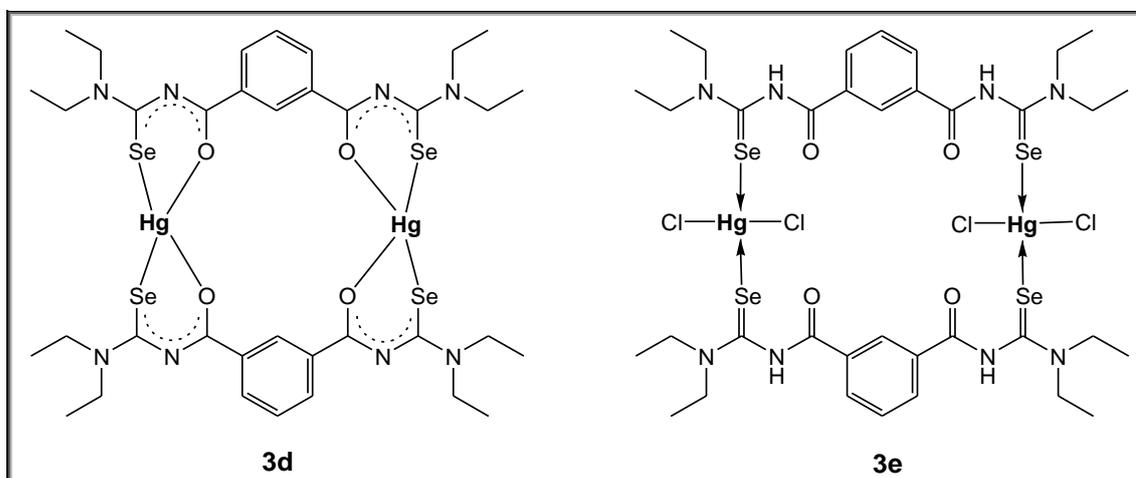
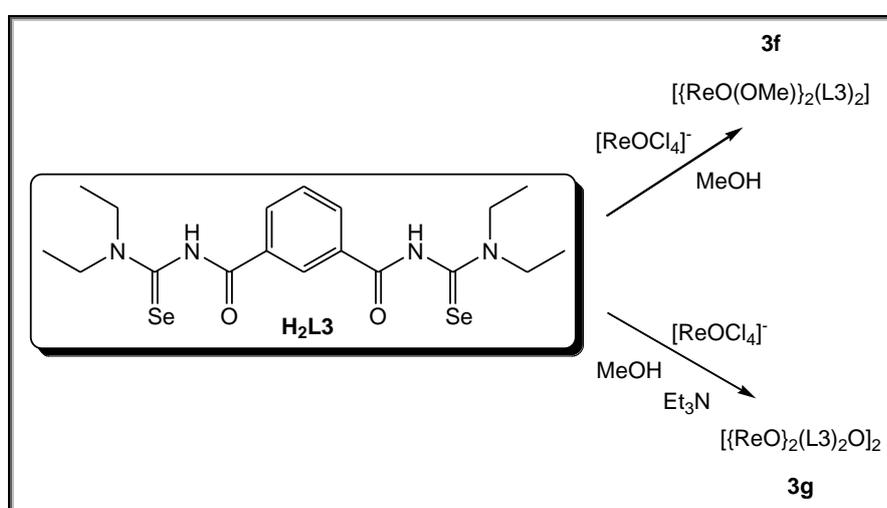


Figura 4.43. Representação dos compostos [Hg₂(L3-Se,O)₂] **3d** e [Hg₂(H₂L3-Se)₂Cl₄] **3e**.

Devido ao estudo realizado por Nguyen e colaboradores com o ligante H₂L1 envolvendo [ReOCl₄]⁻, mostrando a obtenção de compostos de rênio(V), conforme relatado na Revisão Bibliográfica, decidiu-se testar a síntese de compostos dinucleares (ou tetranucleares) contendo o núcleo {Re^VO}³⁺ com o ligante isoftaloilbis(selenoureia) H₂L3. Foram realizadas duas reações em metanol, com adição de base em uma delas, conforme o Esquema 4.10. A decisão de realização destas reações tem como base, também, os resultados com aroilselenoureias apresentados na Seção 4.1.1.



Esquema 4.10. Representação das reações de obtenção dos compostos **3f** e **3g** envolvendo H₂L3.

Reações de aroiltioureias HL com [ReOCl₄]⁻ levam a compostos de composição [ReOCl(L)₂]. Com o ligante H₂L1 e [ReOCl₄]⁻, Nguyen e colaboradores relataram a obtenção do derivado contendo cloreto, possivelmente polimérico (apresentou-se praticamente insolúvel), no entanto, a síntese foi realizada em temperatura não maior que 10°C. Adicionalmente, a conversão lenta para o derivado contendo metoxo foi observada em metanol, mesmo sem adição de base.²⁵ Com isso, a formação do derivado contendo ligante metoxo (composto **3f**) da reação sem adição de base deve-se à substituição do cloreto em temperatura ambiente. Assim como verificado para [ReO(OMe)₂(L1-S,O)₂], o composto [ReO(OMe)₂(L3-Se,O)₂] **3f** é solúvel em diclorometano, suportando a obtenção do composto molecular. No espectro de infravermelho do sólido de **3f** é observada banda intensa em 1500 cm⁻¹, correspondente ao deslocamento batocrômico de aproximadamente 200 cm⁻¹, indicando claramente a formação de quelato (devido à coordenação Se,O) com um

alto grau de deslocalização de elétrons no interior do anel quelato formado. A mesma situação foi observada no composto envolvendo a coordenação de $[L1]^{2-}$, obtido por Nguyen e colaboradores. A banda de absorção $Re=O$ é observada em 981 cm^{-1} . A Figura 4.44 apresenta a estrutura proposta para o composto **3f**. No espectro de massas do composto **3f**, o íon $[M - OMe]^+$ em m/z 1408, comprova a composição de **3f**. Na Figura 4.45 podem ser visualizados o pico de distribuição isotópica calculado e experimental para o íon $[\{ReO\}_2(OMe)(L3)_2]^+$.

O produto obtido da reação com adição de base e maior tempo de reação refere-se ao composto $[\{ReO\}_2(L3-Se,O)_2O]_2$, **3g**. Com a adição de base não foi observada mudança de coloração rápida, sendo, por isso, ampliado o tempo de reação de 1 h (usado para **3f**) para 2 h. O sólido, de coloração amarelo-areia, foi analisado por espectroscopia de infravermelho, sendo claramente observadas mudanças nas bandas de absorção $Re=O$. As bandas em 943 e 976 cm^{-1} , não muito intensas (ao invés da banda mais intensa em 981 cm^{-1} , observada para **3f**), mostram a obtenção de um composto diferente de **3f**. Com a formação de pontes oxo entre centros de $Re^V=O$ de unidades $\{Re_2O_2(L3)_2\}^{2+}$, o composto tetranuclear $[\{ReO\}_2(L3-Se,O)_2O]_2$, **3g**, é obtido. A força motriz para formação do composto **3g**, cuja fórmula também pode ser escrita como $[\{Re_2O_3\}_2(L3-Se,O)_4]$, é a compensação de cargas. Trata-se da dimerização hidrolítica do composto **3f**. No espectro de massas do composto **3g**, obtido em diclorometano/metanol, observa-se o sinal em 1408, resultante da fragmentação do composto e formação do íon $[\{ReO\}_2(OMe)(L3)_2]^+$. A estrutura proposta para **3g** também é apresentada na Figura 4.44.

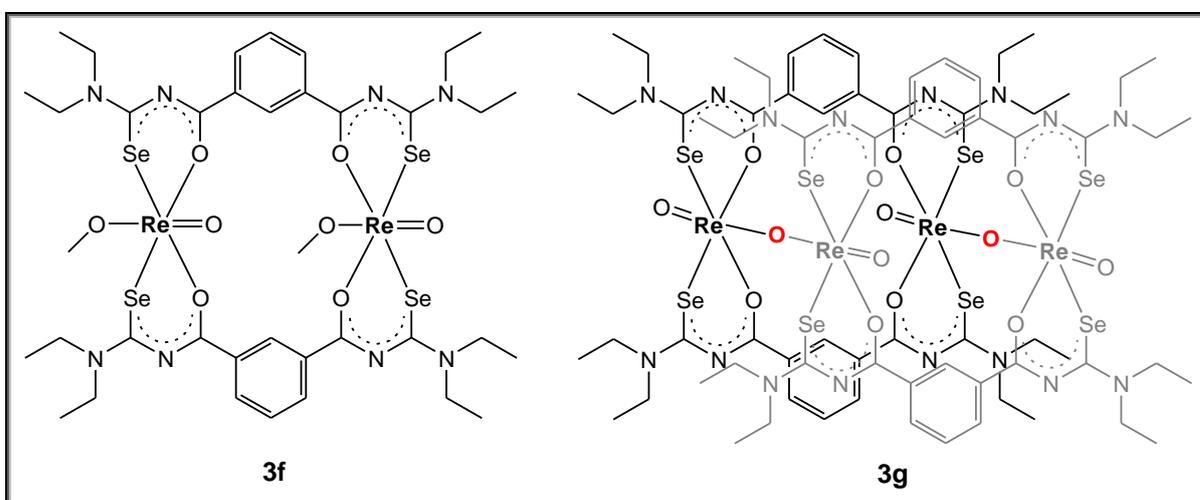
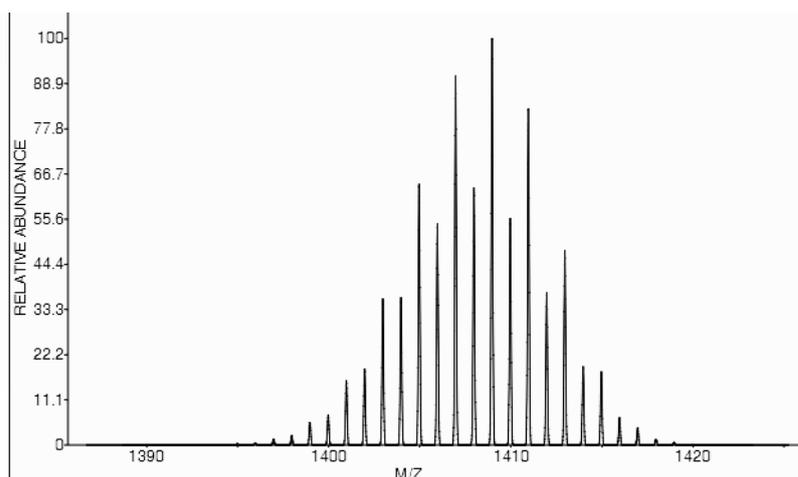
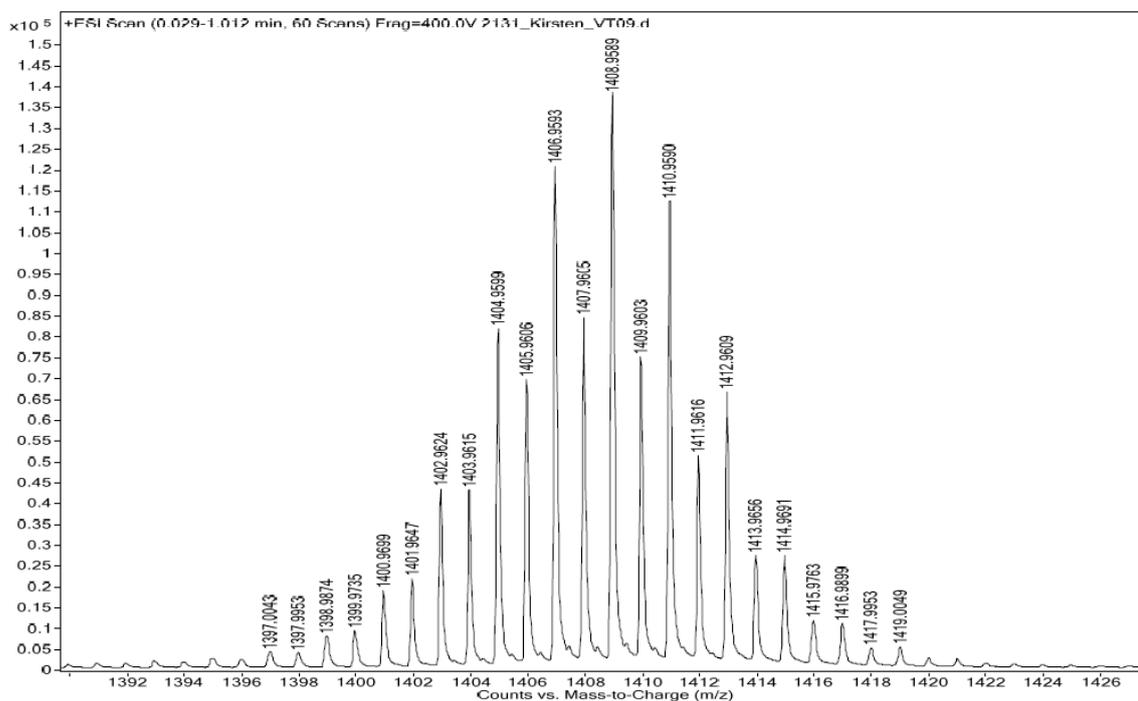


Figura 4.44. Representação da estrutura dos compostos $[\{ReO(OMe)\}_2(L3-Se,O)_2]$ **3f** e $[\{Re_2O_3\}_2(L3-Se,O)_4]$ **3g**.

Segundo os compostos caracterizados estruturalmente por Nguyen e colaboradores, pode-se inferir que nos compostos **3f** e **3g** cada ligante forma dois quelatos aroilselenourea com dois núcleos de oxorênio(V) no plano equatorial. O ambiente de coordenação octaédrico é completado pelo átomo de oxigênio de ligante metoxo ou oxo.



(a)

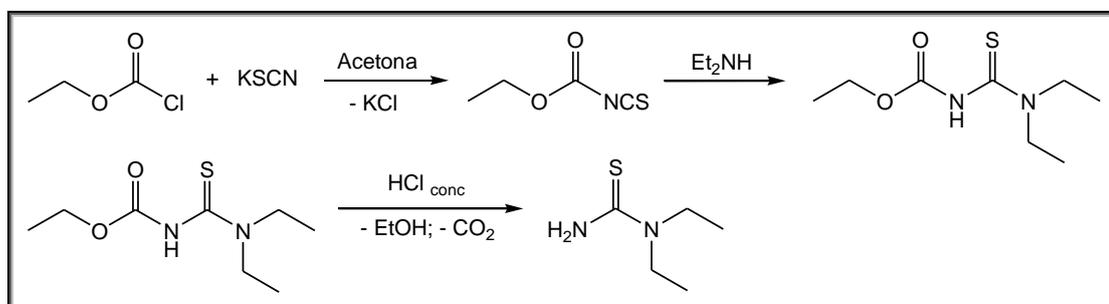


(b)

Figura 4.45. (a) Distribuição isotópica calculada para o íon $[\text{ReO}_2(\text{OMe})(\text{L}_3)_2]^+$, utilizando-se o programa ChemCalc^{40,41}; (b) Pico experimental referente ao íon $[\text{ReO}_2(\text{OMe})(\text{L}_3)_2]^+$.

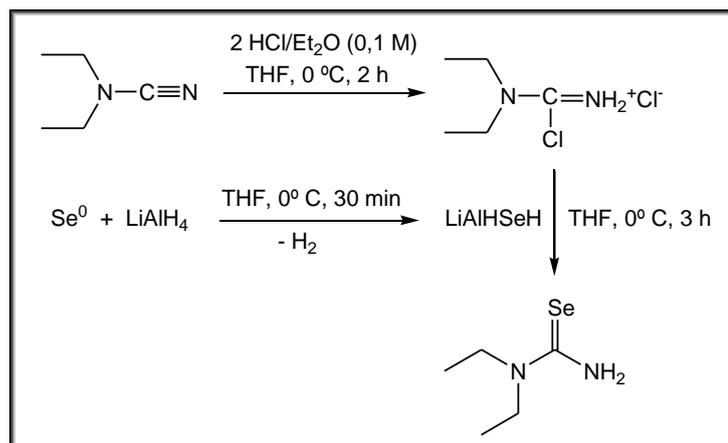
4.3 Dipicolinoilbís(N,N-dietilcalcogenoureas)

O fato de o trabalho iniciar com a utilização de um derivado dipicolínico (contém um anel piridínico) leva à necessidade da síntese prévia da N,N-dietiltiourea ou da N,N-dietilselenourea para condensação com o dicloreto de 2,6-dicarbonilpiridina. A síntese da N,N-dietiltiourea foi descrita por Hartmann & Reuther (1973).⁷⁴ O Esquema 4.11 apresenta as reações utilizadas para o preparo da N,N-dietiltiourea, a partir do cloroformiato de etila e tiocianato de potássio, seguida da adição da N,N-dietilamina. O derivado aciltiourea formado é então hidrolisado para formar a N,N-dietiltiourea de interesse.



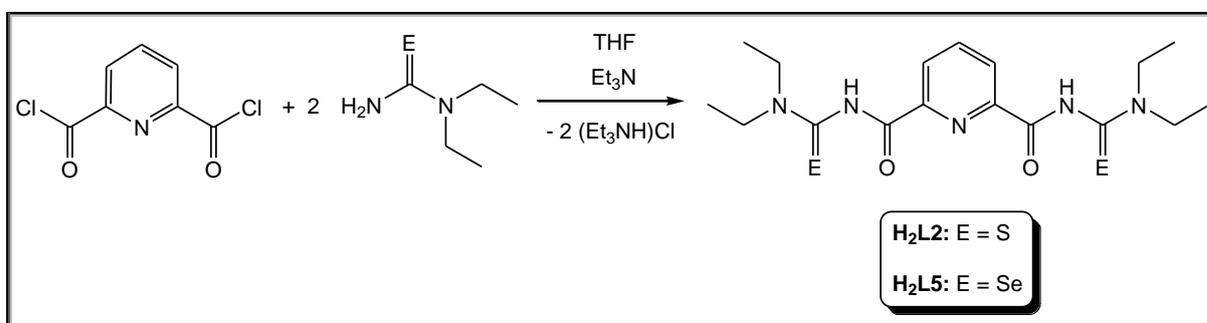
Esquema 4.11. Representação das reações utilizadas para o preparo da N,N-dietiltiourea.

A síntese da N,N-dietilselenourea é realizada a partir da N,N-dietilcianamida usando LiAlHSeH (preparado a partir de selênio elementar e LiAlH_4), conforme o Esquema 4.12. A síntese da N,N-dietilselenourea foi reportada por Koketsu e colaboradores, em 2001.⁷⁵ Porém, detalhes importantes da reação da cianamida com HCl em éter e do procedimento para isolamento do produto somente foram descritos por Koketsu e colaboradores, em 2002.⁷⁶ É fundamental destacar que deve-se utilizar solução de HCl em éter anidro. Devido à grande sensibilidade da N,N-dietilselenourea à luz, o ideal é utilizá-la logo após o seu preparo. Caso contrário, ela deve ser guardada sob resfriamento, sob argônio e totalmente protegida da luz.



Esquema 4.12. Representação da reação de preparo da N,N-dietilselenourea.

A síntese do ligante dipicolinoil*bis*(N,N-dietiltiourea), H₂L₂, foi descrita por Schröder e colaboradores (2000).²⁶ Sem precedentes na literatura, o dipicolinoil*bis*(N,N-dietilselenourea), H₂L₅, foi sintetizado utilizando-se metodologia similar. O Esquema 4.13 apresenta a reação geral de síntese dos ligantes H₂L₂ e H₂L₅. A síntese de H₂L₅ foi realizada sob proteção da luz em todos os procedimentos, e o sólido obtido foi armazenado em frasco âmbar.

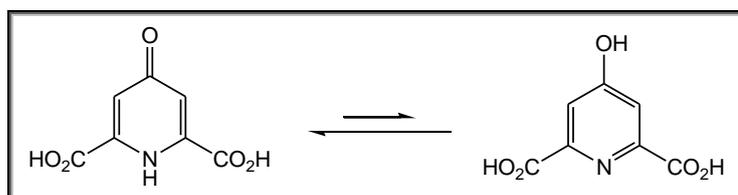


Esquema 4.13. Representação geral da reação de preparo dos ligantes dipicolinoil*bis*(N,N-dietiltiourea), H₂L₂, e dipicolinoil*bis*(N,N-dietilselenourea), H₂L₅.

A síntese de um ligante aroil*bis*(N,N-dietiltiourea) derivatizado também foi planejada. Optou-se por testar a síntese de um ligante dipicolinoil*bis*(N,N-dietiltiourea) contendo um sítio de ligação adicional no anel piridínico, com a intenção de criar a possibilidade de formação de estruturas supramoleculares. Um precursor conveniente para a composição destas estruturas seria com a inserção de um grupo OH neste anel. Nesta perspectiva, utilizou-se, como reagente de partida, o ácido chelidâmico (ácido 1,4-dihidro-4-oxopiridina-2,6-dicarboxílico). Este é convertido ao cloreto de acila correspondente pela reação com cloreto de tionila na

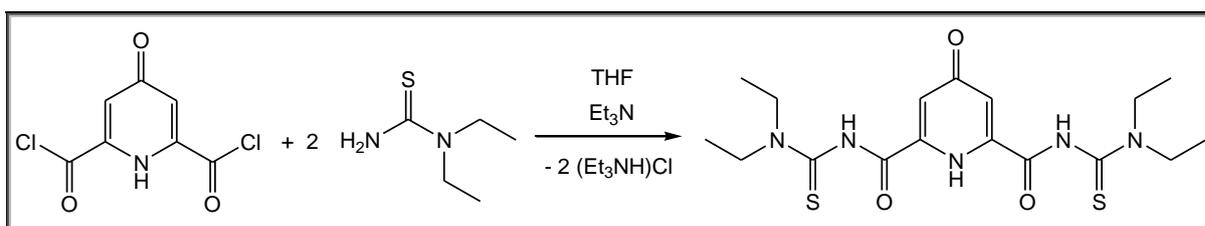
presença de gotas de DMF. A literatura é contraditória com relação ao produto cloreto de acila da reação, ou seja, se ele possui a estrutura de cloropiridina (derivada da forma hidroxipiridina)^{77,78,79} ou de piridônio.⁸⁰

O ácido chelidâmico possui equilíbrio tautomérico ceto-enólico, como mostra o Esquema 4.14. Tem sido sugerido que o ânion chelidamato tem predominantemente a estrutura de piridônio ao invés de estrutura de hidroxipiridina em uma variação de pH de 3,5 a 11.^{81,82} Isso poderia evitar a substituição do grupo “OH” no anel por Cl.

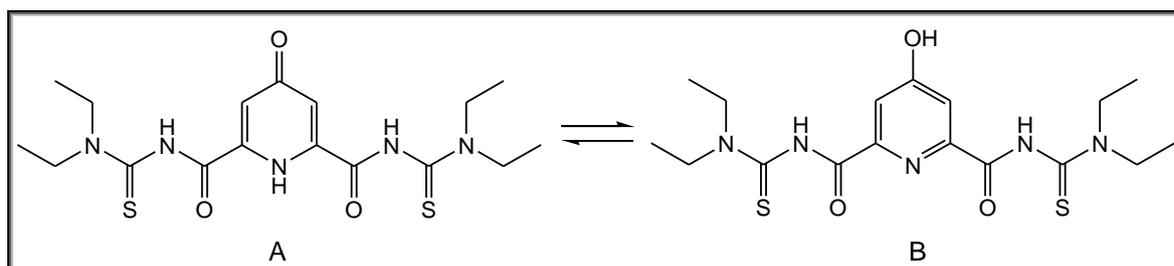


Esquema 4.14. Equilíbrio tautomérico entre as formas ceto e enol do ácido chelidâmico.

Seguindo-se a metodologia de síntese do ligante H₂L₂, não-derivatizado, foi feita a condensação do dicloreto de acila com dois equivalentes da N,N-dietiltioureia, com o intuito de obter o ligante 4-oxodipicolinoilbis(N,N-dietiltioureia) – H₃L₄, conforme o Esquema 4.15. O ligante poderia ser, então, denominado chelidamoilbis(N,N-dietiltioureia), e ser representado na forma A ou B, segundo o Esquema 4.16.

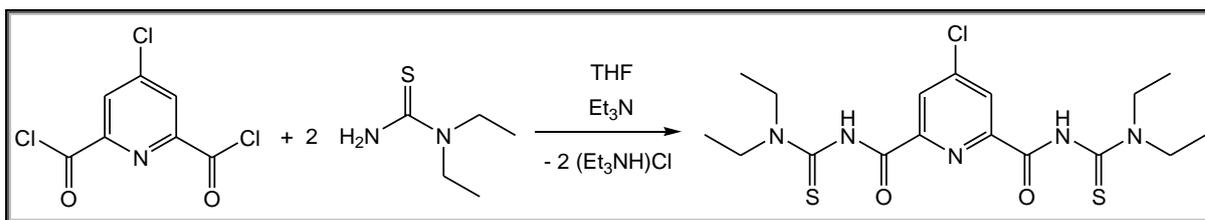


Esquema 4.15. Representação da reação de síntese de preparo do ligante chelidamoilbis(N,N-dietiltioureia), H₃L₄.



Esquema 4.16. Representação do ligante derivatizado pretendido, H₃L₄: (A) oxo (B) hidroxi.

No entanto, com a formação do dicloreto de acila contendo a derivatização 4-cloropiridina, o ligante 4-clorodipicolinoil*bis*(N,N-dietiltioureia) – H₂L4 – é obtido, segundo o Esquema 4.17. A presença do substituinte Cl torna-se, também, interessante no sentido de possibilitar interações metal M···Cl com moléculas vizinhas, bem como possibilitar formação de ligações de hidrogênio com moléculas de solvente como, por exemplo, O–H···Cl.



Esquema 4.17. Representação da reação de preparo do ligante 4-clorodipicolinoil*bis*(N,N-dietiltioureia), H₂L4.

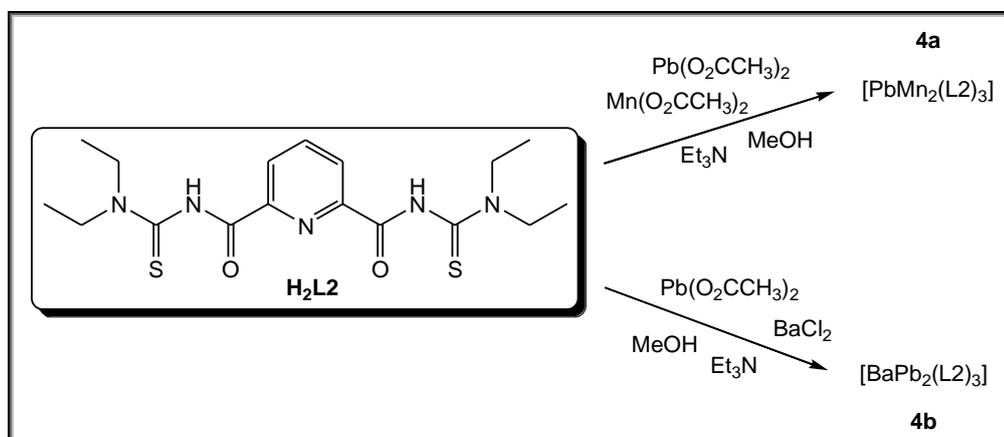
Serão inicialmente discutidas as reações realizadas com as aroil*bis*(tioureias) H₂L2 e H₂L4 na tentativa de formação de complexos trinucleares. Na sequência, serão discutidos as reações realizadas e os compostos obtidos com a aroil*bis*(selenoureia) H₂L5.

4.3.1 Compostos com dipicolinoil*bis*(N,N-dietiltioureia), H₂L2

O ligante dipicolinoil*bis*(N,N-dietiltioureia), H₂L2, possui um anel piridínico em substituição ao anel benzênico do ligante H₂L1, descrito anteriormente. A presença do átomo doador N no anel piridínico possibilita a formação de compostos trinucleares, como demonstrado por Jesudas.²⁹ Dessa forma, decidiu-se explorar a síntese de compostos trinucleares contendo Pb^{II}, realizando-se combinações com outros íons metálicos, uma vez que este metal não havia sido utilizado pelo grupo de pesquisa da FU-Berlin. Chumbo(II) pode ser interessante na combinação com outros íons metálicos de raios iônicos diferentes e dureza pouco diferenciada, uma vez que Pb^{II} é considerado como sendo um ácido macio de fronteira. Assim, dependendo da

combinação de metais utilizada, ele pode preferir coordenar-se na cavidade interna ou nas extremidades formadas pelos ligantes dipicolinoil*bis*(tioureias).

A ideia inicial foi utilizar Pb^{II} em substituição aos metais alcalino-terrosos utilizados por Jesudas na combinação com metais de transição da primeira série.²⁹ Diversas combinações de metais – [M^{II}Pb^{II}M^{II}] (M = metal de transição da primeira série: Mn, Co, Ni, Cu, Zn) – foram testadas com o ligante H₂L2. O composto trinuclear [Mn^{II}Pb^{II}Mn^{II}] foi inicialmente obtido, conforme o Esquema 4.18. A sistemática de reações foi estendida para as combinações de Pb^{II} com Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} e Zn^{II}, as quais serão discutidas no decorrer do trabalho. Ainda, como pode ser visualizado no Esquema 4.18, foi realizada reação com a combinação Pb^{II} e Ba^{II}, sendo obtido o composto trinuclear [Pb^{II}Ba^{II}Pb^{II}], de composição [BaPb₂(L2)₃] **4b**. Neste caso, Pb^{II} substituiu o metal de transição utilizado nos sistemas trinucleares [M^{II}Ba^{II}M^{II}] sintetizados por Jesudas.²⁹ O composto [PbMn₂(L2)₃] **4a** foi obtido na forma de sólido laranja e o composto [BaPb₂(L2)₃] **4b**, na forma de sólido amarelo, em altos rendimentos.



Esquema 4.18. Reações de obtenção dos compostos trinucleares **4a** e **4b** envolvendo o ligante dipicolinoil*bis*(*N,N*-diétiltioureia), H₂L2.

Os compostos **4a** e **4b** foram analisados por difração de raios X em monocristal. Estes dois compostos mostram, claramente, que a combinação de Pb^{II} com Mn^{II} ou Ba^{II} leva a estruturas diferentes quanto à posição de coordenação do átomo de Pb em cada composto. Na combinação com Mn, o átomo de Pb ocupa a posição central do composto, coordenando-se a átomos de N e O (composto **4a**), já na combinação com Ba, ele se coordena nas posições laterais pelos átomos de S e O (composto **4b**). Diversos fatores influenciam na formação dos produtos: o caráter

duro/macio dos metais envolvidos, o tamanho da cavidade (formada na combinação dos ligantes) juntamente com o tamanho dos íons M^{2+} , geometria dos metais, etc.

Além da caracterização por raios X em monocristal, os compostos **4a** e **4b** foram caracterizados por espectrometria de massas, análise elementar e espectroscopia de infravermelho. Apesar de ambos serem solúveis somente em dimetilsulfóxido ou piridina, sinais referentes aos compostos trinucleares foram observados nos espectros de massas correspondentes. Para **4a**, os sinais em m/z 1520 e 1489, referentes aos íons $[M + Na]^+$ e $[M + H]^+$, comprovam a composição $[PbMn_2(L2)_3]$. Para **4b**, os sinais em m/z 1756 e 1734, referentes aos íons $[M + Na]^+$ e $[M + H]^+$, comprovam a composição $[BaPb_2(L2)_3]$. Os espectros de infravermelho de ambos apresentam grande similaridade, com ausência de estiramento N-H e deslocamento da banda CO para $1579/1549/1490\text{ cm}^{-1}$ para **4a** e $1576/1548/1499\text{ cm}^{-1}$ para **4b**.

Cristais do composto $[PbMn_2(L2-S,O,N)_3]$ **4a** foram obtidos em piridina. O composto **4a** cristalizou no sistema cristalino Trigonal e calculado inicialmente no grupo espacial $R\bar{3}$, e após os dados foram convertidos para o grupo espacial de maior simetria $R-3$. Um terço da molécula foi calculado na unidade assimétrica, ou seja, os átomos de Pb e Mn com ocupância de $1/3$ e um ligante inteiro. Os átomos metálicos localizam-se, portanto, sob um eixo de ordem 3, e a molécula completa é gerada por um operação de simetria C_3 . O átomo de Pb ocupa a cavidade central da molécula, coordenando-se aos átomos de N e O, e os átomos de Mn ocupam as posições das extremidades, coordenando-se aos átomos de S e O, como mostra a Figura 4.46. O ângulo Mn-Pb-Mn é de 180° , como pode ser visto na projeção da Figura 4.47.

Devido ao elevado número de coordenação (NC = 9) observado para Pb^{II} neste composto e inexistência de distorção na coordenação dos átomos doadores, é possível dizer que o par isolado de elétrons $6s^2$ está estereoquimicamente inativo. Os átomos doadores estão coordenados simetricamente ao átomo Pb1, exigência do eixo de ordem 3 situado sobre o mesmo.

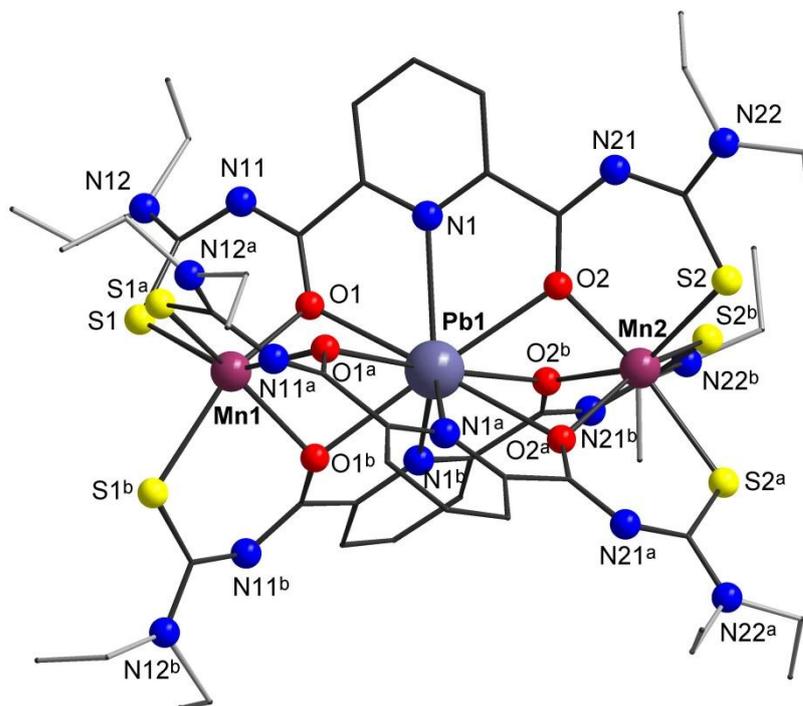


Figura 4.46. Projeção da estrutura molecular do composto trinuclear **4a**, $[\text{PbMn}_2(\text{L2-S,O,M})_3]$. Códigos de simetria: ^a 1-y, x-y, z; ^b 1-x+y, 1-x, z.

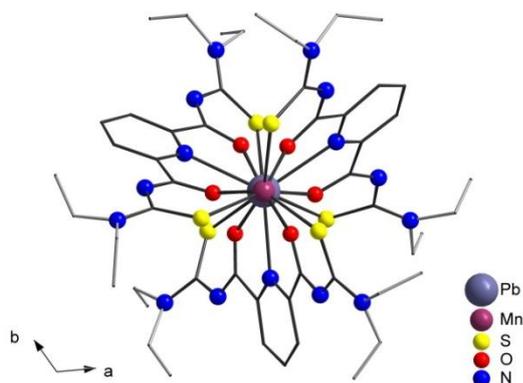


Figura 4.47. Projeção da estrutura molecular do composto **4a** $[\text{PbMn}_2(\text{L2})_3]$ na direção do alinhamento dos átomos de Mn das extremidades.

As distâncias $\text{Pb1}\cdots\text{Mn1}$ e $\text{Pb1}\cdots\text{Mn2}$ no composto **4a** são de 3,579(4) e 3,616(4) Å, respectivamente. Estas distâncias encontram-se entre a soma dos raios covalentes⁸³ e os raios de van der Waals⁶⁰ para Pb e Mn. Na Figura 4.48, as interações $\text{Pb}\cdots\text{Mn}$ estão representadas em linhas pontilhadas cinza. Também podem ser visualizados os ambientes de coordenação dos íons Pb^{2+} e Mn^{2+} em **4a**.

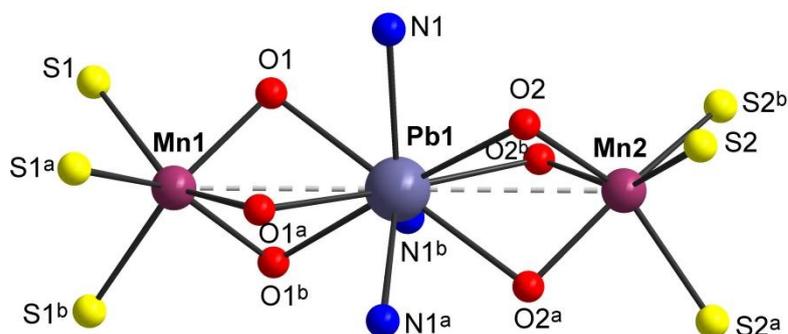


Figura 4.48. Representação do ambiente de coordenação dos átomos de Pb e Mn no composto **4a**, $[\text{PbMn}_2(\text{L2-S,O,N})_3]$. Códigos de simetria: ^a 1-y, x-y, z; ^b 1-x+y, 1-x, z.

O átomo de Pb1 do composto **4a**, $[\text{PbMn}_2(\text{L2})_3]$, possui um ambiente de coordenação N_3O_6 . Considerando-se que os três átomos doadores N dos anéis piridínicos estão em um plano, três átomos de O de grupos carbonílicos estão situados acima deste plano e os outros três átomos de O carbonílicos encontram-se situados abaixo deste. Analisando-se os ângulos de ‘torção’⁸⁴ a partir da projeção das faces triangulares formadas pela coordenação dos átomos de oxigênio ao átomo de Pb1, os átomos de O estão arranjados de forma octaédrica ao redor do átomo de Pb1, uma vez que estes ângulos são de aproximadamente 53° . Com a coordenação adicional dos átomos doadores N, a geometria pode ser definida como octaédrica tricapuzada. A Figura 4.49 mostra as projeções das faces triangulares formadas pela coordenação a partir dos átomos de oxigênio carbonílicos e do poliedro de coordenação do átomo de Pb1 no composto **4a**.

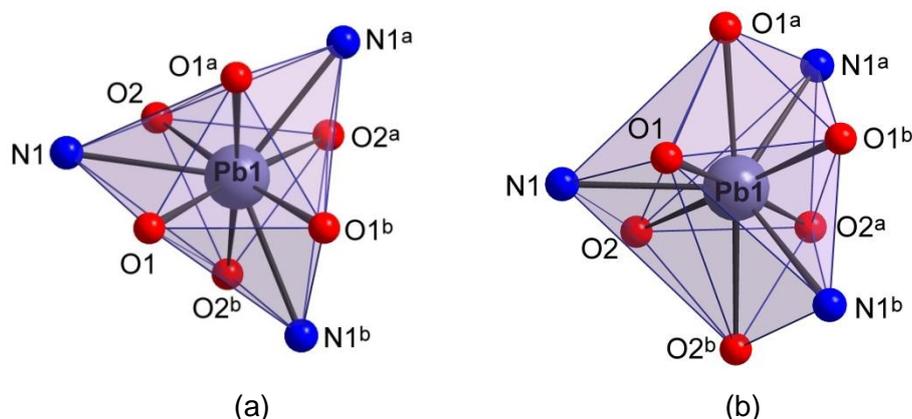


Figura 4.49. (a) Projeção das faces triangulares formadas pela coordenação dos átomos de oxigênio carbonílicos; (b) Projeção do poliedro de coordenação do átomo de Pb1 do composto trinuclear **4a**, $[\text{PbMn}_2(\text{L2})_3]$. Códigos de simetria: ^a 1-y, x-y, z; ^b 1-x+y, 1-x, z.

Os átomos de Mn do composto **4a** são hexacoordenados, possuindo um ambiente de coordenação O_3S_3 . Para determinação da geometria, avalia-se o ângulo *twist* Φ , calculado a partir do ângulo da projeção na direção M-Cen (onde Cen é o centroide dos triângulos da frente e de trás), conforme a Figura 4.50. Quando o ângulo de torção é de 0° , tem-se uma geometria trigonal prismática ideal (simetria D_{3h}), e quando o ângulo é igual a 60° , a geometria octaédrica é ideal (simetria O_h).⁸⁴ Os ângulos *twist* $\Phi_{O_1S_1}$ e $\Phi_{O_2S_2}$ são inferiores a 30° (aproximadamente 22°), como pode ser visto na Figura 4.51(a). Dessa forma, a geometria dos átomos de Mn pode ser descrita como trigonal prismática. A projeção dos poliedros de coordenação dos átomos de Mn1 e Mn2 do composto **4a** pode ser visualizada na Figura 4.51(b).

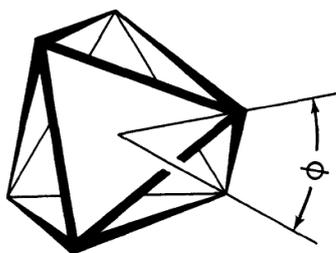


Figura 4.50. Ângulo *twist* em complexos hexacoordenados.⁸⁵

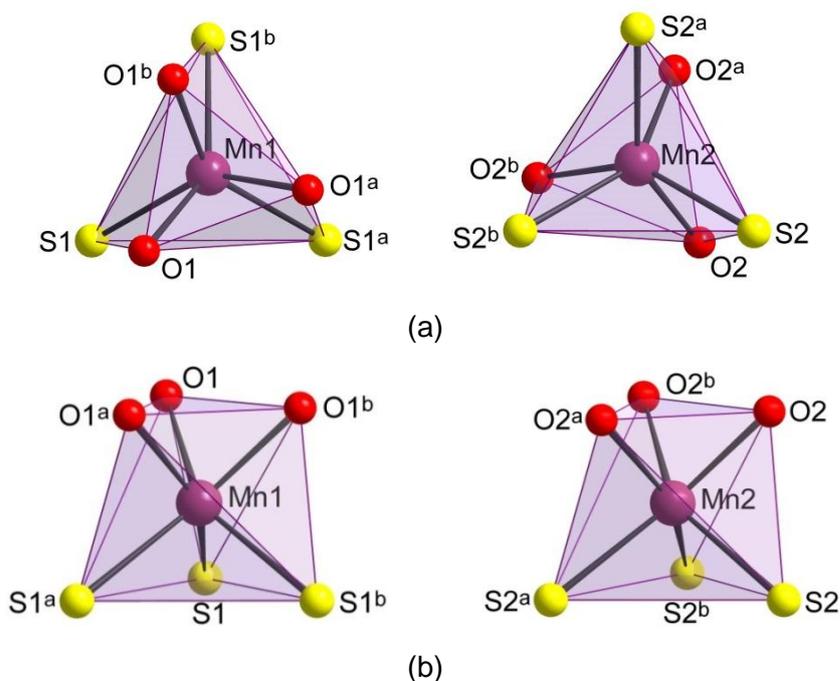


Figura 4.51. (a) Projeção das faces triangulares formadas pelos átomos de O e S coordenados aos átomos de Mn1 e Mn2; (b) Projeção dos poliedros de coordenação dos átomos de Mn1 e Mn2 do composto trinuclear **4a**, $[PbMn_2(L_2)_3]$. Códigos de simetria: ^a 1-y, x-y, z; ^b 1-x+y, 1-x, z.

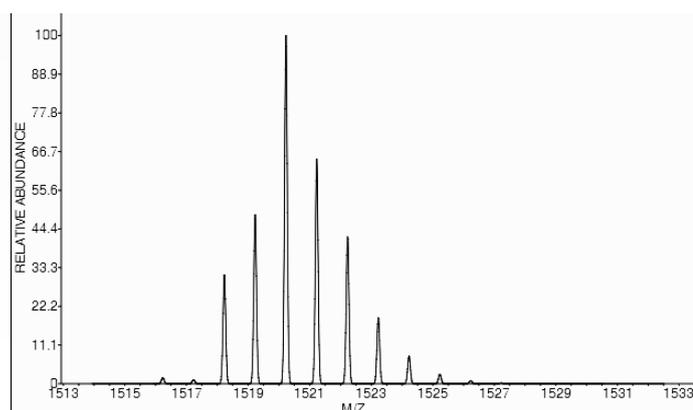
A Tabela 4.13 reúne os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4a**.

Tabela 4.13. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **4a**, [PbMn₂(L2)₃].

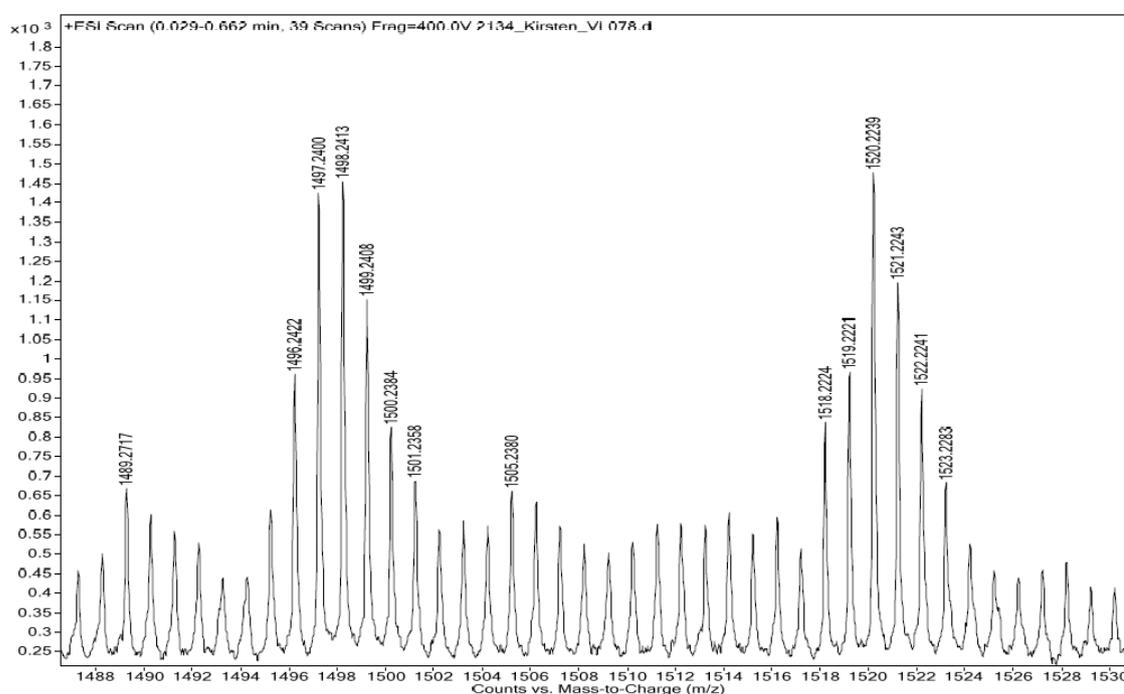
Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Pb1-O1	2,618(4)	O1-Pb1-O1 ^a	63,87(15)
Pb1-O2	2,647(4)	O1-Pb1-O2	119,18(15)
Pb1-N1	2,728(5)	O1 ^a -Pb1-O2	114,99(15)
		O1 ^b -Pb1-O2	176,27(13)
		O2-Pb1-O2 ^a	62,12(17)
		O1-Pb1-N1	59,92(14)
		O1-Pb1-N1 ^a	123,06(14)
		O1-Pb1-N1 ^b	83,77(14)
		O2-Pb1-N1	59,64(15)
		O2-Pb1-N1 ^a	92,60(15)
		O2-Pb1-N1 ^b	121,68(16)
		N1-Pb1-N1 ^a	119,927(10)
		N1-Pb1-N1 ^b	119,928(9)
Mn1-O1	2,197(4)	O1-Mn1-O1 ^a	78,16(17)
Mn1-S1	2,5585(19)	O1-Mn1-S1	78,88(12)
		O1-Mn1-S1 ^a	118,65(12)
		O1-Mn1-S1 ^b	147,67(13)
		S1-Mn1-S1 ^a	92,64(6)
Mn2-O2	2,170(5)	O2 ^a -Mn2-O2	78,03(18)
Mn2-S2	2,534(2)	O2-Mn2-S2	79,28(13)
		O2-Mn2-S2 ^a	148,66(17)
		O2-Mn2-S2 ^b	117,76(17)
		S2-Mn2-S2 ^a	92,61(9)
S1-C12	1,701(8)		
S2-C22	1,712(10)		
O1-C11	1,269(7)		
O2-C22	1,261(8)		

Operadores de simetria: ^a 1-y, x-y, z; ^b 1-x+y, 1-x, z.

No espectro de massas do composto **4a**, os sinais em *m/z* 1520 e 1489, referentes aos íons [M + Na]⁺ e [M + H]⁺, foram identificados. A Figura 4.52 mostra o pico simulado para o íon [PbMn₂(L2)₃ + Na]⁺ (íon [M + Na]⁺) e o pico obtido experimentalmente.



(a)



(b)

Figura 4.52. (a) Distribuição isotópica calculada para o íon $[\text{PbMn}_2(\text{L2})_3 + \text{Na}]^+$, utilizando-se o programa ChemCalc^{40,41}; (b) Pico experimental referente ao íon $[\text{PbMn}_2(\text{L2})_3 + \text{Na}]^+$. O íon $[\text{PbMn}_2(\text{L2})_3 + \text{H}]^+$ também pode ser visualizado, em m/z 1498.

Devido ao perfeito alinhamento dos átomos metálicos no composto **4a**, uma simetria de ordem três é existente no composto, que cristalizou no grupo espacial Trigonal $R\text{-}3$ (sistema cristalino Trigonal). A Figura 4.53 apresenta o diagrama com os elementos de simetria referentes a este grupo espacial e a projeção da cela unitária do composto **4a**.

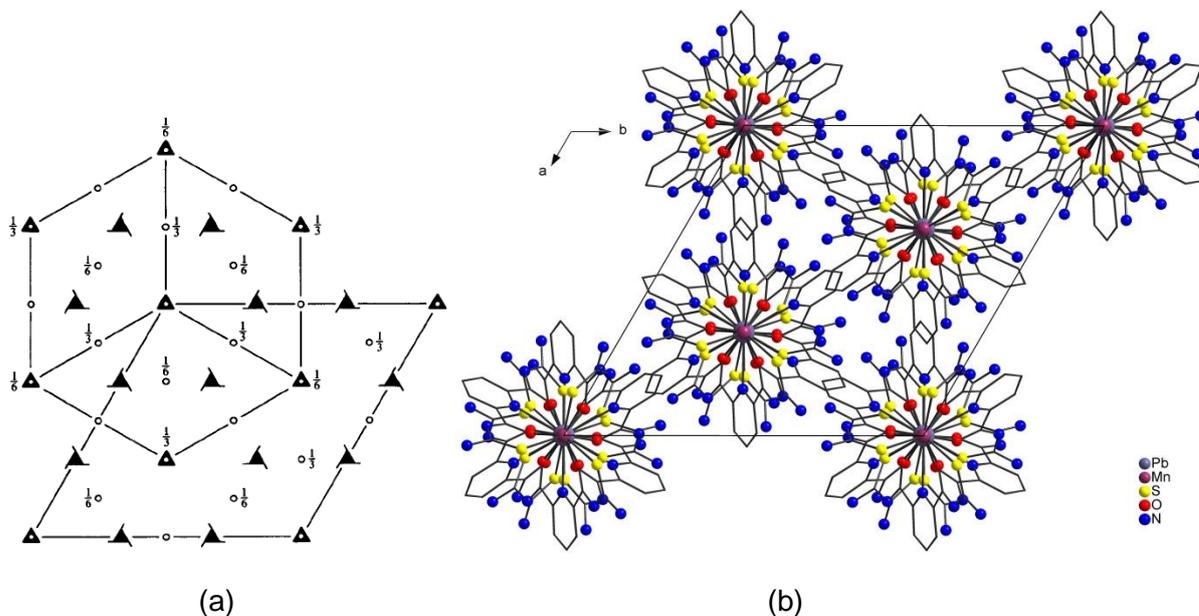


Figura 4.53. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial $R\bar{3}$ (nº 148) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da cela unitária do composto **4a** no plano ab . Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos etilas dos ligantes.

Cristais do composto $[\text{BaPb}_2(\text{L2-S,O,N})_3]$ **4b** foram obtidos em dimetilsulfóxido. O composto **4b** cristalizou no sistema cristalino Monoclínico e foi calculado inicialmente no grupo espacial $P2_1/n$. Ao final, os dados foram convertidos para o grupo espacial padrão $P2_1/c$. A molécula completa compõe a unidade assimétrica. O átomo de Ba ocupa a cavidade central da molécula, coordenando-se aos átomos de N e O, e os átomos de Pb ocupam as posições das extremidades, coordenando-se aos átomos de S e O, como mostra a Figura 4.54.

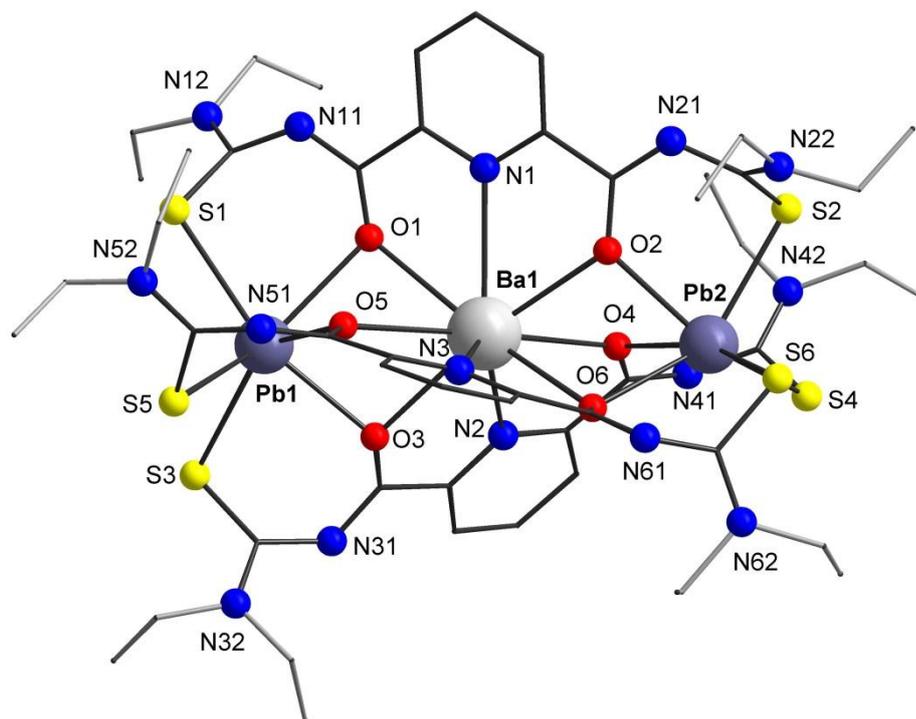


Figura 4.54. Projeção da estrutura molecular do composto trinuclear **4b**, $[\text{BaPb}_2(\text{L}_2)_3]$.

Há um deslocamento do átomo de Ba no composto **4b** quando observado o alinhamento dos átomos metálicos das extremidades, como pode ser visto na Figura 4.55. O ângulo Pb-Ba-Pb é de $172,37(2)^\circ$. O fator determinante para este deslocamento pode ser atribuído ao efeito do par isolado de elétrons no arranjo dos átomos de O e S dos ligantes ao redor dos átomos de Pb que estão nas extremidades.

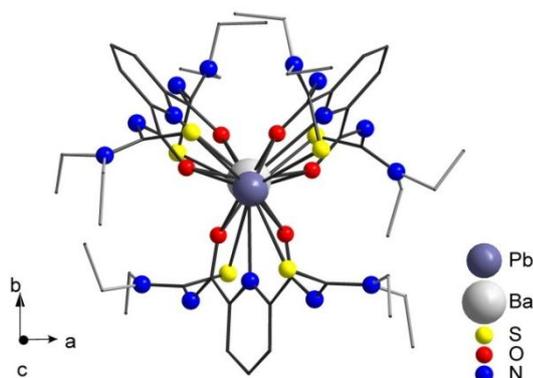


Figura 4.55. Projeção da estrutura molecular do composto **4b**, $[\text{BaPb}_2(\text{L}_2)_3]$, na direção do alinhamento dos átomos de Pb das extremidades.

As distâncias Ba1...Pb1 e Ba1...Pb2 no composto **4b** são de 3,946(2) e 3,977(2) Å, respectivamente. Estas distâncias encontram-se entre a soma dos raios covalentes⁸³ e os raios de van der Waals⁶⁰ para Ba e Pb. Na Figura 4.56, as interações Ba...Pb estão representadas em linhas pontilhadas cinza. Podem ser visualizados, também, os ambientes de coordenação dos íons Ba²⁺ e Pb²⁺ em **4b**.

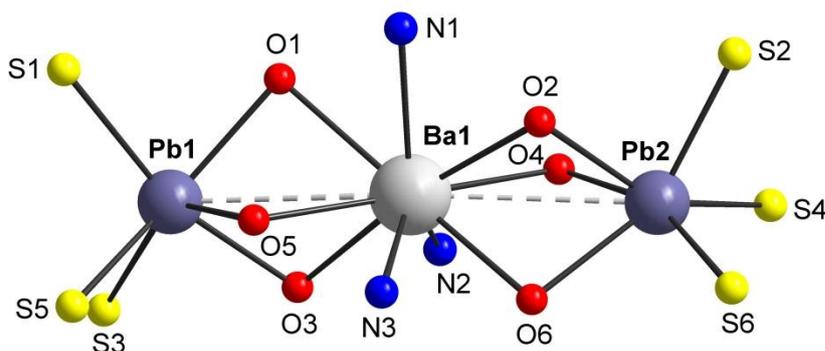


Figura 4.56. Representação do ambiente de coordenação dos átomos de Ba e Pb no composto **4b**, [BaPb₂(L2-S,O,N)₃].

O átomo de Ba1 no composto **4b**, [BaPb₂(L2)₃], possui o ambiente de coordenação N₃O₆, similar ao Pb1 no composto **4a**. Considerando-se que os três átomos doadores N dos anéis piridínicos estão em um plano, três átomos de O de grupos carbonílicos estão situados acima deste plano e os outros três abaixo do plano. Assim, o poliedro de coordenação do átomo de Ba1 é um octaedro distorcido tricapuzado, uma vez que os ângulos *twist* são de aproximadamente 55°, considerando-se a projeção das faces formadas pelos átomos de oxigênio. A Figura 4.57 mostra as projeções das faces triangulares formadas pelos átomos de oxigênio carbonílicos e do poliedro de coordenação do átomo de Ba1 nonacoordenado no composto **4b**.

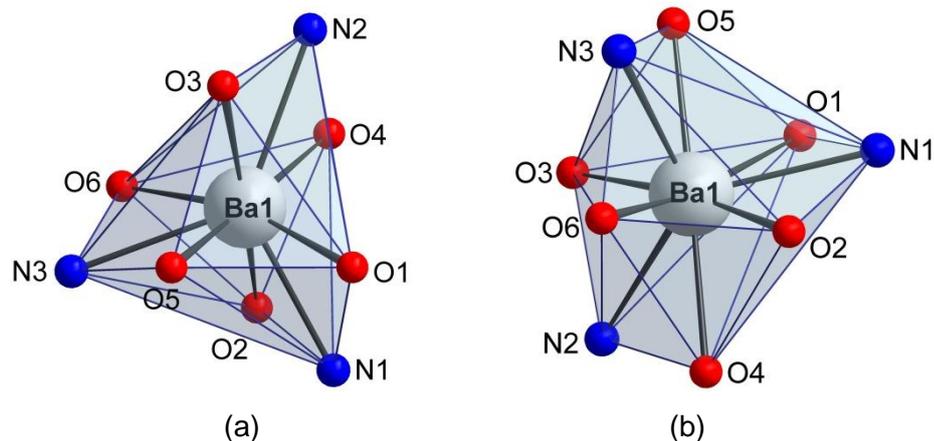


Figura 4.57. (a) Projeção das faces triangulares formadas pela coordenação dos átomos de oxigênio carbonílicos; (b) Projeção do poliedro de coordenação do átomo de Ba1 do composto trinuclear **4b**, $[\text{BaPb}_2(\text{L}2)_3]$.

Os átomos de Pb, posicionados nas extremidades do composto **4b**, são hexacoordenados. Por existir distorção da distribuição dos ligantes ao redor dos átomos de Pb em função da influência do par isolado de elétrons, a geometria de coordenação será tratada, para este composto, como octaédrica distorcida. A Figura 4.58 apresenta os poliedros de coordenação dos átomos de Pb que compõem o composto **4b**. Na Tabela 4.14 encontram-se os principais comprimentos e ângulos de ligação para **4b**.

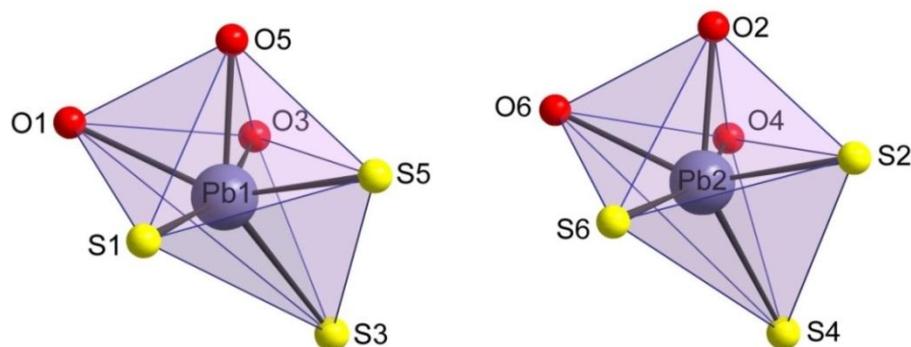


Figura 4.58. Projeção dos poliedros de coordenação dos átomos de Pb1 e Pb2 do composto trinuclear **4b**, $[\text{BaPb}_2(\text{L}2)_3]$.

Tabela 4.14. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **4b**, [BaPb₂(L2)₃].

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Ba1-O1	2,856(7)	O1-Ba1-O2	111,23(18)
Ba1-O2	2,772(6)	O1-Ba1-O3	77,08(19)
Ba1-O3	2,815(6)	O1-Ba1-O4	115,36(19)
Ba1-O4	2,820(6)	O1-Ba1-O5	60,97(18)
Ba1-O5	2,801(6)	O1-Ba1-O6	166,39(16)
Ba1-O6	2,823(7)	O2-Ba1-O3	171,2(2)
Ba1-N1	2,947(7)	O2-Ba1-O4	64,78(17)
Ba1-N2	3,008(6)	O2-Ba1-O5	121,10(16)
Ba1-N3	2,932(7)	O2-Ba1-O6	62,07(18)
		O3-Ba1-O4	109,45(15)
		O3-Ba1-O5	65,05(17)
		O3-Ba1-O6	110,46(19)
		O4-Ba1-O5	173,57(18)
		O4-Ba1-O6	73,62(19)
		O5-Ba1-O6	111,03(18)
		O1-Ba1-N1	55,97(19)
		O1-Ba1-N2	97,9(2)
		O1-Ba1-N3	112,7(2)
		O2-Ba1-N1	56,1(2)
		O2-Ba1-N2	119,35(18)
		O2-Ba1-N3	85,45(19)
		O3-Ba1-N1	132,6(2)
		O3-Ba1-N2	54,83(17)
		O3-Ba1-N3	94,16(19)
		O4-Ba1-N1	97,13(18)
		O4-Ba1-N2	54,70(17)
		O4-Ba1-N3	129,8(2)
		O5-Ba1-N1	85,06(19)
		O5-Ba1-N2	119,54(18)
		O5-Ba1-N3	55,5(2)
		O6-Ba1-N1	114,4(2)
		O6-Ba1-N2	95,7(2)
		O6-Ba1-N3	56,6(2)
		N1-Ba1-N2	131,6(2)
		N1-Ba1-N3	97,96(18)
		N2-Ba1-N3	130,5(2)

Continuação da Tabela 4.14.

Pb1-O1	2,674(5)	O1-Pb1-O3	85,06(19)
Pb1-O3	2,551(7)	O1-Pb1-O5	67,72(19)
Pb1-O5	2,468(7)	O3-Pb1-O5	74,0(2)
Pb1-S1	2,864(3)	O1-Pb1-S1	78,16(14)
Pb1-S3	2,995(3)	O1-Pb1-S3	139,89(15)
Pb1-S5	2,738(2)	O1-Pb1-S5	139,41(15)
		O3-Pb1-S1	163,21(13)
		O3-Pb1-S3	77,06(14)
		O3-Pb1-S5	105,58(15)
		O5-Pb1-S1	99,35(17)
		O5-Pb1-S3	137,04(17)
		O5-Pb1-S5	77,67(14)
		S1-Pb1-S3	116,17(8)
		S1-Pb1-S5	87,53(7)
		S3-Pb1-S5	80,43(7)
Pb2-O2	2,498(7)	O2-Pb2-O4	73,4(2)
Pb2-O4	2,515(7)	O2-Pb2-O6	68,13(19)
Pb2-O6	2,648(5)	O4-Pb2-O6	81,8(2)
Pb2-S2	2,776(2)	O2-Pb2-S2	78,10(14)
Pb2-S4	2,960(3)	O2-Pb2-S4	141,65(17)
Pb2-S6	2,921(3)	O2-Pb2-S6	104,04(17)
		O4-Pb2-S2	105,39(15)
S1-C12	1,700(8)	O4-Pb2-S4	78,09(14)
S2-C22	1,726(11)	O4-Pb2-S6	160,45(14)
S3-C32	1,691(11)	O6-Pb2-S2	141,95(15)
S4-C42	1,710(12)	O6-Pb2-S4	132,23(15)
S5-C52	1,737(10)	O6-Pb2-S6	79,38(16)
S6-C62	1,712(11)	S2-Pb2-S4	85,44(7)
O1-C11	1,278(10)	S2-Pb2-S6	92,75(8)
O2-C21	1,298(10)	S4-Pb2-S6	111,20(8)
O3-C31	1,291(11)		
O4-C41	1,287(11)		
O5-C51	1,248(11)		
O6-C61	1,286(12)		

O composto **4b** cristalizou em grupo espacial Monoclínico $P2_1/c$. A distorção na coordenação dos átomos doadores aos átomos de Pb provocada pelo par isolado de elétrons, pode ter levado à cristalização do composto em grupo espacial de menor simetria, quando comparado a **4a**. A Figura 4.59 apresenta o diagrama com os elementos de simetria referentes a este grupo espacial e a projeção da cela unitária do composto **4b**.

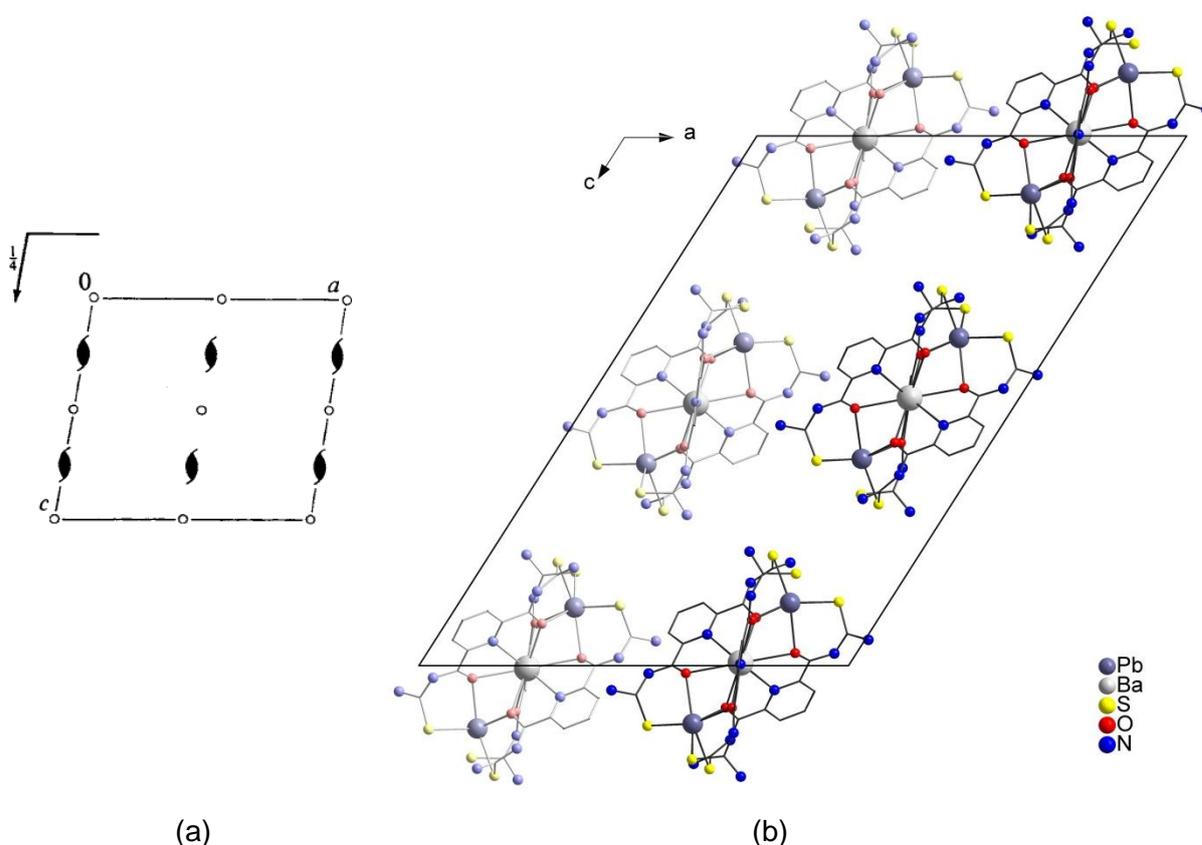
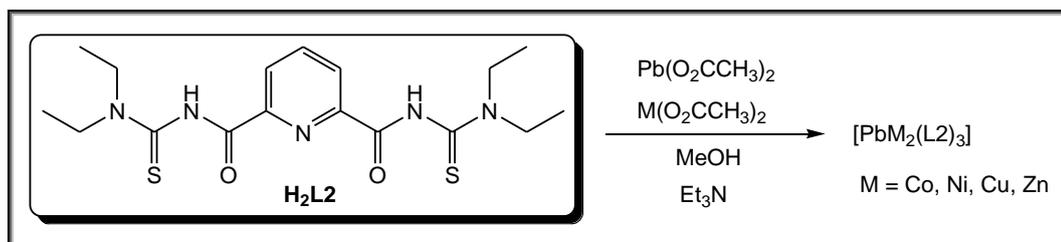


Figura 4.59. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$ (nº 14) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da cela unitária do composto **4b** no plano ac . Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos etilas dos ligantes.

Tendo em vista o composto trinuclear $[Mn^{II}Pb^{II}Mn^{II}]$ obtido, de composição $[PbMn_2(L2-S,O,M)_3]$ **4a**, foram testadas as combinações de metais Pb^{II} com Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} e Zn^{II} , conforme está representado no Esquema 4.19, na tentativa de obtenção de compostos trinucleares $[M^{II}Pb^{II}M^{II}]$.



Esquema 4.19. Proposta de reações para obtenção dos compostos $[PbM_2(L2)_3]$, onde $M = Co, Ni, Cu$ ou Zn , envolvendo o ligante dipicolinoilbis(N,N-dietiltiureia), H_2L2 .

No caso das reações do ligante H₂L2 envolvendo combinações de Pb^{II} com Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} e Zn^{II}, poderia-se propor, também, a partir do caráter duro/macio dos átomos envolvidos, compostos com a composição [MPb₂(L2)₃]. Íons Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺, enquanto ácidos de fronteira,^{86,87} poderiam ser levados a ocupar a posição central de coordenação do ligante, ao passo que o ácido macio de fronteira Pb²⁺, as duas posições das extremidades. Isso exigiria um número de coordenação muito elevado (NC = 9) para os íons Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺, o que inviabiliza a formação destas estruturas. Somente da reação envolvendo Pb^{II} e Ni^{II}, uma pequena quantidade de sólido laranja foi formada após o tempo de reação, sendo que para as combinações Pb^{II} com Co^{II} ou Cu^{II} foi possível isolar sólido (de coloração marrom claro e marrom escuro, respectivamente) somente com a evaporação de parte do solvente da reação. Da reação envolvendo Pb^{II} e Zn^{II}, nenhum sólido foi isolado com a evaporação do solvente por este voltar a se solubilizar.

Os sólidos obtidos das reações envolvendo Pb^{II} e Co^{II}, Ni^{II} ou Cu^{II} foram analisados por análise elementar e por espectroscopia no infravermelho. Pelo espectro no infravermelho dos sólidos foi possível verificar deslocamento da banda CO, indicando coordenação do ligante, desprotonado (devido à ausência de banda νNH). O resultado de análise elementar trouxe certa evidência da possibilidade de formação de algum composto de composição diferente de [PbM₂(L2)₃] (M = Co, Ni, Cu). Os sólidos foram dissolvidos em dimetilsulfóxido, sendo obtidos cristais somente do produto da reação com a combinação Pb^{II} e Ni^{II}. Os cristais formados foram placas hexagonais extremamente finas e apresentaram difração muito fraca. Mesmo assim, foi realizada uma medida com longo tempo de exposição e a estrutura pode ser calculada, no entanto, somente o refinamento anisotrópico dos átomos metálicos foi possível. Por esta razão, os dados cristalográficos não serão incluídos e discutidos. Apenas uma figura da estrutura será apresentada para discussão da química do composto. Assim, como pode ser visualizado na Figura 4.60, o composto formado é tetranuclear, e não trinuclear como planejado. Dois átomos de Pb, dois átomos de Ni e quatro ligantes compõem a estrutura do composto [Ni₂Pb₂(L2)₄] **4c**.

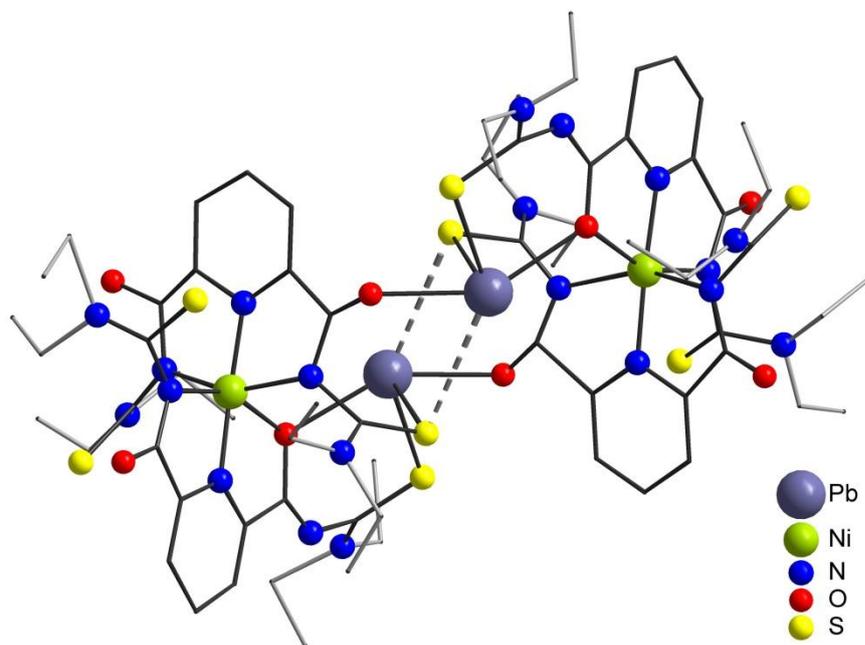


Figura 4.60. Projeção da estrutura do composto $[\text{Ni}_2\text{Pb}_2(\text{L}2)_4]$ **4c**.

No composto **4c** os átomos de Ni coordenam-se a átomos doadores N e a um átomo de O carbonílico, apresentando geometria octaédrica, e os átomos de Pb coordenam-se a átomos de O e S dos ligantes numa geometria gangorra, mostrando que o par isolado de elétrons está estereoquimicamente ativo. Os átomos de Pb interagem com um átomo de S adicional, estendendo a geometria para quadrática piramidal. Pode-se perceber que, para a formação do composto, os ligantes ficam bastante tensionados. No espectro de infravermelho, bandas em 1586/1560/1495 cm^{-1} mostram coordenação do ligante pelo oxigênio carbonílico. Banda intensa de νOH (de água, em 3443 cm^{-1}) é também observada, o que evidencia a formação de ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio e enxofre não coordenados dos ânions $[\text{L}2]^{2-}$ no composto **4c**, sendo este, portanto, bastante higroscópico.

Da reação 1:2 Pb/Ni, onde foi obtido o composto $[\text{Ni}_2\text{Pb}_2(\text{L}2)_4]$ **4c**, uma pequena quantidade de sólido verde claro foi isolado após evaporação de parte do solvente, o qual apresentou ligante coordenado pelo espectro no infravermelho. Acredita-se que um complexo binuclear de Ni^{II} tenha se formado, tendo em vista a quantidade de Ni que permaneceu em solução.

Uma segunda reação envolvendo a combinação Pb^{II} e Ni^{II} foi realizada com estequiometria invertida, ou seja, utilizando-se 2:1 Pb/Ni. Da reação também foi isolado sólido, tendo este coloração laranja claro. Devido à pequena quantidade de sólido obtida, todo o produto foi dissolvido em dimetilsulfóxido, solução na qual

blocos alaranjados pequenos se formaram. Estes foram analisados por difração de raios X em monocristal, e a estrutura molecular revelou um composto trimetálico, de composição $[\text{PbNi}_2(\text{L2})_3(\text{dmsso})]$ **4d**, como pode ser visualizado na Figura 4.61.

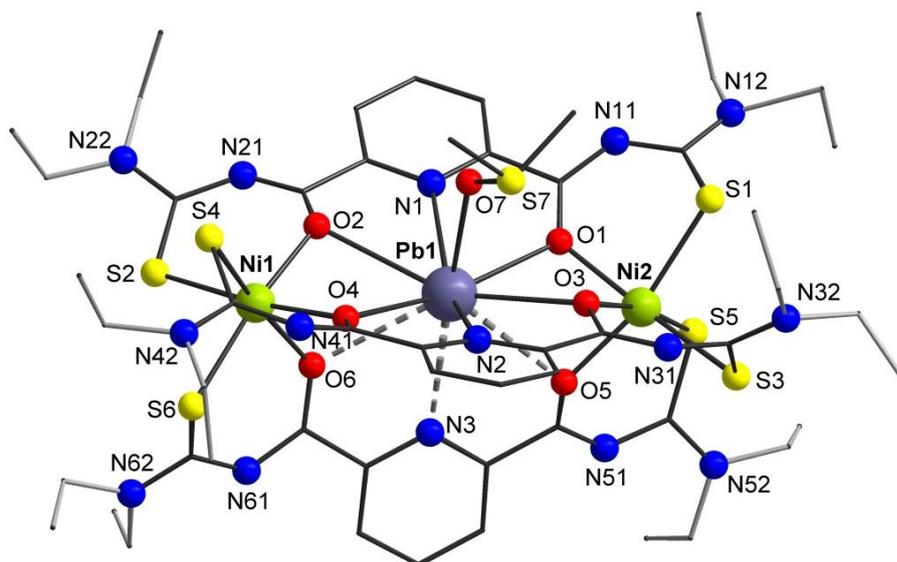


Figura 4.61. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{PbNi}_2(\text{L2})_3(\text{dmsso})]$ **4d**.

Como pode ser observado na Figura 4.61, um dos ligantes coordena-se ao átomo de Pb através de interações $\text{Pb}\cdots\text{O}$ e $\text{Pb}\cdots\text{N}$. As distâncias são menores do que a soma dos raios de van der Waals⁶⁰ dos átomos envolvidos, sendo para este composto iguais a 2,937(4)/2,995(4) e 3,081(5) Å, respectivamente. Estas distâncias são maiores do que os demais comprimentos de ligação Pb-O, que variam de 2,603(4) a 2,809(4) Å, e Pb-N, iguais a 2,764(5) e 2,785(5) Å. As distâncias $\text{Pb}\cdots\text{Ni}$ são de 3,671(2) e 3,675(2) Å e estão representadas na cor cinza claro na Figura 4.62. O ângulo $\text{Ni}\cdots\text{Pb}\cdots\text{Ni}$ é igual a 172,32(2)° em **4d**.

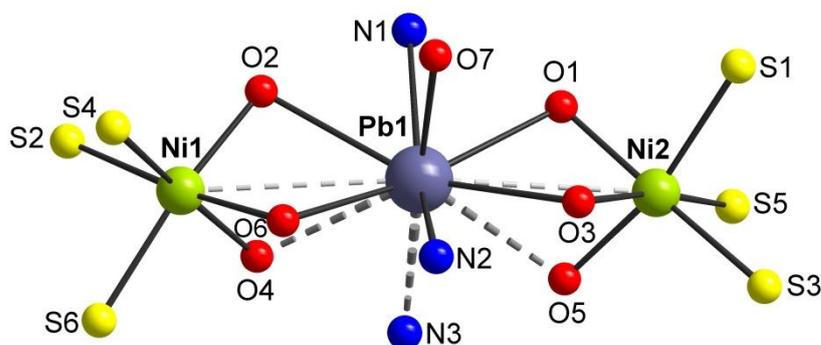


Figura 4.62. Projeção dos ambientes de coordenação dos átomos de Pb e Ni no composto $[\text{PbNi}_2(\text{L2})_3(\text{dmsso})]$ **4d**.

A razão para um dos ligantes ficar mais afastado do íon Pb^{II} no composto pode ser atribuída à diversas razões: influência do par de elétrons, coordenação de uma molécula de dimetilsulfóxido, ou ainda à razão de raios entre os metais. A razão de raios Pb/Ni é maior do que para Pb/Mn , e isso significa que pela coordenação quelato S,O aos átomos de Ni (que tem raio menor comparado ao Mn), de forma a satisfazer sua geometria octaédrica, faz com que um dos ligantes se afaste do átomo de Pb, localizado na parte central. Em compostos de Pb^{II} com números de coordenação elevados, o par de elétrons tende a ficar inativo.⁶¹

O átomo de Pb1 do composto $[\text{PbNi}_2(\text{L2})_3(\text{dmsO})]$ **4d** possui um ambiente de coordenação N_3O_7 . Os átomos de O carbonílicos estão coordenados de forma trigonal prismática ao átomo de Pb1. Os ângulos *twist* observados a partir da projeção das faces triangulares formadas pelos átomos de oxigênio carbonílicos são de aproximadamente 18° . Com a coordenação adicional dos átomos doadores N e O7 (da molécula de dmsO), a geometria pode ser definida como trigonal prismática tetracapuzada. A Figura 4.63 mostra a projeção das faces triangulares considerando-se os átomos de oxigênio carbonílicos e o poliedro de coordenação do átomo de Pb1 no composto **4d**.

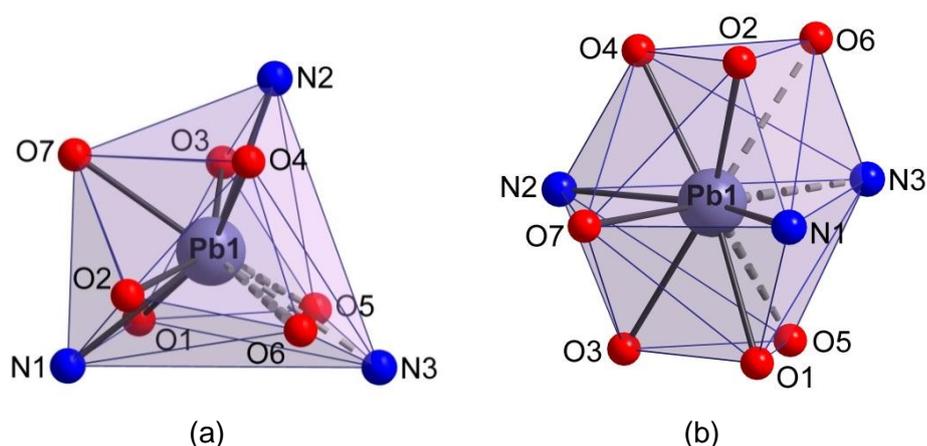


Figura 4.63. (a) Projeção das faces triangulares formadas pela coordenação dos átomos de oxigênio carbonílicos; (b) Projeção do poliedro de coordenação do átomo de Pb1 do composto trinuclear **4d**, $[\text{PbNi}_2(\text{L2})_3(\text{dmsO})]$.

Os átomos de Ni possuem ambiente de coordenação O_3S_3 . Os ângulos *twist* observados a partir da projeção das faces triangulares formadas pelos átomos de oxigênio e enxofre são de aproximadamente 50° . Nas posições axiais do poliedro de

coordenação octaédrica do átomo de Ni1 estão os átomos O4 e S2 (ângulo de ligação = $173,94(13)^\circ$), já para o átomo de Ni2, as posições axiais são ocupadas pelos átomos O1 e S3 (ângulo de ligação = $171,94(13)^\circ$). A Figura 4.64 mostra a projeção dos poliedros de coordenação dos átomos de Ni no composto **4d**. A Tabela 4.15 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação.

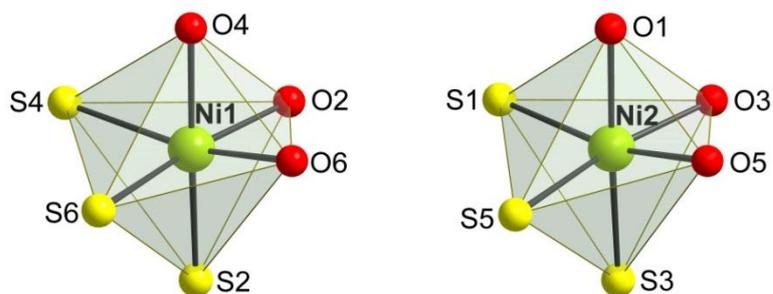


Figura 4.64. Projeção dos poliedros de coordenação dos átomos de Ni no composto $[\text{PbNi}_2(\text{L}2)_3(\text{dms})]$ **4d**.

Tabela 4.15. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto [PbNi₂(L2)₃(dmsu)] **4d**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Pb1-O1	2,672(4)	O1-Pb1-O2	116,21(15)
Pb1-O2	2,809(4)	O1-Pb1-O3	59,70(12)
Pb1-O3	2,740(4)	O1-Pb1-O4	166,78(13)
Pb1-O4	2,603(4)	O1-Pb1...O5	56,31(15)
Pb1...O5	2,937(4)	O1-Pb1...O6	133,62(15)
Pb1...O6	2,995(4)	O1-Pb1-O7	81,72(14)
Pb1-O7	2,516(4)	O2-Pb1-O3	153,55(15)
Pb1-N1	2,764(5)	O2-Pb1-O4	60,50(15)
Pb1-N2	2,785(5)	O2-Pb1...O5	148,19(15)
Pb1...N3	3,081(5)	O2-Pb1...O6	54,30(15)
		O2-Pb1-O7	79,35(15)
		O3-Pb1-O4	116,74(12)
		O3-Pb1...O5	54,83(15)
		O3-Pb1...O6	149,45(15)
		O3-Pb1-O7	74,20(13)
		O4-Pb1...O5	133,88(15)
		O4-Pb1...O6	56,58(15)
		O4-Pb1-O7	85,06(15)
		O5...Pb1...O6	105,86(15)
		O5...Pb1-O7	124,77(15)
		O6...Pb1-O7	129,38(15)
		O1-Pb1-N1	58,48(13)
		O1-Pb1-N2	117,31(14)
		O1-Pb1...N3	97,37(15)
		O2-Pb1-N1	57,80(15)
		O2-Pb1-N2	115,00(15)
		O2-Pb1...N3	102,37(15)
		O3-Pb1-N1	113,19(13)
		O3-Pb1-N2	58,19(13)
		O3-Pb1...N3	104,08(15)
		O4-Pb1-N1	117,35(14)
		O4-Pb1-N2	58,79(14)
		O4-Pb1...N3	95,85(15)
		O5...Pb1-N1	105,18(15)
		O5...Pb1-N2	93,08(15)
		O5...Pb1...N3	53,62(15)
		O6...Pb1-N1	93,81(15)
		O6...Pb1-N2	105,11(15)
		O6...Pb1...N3	52,24(15)

Continuação da Tabela 4.15.

		O7-Pb1-N1	74,46(14)
		O7-Pb1-N2	74,64(14)
		O7-Pb1...N3	178,28(15)
		N1-Pb1-N2	149,08(14)
		N1-Pb1...N3	106,35(15)
		N2-Pb1...N3	104,57(15)
Ni1-O2	2,062(4)	O2-Ni1-O4	83,19(16)
Ni1-O4	2,055(4)	O2-Ni1-O6	80,30(16)
Ni1-O6	2,054(4)	O4-Ni1-O6	81,26(17)
Ni1-S2	2,3442(19)	O2-Ni1-S2	91,83(12)
Ni1-S4	2,461(2)	O2-Ni1-S4	101,29(12)
Ni1-S6	2,3866(19)	O2-Ni2-S6	169,70(12)
		O4-Ni1-S2	173,94(13)
		O4-Ni1-S4	85,22(13)
		O4-Ni1-S6	96,71(13)
		O6-Ni1-S2	101,35(13)
		O6-Ni1-S4	166,11(13)
		O6-Ni1-S6	89,49(12)
		S2-Ni1-S4	92,41(7)
		S2-Ni1-S6	88,81(7)
		S4-Ni1-S6	88,95(7)
Ni2-O1	2,049(4)	O1-Ni2-O3	81,93(16)
Ni2-O3	2,061(4)	O1-Ni2-O5	81,07(16)
Ni2-O5	2,039(4)	O3-Ni2-O5	79,42(16)
Ni2-S1	2,4236(19)	O1-Ni2-S1	85,83(12)
Ni2-S3	2,4138(18)	O1-Ni2-S3	171,94(13)
Ni2-S5	2,3897(19)	O1-Ni2-S5	99,46(13)
		O3-Ni2-S1	97,12(12)
S1-C12	1,710(7)	O3-Ni2-S3	91,49(11)
S2-C22	1,694(7)	O3-Ni2-S5	169,31(12)
S3-C32	1,701(7)	O5-Ni2-S1	166,79(13)
S4-C42	1,723(7)	O5-Ni2-S3	102,37(12)
S5-C52	1,717(7)	O5-Ni2-S5	90,29(12)
S6-C62	1,683(7)	S1-Ni2-S3	90,41(6)
O1-C11	1,255(7)	S1-Ni2-S5	93,56(7)
O2-C21	1,270(7)	S3-Ni2-S5	87,87(7)
O3-C31	1,273(7)		
O4-C41	1,270(7)		
O5-C51	1,266(7)		
O6-C61	1,243(7)		

Analisando-se os raios iônicos cristalinos (Tabela 4.16)⁸⁸ dos íons utilizados nas combinações dos compostos $[\text{PbMn}_2(\text{L2})_3]$ **4a** e $[\text{BaPb}_2(\text{L2})_3]$ **4b**, segundo os números de coordenação de cada íon nos complexos, verifica-se uma razão de raios igual a 1,21 para **4b** e de 1,54 para **4a** (considerando Mn^{II} com estado de spin alto). As combinações $\text{Pb}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}$, $\text{Pb}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{II}}$, $\text{Pb}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ e $\text{Pb}^{\text{II}}/\text{Zn}^{\text{II}}$, na tentativa de obtenção dos complexos $[\text{PbM}_2(\text{L2})_3]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), levaria à razão de raios entre 1,68 e 1,79 (ver Tabela 4.17). Nota-se que os valores são maiores do que os calculados para **4a** e **4b**, e, devido ao fato de estes compostos não terem sido isolados, pressupõe-se que razões de raios maiores a 1,6 não levam à formação de compostos trinucleares estáveis, de composição $[\text{PbM}_2(\text{L2})_3]$, com o ligante dipicolinoil*bis*(N,N-dietiltioureia). Quando se formam, como o caso do composto $[\text{PbNi}_2(\text{L2})_3(\text{dmsO})]$ **4d**, alterações na coordenação de pelo menos um dos ligantes com o centro metálico de Pb são previstas.

Tabela 4.16. Relação dos raios iônicos (efetivos) e raios cristalinos, em Å, para alguns íons metálicos selecionados. Os dados relacionados correspondem aos números de coordenação (NC) possíveis para os compostos deste trabalho.⁸⁸

Íon metálico	Raio iônico efetivo (Å) (NC)	Raio iônico cristalino (Å) (NC)
Mn ²⁺	0,66 (4)*	0,80 (4)*
	0,75 (5)*	0,89 (5)*
	0,67 (6)	0,81 (6)
	0,83 (6)*	0,97 (6)*
Co ²⁺	0,58 (4)*	0,72 (4)*
	0,67 (5)	0,81 (5)
	0,65 (6)	0,79 (6)
	0,745 (6)*	0,885 (6)*
Ni ²⁺	0,55 (4)	0,69 (4)
	0,63 (5)	0,77 (5)
	0,69 (6)	0,83 (6)
Cu ²⁺	0,57 (4)	0,71 (4)
	0,65 (5)	0,79 (5)
	0,73 (6)	0,87 (6)
Zn ²⁺	0,60 (4)	0,74 (4)
	0,68 (5)	0,82 (5)
	0,74 (6)	0,88 (6)
Ba ²⁺	1,35 (6)	1,49 (6)
	1,38 (7)	1,52 (7)
	1,42 (8)	1,56 (8)
	1,47 (9)	1,61 (9)
Pb ²⁺	1,19 (6)	1,33 (6)
	1,23 (7)	1,37 (7)
	1,29 (8)	1,43 (8)
	1,35 (9)	1,49 (9)
Sm ³⁺	0,958 (6)	1,098 (6)
	1,02 (7)	1,16 (7)
	1,079 (8)	1,219 (8)
	1,132 (9)	1,272 (9)
Gd ³⁺	0,938 (6)	1,078 (6)
	1,00 (7)	1,14 (7)
	1,053 (8)	1,193 (8)
	1,107 (9)	1,247 (9)

* Espécies de *spin* alto. As demais espécies dos metais do bloco *d* são de *spin* baixo.

Tabela 4.17. Razões de raios entre íons metálicos selecionados. Os valores de raios iônicos utilizados referem-se aos números de coordenação 9 e 6 para os íons relacionados nas combinações, respectivamente.

Íons	Razão de raios
Pb ^{II} /Mn ^{II}	1,54
Pb ^{II} /Co ^{II}	1,68
Pb ^{II} /Ni ^{II}	1,79
Pb ^{II} /Cu ^{II}	1,71
Pb ^{II} /Zn ^{II}	1,69
Ba ^{II} /Pb ^{II}	1,21

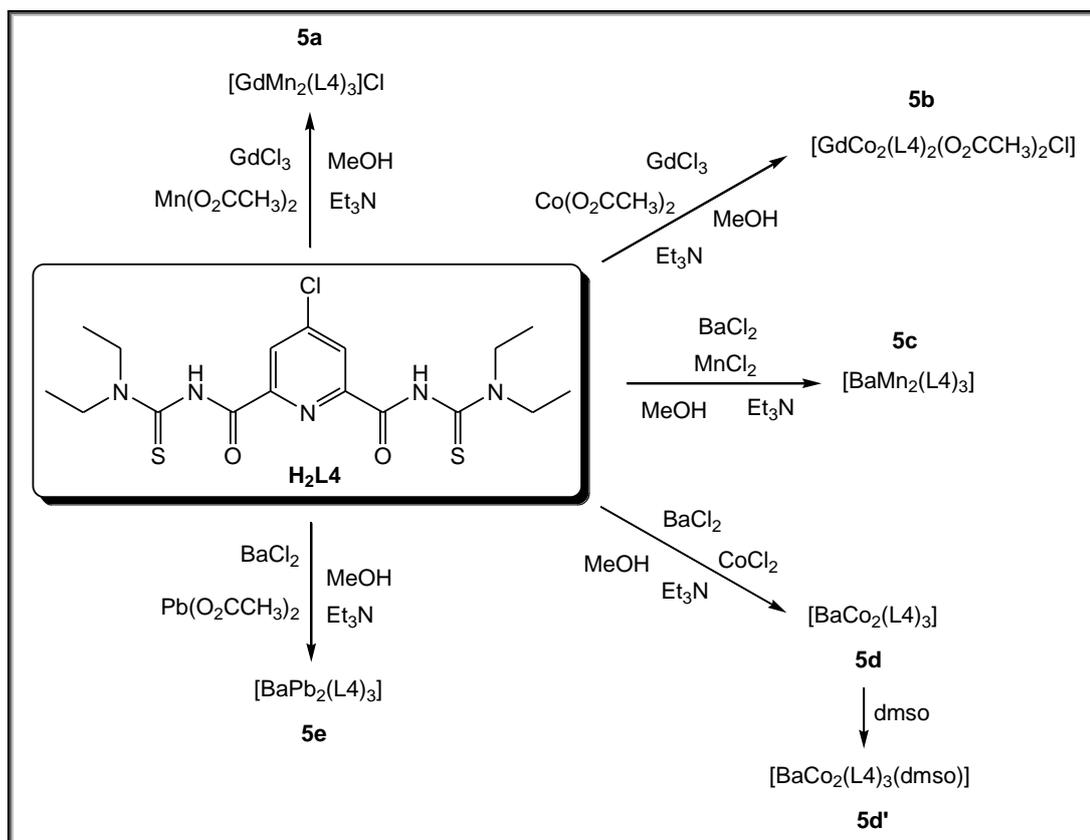
4.3.1.1 Aspectos gerais das estruturas dos compostos [PbMn₂(L2-S,O,N)₃] **4a**, [BaPb₂(L2-S,O,N)₃] **4b** e [PbNi₂(L2-S,O,N)₃] **4d**, obtidas por difração de raios X

Das estruturas moleculares dos compostos trinucleares **4a**, **4b** e **4d**, algumas considerações importantes são apresentadas:

1. Os átomos de oxigênio carbonílicos coordenam-se a dois centros metálicos, conectando os centros metálicos das extremidades com o centro metálico central. Conseqüentemente, cada poliedro de coordenação dos átomos de Mn ou Ni compartilha uma face com o poliedro de coordenação do átomo de Pb nos compostos **4a** e **4d**, respectivamente. Da mesma forma, no composto **4b**, cada poliedro de coordenação dos átomos de Pb e Ba compartilha uma face com o átomo metálico vizinho. A face compartilhada é a que envolve os três átomos de oxigênio que se coordenam a ambos os átomos vizinhos.
2. A relação de raios entre os metais utilizados nas combinações parece ser decisiva para a formação e estabilidade de compostos trinucleares envolvendo três ligantes H₂L₂.

4.3.2 Compostos com 4-clorodipicolinoilbis(N,N-dietiltiureia), H₂L4

Com base na pesquisa desenvolvida por Jesudas²⁹ com o ligante H₂L2 na obtenção de compostos trinucleares, foram realizadas combinações de metais contendo como metal lantanídeo o Gd^{III}, e como metal alcalino-terroso, Ba^{II}, para ocupar a posição central de novos sistemas trinucleares com o ligante derivatizado, H₂L4. A combinação de Gd^{III} com Co^{II} poderia levar a formação de compostos de composição [GdCo₂(L4)₂(OAc)₃] ou [GdCo₂(L4)₂(OAc)₂Cl]; a combinação Gd^{III} com Mn^{II}, ao composto de composição [GdMn₂(L4)₂(OAc)₃(MeOH)₂] ou [GdMn₂(L4)₃]Cl. Ainda, a combinação de Ba^{II} com Mn^{II} ou Co^{II} poderia dar origem a compostos de composição [BaMn₂(L4)₃] e [BaCo₂(L4)₃], respectivamente. Foi ainda realizada reação do ligante H₂L4 com Ba^{II} e Pb^{II}, uma vez que desta combinação foi obtido o composto **4b**, [BaPb₂(L2)₃], discutido anteriormente. As reações de complexação realizadas com o ligante H₂L4 estão resumidas no Esquema 4.22.



Esquema 4.22. Reações do ligante 4-clorodipicolinoilbis(N,N-dietiltiureia) na formação dos compostos **5a** – **5e**.

Os compostos **5a** e **5b** envolvem a coordenação do íon Gd^{3+} na cavidade central dos compostos trinucleares $[GdMn_2(L4)_3]Cl$ e $[GdCo_2(L4)_2(OAc)_3]$ (ou $[GdCo_2(L4)_2(OAc)_2Cl]$). Já os compostos **5c** e **5d** envolvem a coordenação do íon Ba^{2+} na posição central dos compostos trinucleares de composição $[BaMn_2(L4)_3]$ e $[BaCo_2(L4)_3]$. Os compostos **5d** e **5e** apresentaram-se parcialmente solúveis no solvente utilizado nas reações (metanol), sendo que cristais de **5d** foram formados na solução-mãe, possibilitando análise de sua estrutura por difração de raios X em monocristal. Por outro lado, verificou-se que a solubilidade dos sólidos referentes aos compostos **5a** e **5b**, mesmo em solventes coordenantes, ficou mais reduzida, dificultando algumas caracterizações. Quanto à cor dos sólidos obtidos, os compostos contendo manganês(II) são amarelos (**5a** e **5c**), os compostos com cobalto(II) são verdes (**5b** e **5d**), e o composto contendo chumbo(II) é amarelo (**5e**).

A análise dos espectros de infravermelho dos produtos obtidos na forma de pó mostra deslocamento do estiramento CO e o desaparecimento da banda N-H, observada para o ligante em 3259 cm^{-1} . Nos espectros dos compostos **5a** e **5b** são observadas bandas CO em $1575/1512$ e $1566/1513\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Nos espectros dos compostos **5c** e **5d**, que envolvem a coordenação de três ligantes, são observadas bandas CO em $1584/1552/1498$ e $1577/1550/1506\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Para **5e**, são observadas bandas em $1555/1514\text{ cm}^{-1}$. Em todos os espectros, bandas de estiramento OH de água são observadas, uma vez que todos se apresentaram higroscópicos, provavelmente devido à formação de ligações de hidrogênio com os cloros dos anéis piridínicos dos ligantes (O-H...Cl).

Pela análise dos compostos por espectroscopia de massas, os íons $[M + H]^+$ foram observados para os compostos $[BaM_2(L4)_3]$ ($M = Mn, Co, Pb$), em m/z 1532 (**5c**), 1539 (**5d**) e 1836 (**5e**). Para **5b** foi identificado o íon $[GdCo_2(L4)_2(OAc)_2]^+$ em m/z 1248, e para **5a**, o íon $[GdMn_2(L4)_3]^+$ em m/z 1551.

Tendo em vista o composto $[GdMn_2(L2)_3]Cl$ sintetizado e caracterizado por Jesudas no sólido obtido,²⁹ o composto **5a**, de composição $[GdMn_2(L4)_3]Cl$ é um complexo com três ligantes. Dessa forma, os íons Mn^{2+} apresentam número de coordenação seis e ambiente de coordenação O_3S_3 , como observado em **4a** ($[PbMn_2(L2)_3]$). Na Figura 4.65 está representada a composição de **5a**.

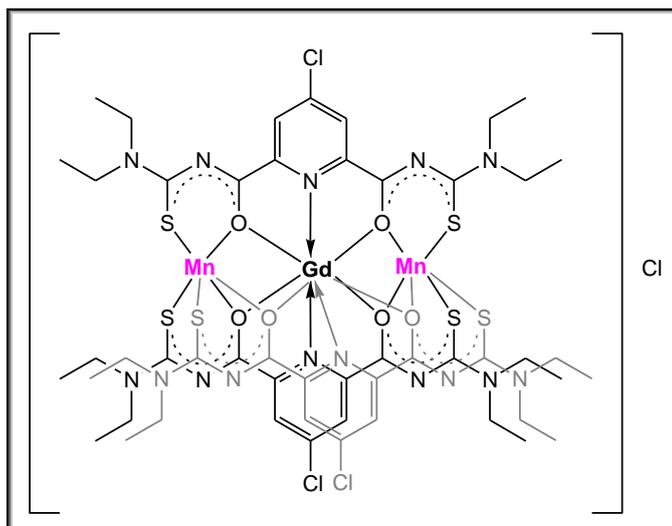


Figura 4.65. Representação do composto $[\text{GdMn}_2(\text{L4-S,O,N})_3]\text{Cl}$ **5a**. Um dos ligantes está representado na cor cinza.

A composição para o composto envolvendo a combinação Gd^{III} e Co^{II} pode ser inicialmente definida como $[\text{GdCo}_2(\text{L4})_2(\text{OAc})_3]$, com base no composto $[\text{GdCo}_2(\text{L2})_2(\text{OAc})_3]$, obtido por Jesudas²⁹. No entanto, para combinações Sm^{III} , Nd^{III} ou Ce^{III} com Co^{II} , compostos com a composição $[\text{LnCo}_2(\text{L2})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$ foram obtidos.²⁹ Dessa forma, a possibilidade de obtenção do composto $[\text{GdCo}_2(\text{L4})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$ é também considerada. No espectro de massas, além do íon $[\text{GdCo}_2(\text{L4})_2(\text{OAc})_2]^+$ em m/z 1248, também foi identificado o íon $[\text{GdCo}_2(\text{L4})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]^+$ em m/z 1284. Estrutura molecular e também dimérica (a partir de interações $\text{Gd}\cdots\text{Cl}$ de ligante) são propostas para o composto **5b**, conforme mostrado na Figura 4.66, uma vez que este composto apresentou a menor solubilidade com relação aos demais compostos sintetizados com o ligante $\text{H}_2\text{L4}$, dando suporte à possibilidade de apresentar estrutura dimérica no estado sólido. Nos dois casos, os íons Co^{2+} possuem ambiente de coordenação O_3S_2 , sugerindo geometria quadrática piramidal.

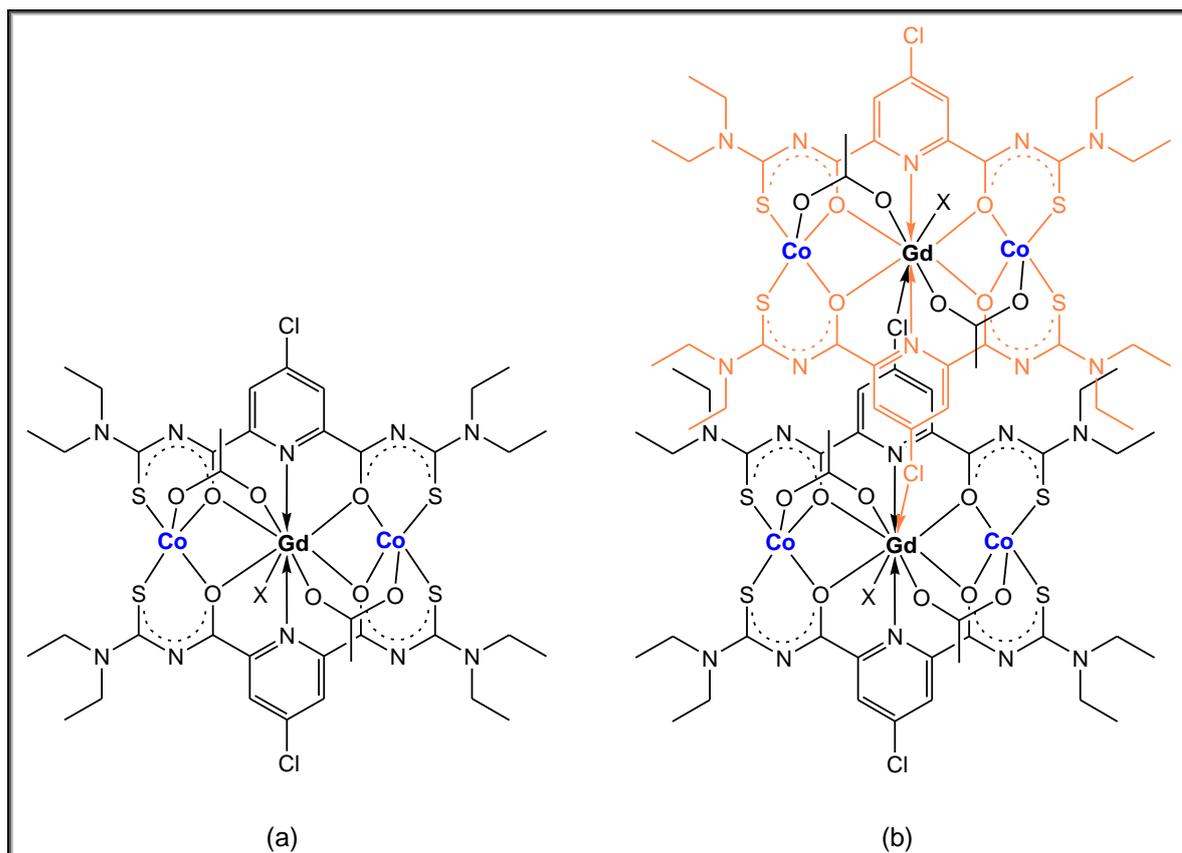


Figura 4.66. Representação das possíveis estruturas para o composto $[GdCo_2(L4-S,O,M)_2(OAc)_2X]$ ($X = OAc$ ou Cl) **5b** no estado sólido: (a) molecular (b) dimérica, a partir de interações adicionais $Gd \cdots Cl$.

Reações com Ba^{II} e metal de transição Mn^{II} ou Co^{II} deram origem aos compostos trinucleares **5c** e **5d**. O composto $[BaMn_2(L4-S,O,M)_3]$ **5c** é um sistema com três ligantes, conforme está representado na Figura 4.67. O átomo de Ba ocupa a cavidade central, coordenado a seis átomos de oxigênio carbonílicos e três átomos de nitrogênio piridínicos dos ligantes. Os átomos de Mn coordenam-se a três átomos de oxigênio e três átomos de enxofre de três ligantes. Cristais extremamente pequenos do composto **5c** formaram-se em dimetilsulfóxido, em forma de blocos retangulares, de coloração laranja. Mesmo assim, um cristal foi montado e testado frente à difração de raios X, não apresentando difração.

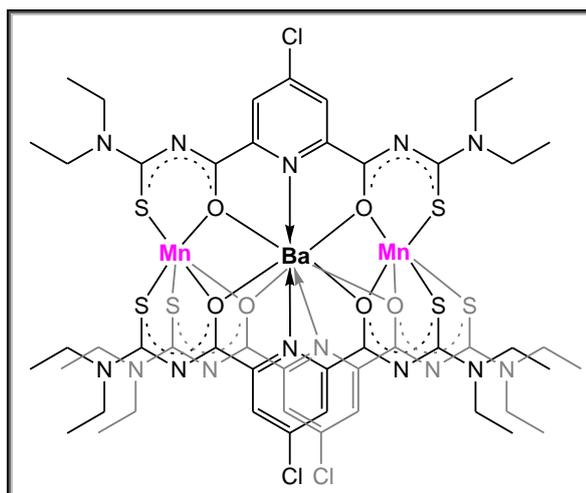


Figura 4.67. Representação do composto $[\text{BaMn}_2(\text{L4-S,O,N})_3]$ **5c**. Um dos ligantes está representado na cor cinza.

No composto $[\text{BaCo}_2(\text{L4-S,O,N})_3]$ **5d**, os átomos de Co estão coordenados nas posições das extremidades, como no caso do Mn no composto **5c**. Com a evaporação do solvente da solução-mãe da reação de síntese do composto **5d** formaram-se cristais na forma de blocos retangulares. Um monocristal foi analisado por difração de raios X em monocristal, e a estrutura molecular confirmou o produto caracterizado na forma de pó, de composição $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3]$. A estrutura molecular é apresentada na Figura 4.68.

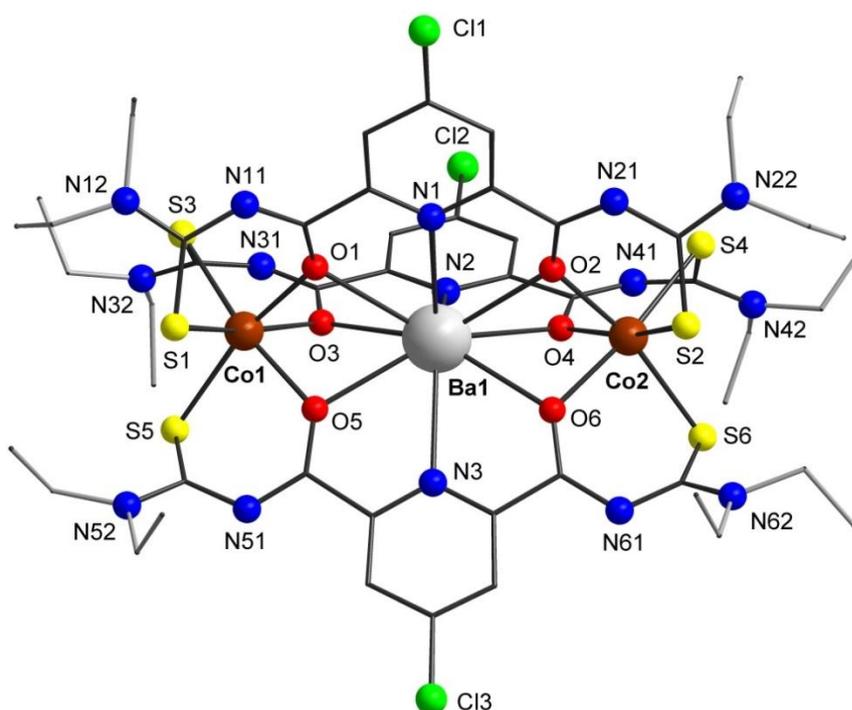


Figura 4.68. Projeção da estrutura molecular do composto trinuclear **5d**, $[\text{BaCo}_2(\text{L4-S,O,N})_3]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza.

O composto **5d** cristalizou no sistema cristalino Trigonal e calculado inicialmente no grupo espacial $P3_2$. Duas moléculas foram calculadas na unidade assimétrica. A possibilidade de maior simetria para o composto foi checada no programa PLATON, o qual sugeriu o grupo espacial $P6_2$. Neste grupo espacial, somente uma molécula faz parte da unidade assimétrica.

O ângulo Co1-Ba1-Co2 em **5d** é de $176,46(3)^\circ$. A projeção do alinhamento dos átomos metálicos no composto **5d** pode ser visualizada na Figura 4.69.

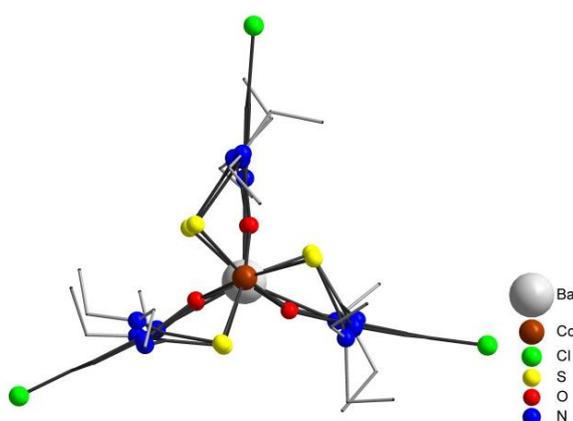


Figura 4.69. Projeção do alinhamento dos átomos de Co das extremidades no composto **5d**.

As distâncias Ba1...Co1 e Ba1...Co2 no composto **5d** são de 3,646(2) e 3,628(2) Å, respectivamente. Estas distâncias encontram-se entre a soma dos raios covalentes⁸³ e os raios de van der Waals⁶⁰ para Ba e Co. Na Figura 4.70, as interações Ba...Co estão representadas em linhas pontilhadas cinza. Podem ser visualizados, também, os ambientes de coordenação dos íons Ba²⁺ e Co²⁺ em **5d**.

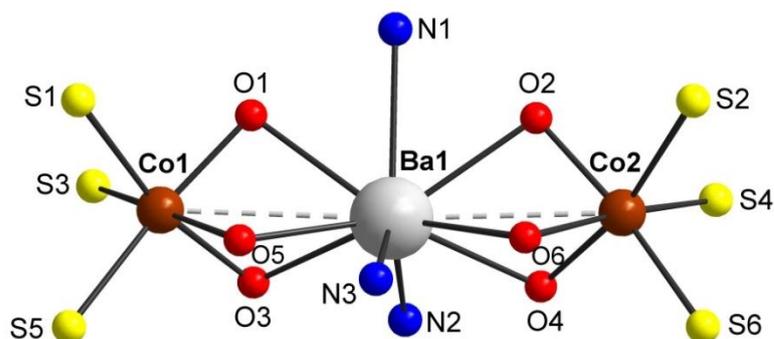


Figura 4.70. Representação do ambiente de coordenação dos átomos de Ba e Co no composto **5d**, [BaCo₂(L4-S,O,N)₃].

O átomo de Ba1 no composto **5d**, $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3]$, possui o ambiente de coordenação N_3O_6 , assim como em **4b**. O poliedro de coordenação do átomo de Ba1 é um prisma trigonal tricapuzado, como mostra a Figura 4.71. A projeção dos triângulos formados pelos átomos de oxigênio coordenados é quase perfeita. Os átomos de Co são hexacoordenados, possuindo um ambiente de coordenação O_3S_3 . Os ângulos *twist* Φ são superiores a 30° (aproximadamente 51°), como pode ser visto na Figura 4.72(a). Dessa forma, a geometria dos átomos de Co pode ser descrita como octaédrica distorcida. A projeção dos poliedros de coordenação dos átomos de Co1 e Co2 do composto **5d** pode ser visualizada na Figura 4.72(b). As posições axiais dos poliedros de coordenação são ocupadas pelos átomos O5 e S3 para Co1 (ângulo de ligação = $168,4(2)^\circ$) e pelos átomos O6 e S4 para Co2 (ângulo de ligação = $167,6(2)^\circ$). A Tabela 4.20 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **5d**.

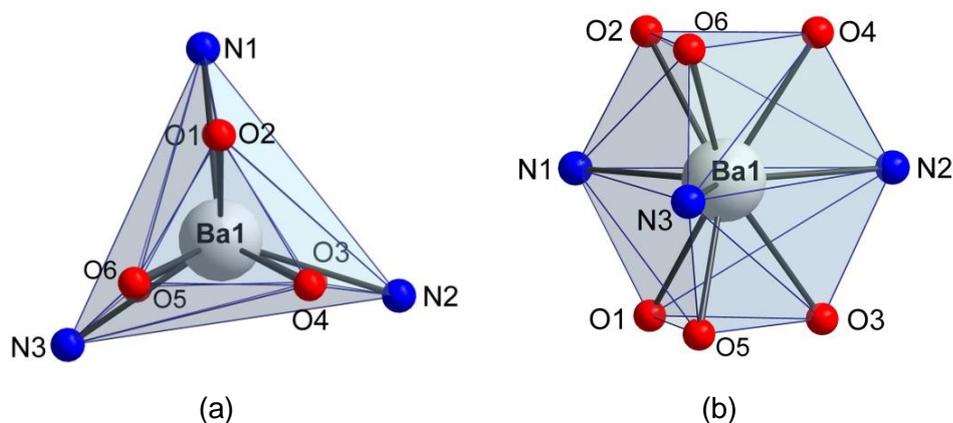


Figura 4.71. (a) Projeção das faces triangulares formadas pela coordenação dos átomos de oxigênio carbonílicos; (b) Projeção do poliedro de coordenação do átomo de Ba1 do composto trinuclear **5d**, $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3]$.

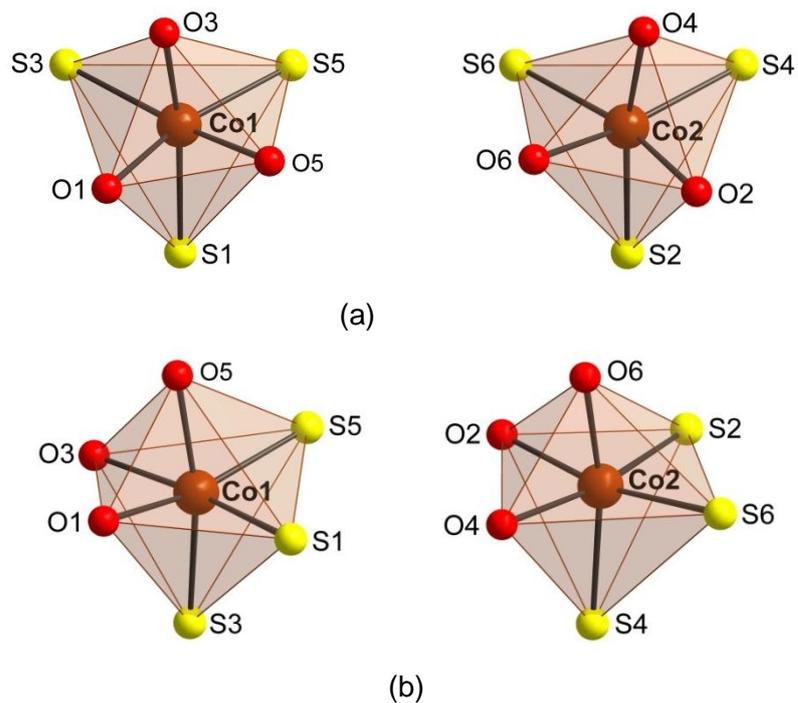


Figura 4.72. (a) Projeção das faces triangulares formadas pelos átomos de O e S coordenados aos átomos de Co1 e Co2; (b) Projeção dos poliedros de coordenação dos átomos de Co1 e Co2 do composto trinuclear **5d**, [BaCo₂(L4)₃].

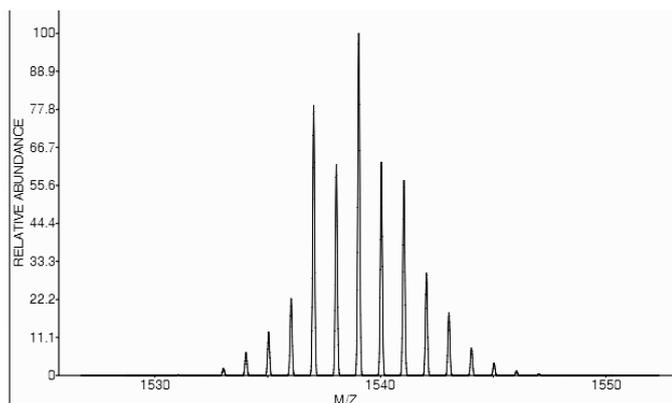
Tabela 4.20. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **5d**, [BaCo₂(L4)₃].

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Ba1-O1	2,799(5)	O1-Ba1-O2	107,23(15)
Ba1-O2	2,777(5)	O1-Ba1-O3	58,98(15)
Ba1-O3	2,774(5)	O1-Ba1-O4	145,83(16)
Ba1-O4	2,733(6)	O1-Ba1-O5	58,70(17)
Ba1-O5	2,720(5)	O1-Ba1-O6	143,79(17)
Ba1-O6	2,714(5)	O2-Ba1-O3	143,54(15)
Ba1-N1	3,035(6)	O2-Ba1-O4	59,90(16)
Ba1-N2	2,925(6)	O2-Ba1-O5	145,85(18)
Ba1-N3	2,910(8)	O2-Ba1-O6	58,93(15)
		O3-Ba1-O4	110,71(15)
		O3-Ba1-O5	60,08(16)
		O3-Ba1-O6	151,72(17)
		O4-Ba1-O5	148,99(18)
		O4-Ba1-O6	60,55(17)
		O5-Ba1-O6	112,07(17)
		O1-Ba1-N1	53,83(15)
		O1-Ba1-N2	101,23(16)
		O1-Ba1-N3	108,8(2)
		O2-Ba1-N1	53,64(16)
		O2-Ba1-N2	100,38(17)
		O2-Ba1-N3	109,5(2)
		O3-Ba1-N1	106,45(16)
		O3-Ba1-N2	55,83(16)
		O3-Ba1-N3	107,0(2)
		O4-Ba1-N1	108,04(17)
		O4-Ba1-N2	55,79(16)
		O4-Ba1-N3	105,4(2)
		O5-Ba1-N1	102,95(18)
		O5-Ba1-N2	112,52(17)
		O5-Ba1-N3	56,5(2)
		O6-Ba1-N1	101,79(16)
		O6-Ba1-N2	113,78(17)
		O6-Ba1-N3	56,05(19)
		N1-Ba1-N2	112,73(18)
		N1-Ba1-N3	119,2(2)
		N2-Ba1-N3	128,1(2)

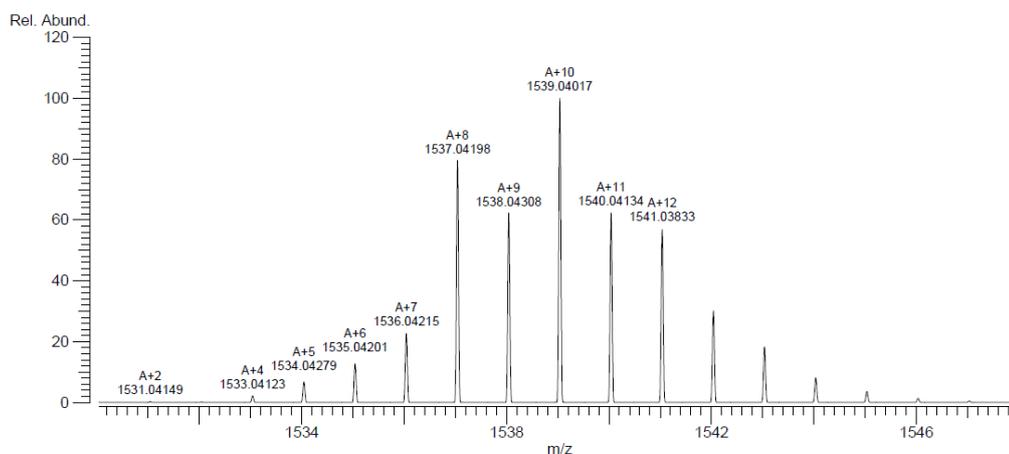
Continuação da Tabela 4.20.

Co1-O1	2,070(5)	O1-Co1-O3	82,1(2)
Co1-O3	2,109(5)	O1-Co1-O5	80,9(2)
Co1-O5	2,102(6)	O3-Co1-O5	81,6(2)
Co1-S1	2,471(3)	O1-Co1-S1	84,60(16)
Co1-S3	2,436(3)	O1-Co1-S3	95,07(16)
Co1-S5	2,460(3)	O1-Co1-S5	166,06(18)
		O3-Co1-S1	166,59(17)
		O3-Co1-S3	87,13(16)
		O3-Co1-S5	99,02(18)
		O5-Co1-S1	94,89(18)
		O5-Co1-S3	168,39(17)
		O5-Co1-S5	85,52(19)
		S1-Co1-S3	95,55(10)
		S1-Co1-S5	93,56(10)
		S3-Co1-S5	98,87(11)
Co2-O2	2,083(5)	O2-Co2-O4	81,5(2)
Co2-O4	2,132(5)	O2-Co2-O6	80,8(2)
Co2-O6	2,085(6)	O4-Co2-O6	81,2(2)
Co2-S2	2,443(3)	O2-Co2-S2	84,92(16)
Co2-S4	2,447(3)	O2-Co2-S4	96,66(17)
Co2-S6	2,465(3)	O2-Co2-S6	166,52(17)
		O4-Co2-S2	166,38(17)
S1-C12	1,682(11)	O4-Co2-S4	86,44(17)
S2-C22	1,699(8)	O4-Co2-S6	100,13(17)
S3-C32	1,715(8)	O6-Co2-S2	97,15(18)
S4-C42	1,703(14)	O6-Co2-S4	167,66(17)
S5-C52	1,683(13)	O6-Co2-S6	86,21(17)
S6-C62	1,708(13)	S2-Co2-S4	94,63(10)
O1-C11	1,262(9)	S2-Co2-S6	93,24(9)
O2-C21	1,259(9)	S4-Co2-S6	96,80(11)
O3-C31	1,275(9)		
O4-C41	1,278(10)		
O5-C51	1,258(11)		
O6-C61	1,256(10)		

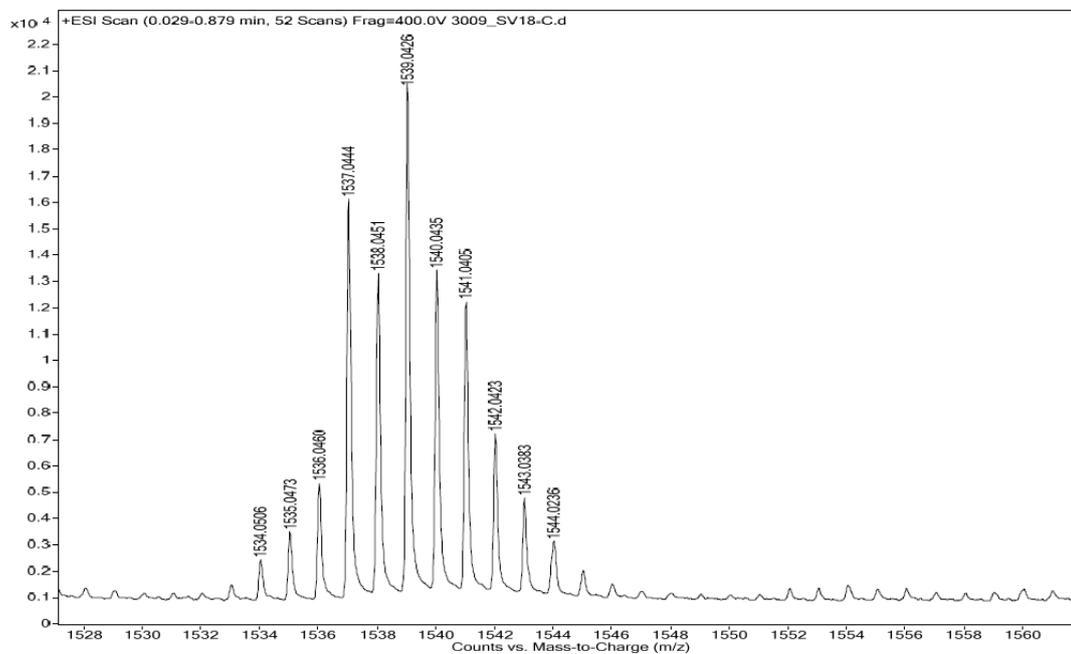
O composto **5d** apresentou, no espectro de massas, o íon molecular $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3]^+$. Na Figura 4.73 são apresentados os picos simulados e obtido experimentalmente para o íon molecular do composto.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.73. (a) Distribuição isotópica calculada para o íon $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3]^+$, utilizando-se o programa ChemCalc^{40,41}; (b) Distribuição isotópica calculada para o íon $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3]^+$, utilizando-se o programa Varian Exact Mass Calculator⁷³; (c) Pico experimental referente ao íon molecular $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3]^+$.

O composto **5d** pertence ao grupo espacial Hexagonal $P6_2$. A Figura 4.74 apresenta o diagrama com os elementos de simetria observados no referido grupo espacial e a projeção da cela unitária do composto **5d**.

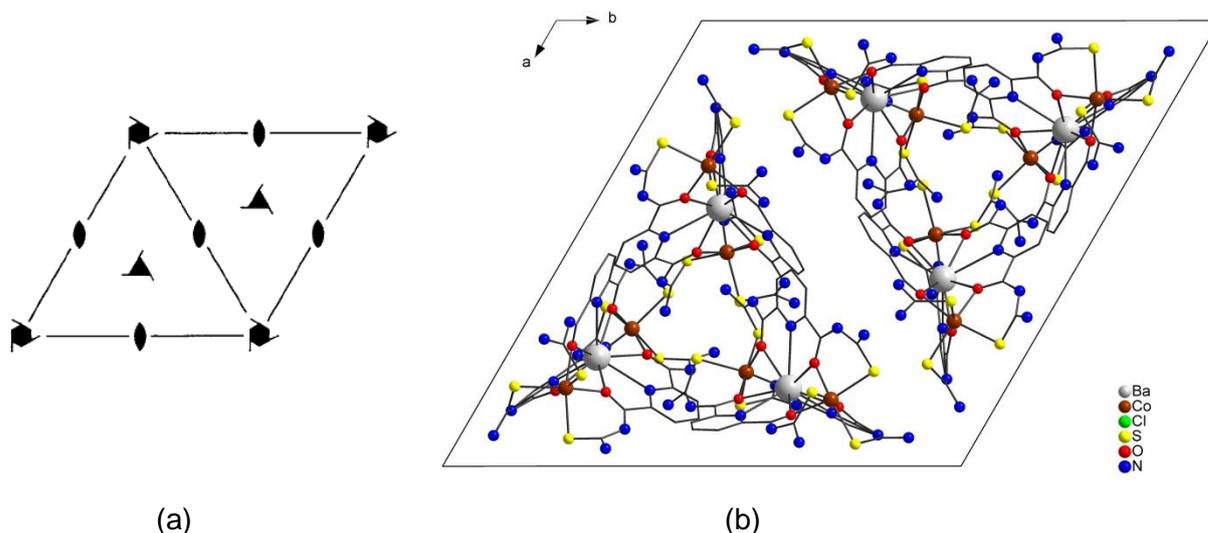


Figura 4.74. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial $P6_2$ (nº 171) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da cela unitária do composto **5d** no plano ab . Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos etilas dos ligantes.

Quando o composto **5d**, $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3]$, é dissolvido em dimetilsulfóxido, formam-se cristais em forma de placas retangulares, de coloração amarela esverdeada. A análise da estrutura molecular por difração de raios X revelou a coordenação de uma molécula de dimetilsulfóxido ao átomo de Ba, diminuindo a simetria do composto, que foi calculado no sistema cristalino Monoclínico. A Figura 4.75 mostra a estrutura molecular do composto $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3(\text{dms})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, **5d'**.

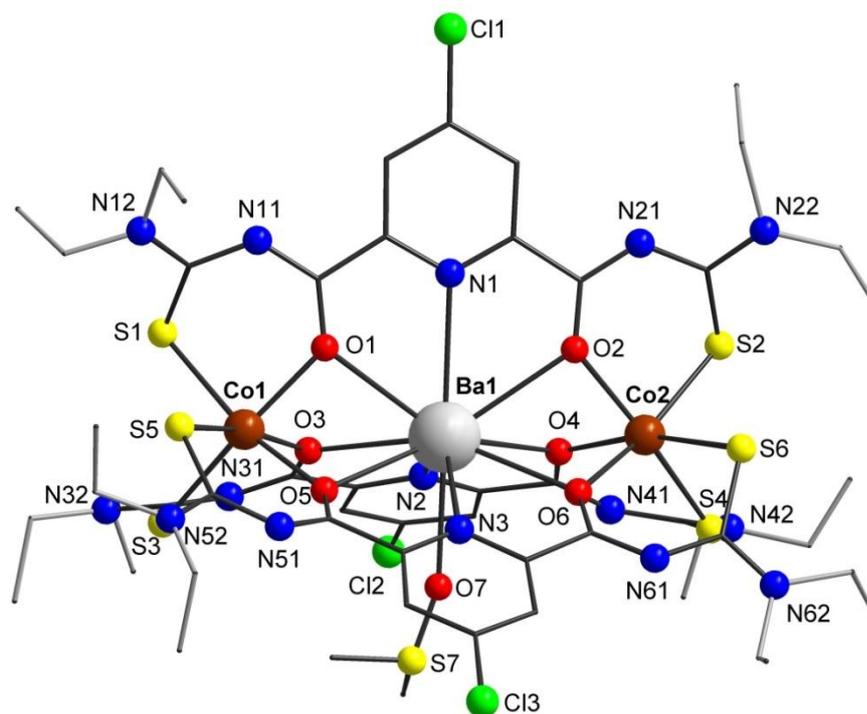


Figura 4.75. Projeção da estrutura molecular do composto trinuclear **5d'**, $[\text{BaCo}_2(\text{L4-S,O,N})_3(\text{dmsO})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Átomos hidrogenoides e moléculas de água solvato foram omitidos para fins de clareza.

Com a análise detalhada do empacotamento da molécula verifica-se que existem interações entre duas moléculas. Neste composto, um dos anéis 4-cloropiridina dos ligantes *bis*(tiourea) apresenta interação $\pi\cdots\pi$ face-a-face com um anel piridínico pertencente a outra molécula de **5d'**. A distância entre os centroides dos anéis piridínicos formados pelos átomos N2-C6-C7-C8-C9-C10 e (N2-C6-C7-C8-C9-C10)^a é de 3,666(2) Å. Em adição a esta interação, proveniente do empacotamento paralelo de dois sistemas π , observa-se interação Ba1 \cdots Cl2^a e Ba1^a \cdots Cl2, cuja distância é de 4,146(2) Å. Esta distância é menor do que a soma dos raios de van der Waals para os átomos envolvidos (4,5 Å).⁶⁰ O dímero que se constrói a partir da interação $\pi\cdots\pi$, combinada com a interação Ba \cdots Cl2, é mostrado na Figura 4.76.

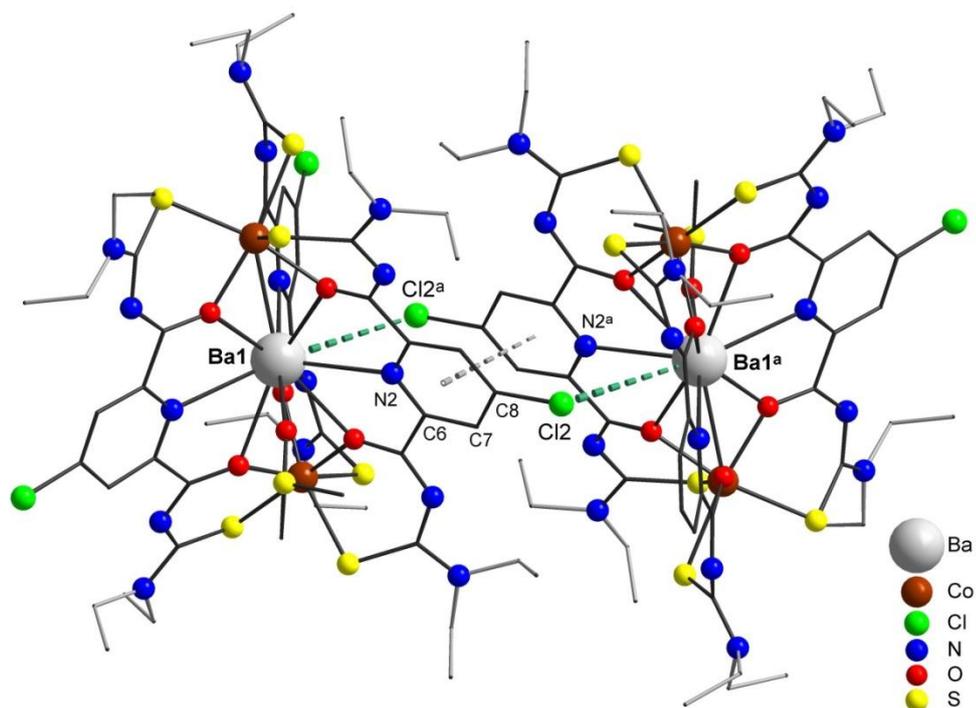


Figura 4.76. Projeção das interações Ba...Cl2 e $\pi\cdots\pi$ observadas no composto trinuclear **5d'**, $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3(\text{dmsu})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Operador de simetria: ^a -x, -y, -z.

No composto *pseudo*-dimérico **5d'**, o alinhamento das duas unidades ocorre no mesmo sentido. O ângulo Co1-Ba1-Co2 em **5d'** é de 177,21(4)°. A projeção do alinhamento dos átomos metálicos no composto **5d'** pode ser visualizada na Figura 4.77.

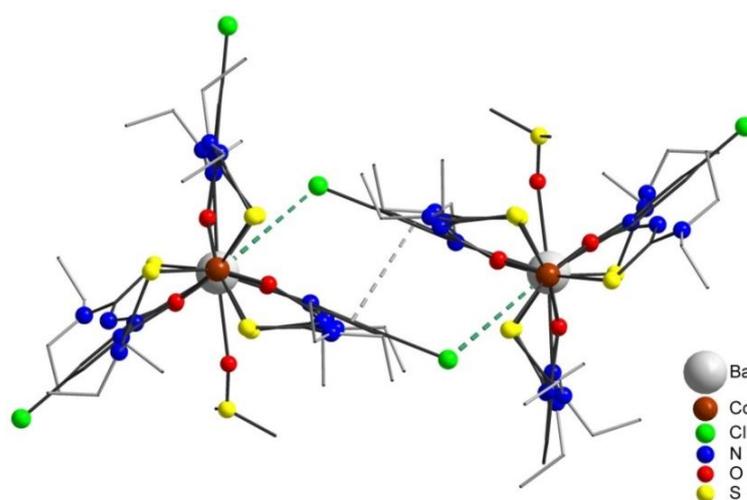


Figura 4.77. Projeção do alinhamento dos átomos de Co das extremidades no composto **5d'**.

As distâncias Ba1⋯Co1 e Ba1⋯Co2 no composto **5d'** são praticamente iguais às distâncias de **5d**, com valores de 3,678(2) e 3,673(2) Å, respectivamente. No composto [BaCo₂(L2)₃(MeOH)], obtido por Jesudas, as distâncias Ba⋯Co são iguais a 3,697(1) e 3,703(1) Å.²⁹ Na Figura 4.78, as interações Ba⋯Co estão representadas em linhas pontilhadas cinza. Podem ser visualizados, também, os ambientes de coordenação dos íons Ba²⁺ e Co²⁺ em **5d'**.

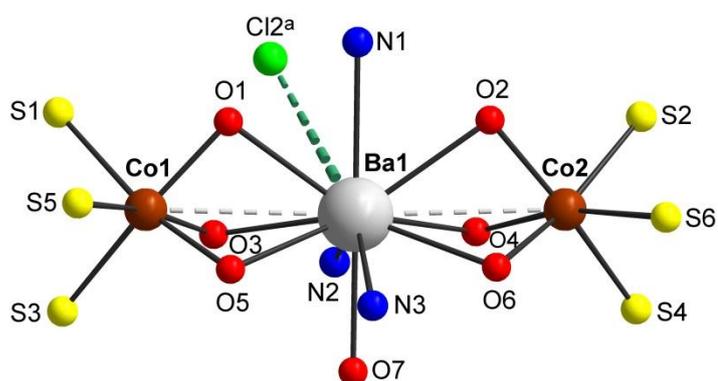


Figura 4.78. Representação do ambiente de coordenação dos átomos de Ba e Co no composto **5d'**, [BaCo₂(L4-S,O,N)₃(dmsO)].

A coordenação da molécula de dimetilsulfóxido ao átomo central de Ba não afetou a geometria de coordenação dos átomos de Co no composto [BaCo₂(L4)₃(dmsO)] **5d'**, os quais apresentam geometria octaédrica, como em **5d**. O átomo de Ba1 possui o ambiente de coordenação N₃O₇, e o poliedro de coordenação pode ser descrito como um prisma trigonal tetracapuzado. Jesudas²⁹ observou coordenação de molécula de metanol no complexo trinuclear [BaCo₂(L2)₃(MeOH)]. Considerada a interação Ba⋯Cl em **5d'**, o número de coordenação é aumentado para onze. A Tabela 4.21 reúne os comprimentos e ângulos de ligação para o composto **5d'**.

Tabela 4.21. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **5d'**, [BaCo₂(L4)₃(dmsu)]·H₂O.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Ba1-O1	2,821(9)	O1-Ba1-O2	107,7(2)
Ba1-O2	2,859(8)	O1-Ba1-O3	58,1(3)
Ba1-O3	2,751(8)	O1-Ba1-O4	143,2(2)
Ba1-O4	2,801(9)	O1-Ba1-O5	57,6(2)
Ba1-O5	2,833(8)	O1-Ba1-O6	144,0(3)
Ba1-O6	2,761(8)	O1-Ba1-O7	126,3(3)
Ba1-O7	2,771(10)	O2-Ba1-O3	144,0(2)
Ba1-N1	3,019(10)	O2-Ba1-O4	57,3(2)
Ba1-N2	2,928(10)	O2-Ba1-O5	144,5(2)
Ba1-N3	2,898(9)	O2-Ba1-O6	57,6(2)
		O2-Ba1-O7	125,8(3)
		O3-Ba1-O4	112,0(2)
		O3-Ba1-O5	60,3(2)
		O3-Ba1-O6	152,8(2)
		O3-Ba1-O7	78,4(3)
		O4-Ba1-O5	153,5(2)
		O4-Ba1-O6	61,0(2)
		O4-Ba1-O7	77,9(3)
		O5-Ba1-O6	113,1(2)
		O5-Ba1-O7	74,7(3)
		O6-Ba1-O7	74,5(3)
		O1-Ba1-N1	54,5(3)
		O1-Ba1-N2	106,9(3)
		O1-Ba1-N3	101,5(2)
		O2-Ba1-N1	54,1(3)
		O2-Ba1-N2	106,0(2)
		O2-Ba1-N3	102,9(3)
		O3-Ba1-N1	99,6(3)
		O3-Ba1-N2	56,5(3)
		O3-Ba1-N3	112,2(3)
		O4-Ba1-N1	98,3(3)
		O4-Ba1-N2	55,8(3)
		O4-Ba1-N3	114,2(3)
		O5-Ba1-N1	107,9(3)
		O5-Ba1-N2	109,2(2)
		O5-Ba1-N3	56,0(2)
		O6-Ba1-N1	107,3(3)
		O6-Ba1-N2	108,8(3)
		O6-Ba1-N3	57,3(3)

Continuação da Tabela 4.21.

		O7-Ba1-N1	175,5(3)
		O7-Ba1-N2	64,9(3)
		O7-Ba1-N3	65,4(3)
		N1-Ba1-N2	110,6(3)
		N1-Ba1-N3	130,3(3)
		N2-Ba1-N3	119,1(3)
Co1-O1	2,109(9)	O1-Co1-O3	80,4(3)
Co1-O3	2,085(9)	O1-Co1-O5	80,8(3)
Co1-O5	2,092(7)	O3-Co1-O5	84,4(3)
Co1-S1	2,453(4)	O1-Co1-S1	87,1(3)
Co1-S3	2,443(4)	O1-Co1-S3	163,9(3)
Co1-S5	2,406(4)	O1-Co1-S5	103,1(3)
		O3-Co1-S1	101,3(2)
		O3-Co1-S3	84,5(3)
		O3-Co1-S5	169,0(2)
		O5-Co1-S1	165,7(3)
		O5-Co1-S3	103,3(3)
		O5-Co1-S5	85,9(2)
		S1-Co1-S3	90,37(16)
		S1-Co1-S5	89,36(14)
		S3-Co1-S5	92,74(15)
Co2-O2	2,101(9)	O2-Co2-O4	80,8(3)
Co2-O4	2,091(8)	O2-Co2-O6	80,7(3)
Co2-O6	2,084(8)	O4-Co2-O6	85,0(3)
Co2-S2	2,412(4)	O2-Co2-S2	88,1(2)
Co2-S4	2,407(4)	O2-Co2-S4	166,1(3)
Co2-S6	2,495(4)	O2-Co2-S6	107,5(3)
		O4-Co2-S2	102,1(3)
S1-C12	1,688(18)	O4-Co2-S4	86,9(3)
S2-C22	1,70(3)	O4-Co2-S6	165,5(3)
S3-C32	1,716(14)	O6-Co2-S2	165,6(3)
S4-C42	1,716(15)	O6-Co2-S4	104,6(3)
S5-C52	1,703(12)	O6-Co2-S6	84,5(2)
S6-C62	1,726(15)	S2-Co2-S4	88,39(16)
O1-C11	1,264(14)	S2-Co2-S6	90,30(14)
O2-C21	1,273(15)	S4-Co2-S6	85,95(15)
O3-C31	1,279(14)		
O4-C41	1,252(14)		
O5-C51	1,242(12)		
O6-C61	1,255(13)		

O composto **5d'** foi calculado no grupo espacial Monoclínico $P2_1/n$. Apesar de ser um grupo não padrão, este grupo espacial é aceito para publicação. A Figura 4.79 apresenta o diagrama com os elementos de simetria e a projeção da cela unitária do composto **5d'**.

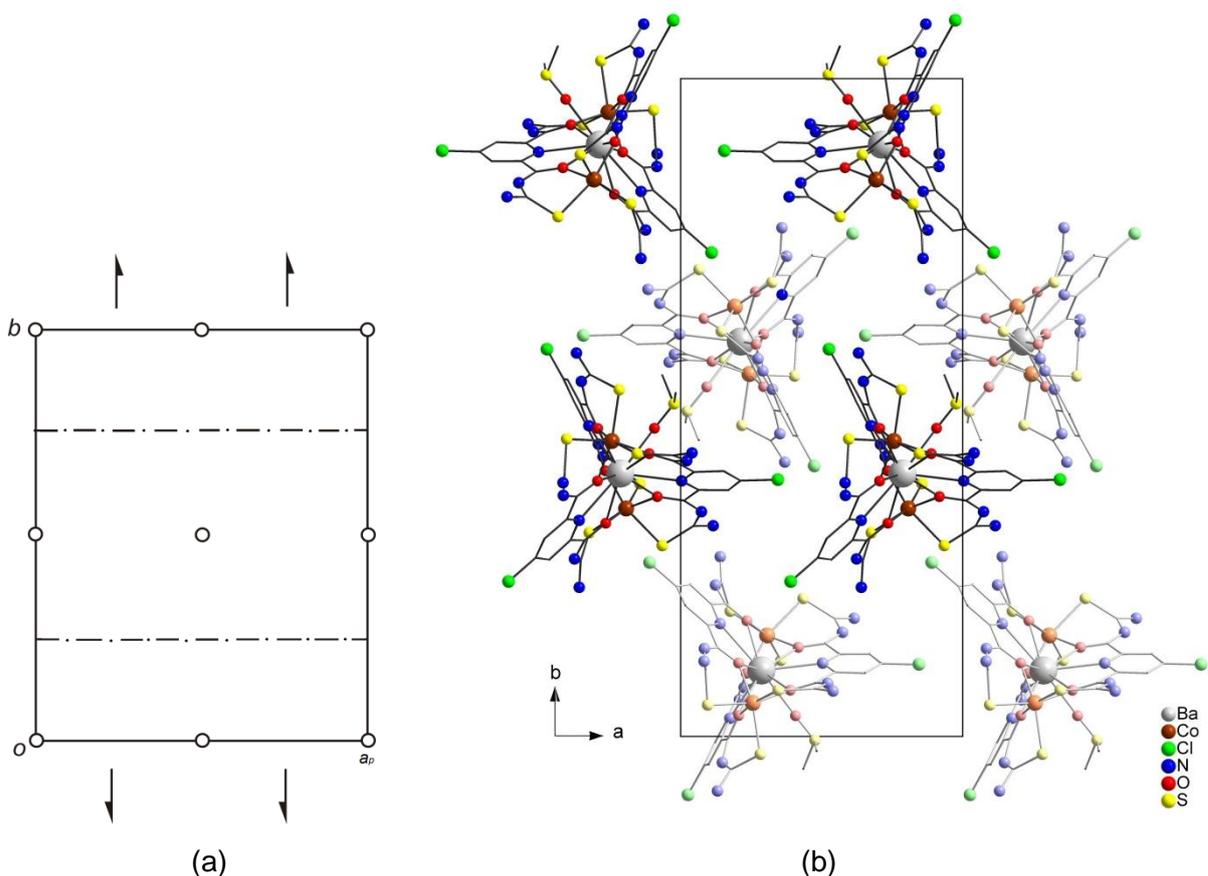


Figura 4.79. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$ (nº 14) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da cela unitária do composto **5d'** no plano ac . Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos etilas dos ligantes.

No composto $[\text{BaPb}_2(\text{L4-S,O,N})_3]$ **5e** o íon duro Ba^{2+} ocupa a cavidade central do complexo envolvendo três ligantes, já os íons macios de fronteira Pb^{2+} devem ocupar as duas posições laterais a partir da coordenação quelato S,O dos ligantes, conforme a Figura 4.80. Esta proposição baseia-se, sobretudo, no composto **4b**, $[\text{BaPb}_2(\text{L2})_3]$, obtido e caracterizado por difração de raios X em monocristal.

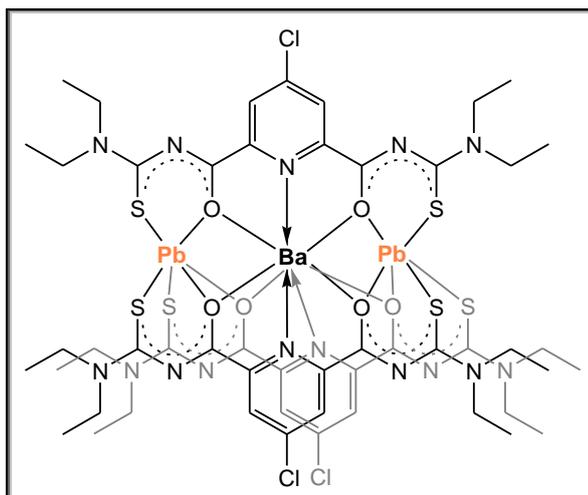


Figura 4.80. Representação do composto $[\text{BaPb}_2(\text{L4-S,O,N})_3]$ **5e**. Um dos ligantes está representado na cor cinza.

4.3.2.1 Aspectos gerais das estruturas dos compostos $[\text{BaCo}_2(\text{L4-S,O,N})_3]$ **5d** e $[\text{BaCo}_2(\text{L4-S,O,N})_3(\text{dmsO})]$ **5d'**, obtidas por difração de raios X

Das estruturas moleculares dos compostos trinucleares **5d** e **5d'**, algumas considerações importantes são apresentadas:

1. Existe um alinhamento quase perfeito dos átomos de Ba e Co em ambos os compostos.
2. Apesar do elevado número de coordenação dos átomos de Ba nos compostos, moléculas de solvente podem ainda se coordenar, como é o caso do composto **5d'** onde uma molécula de dimetilsulfóxido coordenou-se ao Ba.
3. O ligante $\text{H}_2\text{L4}$, por possuir um átomo de Cl no anel piridínico, pode proporcionar a formação de estruturas com conexões entre as moléculas trinucleares, como foi observado em **5d'**. O mesmo pode ser esperado para o composto **5e**.

4.3.3 Compostos com dipicolinoil**bis**(N,N-dietilselenourea), $\text{H}_2\text{L5}$

O ligante dipicolinoil**bis**(N,N-dietilselenourea) – $\text{H}_2\text{L5}$ – foi obtido na forma de cristais e caracterizado estruturalmente. Duas moléculas cristalizaram na unidade

assimétrica no grupo espacial Monoclínico *Cc*. Mesmo grupo espacial e mesma cela unitária foram determinados para o ligante H₂L2. Na Figura 4.81 é apresentada a estrutura de uma das moléculas de H₂L5. Ligações de hidrogênio intermoleculares N-H...O são observadas entre as moléculas assimétricas de H₂L5, mais especificamente entre prótons NH de uma molécula e o oxigênio carbonílico da molécula adjacente, conforme mostra a Figura 4.82. As Tabelas 4.22 e 4.23 reúnem os comprimentos e ângulos de ligação para as ligações de hidrogênio e para as moléculas de ligante calculadas na unidade assimétrica, respectivamente. As distâncias C=O variam de 1,219(15) a 1,235(17) Å e as distâncias C=Se, de 1,734(15) a 1,811(12) Å.

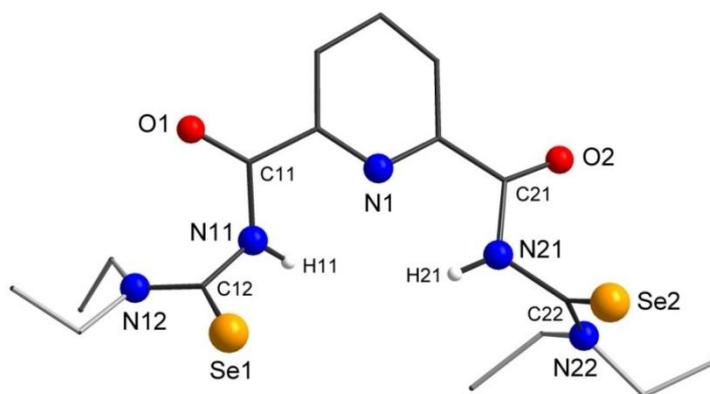


Figura 4.81. Projeção da estrutura molecular do ligante dipicolinoilbis(N,N-dietilselenourea), H₂L5.

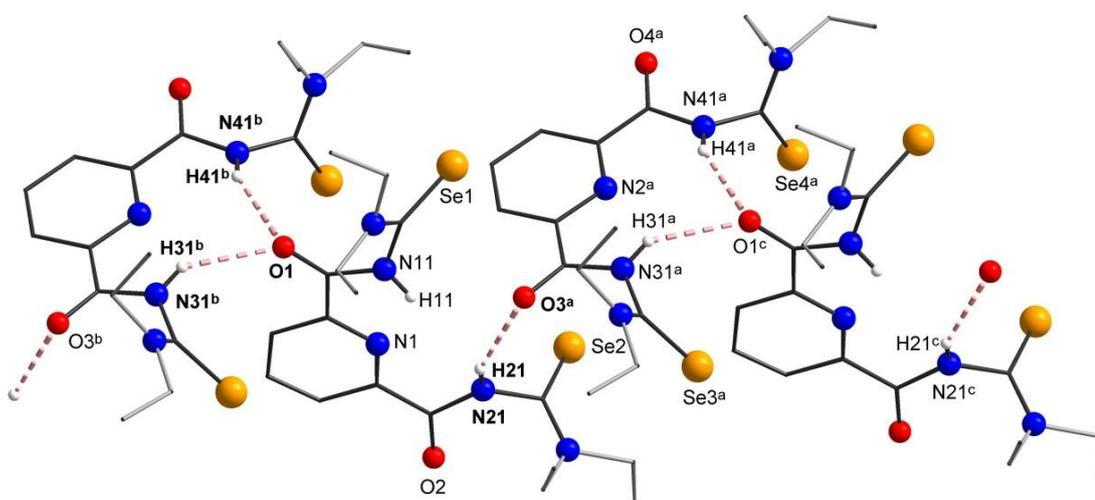


Figura 4.82. Representação das ligações de hidrogênio observadas entre as moléculas de H₂L5 no estado sólido. Códigos de simetria: ^a $x, 1-y, 0,5+z$; ^b $0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$; ^c $-0,5+x, 0,5+y, z$.

Tabela 4.22. Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio observadas para **H₂L5**.

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N41-H41...O1 ^{b'}	0,86	2,18	2,941(15)	147,3
N31-H31...O1 ^{b'}	0,86	2,43	3,177(14)	145,1
N21-H21...O3 ^a	0,86	2,15	2,875(14)	141,2

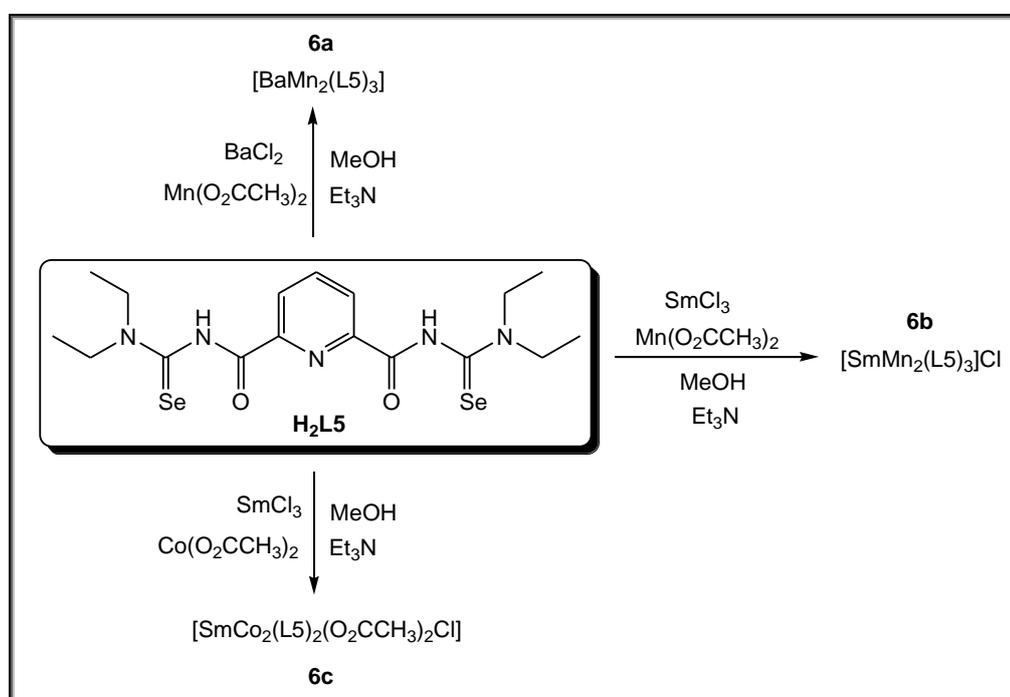
Transformações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes: ^a x, 1-y, 0,5+z;
^{b'} -0,5+x, 0,5-y, -0,5+z.

Tabela 4.23. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para **H₂L5**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Molécula 1			
O1-C11	1,234(15)	O1-C11-C1	126,1(10)
C11-N11	1,415(14)	O1-C11-N11	121,2(11)
C12-N11	1,399(14)	N11-C11-C1	112,6(11)
C12-N12	1,314(16)	N11-C12-N12	114,7(11)
C12-Se1	1,788(14)	N11-C12-Se1	121,2(10)
O2-C21	1,219(15)	N12-C12-Se1	124,1(9)
C21-N21	1,410(16)	O2-C21-C5	127,0(11)
C22-N21	1,488(16)	O2-C21-N21	120,9(11)
C22-N22	1,366(17)	N21-C21-C5	111,9(11)
C22-Se2	1,734(15)	N21-C22-N22	108,8(12)
		N21-C22-Se2	120,3(10)
		N22-C22-Se2	130,8(10)
Molécula 2			
O3-C31	1,222(15)	O3-C31-C6	124,3(10)
C31-N31	1,416(14)	O3-C31-N31	119,6(12)
C32-N31	1,426(15)	N31-C31-C6	116,1(12)
C32-N32	1,270(16)	N31-C32-N32	117,8(11)
C32-Se3	1,811(12)	N31-C32-Se3	116,2(10)
O4-C41	1,235(17)	N32-C32-Se3	125,7(10)
C41-N41	1,372(15)	O4-C41-C10	124,9(11)
C42-N41	1,429(17)	O4-C41-N41	118,0(13)
C42-N42	1,334(19)	N41-C41-C10	117,0(13)
C42-Se4	1,737(17)	N41-C42-N42	111,9(13)
		N41-C42-Se4	120,6(10)
		N42-C42-Se4	126,9(11)

Na caracterização do ligante por espectroscopia no infravermelho, a banda de estiramento N-H aparece em 3266 cm^{-1} , e o estiramento C=O em $1686/1671\text{ cm}^{-1}$. A banda em 1520 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=Se.

Com o ligante $\text{H}_2\text{L5}$, sensível à luz, foram realizadas reações de complexação com alguns cuidados, como utilização de atmosfera inerte de Argônio e solvente previamente destilado e proteção do balão de reação da luz. Os sólidos obtidos, assim que foram filtrados, foram secos em dessecador. As reações realizadas com a obtenção de precipitado estão apresentadas no Esquema 4.23. Como íon Ln^{3+} foi utilizado Sm^{3+} e como íon M^{2+} foi utilizado Ba^{2+} para ocupar a posição central coordenando-se aos átomos de O e N dos ligantes.



Esquema 4.23. Representação das reações de obtenção dos compostos **6a** a **6c**, envolvendo o ligante dipicolinoil*bis*(N,N-dietilselenourea), $\text{H}_2\text{L5}$.

Na reação do ligante dipicolinoil*bis*(N,N-dietilselenourea) – $\text{H}_2\text{L5}$ – com a mistura de sais de Ba^{II} e Mn^{II} , foi obtido um sólido laranja correspondente ao composto $[\text{BaMn}_2(\text{L5})_3]$ **6a**. A mesma composição foi obtida por Jesudas com a utilização do ligante dipicolinoil*bis*(N,N-dietiltiourea) – $\text{H}_2\text{L2a}$ – que caracterizou estruturalmente o composto $[\text{BaMn}_2(\text{L2})_3]$.²⁹ Ambos os compostos apresentaram coloração laranja. O espectro de infravermelho do composto $[\text{BaMn}_2(\text{L5-Se,O,N})_3]$ **6a** apresenta as bandas CO em $1587/1560/1501\text{ cm}^{-1}$ referentes à coordenação quelato

Se,O de três ligantes aos centros metálicos Ba e Mn. O composto **6a** é solúvel em diclorometano, sendo obtidos cristais do composto com a evaporação lenta do solvente. A estrutura molecular de $[\text{BaMn}_2(\text{L5-Se,O,N})_3]$ **6a** pode ser visualizada na Figura 4.83.

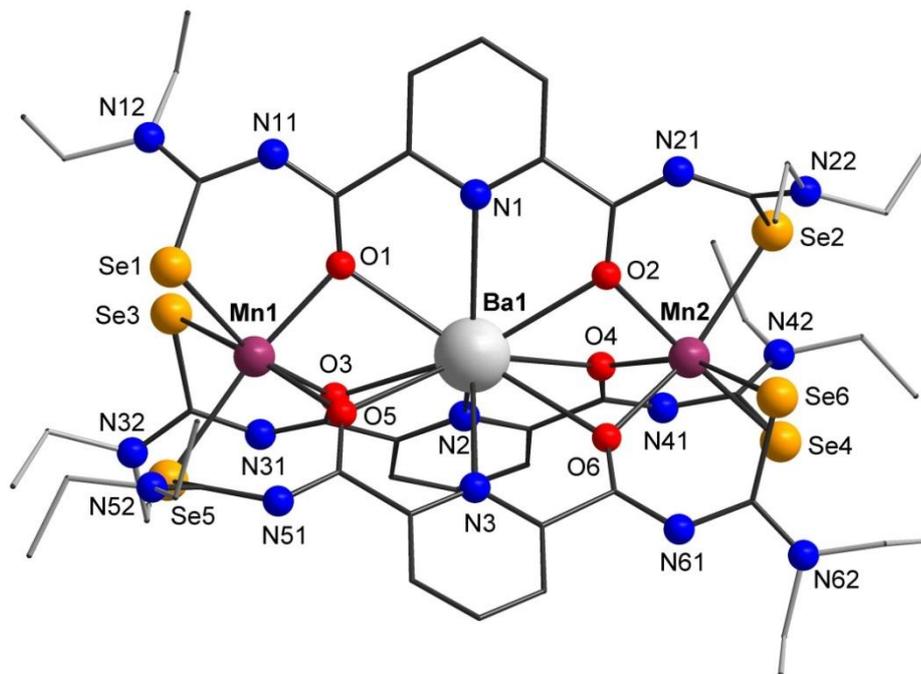


Figura 4.83. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{BaMn}_2(\text{L5-Se,O,N})_3]$ **6a**.

O ângulo entre os centros metálicos é próximo a 180° , mostrando um alinhamento quase perfeito, como pode ser visualizado na Figura 4.84. O ângulo Mn1-Ba1-Mn2 é de $178,42(2)^\circ$. Este valor é próximo ao ângulo Mn-Ba-Mn do composto análogo, $[\text{BaMn}_2(\text{L2})_3]$, igual a $177,82(3)^\circ$, sintetizado por Jesudas.²⁹

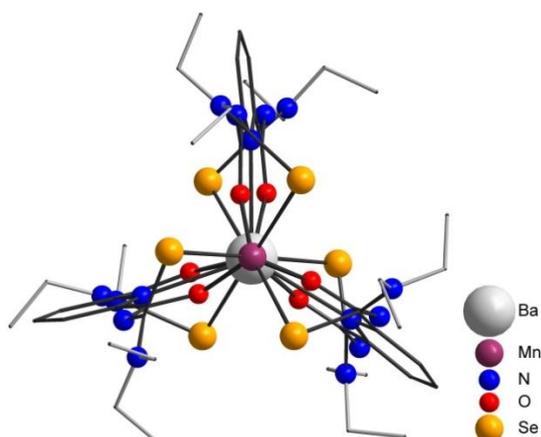


Figura 4.84. Projeção do composto **6a** na direção do alinhamento dos átomos de Mn.

As distâncias Ba1⋯Mn1 e Ba1⋯Mn2 no composto **6a** são de 3,771(2) e 3,750(2) Å, respectivamente. Estas distâncias encontram-se entre a soma dos raios covalentes⁸³ e os raios de van der Waals⁶⁰ para Ba e Mn. No composto [BaMn₂(L2)₃], sintetizado por Jesudas, as distâncias Ba⋯Mn são iguais a 3,745(2) e 3,752(2) Å.²⁹ Na Figura 4.85, as interações Ba⋯Co estão representadas em linhas pontilhadas cinza. Podem ser visualizados, também, os ambientes de coordenação dos íons Ba²⁺ e Mn²⁺ em **6a**.

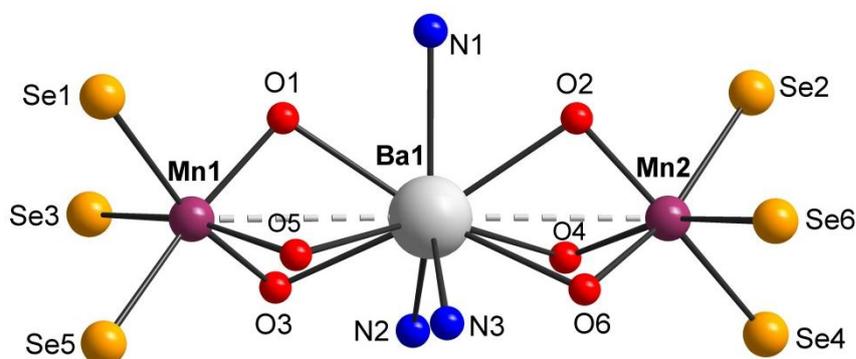


Figura 4.85. Representação do ambiente de coordenação dos centros metálicos do composto **6a**.

O átomo de Ba1 no composto **6a** possui ambiente de coordenação N₃O₆ e a geometria é trigonal prismática tricapuzada. Os ângulos *twist* formados pelos triângulos projetados, formados pelos átomos de oxigênio, são de aproximadamente 23°. As projeções do poliedro de coordenação e das faces formados pelos átomos de oxigênio podem ser visualizadas na Figura 4.86.

Os átomos de Mn possuem ambiente de coordenação O₃Se₃, e geometria octaédrica distorcida, uma vez que os ângulos *twist* são maiores a 30° (aproximadamente 43°). As projeções das faces triangulares e dos poliedros de coordenação são apresentadas na Figura 4.87. Os maiores ângulos de ligação são observados para O1-Mn1-Se5 e O2-Mn2-Se4. A Tabela 4.24 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **6a**.

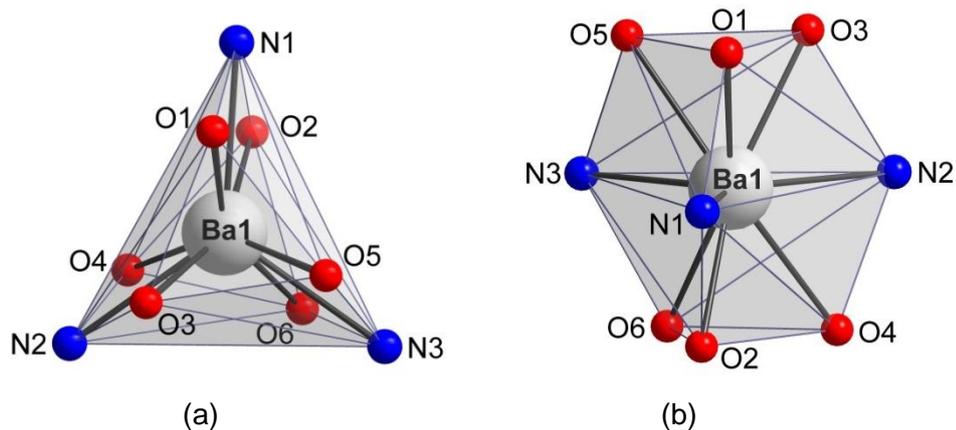


Figura 4.86. (a) Projeção das faces triangulares formadas pela coordenação dos átomos de oxigênio carbonílicos; (b) Projeção do poliedro de coordenação do centro metálico de Ba no composto **6a**.

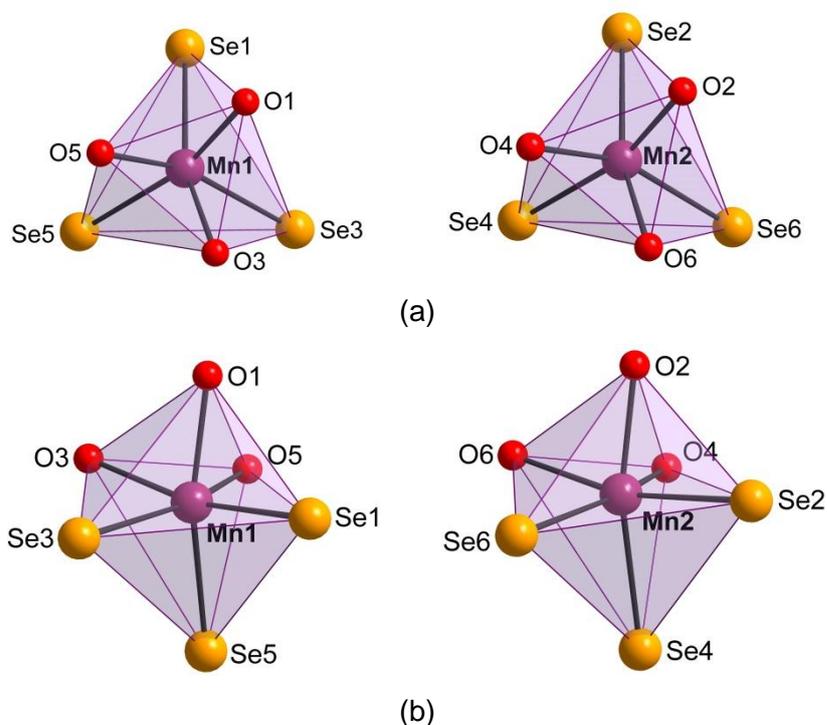


Figura 4.87. (a) Projeção das faces triangulares formadas pelos átomos de O e Se coordenados aos centros metálicos de Mn; (b) Projeção do poliedro de coordenação dos centros metálicos de Mn no composto **6a**.

Tabela 4.24. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **6a**, [BaMn₂(L5)₃].

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Ba1-O1	2,782(7)	O1-Ba1-O2	111,74(19)
Ba1-O2	2,772(6)	O1-Ba1-O3	60,9(2)
Ba1-O3	2,789(7)	O1-Ba1-O4	139,8(2)
Ba1-O4	2,830(7)	O1-Ba1-O5	59,4(2)
Ba1-O5	2,883(7)	O1-Ba1-O6	157,8(2)
Ba1-O6	2,818(7)	O2-Ba1-O3	161,1(2)
Ba1-N1	2,932(7)	O2-Ba1-O4	61,2(2)
Ba1-N2	2,919(8)	O2-Ba1-O5	135,0(2)
Ba1-N2	3,011(8)	O2-Ba1-O6	62,72(19)
		O3-Ba1-O4	111,8(2)
		O3-Ba1-O5	58,7(2)
		O3-Ba1-O6	132,8(2)
		O4-Ba1-O5	155,1(2)
		O4-Ba1-O6	57,9(2)
		O5-Ba1-O6	109,5(2)
		O1-Ba1-N1	56,0(2)
		O1-Ba1-N2	106,9(2)
		O1-Ba1-N3	110,9(2)
		O2-Ba1-N1	55,7(2)
		O2-Ba1-N2	115,7(2)
		O2-Ba1-N3	102,9(2)
		O3-Ba1-N1	114,0(2)
		O3-Ba1-N2	56,1(2)
		O3-Ba1-N3	96,0(2)
		O4-Ba1-N1	103,9(2)
		O4-Ba1-N2	55,9(2)
		O4-Ba1-N3	109,2(2)
		O5-Ba1-N1	100,9(2)
		O5-Ba1-N2	108,7(2)
		O5-Ba1-N3	53,8(2)
		O6-Ba1-N1	113,1(2)
		O6-Ba1-N2	94,8(2)
		O6-Ba1-N3	55,7(2)
		N1-Ba1-N2	129,3(2)
		N1-Ba1-N3	122,0(2)
		N2-Ba1-N3	108,7(2)

Continuação da Tabela 4.24.

Mn1-O1	2,182(7)	O1-Mn1-O3	80,6(3)
Mn1-O3	2,180(7)	O1-Mn1-O5	79,9(3)
Mn1-O5	2,189(7)	O3-Mn1-O5	79,1(3)
Mn1-Se1	2,676(2)	O1-Mn1-Se1	85,03(19)
Mn1-Se3	2,702(2)	O1-Mn1-Se3	101,8(2)
Mn1-Se5	2,666(2)	O1-Mn1-Se5	164,1(2)
		O3-Mn1-Se1	163,2(2)
		O3-Mn1-Se3	82,2(2)
		O3-Mn1-Se5	103,1(2)
		O5-Mn1-Se1	106,9(2)
		O5-Mn1-Se3	160,7 (2)
		O5-Mn1-Se5	85,6(2)
		Se1-Mn1-Se3	92,39(7)
		Se1-Mn1-Se5	93,09(7)
		Se3-Mn1-Se5	94,06(7)
Mn2-O2	2,181(7)	O2-Mn2-O4	81,7(3)
Mn2-O4	2,179(7)	O2-Mn2-O6	80,7(3)
Mn2-O6	2,181(7)	O4-Mn2-O6	77,7(3)
Mn2-Se2	2,696(2)	O2-Mn2-Se2	84,04(18)
Mn2-Se4	2,685(2)	O2-Mn2-Se4	165,2(2)
Mn2-Se6	2,687(2)	O2-Mn2-Se6	104,27(19)
		O4-Mn2-Se2	105,9(2)
Se1-C12	1,874(13)	O4-Mn2-Se4	86,89(18)
Se2-C22	1,839(13)	O4-Mn2-Se6	159,2(2)
Se3-C32	1,898(12)	O6-Mn2-Se2	163,7(2)
Se4-C42	1,861(11)	O6-Mn2-Se4	106,10(19)
Se5-C52	1,850(14)	O6-Mn2-Se6	83,51(19)
Se6-C62	1,866(13)	Se2-Mn2-Se4	90,06(6)
O1-C11	1,251(11)	Se2-Mn2-Se6	94,68(6)
O2-C21	1,273(11)	Se4-Mn2-Se6	89,69(6)
O3-C31	1,259(12)		
O4-C41	1,272(12)		
O5-C51	1,252(12)		
O6-C61	1,234(12)		

O composto **6a** foi calculado no grupo espacial Monoclínico $P2_1/c$. A Figura 4.88 apresenta o diagrama contendo os elementos de simetria para este grupo espacial e a projeção da cela unitária do composto **6a**.

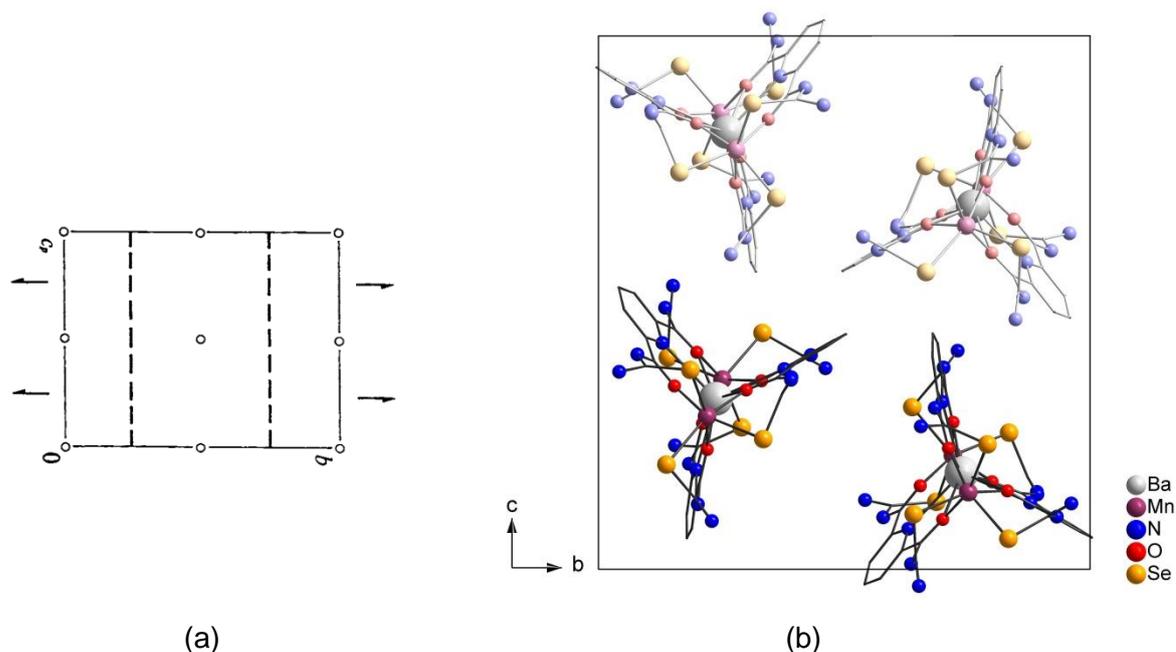


Figura 4.88. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$ (nº 14) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da cela unitária do composto **6a** no plano bc . Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos etilas dos ligantes.

Foi realizada, também, reação do ligante H_2L5 com Ba^{II} e Co^{II} , não sendo formado precipitado após o tempo de reação. Da solução-mãe, somente Se elementar pode ser isolado no dia seguinte. Percebe-se, com isso, que a evaporação do solvente deve ser rápida nos casos em que o produto não precipita após o tempo de reação. Caso contrário, ocorrerá decomposição. Novamente, pode ser que a relação de raios não favoreça a formação do composto $[BaCo_2(L5)_3]$ envolvendo a *bis*(selenoureia) H_2L5 , uma vez que a relação de raios para Ba^{II}/Mn^{II} é de 1,66 e para Ba^{II}/Co^{II} é de 1,82, apesar do composto $[BaCo_2(L2)_3]$, envolvendo a *bis*(tioureia) H_2L2 , ter sido obtido por Jesudas²⁹.

A reação de $SmCl_3$ e $Mn(OAc)_2$ com o ligante H_2L5 originou um produto na forma de sólido amarelo, referente ao composto $[SmMn_2(L5)_3]Cl$ **6b**. Em reação similar, realizada por Jesudas, envolvendo o ligante multidentado *bis*(tioureia) H_2L2 , o produto sólido obtido e caracterizado foi $[SmMn_2(L2)_3]Cl$. No entanto, apesar de este ser solúvel em solventes como diclorometano e clorofórmio, não foram obtidos cristais para determinação de sua estrutura molecular. Na solução-mãe das reações com Gd^{III} ou Ce^{III} e Mn^{II} , Jesudas obteve cristais dos complexos $[GdMn_2(L2)_2(OAc)_3(MeOH)_2]$ e $[CeMn_2(L2)_2(OAc)_2Cl(MeOH)(H_2O)]$ com a

evaporação do solvente, os quais foram considerados produtos secundários devido à pequena quantidade de cristais formados.²⁹ Com isso, a possibilidade de formação do composto $[\text{SmMn}_2(\text{L5})_2(\text{OAc})_3(\text{solv})_2]$ no sólido obtido da reação entre Sm^{III} e Mn^{II} , apresentada no Esquema 4.38, pode ser desconsiderada. No espectro de infravermelho do composto $[\text{SmMn}_2(\text{L5-Se,O,N})_3]\text{Cl}$ **6b** as bandas CO são observadas em 1589/1564/1516 cm^{-1} , mostrando, como para **6a**, a coordenação de três ligantes aos centros metálicos Sm e Mn. A estrutura para o composto é mostrada na Figura 4.89.

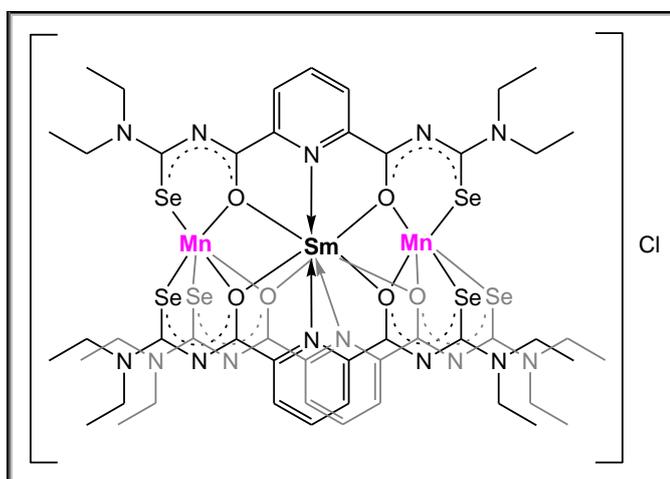


Figura 4.89. Representação da estrutura do composto $[\text{SmMn}_2(\text{L5-Se,O,N})_3]\text{Cl}$ **6b**.

O composto **6c**, de composição $[\text{SmCo}_2(\text{L5})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$, foi analisado por difração de raios X em monocristal. Esta composição está de acordo com a que foi obtida por Jesudas²⁹ com o ligante $\text{H}_2\text{L2}$. Ambos possuem a coloração verde. Observa-se que o balanceamento de cargas na combinação Ln^{3+} e Co^{2+} é realizado a partir da coordenação de dois ligantes e de três ânions provenientes dos sais metálicos utilizados, de forma que o íon Co^{2+} fique pentacoordenado. A estrutura molecular do composto $[\text{SmCo}_2(\text{L5-Se,O,N})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$ **6c** é apresentada na Figura 4.90. No espectro de infravermelho do composto **6c**, as bandas CO são observadas em 1562/1518 cm^{-1} , indicando a coordenação de dois ligantes aos centros metálicos Sm e Co.

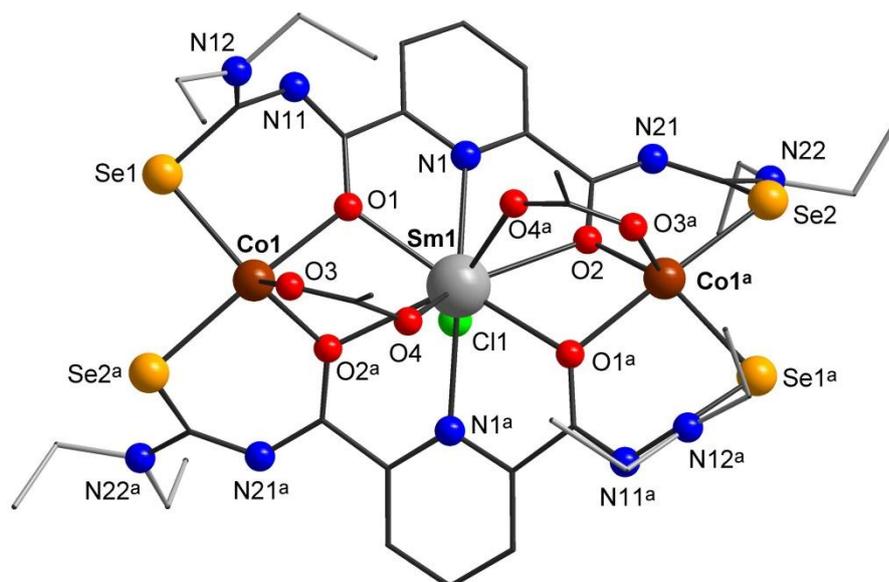


Figura 4.90. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{SmCo}_2(\text{L5-Se,O,N})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$ **6c**. Código de simetria: $^a -x, y, 0,5-z$.

Na direção do alinhamento dos átomos de Co, coordenados nas posições laterais do composto **6c**, um eixo de ordem 2 é perfeitamente identificado através dos átomos de Cl, Sm e Co, como pode ser visto na Figura 4.91. O ângulo Co-Sm-Co é de $163,62(4)^\circ$, próximo ao encontrado no composto $[\text{SmCo}_2(\text{L2})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$, obtido por Jesudas (onde o ângulo é igual a $166,64(3)^\circ$).²⁹

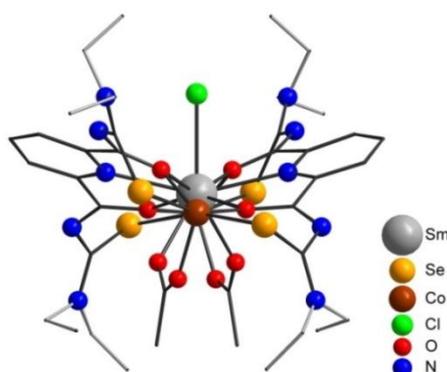


Figura 4.91. Projeção do alinhamento dos átomos de Co no composto **6c**.

A distância $\text{Sm1}\cdots\text{Co1}$ no composto **6c** é de $3,665(2)$ Å, a qual encontra-se acima da soma dos raios covalentes⁸³ para Sm e Co. Verifica-se que esta distância é a mesma encontrada para $\text{Sm}\cdots\text{Co}$ no composto análogo, $[\text{SmCo}_2(\text{L2})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$, obtido por Jesudas (onde a distância é de $3,663(1)$ Å).²⁹ Na Figura 4.92, as

interações Sm...Co estão representadas em linhas pontilhadas cinza. Os ambientes de coordenação dos íons metálicos também podem ser visualizados.

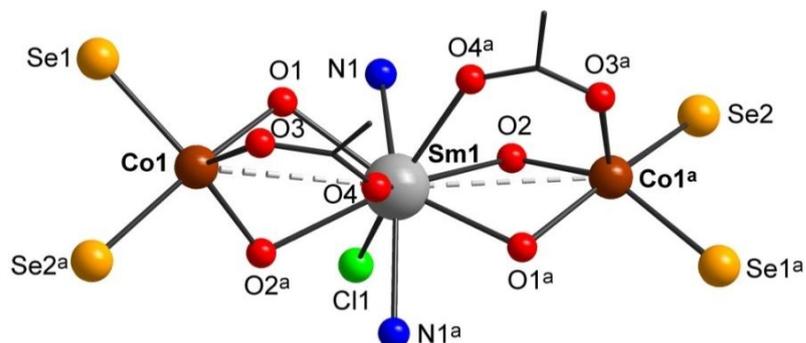


Figura 4.92. Projeção do ambiente de coordenação dos átomos de Sm e Co no composto $[\text{SmCo}_2(\text{L5-Se,O,N})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$ **6c**. Código de simetria: ^a -x, y, 0,5-z.

O átomo de Sm1 no composto **6c**, $[\text{SmCo}_2(\text{L5})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$, possui o ambiente de coordenação $\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}$. O poliedro de coordenação do átomo de Sm1 pode ser descrito como um prisma trigonal tricapuzado altamente distorcido, como mostra a Figura 4.93. Os átomos de Co são pentacoordenados, possuindo um ambiente de coordenação O_3S_2 . A geometria dos átomos de Co pode ser descrita como quadrática piramidal distorcida, sendo a posição axial da pirâmide ocupada pelo átomo de oxigênio O3. O valor do parâmetro geométrico tau, τ ,^{89,90} igual a 0,24, confirma a geometria (o valor de τ é definido como a diferença entre os dois maiores ângulos doador–metal–doador dividido por 60, um valor que é 0 para uma geometria quadrática piramidal ideal e 1 para uma geometria bipiramidal trigonal). A projeção do poliedro de coordenação pode ser visualizada na Figura 4.93. Distâncias e comprimentos de ligação selecionados estão reunidos na Tabela 4.25.

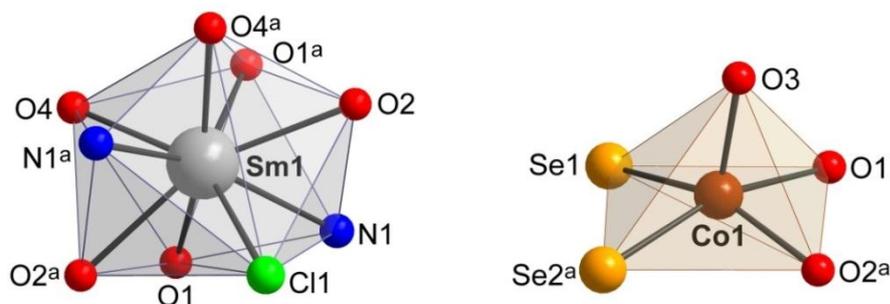


Figura 4.93. Projeção dos poliedros de coordenação dos átomos de Sm e Co no composto $[\text{SmCo}_2(\text{L5-Se,O,N})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$ **6c**. Código de simetria: ^a -x, y, 0,5-z.

Tabela 4.25. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o composto **6c**, [SmCo₂(L5)₂(OAc)₂Cl].

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Sm1-O1	2,418(11)	O1-Sm1-O1 ^a	158,8(5)
Sm1-O2	2,592(10)	O1-Sm1-O2	123,7(3)
Sm1-O4	2,376(9)	O1-Sm1-O2 ^a	62,5(3)
Sm1-N1	2,586(11)	O1-Sm1-O4	77,4(4)
Sm1-Cl1	2,768(7)	O1-Sm1-O4 ^a	85,7(4)
		O2-Sm1-O2 ^a	150,6(5)
		O2-Sm1-O4	137,0(4)
		O2-Sm1-O4 ^a	70,8(3)
		O4-Sm1-O4 ^a	74,7(5)
		O1-Sm1-N1	63,2(3)
		O1-Sm1-N1 ^a	122,4(4)
		O1-Sm1-Cl1	100,6(2)
		O2-Sm1-N1	61,3(4)
		O2-Sm1-N1 ^a	111,4(4)
		O2-Sm1-Cl1	75,3(2)
		O4-Sm1-N1	130,3(4)
		O4-Sm1-N1 ^a	73,5(4)
		O4-Sm1-Cl1	142,7(2)
		N1-Sm1-N1 ^a	153,6(5)
		N1-Sm1-Cl1	76,8(2)
Co1-O1	2,151(10)	O1-Co1-O2 ^a	77,0(4)
Co1-O2 ^a	2,027(11)	O1-Co1-O3	88,3(4)
Co1-O3	2,007(13)	O2 ^a -Co1-O3	102,7(5)
Co1-Se1	2,482(3)	O1-Co1-Se1	92,1(3)
Co1-Se2 ^a	2,484(3)	O1-Co1-Se2 ^a	164,4(3)
		O2 ^a -Co1-Se1	150,0(3)
Se1-C12	1,871(17)	O2 ^a -Co1-Se2 ^a	92,9(3)
Se2-C22	1,892(18)	O3-Co1-Se1	104,9(4)
O1-C11	1,285(18)	O3-Co1-Se2 ^a	105,7(3)
O2-C21	1,306(17)	Se1-Co1-Se2 ^a	90,90(10)
O3-C30	1,25(2)		
O4-C30	1,24(2)		

Operadores de simetria: ^a -x, y, 0,5-z.

O composto **6c** teve sua estrutura molecular calculada no grupo espacial Monoclínico *C2/c*. Na Figura 4.94 são apresentados o diagrama com os elementos de simetria referentes ao grupo espacial *C2/c* e a projeção da cela unitária do composto **6c**.

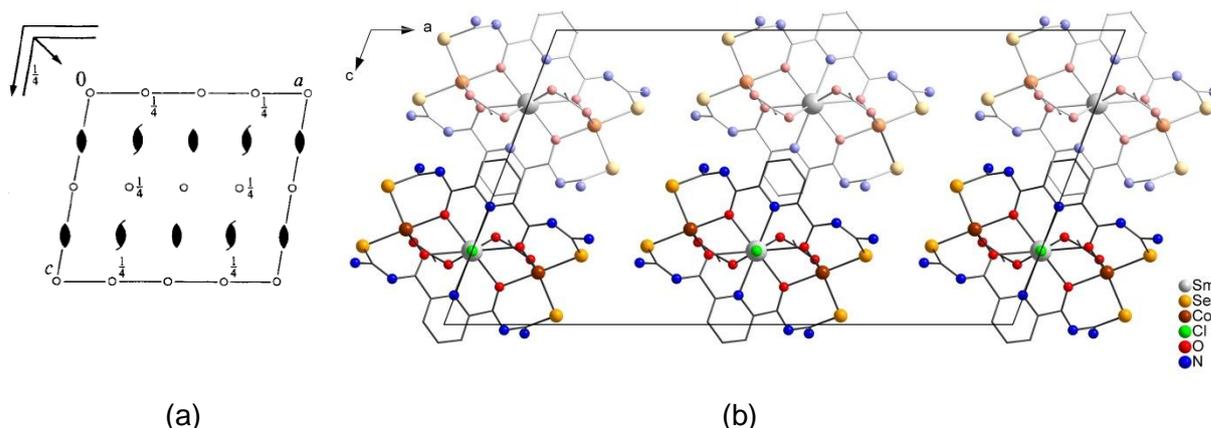


Figura 4.94. (a) Diagrama dos elementos de simetria pertencentes ao grupo espacial $C2/c$ ($n^\circ 15$) extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴³ (b) Projeção da cela unitária do composto **6c** no plano ac . Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos etilas dos ligantes.

4.3.3.1 Aspectos gerais das estruturas dos compostos $[BaMn_2(L5-Se,O,N)_3]$ **6a** e $[SmCo_2(L5-Se,O,N)_2(OAc)_2Cl]_n$ **6c**, obtidas por difração de raios X

Das estruturas moleculares dos compostos **6a** e **6c**, algumas considerações podem ser realizadas:

1. Quando Mn é combinado com Ba (ou com Sm), um sistema trinuclear envolvendo três ligantes é observado, como em **6a**.
2. Quando Co é combinado com Ba, a formação de um composto trinuclear envolvendo H_2L5 não foi observada. Porém, quando combinado com Sm, um sistema trinuclear com dois ligantes é obtido, sendo o balanço de cargas realizado com a coordenação de acetatos e cloreto, como é o caso de **6c**.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Materiais e Métodos

5.1.1 Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.⁹¹ Os compostos sintetizados foram purificados por recristalização em solventes adequados, quando necessário. A avaliação quanto a pureza dos materiais de partida sintetizados foi realizada através de determinação do ponto de fusão e por Ressonância Magnética Nuclear, e posterior comparação com os valores descritos na literatura.

5.1.2 Métodos de Caracterização dos Produtos

5.1.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (I.V.)

Os dados de absorção na região do infravermelho dos ligantes e dos compostos de coordenação sintetizados foram obtidos em um equipamento Bruker Tensor 27, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria. Foram confeccionadas pastilhas de KBr contendo em torno de 10% de amostra, sendo feita varredura na janela espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho dos compostos **1a** a **1f** foram obtidos em espectrômetro FTIR Shimadzu, pertencente a Freie Universität Berlin. Os espectros foram editados de modo que as bandas de absorção fiquem mais comprimidas na faixa de 2000 – 4000 cm^{-1} do espectro, proporcionando maior clareza na faixa de números de onda de 400 – 2000 cm^{-1} , a qual compreende as bandas de absorção de maior interesse envolvendo a química desenvolvida neste trabalho.

5.1.2.2 Medida dos Pontos de Fusão (P.F.)

Os pontos de fusão dos materiais de partida sintetizados foram determinados em aparelho digital MicroQuímica, modelo MQAPF-301, que trabalha até 360°C, pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos – UFSM.

5.1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H RMN)

Os dados de análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H dos ligantes (e de alguns compostos metálicos sintetizados em Berlim) foram obtidos em um espectrômetro multinuclear JEOL ECX/400, pertencente a Freie Universität Berlin – Alemanha, ou em espectrômetros Bruker DPX-NMR, que operam em frequência de 200 MHz e 400 MHz (¹H), localizados no Departamento de Química – UFSM. Para os ligantes *meta*-aróilbis(N,N-dietilcalcogenoureas), foi medido o espectro de hidrogênio (¹H). Os solventes deuterados (Aldrich) foram utilizados sem qualquer purificação prévia. Os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação aos sinais de cada solvente utilizado.

5.1.2.4 Espectrometria de Massas (EM)

Os espectros de massas dos ligantes e de alguns compostos sintetizados foram registrados em um equipamento Agilent 6210 ESI-TOF, no modo ESI+ (detecção de fragmentos catiônicos), pertencente a Freie Universität Berlin – Alemanha. Todos os resultados IES+ EM são dados na forma: *m/z*, atribuição.

5.1.2.5 Análise Elementar (A.E.)

As análises elementares dos compostos **1a**, **1c**, **1f**, **3a**, **3b** e **6e** foram determinadas em um analisador elementar Heraeus Vario EL (Elementar Analysensysteme GmbH), pertencente a Freie Universität Berlin (Institut für Chemie und Biochemie). As análises elementares dos demais compostos foram realizadas em aparelho Perkin-Elmer CHN 2400, na Central Analítica do Instituto de Química

da Universidade de São Paulo (Central Analítica – IQ/USP). Foram determinadas as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos respectivos compostos (e de enxofre, para alguns casos).

5.1.2.6 Difração de Raios X em Monocristal

As imagens das refrações do cristal foram coletadas por um detector de área acoplado ao equipamento de difração de raios X, marca Bruker X8 Kappa APEX2 CCD. A fonte de radiação utilizada foi alvo de molibdênio, com comprimento de onda de radiação igual a 0,71073 Å, e monocromador de grafite.

Para a determinação da cela unitária é feita a coleta de três matrizes (cada uma com 12 imagens, obtidas a cada 0,5°), que posteriormente são indexadas, utilizando-se o conjunto de programas do *APEX2*. O programa procura a(s) cela(s) possível(eis), sendo a mais provável selecionada para determinação do Sistema de Bravais preliminar. A estratégia utilizada para a coleta dos dados foi de redundância de aproximadamente oito, com varreduras (scans) ω e Φ . O tempo de exposição para a coleta de cada imagem dependeu da intensidade das refrações observadas nas imagens preliminares. Ao final da coleta de dados foi feita a integração das imagens a fim de reduzir os dados usando *SAINTE*, e as correções de absorção foram feitas com o programa *SADABS*. As intensidades finais foram usadas para determinar a solução inicial por Métodos Diretos usando *SHELXS-97*.⁹² Nos ciclos subseqüentes de refinamento usando *SHELXL*,⁹³ os demais átomos foram sendo localizados e incluídos no refinamento da estrutura. Após a estrutura completa ter sido determinada, foram realizados ciclos de refinamento adicionais para refinamento dos parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para os átomos não hidrogenoides. Os átomos de hidrogênio foram, então, incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenoides. Tratamentos especiais foram realizados para os casos em que grupamentos da molécula apresentavam movimento.⁹⁴

Os dados de difração de raios X em monocristal do ligante H₂L5, do disseleneto L2aSeSeL2a, e dos compostos de coordenação **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1f**, **2a**, **2d**, **4b** e **6c** foram obtidos em difratômetro STOE IPDS 2T, localizado na Freie Universität Berlin.

As representações gráficas das estruturas dos compostos, determinadas por difração de raios X em monocristal, foram realizadas através do programa DIAMOND, versão 3.2i.⁹⁵

As Tabelas 5.1 a 5.6 reúnem os dados cristalográficos obtidos da coleta de intensidades e refinamento das estruturas dos compostos analisados por difração de raios X em monocristal.

As Figuras 5.1 a 5.18 apresentam os parâmetros térmicos anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenoides que compõem cada um dos compostos analisados por difração de raios X em monocristal, com a respectiva nomeação dos átomos da unidade assimétrica.

Tabela 5.1. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares calculadas dos compostos [ReO(L1a)₂Cl] **1a**, [ReO(L1b)₂(OMe)] **1b**, e bis[diisobutilamino-(4-metil)benzoilimino-metil]disseleneto – **L2aSeSeL2a**.

Composto	1a	1b	L2aSeSeL2a
Fórmula molecular	C ₃₄ H ₅₀ ClN ₄ O ₃ S ₂ Re	C ₃₃ H ₄₇ Cl ₂ N ₄ O ₄ S ₂ Re	C ₃₄ H ₅₀ N ₄ O ₂ Se ₂
Massa molecular	848,55	884,97	704,70
Tamanho do cristal (mm)	0,12 × 0,10 × 0,05	0,12 × 0,10 × 0,10	0,40 × 0,36 × 0,20
Cor	Verde	Vermelho	Amarelo
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
<i>Dimensões da cela unitária</i>			
<i>a</i> (Å)	17,8688(17)	9,8218(7)	14,5599(11)
<i>b</i> (Å)	11,1181(7)	16,1417(10)	13,3076(5)
<i>c</i> (Å)	19,987(2)	25,2474(18)	18,6929(12)
α (°)	90	90	90
β (°)	102,442(8)	109,598(6)	104,463(5)
γ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	3877,4(6)	3770,9(4)	3507,1(4)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>T</i> (K)	200(2)	200(2)	200(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	3,347	3,515	2,143
Região de varredura angular θ (°)	2,09 a 29,28	1,52 a 29,30	2,10 a 29,28
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 17
	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 22	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18
	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Número de reflexões	10462	10198	4750
Reflexões independentes	4317	4777	3908
<i>R</i> _{int}	0,1405	0,1108	0,0688
<i>R</i> _{sigma}	0,1706	0,1487	0,0409
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Número de parâmetros	417	421	191
Correção de absorção	--	--	<i>Integration</i>
<i>T</i> _{min}	0,6895	0,6777	0,4420
<i>T</i> _{max}	0,8505	0,7201	0,6060
<i>F</i> (000)	1720	1784	1464
<i>Goodness-of-fit</i> (<i>F</i> ²)	0,845	0,834	0,914
Índices de discordância finais	<i>R</i> ₁ = 0,0598	<i>R</i> ₁ = 0,0560	<i>R</i> ₁ = 0,0565
	w <i>R</i> ₂ = 0,1295	w <i>R</i> ₂ = 0,1214	w <i>R</i> ₂ = 0,1519
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	2,202 e -2,474	2,536 e -2,084	1,300 e -0,892

Tabela 5.2. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares calculadas dos compostos [ReO(L2a)₃] **1c**, [(ReO(L2a)₂)₂Se₃] **1d**, e [(ReO(L2b)₂)₂O] **1f**.

Composto	1c	1d	1f
Fórmula molecular	C ₅₁ H ₇₅ N ₆ O ₄ Se ₃ Re	C ₆₈ H ₁₀₀ N ₈ O ₆ Se ₇ Re ₂	C ₆₄ H ₈₈ Cl ₄ N ₈ O ₇ Se ₄ Re ₂
Massa molecular	1259,25	2050,68	1911,46
Tamanho do cristal (mm)	0,21 × 0,19 × 0,04	0,50 × 0,42 × 0,38	0,16 × 0,08 × 0,05
Cor	Marrom claro	Marrom	Marrom
Grupo espacial	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>	<i>Fddd</i>
Sistema cristalino	Ortorrômico	Monoclínico	Ortorrômico
<i>Dimensões da cela unitária</i>			
<i>a</i> (Å)	16,4260(6)	19,6947(10)	16,4425(6)
<i>b</i> (Å)	16,7659(9)	17,9164(10)	33,4687(18)
<i>c</i> (Å)	41,922(3)	25,1574(15)	54,1319(19)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	106,482(4)	90
γ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	11544,5(11)	8512,2(8)	29789(2)
<i>Z</i>	8	4	16
<i>T</i> (K)	200(2)	200(2)	200(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	4,041	5,885	5,399
Região de varredura angular θ (°)	3,09 a 26,00	1,63 a 29,29	2,24 a 26,79
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 20	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 27	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20
	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 24	-42 ≤ <i>k</i> ≤ 35
	-51 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-68 ≤ <i>l</i> ≤ 68
Número de reflexões	11204	11535	7889
Reflexões independentes	5467	7856	3724
<i>R</i> _{int}	0,0642	0,0965	0,1517
<i>R</i> _{sigma}	0,0910	0,0602	0,1426
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Número de parâmetros	581	422	411
Correção de absorção	<i>Integration</i>	<i>Integration</i>	<i>Integration</i>
<i>T</i> _{min}	0,3455	0,1383	0,5422
<i>T</i> _{max}	0,7658	0,2217	0,7396
<i>F</i> (000)	5056	4000	15008
<i>Goodness-of-fit</i> (<i>F</i> ²)	0,833	0,983	0,675
Índices de discordância finais	<i>R</i> ₁ = 0,0588	<i>R</i> ₁ = 0,0568	<i>R</i> ₁ = 0,0520
	w <i>R</i> ₂ = 0,1397	w <i>R</i> ₂ = 0,1397	w <i>R</i> ₂ = 0,1186
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	2,480 e -1,060	1,368 e -1,515	1,726 e -1,368

Tabela 5.3. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares calculadas dos compostos $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_2(\text{L1})]$ **2a**, $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2]$ **2b**, e $[\text{In}_2(\text{L1})_3]$ **2d**.

Composto	2a	2b	2d
Fórmula molecular	$\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Au}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4\text{Cu}_2$	$\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_6\text{In}_2$
Massa molecular	1311,01	912,14	1407,24
Tamanho do cristal (mm)	0,19 × 0,10 × 0,01	0,40 × 0,13 × 0,04	0,33 × 0,31 × 0,19
Cor	Incolor	Verde-musgo	Incolor
Grupo espacial	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>	<i>Fdd2</i>
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Ortorrômico
<i>Dimensões da cela unitária</i>			
<i>a</i> (Å)	24,8777(18)	8,1637(4)	17,2062(7)
<i>b</i> (Å)	12,3853(11)	10,2873(5)	38,4317(13)
<i>c</i> (Å)	16,5814(11)	12,6427(6)	19,2174(6)
α (°)	90	78,252(3)	90
β (°)	100,607(5)	79,913(3)	90
γ (°)	90	84,279(3)	90
<i>V</i> (Å ³)	5021,7(7)	1021,20(9)	12707,8(8)
<i>Z</i>	4	1	8
<i>T</i> (K)	200(2)	296(2)	200(2)
Coefficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	6,028	1,294	0,979
Região de varredura angular θ (°)	3,23 a 29,27	2,03 a 30,75	3,35 a 29,21
Índices de varredura <i>h,k,l</i>	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 24	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 22
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-52 ≤ <i>k</i> ≤ 52
	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Número de reflexões	6751	6275	8087
Reflexões independentes	3719	4149	7542
<i>R</i> _{int}	0,0852	0,0428	0,0427
<i>R</i> _{sigma}	0,0962	0,0465	0,0279
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	301	248	368
Correção de absorção	<i>Integration</i>	<i>Multi-scan</i>	<i>Integration</i>
<i>T</i> _{min}	0,3938	0,8276	0,7383
<i>T</i> _{max}	0,9422	0,9663	0,8359
<i>F</i> (000)	2568	474	5776
<i>Goodness-of-fit</i> (<i>F</i> ²)	0,905	1,019	1,064
Índices de discordância finais	<i>R</i> ₁ = 0,0570	<i>R</i> ₁ = 0,0433	<i>R</i> ₁ = 0,0262
	<i>wR</i> ₂ = 0,1328	<i>wR</i> ₂ = 0,0928	<i>wR</i> ₂ = 0,0616
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	1,717 e -2,684	0,478 e -0,357	0,398 e -0,725

Tabela 5.4. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares/polimérica calculadas dos compostos $[\{Pb(L1)\}_2]_n \cdot 3py$ **2e'**, $[PbMn_2(L2)_3]$ **4a**, e $[BaPb_2(L2)_3]$ **4b**.

Composto	2e'	4a	4b
Fórmula molecular	C ₅₁ H ₆₃ N ₁₁ O ₄ S ₄ Pb ₂	C ₅₁ H ₆₉ N ₁₅ O ₆ S ₆ PbMn ₂	C ₅₁ H ₆₉ N ₁₅ O ₆ S ₆ BaPb ₂
Massa molecular	1436,74	1074,83	1732,29
Tamanho do cristal (mm)	0,77 × 0,16 × 0,15	0,28 × 0,16 × 0,10	0,20 × 0,10 × 0,10
Cor	Incolor	Laranja	Amarelo
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>R</i> -3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Sistema cristalino	Monoclínico	Trigonal	Monoclínico
<i>Dimensões da cela unitária</i>			
<i>a</i> (Å)	13,4508(11)	17,1284(5)	21,803(4)
<i>b</i> (Å)	34,135(3)	17,1284(5)	11,091(2)
<i>c</i> (Å)	12,2402(10)	39,6093(10)	32,024(11)
α (°)	90	90	90
β (°)	96,729(3)	90	122,39(2)
γ (°)	90	120	90
<i>V</i> (Å ³)	5581,3(8)	10063,8(5)	6539(3)
<i>Z</i>	4	6	4
<i>T</i> (K)	100(2)	293(2)	200(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	6,228	5,613	5,980
Região de varredura angular θ (°)	1,19 a 28,43	1,47 a 30,65	3,26 a 29,25
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 26
	-44 ≤ <i>k</i> ≤ 45	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 24	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-56 ≤ <i>l</i> ≤ 55	-43 ≤ <i>l</i> ≤ 43
Número de reflexões	13717	6885	17499
Reflexões independentes	11676	3896	7945
<i>R</i> _{int}	0,0482	0,0473	0,1192
<i>R</i> _{sigma}	0,0344	0,0369	0,1753
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Número de parâmetros	657	226	742
Correção de absorção	<i>Multi-scan</i>	<i>Multi-scan</i>	<i>Integration</i>
<i>T</i> _{min}	0,4060	0,6261	0,3809
<i>T</i> _{max}	0,7457	0,7461	0,5862
<i>F</i> (000)	2824	5028	3376
<i>Goodness-of-fit</i> (<i>F</i> ²)	1,086	1,019	0,744
Índices de discordância finais	<i>R</i> ₁ = 0,0352	<i>R</i> ₁ = 0,0557	<i>R</i> ₁ = 0,0467
	w <i>R</i> ₂ = 0,0722	w <i>R</i> ₂ = 0,1699	w <i>R</i> ₂ = 0,0787
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	3,353 e -1,553	2,193 e -0,935	1,529 e -2,099

Tabela 5.5. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares calculadas dos compostos $[\text{PbNi}_2(\text{L}2)_3(\text{dms})]$ **4d**, $[\text{BaCo}_2(\text{L}4)_3]$ **5d** e $[\text{BaCo}_2(\text{L}4)_3(\text{dms})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **5d'**.

Composto	4d	5d	5d'
Fórmula molecular	$\text{C}_{53}\text{H}_{75}\text{N}_{15}\text{O}_7\text{S}_7\text{PbNi}_2$	$\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{Cl}_3\text{N}_{15}\text{O}_6\text{S}_6\text{BaCo}_2$	$\text{C}_{53}\text{H}_{72}\text{Cl}_3\text{N}_{15}\text{O}_8\text{S}_7\text{BaCo}_2$
Massa molecular	1583,31	1539,10	1633,23
Tamanho do cristal (mm)	0,10 × 0,10 × 0,08	0,69 × 0,07 × 0,05	0,60 × 0,13 × 0,05
Cor	Laranja	Marrom	Marrom amarelado
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P6_2$	$P2_1/n$
Sistema cristalino	Monoclínico	Hexagonal	Monoclínico
<i>Dimensões da cela unitária</i>			
a (Å)	17,2647(5)	24,6646(9)	13,4091(6)
b (Å)	25,2146(7)	24,6646(9)	30,6669(15)
c (Å)	15,7994(5)	19,8180(7)	19,0735(10)
α (°)	90	90	90
β (°)	102,561(2)	90	103,053(2)
γ (°)	90	120	90
V (Å ³)	6713,2(3)	10440,9(7)	7640,7(6)
Z	4	6	4
T (K)	296(2)	293(2)	296(2)
Coefficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	3,333	1,380	1,290
Região de varredura angular θ (°)	1,21 a 25,73	0,95 a 28,35	1,28 a 25,75
Índices de varredura h,k,l	$-21 \leq h \leq 20$	$-31 \leq h \leq 32$	$-16 \leq h \leq 16$
	$-30 \leq k \leq 30$	$-32 \leq k \leq 32$	$-37 \leq k \leq 37$
	$-19 \leq l \leq 19$	$-26 \leq l \leq 26$	$-23 \leq l \leq 23$
Número de reflexões	12771	16746	14602
Reflexões independentes	7822	10094	7178
R_{int}	0,0851	0,0861	0,1367
R_{sigma}	0,0825	0,0873	0,1378
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	780	744	759
Correção de absorção	<i>Multi-scan</i>	<i>Multi-scan</i>	<i>Multi-scan</i>
T_{min}	0,6876	0,6448	0,6285
T_{max}	0,7453	0,7457	0,7453
F(000)	3216	4692	3328
<i>Goodness-of-fit</i> (F^2)	1,010	1,040	1,053
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0430$	$R_1 = 0,0586$	$R_1 = 0,1000$
	$wR_2 = 0,0800$	$wR_2 = 0,1320$	$wR_2 = 0,2459$
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	1,015 e -1,007	1,451 e -0,711	1,589 e -0,707

Tabela 5.6. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas moleculares calculadas dos compostos dipicolinoilbis(N,N-dietilselenourea) **H₂L5**, [BaMn₂(L5)₃] **6a** e [SmCo₂(L5)₂(OAc)₂Cl] **6c**.

Composto	H ₂ L5	6a	6c
Fórmula molecular	C ₁₇ H ₂₅ N ₅ O ₂ Se ₂	C ₅₁ H ₆₉ N ₁₅ O ₆ Se ₆ BaMn ₂	C ₃₈ H ₅₂ ClN ₁₀ O ₈ Se ₄ SmCo ₂
Massa molecular	489,34	1709,19	1396,40
Tamanho do cristal (mm)	0,16 × 0,14 × 0,06	0,20 × 0,08 × 0,05	0,22 × 0,12 × 0,02
Cor	Amarelo	Vermelho	Verde
Grupo espacial	Cc	P2 ₁ /c	C2/c
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
<i>Dimensões da cela unitária</i>			
a (Å)	12,812(3)	17,4250(6)	29,659(6)
b (Å)	16,706(3)	19,0020(7)	11,842(2)
c (Å)	20,703(4)	20,7897(6)	16,534(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	107,59(3)	93,001(2)	110,77(3)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	4223,9(15)	6874,2(4)	5429,7(17)
Z	8	4	4
T (K)	200(2)	296(2)	200(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	3,522	4,159	4,454
Região de varredura angular θ (°)	3,26 a 29,41	1,17 a 26,57	1,87 a 25,00
Índices de varredura h,k,l	-17 ≤ h ≤ 17	-21 ≤ h ≤ 21	-35 ≤ h ≤ 31
	-21 ≤ k ≤ 22	-23 ≤ k ≤ 23	-14 ≤ k ≤ 14
	-28 ≤ l ≤ 28	-25 ≤ l ≤ 26	-19 ≤ l ≤ 19
Número de reflexões	11025	14173	4760
Reflexões independentes	3161	7073	2489
R _{int}	0,1716	0,1176	0,1786
R _{sigma}	0,2842	0,1021	0,1492
Critério de observação	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]
Número de parâmetros	403	699	296
Correção de absorção	--	Multi-scan	Integration
T _{min}	0,6027	0,6391	0,4407
T _{max}	0,8165	0,7454	0,9162
F(000)	1968	3352	2732
Goodness-of-fit (F ²)	0,809	1,039	0,987
Índices de discordância finais	R ₁ = 0,0771	R ₁ = 0,0678	R ₁ = 0,0840
	wR ₂ = 0,1584	wR ₂ = 0,1891	wR ₂ = 0,1968
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	0,842 e -0,456	2,131 e -1,337	1,979 e -1,554

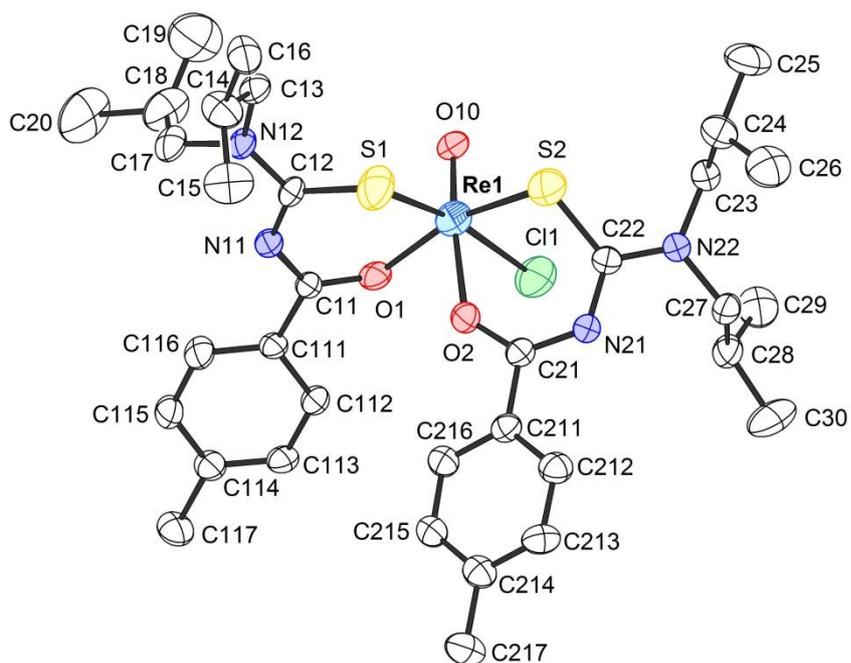


Figura 5.1. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica do composto **1a**, [ReO(L1a)₂Cl]. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

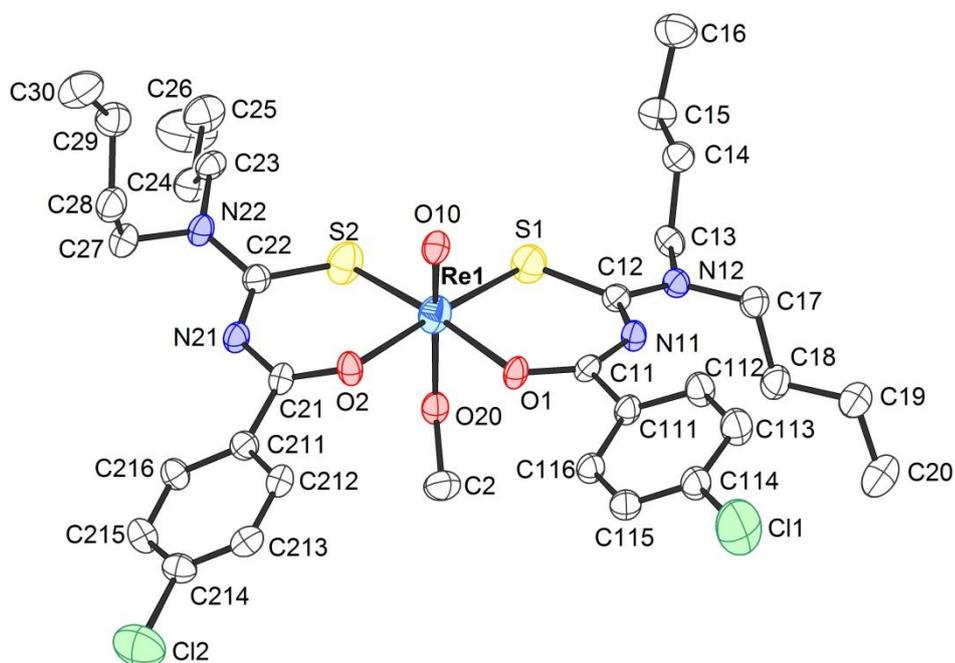


Figura 5.2. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica do composto **1b**, [ReO(L1b)₂(OMe)]. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

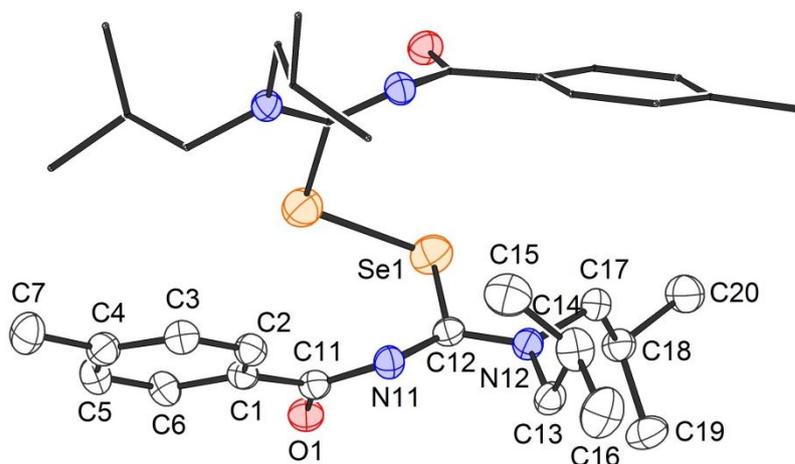


Figura 5.3. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica (os que possuem nomeação) do disseleneto, L2aSeSeL2a, obtido a partir de HL2a. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

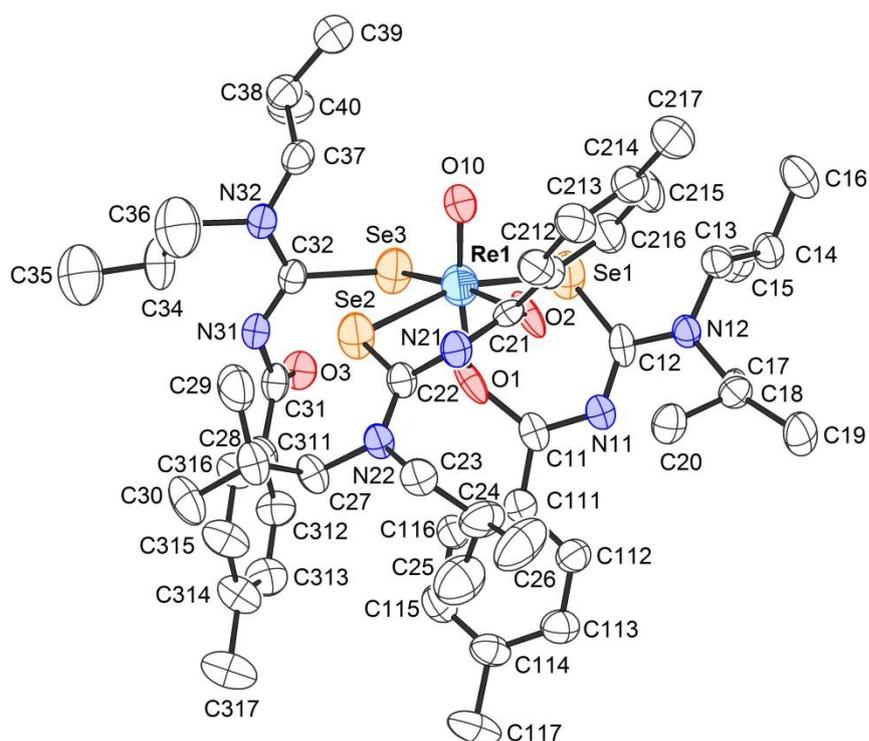


Figura 5.4. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica do composto **1c**, [ReO(L2a)₃]. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

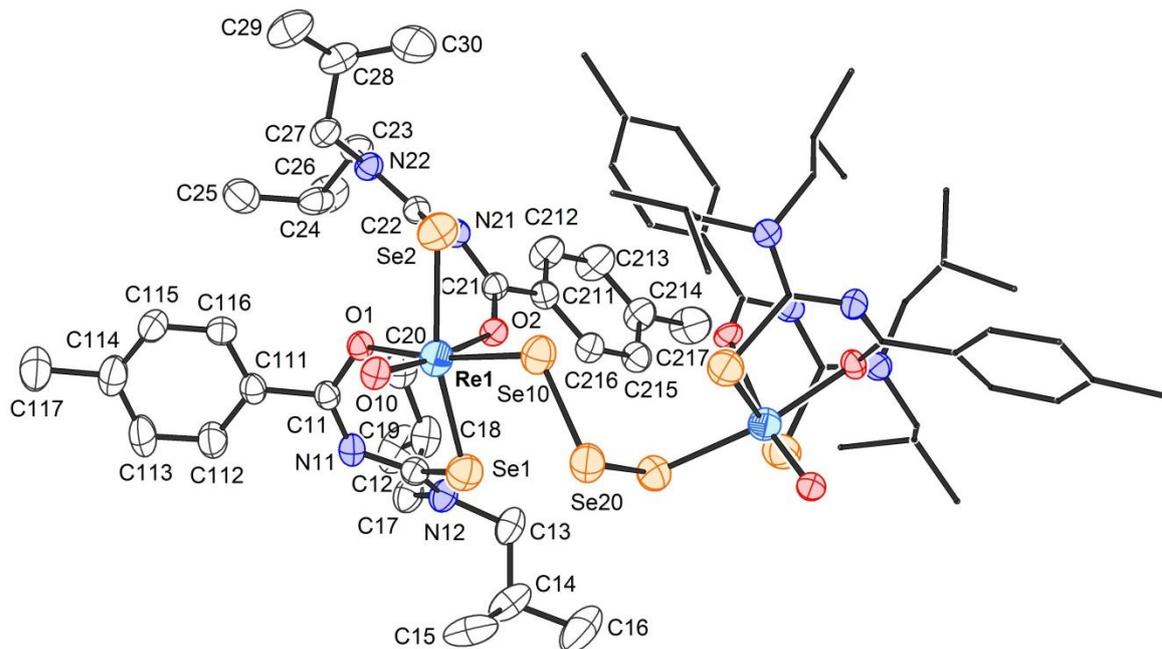


Figura 5.5. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica (os que possuem nomeação) do composto **1d**, $[\{\text{ReO}(\text{L2a})_2\}_2\text{Se}_3]$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

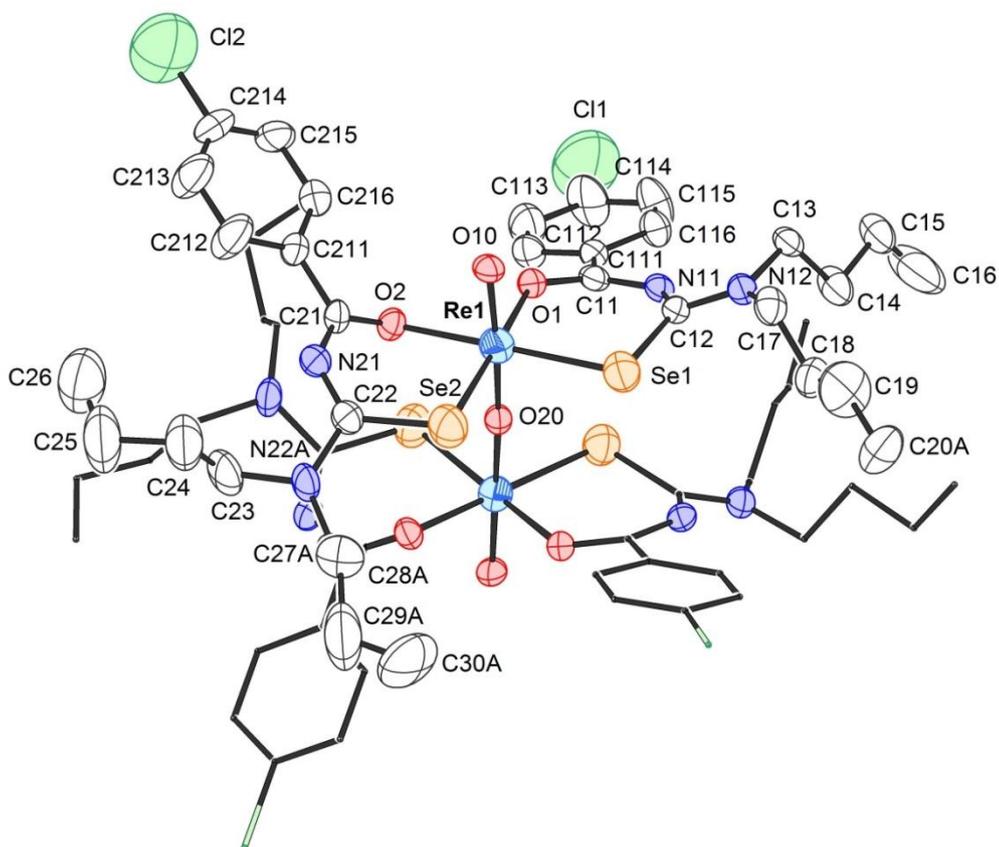


Figura 5.6. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica (os que possuem nomeação) do composto **1f**, $[\{\text{ReO}(\text{L2b})_2\}_2\text{O}]$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

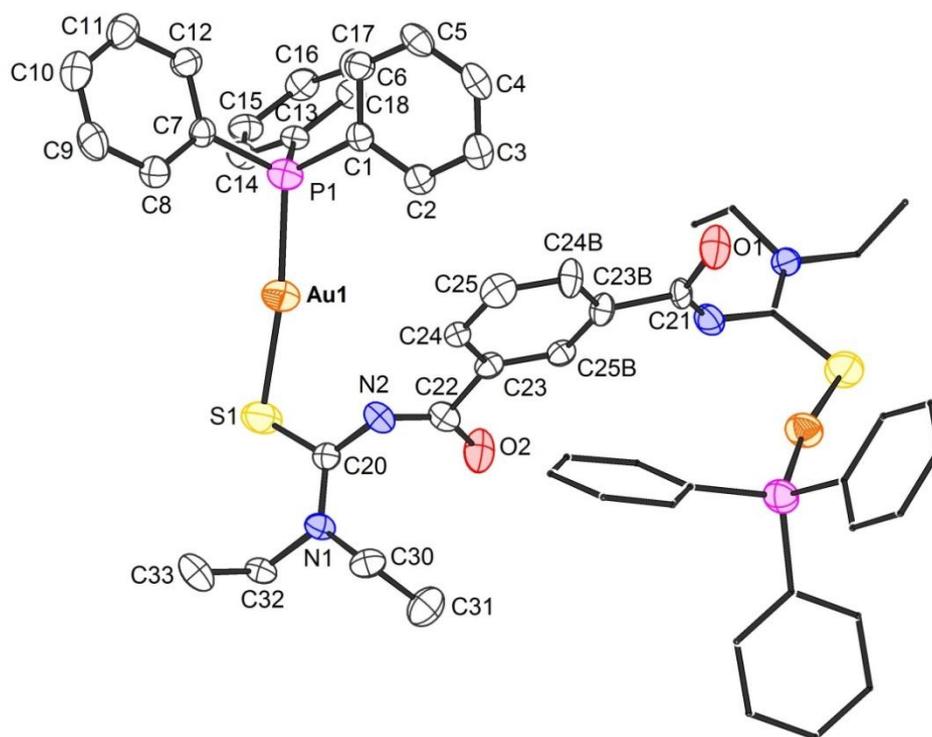


Figura 5.7. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica (que possuem nomeação) do composto **2a**, $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{L1})]$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

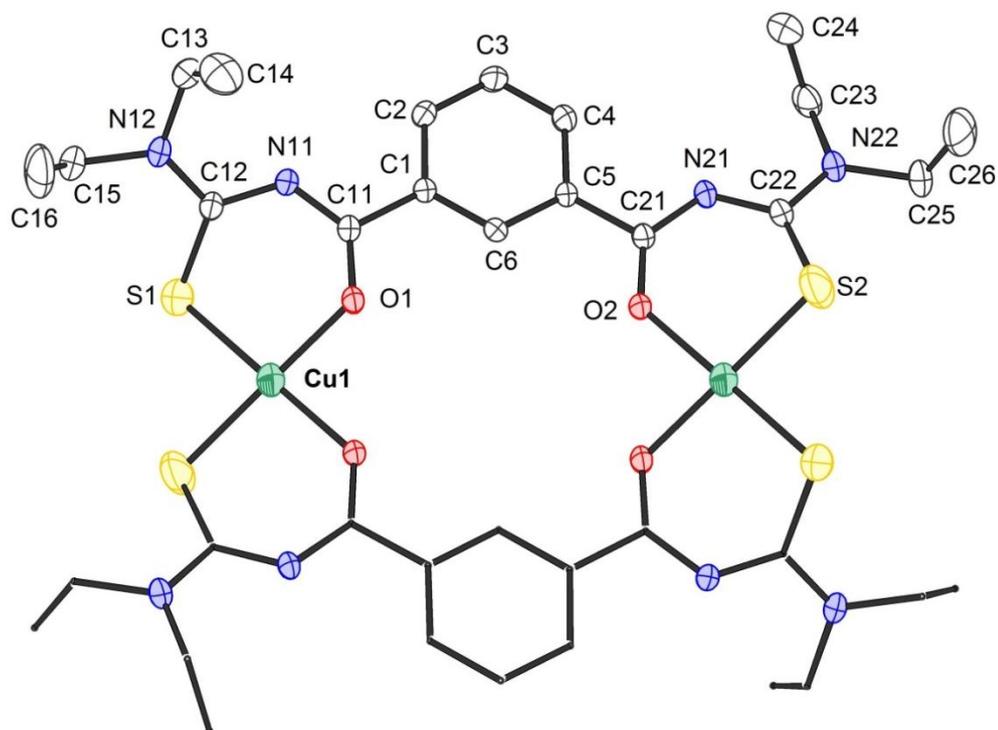


Figura 5.8. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica (que possuem nomeação) do composto **2b**, $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2]$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

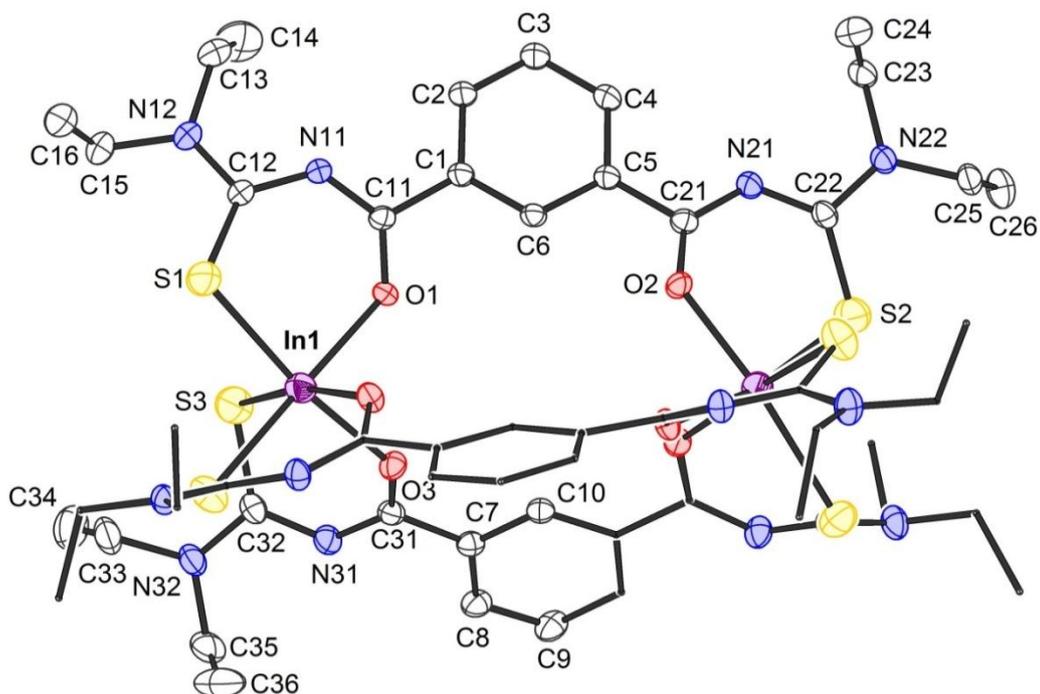


Figura 5.9. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica (que possuem nomeação) do composto **2d**, $[\text{In}_2(\text{L}1)_3]$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

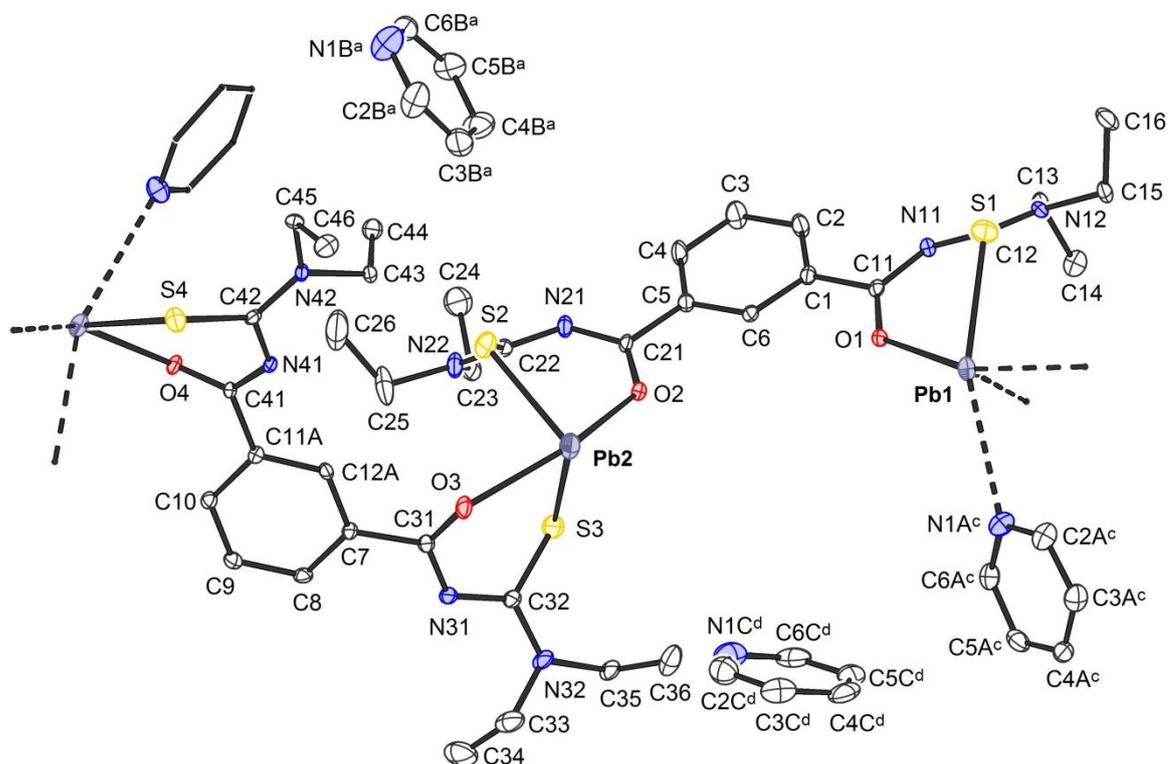


Figura 5.10. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica (que possuem nomeação) do composto **2e'**, $[\{\text{Pb}(\text{L}1)\}_2] \cdot 3\text{py}$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%. Códigos de simetria: ^a 1-x, 0,5+y; ^b x, 1+y, z; ^c 1-x, 1-y, 1-z.

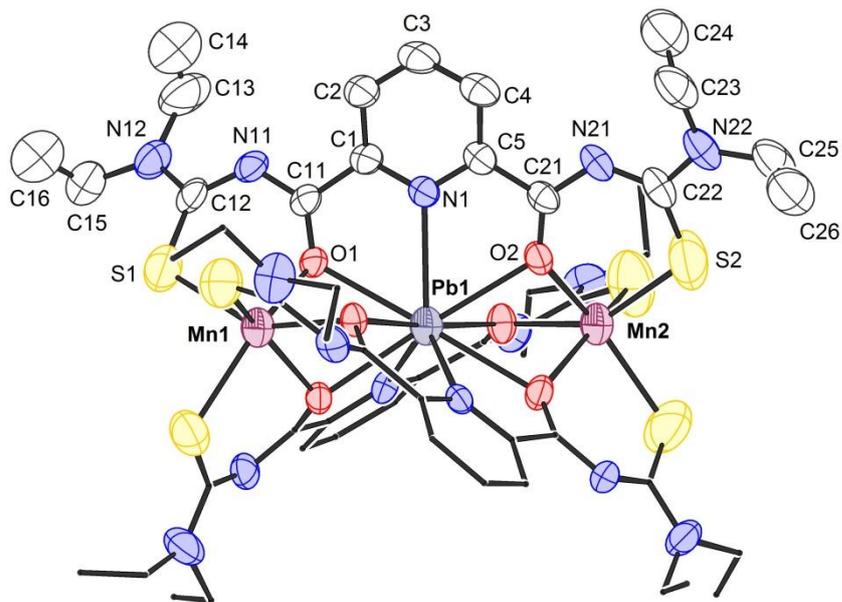


Figura 5.11. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica (que possuem nomeação) do composto **4a**, $[\text{PbMn}_2(\text{L}_2)_3]$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

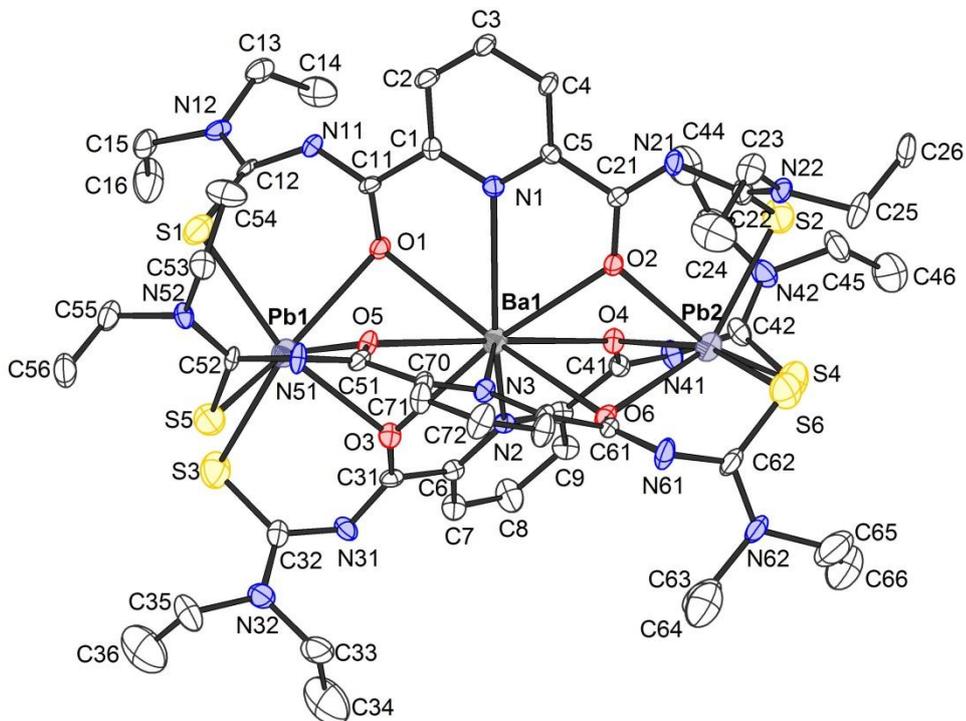


Figura 5.12. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica do composto **4b**, $[\text{BaPb}_2(\text{L}_2)_3]$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

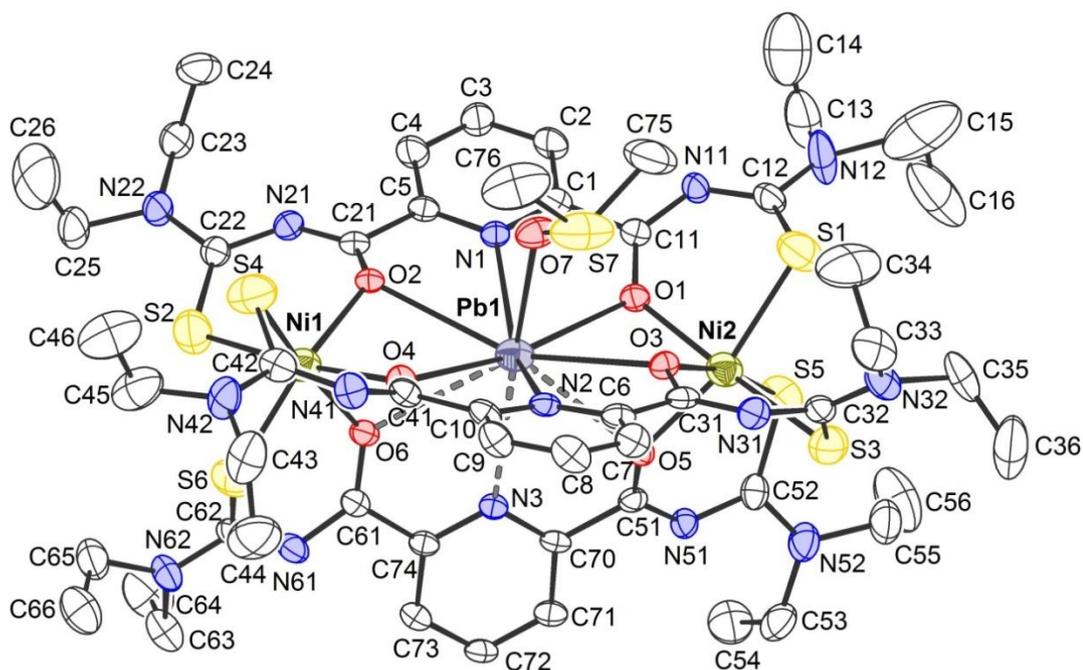


Figura 5.13. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica do composto **4d** [PbNi₂(L₂)₃(dmsu)]. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

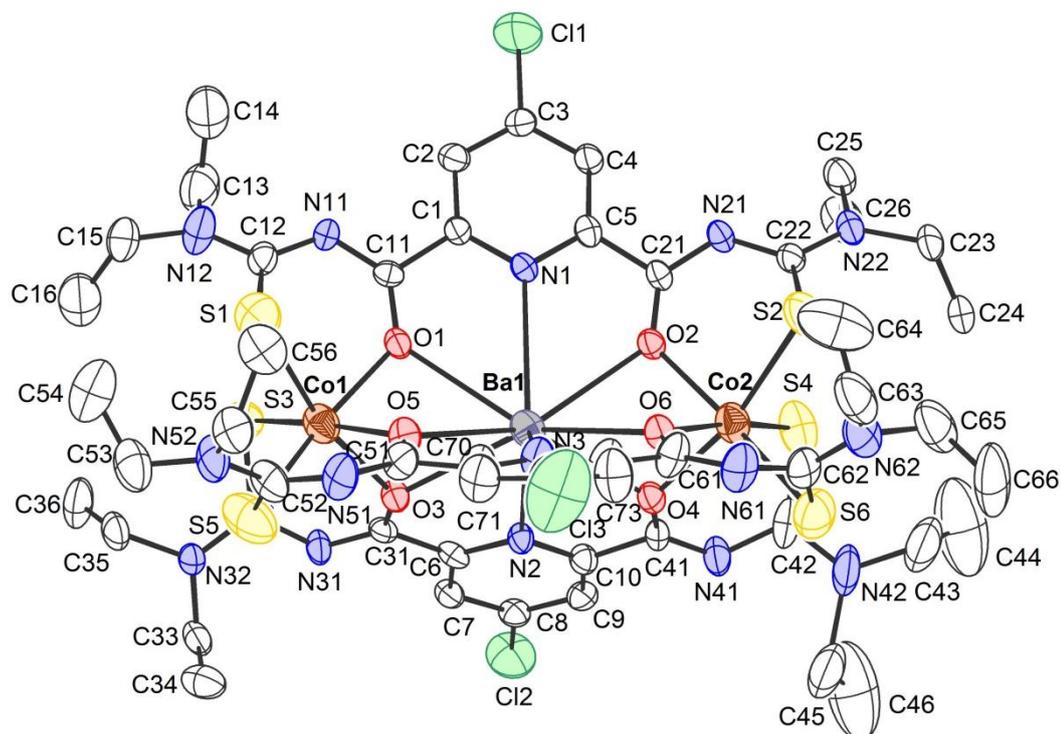


Figura 5.15. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica do composto **5d**, [BaCo₂(L₄)₃]. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

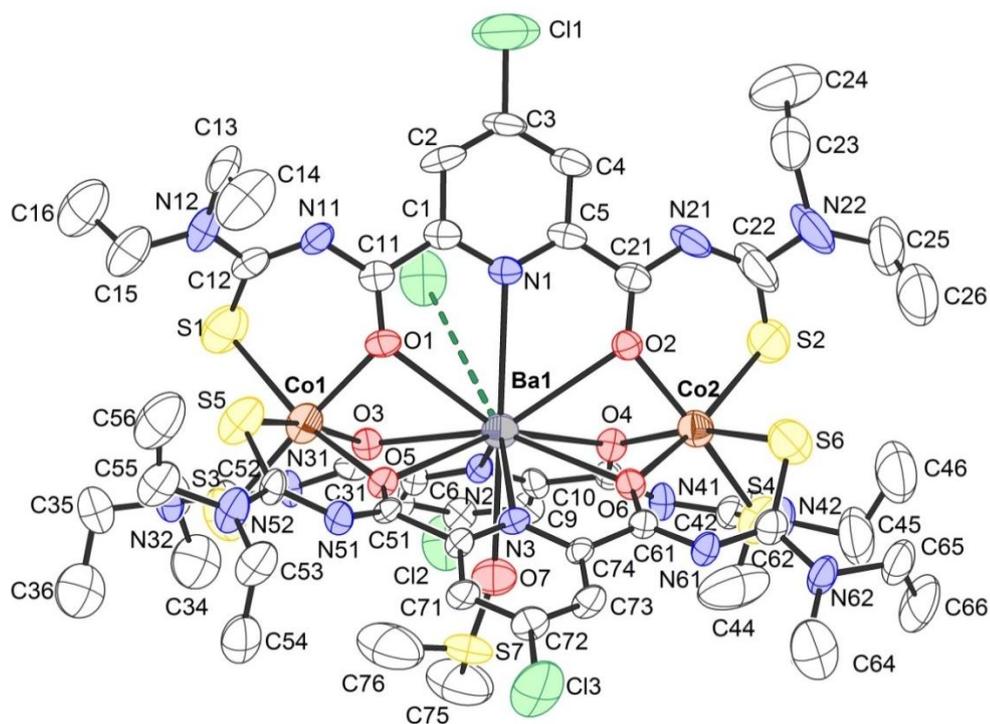


Figura 5.16. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica do composto **5d'**, $[\text{BaCo}_2(\text{L}4)_3(\text{dmsu})]$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

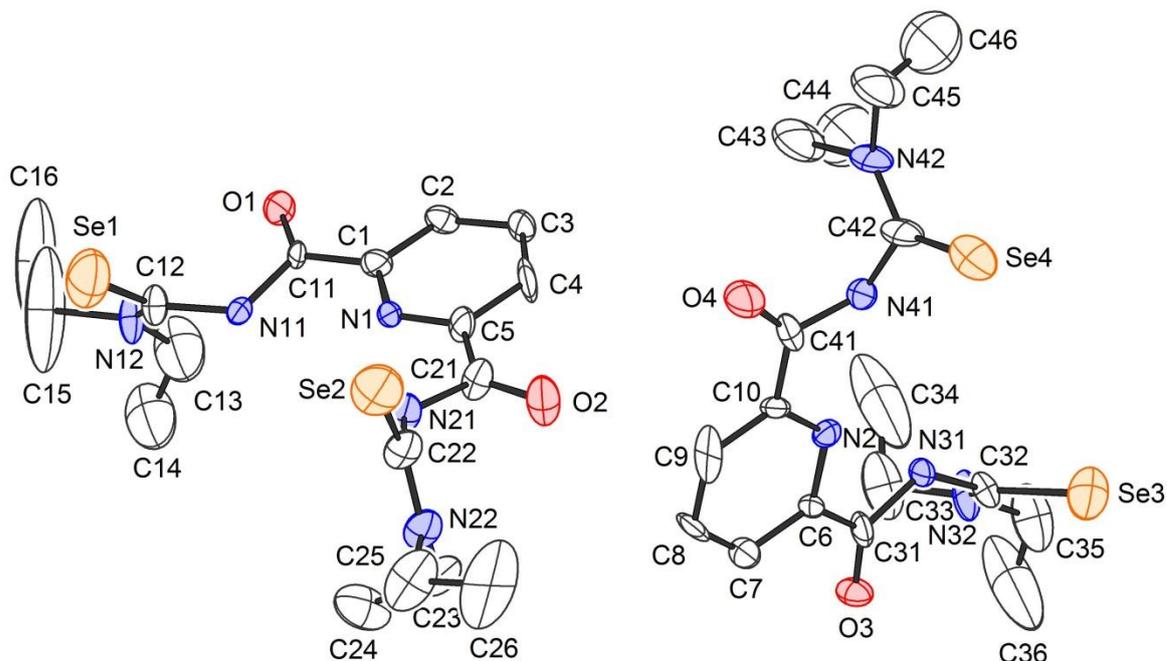


Figura 5.17. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica do ligante dipicolinoilbis(N,N-dietilselenoureia) **H₂L5**. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

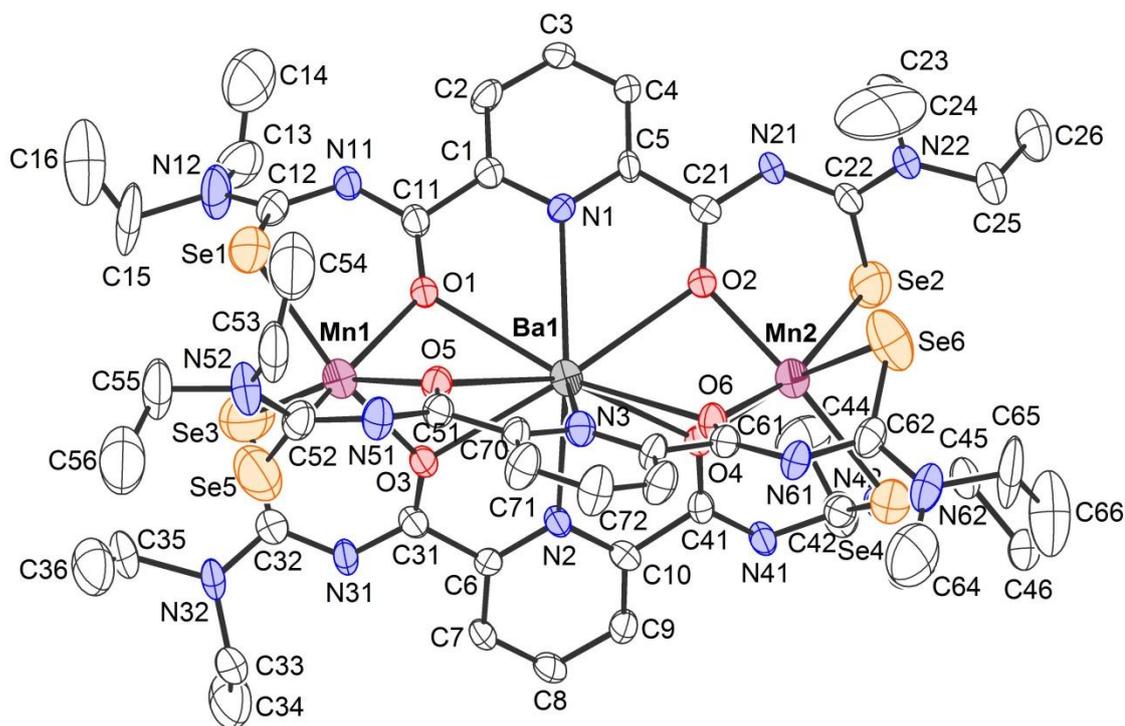


Figura 5.18. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica do composto **6a**, $[\text{BaMn}_2(\text{L}5)_3]$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

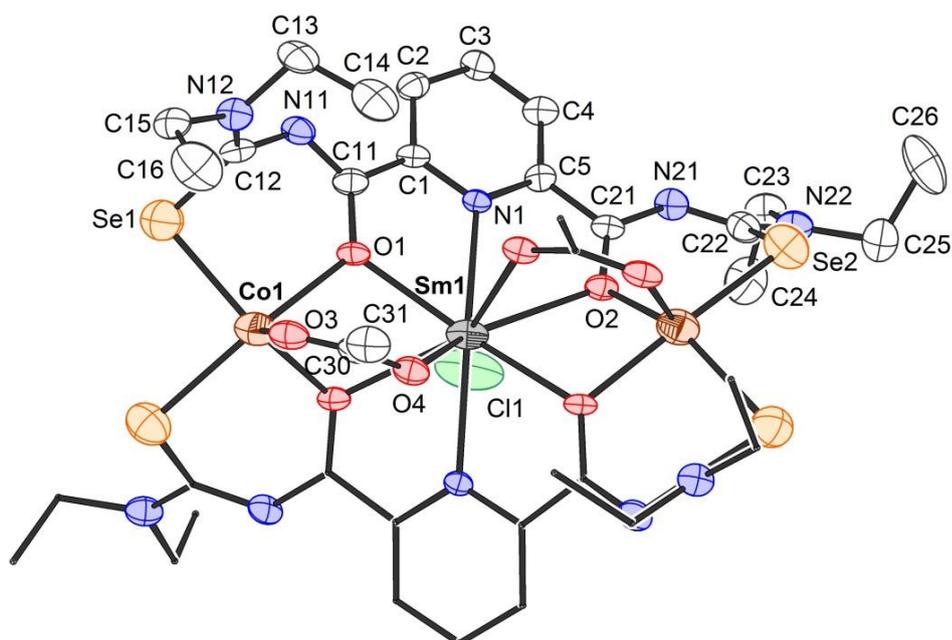


Figura 5.19. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos da unidade assimétrica (os que possuem nomeação) do composto **6c**, $[\text{SmCo}_2(\text{L}5)_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%.

5.1.2.6.1 Desordem do ânion $[L1]^{2-}$ no composto **2a**, $[\{Au(PPh_3)\}_2(L1)]$.

O fragmento isoftaloil do ânion $[L1]^{2-}$ apresentou desordem posicional estática.⁹⁴ Neste tipo de desordem, os átomos que estão desordenados são localizados durante o refinamento da estrutura. Os átomos pertencentes a cada parte do ligante, que se encontra ora em uma ora em outra orientação, são separados em diferentes PARTs no arquivo *.ins* (arquivo de instruções). Ao final da solução, optou-se por operar os átomos da segunda PART para a primeira a fim de completar o fragmento 1,3-dicarbonilfenileno do ânion na unidade assimétrica, facilitando a visualização da desordem. Todos os átomos possuem meia ocupância (0,5), de modo que outro fragmento isoftaloil de mesma ocupância é gerado por operações de simetria, como pode ser visualizado na Figura 5.20. Com o tratamento da desordem posicional, os elipsoides (parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos) para os átomos desordenados ficaram muito bons, como pode ser visualizado na Figura 5.21. Antes do tratamento da desordem, os elipsoides apresentavam-se alongados, indicando presença de desordem.

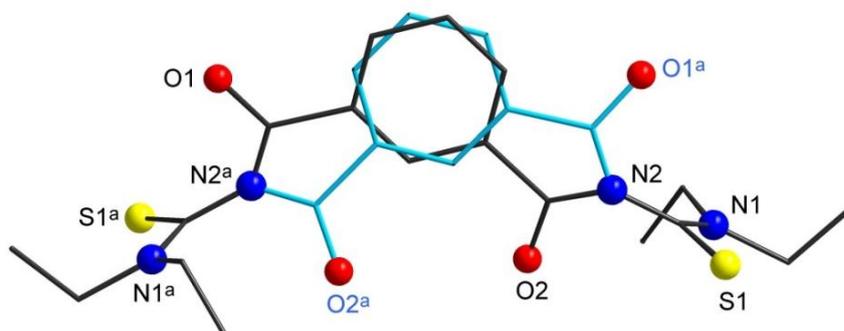


Figura 5.20. Representação da desordem presente no fragmento 1,3-dicarbonilfenileno do ânion $[L1]^{2-}$ no composto **2a**, $[\{Au(PPh_3)\}_2(L1)]$. Cada fragmento, representado em azul ou preto, existe em 50% dos cristalitos que compõem o cristal.

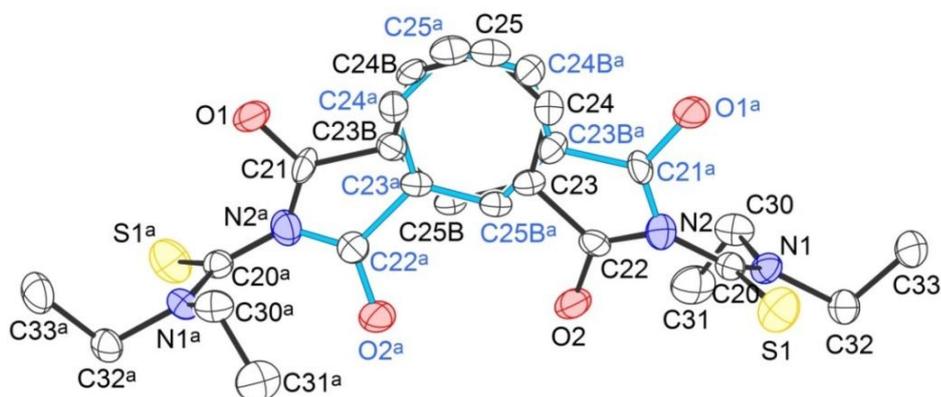


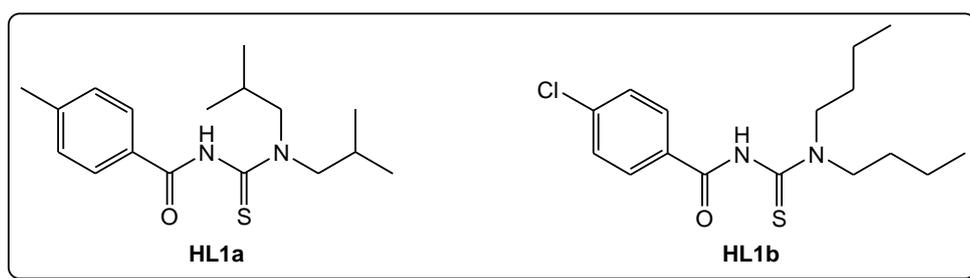
Figura 5.21. Representação dos parâmetros térmicos anisotrópicos do ânion isoftaloilbis(N,N-dietiltioureato) desordenado no composto **2a**, $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2(\text{L1})\}]$. Os átomos hidrogenoides foram omitidos para fins de clareza. Probabilidade dos elipsoides: 50%. Código de simetria: $^a -x, y, 0,5-z$.

Um segundo cristal foi medido, apresentando o mesmo tipo de desordem. Isso indica que esta desordem provém do empacotamento dos cristalitos no cristal. Desordens posicionais são comuns de serem observadas, sendo, para estes casos, necessário realizar tratamento das mesmas. Com a coleta de boa qualidade de dados de difração de raios X, desordens posicionais estáticas são geralmente tratadas sem maiores problemas.⁹⁴

5.2 Síntese de compostos de Re^{V} envolvendo aroilcalcogenoureas

5.2.1 Síntese dos compostos **1a** e **1b**:

Os ligantes HL utilizados na síntese dos compostos **1a** e **1b** são: N,N-diisobutil-4-metilbenzoiltioureia (HL1a) para **1a** e N,N-di-*n*-butil-4-clorobenzoiltioureia (HL1b) para **1b**, representadas a seguir:



1a, $[\text{ReO}(\text{L1a})_2\text{Cl}]$: Uma solução de $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ (58 mg; 0,1 mmol) em 2 mL de MeOH foi adicionada, gota-a-gota, a uma suspensão do ligante HL1a (67 mg; 0,22 mmol) em 2 mL de MeOH, sob constante agitação. A solução adquiriu coloração verde intensa. Aos poucos, a cor da solução foi tornando-se verde azulada, sendo observada formação de precipitado após aproximadamente 15 min de agitação com aquecimento de aproximadamente 40°C . Após 1 h total de agitação, o sólido verde foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 69%, baseado no $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ utilizado. Da solução da reação, após evaporação de parte do solvente, foram observados alguns cristais verdes de **1a**.

A.E. para $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}_2\text{Re}$ (%): Calculado: C = 48,12; H = 5,94; N = 6,60; S = 7,56; Experimental: C = 48,10; H = 5,73; N = 6,88; S = 7,53.

IES+ EM (m/z): 813, $[\text{M} - \text{Cl}]^+$.

1b, $[\text{ReO}(\text{L1b})_2(\text{OMe})]$: Uma solução de $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ (58 mg; 0,1 mmol) em 2 mL de MeOH foi adicionada, gota-a-gota, a uma solução do ligante HL1b (72 mg; 0,22 mmol) em 2 mL de MeOH, sob constante agitação. A solução adquiriu, lentamente, coloração verde intensa. Após 10 min de agitação, foi feita adição de 3 gotas de trietilamina, havendo mudança da cor da solução para vermelha. Após aproximadamente 15 min de agitação, um precipitado vermelho começou a se formar. Após um total de 40 min de agitação, o sólido vermelho foi filtrado e lavado

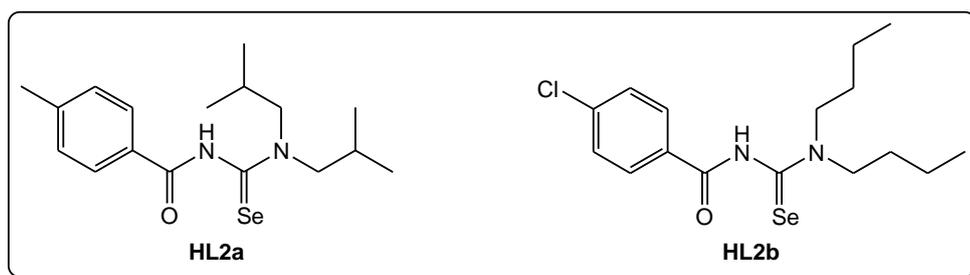
com metanol. Rendimento: 73%, baseado no $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ utilizado. Da solução da reação, após evaporação de parte do solvente, foram observados alguns cristais vermelhos de **1b**.

A.E. para $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Re}$ (%): Calculado: C = 44,79; H = 5,35; N = 6,33; S = 7,25; Experimental: C = 45,07; H = 4,89; N = 6,48; S = 7,32.

IES+ EM (m/z): 907, $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 853, $[\text{M} - (\text{OMe})]^+$.

5.2.2 Síntese dos compostos **1c** a **1f**:

Os ligantes HL utilizados na síntese dos compostos **1c** a **1f** são: N,N-diisobutil-4-metilbenzoilselenourea (HL2a) para **1c** e **1d**, e N,N-di-*n*-butil-4-clorobenzoilselenourea (HL2b) para **1e** e **1f**, representadas a seguir:



1c, $[\text{ReO}(\text{L2a})_3]$: Uma solução de $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ (58 mg; 0,1 mmol) em 1 mL de MeOH foi adicionada, gota-a-gota, a uma suspensão do ligante HL2a (77 mg; 0,22 mmol) em 3 mL de MeOH, sob constante agitação. A solução adquiriu coloração verde intensa. Após 10 min de agitação sem verificação de nenhum precipitado, adicionou-se trietilamina (3 gotas, lentamente) e a cor da solução mudou para vermelha. Após 20 min de agitação, a solução foi filtrada e reservada. Em poucos dias, alguns cristais amarelos do disseleneto do ligante foram observados. A solução foi, então, cuidadosamente removida para outro frasco e, após evaporação lenta do solvente, cristais laranja avermelhados de **1c** haviam se formado, os quais foram lavados com EtOH. Rendimento: 40%, baseado no $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ utilizado.

A.E. para $\text{C}_{51}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{O}_4\text{ReSe}_3$ (%): Calculado: C = 48,64; H = 6,00; N = 6,67; Experimental: C = 48,2; H = 5,6; N = 6,6.

IES+ EM (m/z): 1299, $[\text{M} + \text{K}]^+$; 1283, $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 907, $[\text{M} - (\text{L2a})]^+$.

1d, $[\{\text{ReO}(\text{L2a})_2\}_2\text{Se}_3]$: Uma solução de $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ (58 mg; 0,1 mmol) em 1 mL de CH_3CN foi adicionada, gota-a-gota, a uma suspensão do ligante HL2a (77 mg; 0,22 mmol) em 3 mL de CH_3CN , sob constante agitação. Lentamente, a solução foi adquirindo coloração verde claro. Após 20 min de agitação adicionou-se trietilamina (2 gotas, lentamente) e a cor da solução inicialmente mudou para verde intensa e, após, para vermelha. Após 20 min de agitação, a solução foi filtrada e reservada. Em alguns dias, cristais amarelos de Et_3NHCl foram observados. A solução foi, então, cuidadosamente removida para outro frasco e, após evaporação lenta do solvente, cristais marrons avermelhados de $[\{\text{ReO}(\text{L2a})_2\}_2\text{Se}_3]$ se formaram, os quais foram lavados com CH_3CN . Rendimento: 48%, baseado no $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ utilizado.

A.E. para $\text{C}_{68}\text{H}_{100}\text{N}_8\text{O}_6\text{Re}_2\text{Se}_7$ (%): Calculado: C = 39,83; H = 4,92; N = 5,46; Experimental: C = 38,7; H = 4,4; N = 5,8.

IES+ EM (m/z): 2075, $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 907, $[\text{ReO}(\text{L2a})_2]^+$.

1e, $[\text{ReO}(\text{L2b})_2(\text{OMe})]$: Uma solução de $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ (58 mg; 0,1 mmol) em 1 mL de MeOH foi adicionada, gota-a-gota, a uma solução do ligante HL2b (82 mg; 0,22 mmol) em 4 mL de MeOH, previamente filtrada, sob constante agitação. A solução adquiriu coloração verde intensa. Após 10 min de agitação, adicionou-se trietilamina (3 gotas) e a cor da solução mudou para vermelha. Com aproximadamente 15 min de agitação na presença de base, um sólido microcristalino avermelhado foi depositado, o qual foi filtrado (após mais 15 min de agitação) e lavado com MeOH. Rendimento: 67%, baseado no $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ utilizado.

A.E. para $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{ReSe}_2$ (%): Calculado: C = 40,49; H = 4,84; N = 5,72; Experimental: C = 40,52; H = 4,34; N = 5,63.

IES+ EM (m/z): 1019, $[\text{M} + \text{K}]^+$; 1003, $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 949, $[\text{M} - (\text{OMe})]^+$.

1f, $[\{\text{ReO}(\text{L2b})_2\}_2\text{O}]$: Uma solução de $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ (58 mg; 0,1 mmol) em 1 mL de MeOH foi adicionada, gota-a-gota, a uma suspensão do ligante HL2b (82 mg; 0,22 mmol) em 3 mL de MeOH, sob constante agitação. A solução adquiriu coloração verde. Após 10 min de agitação, adicionou-se trietilamina (3 gotas) e a cor da solução mudou para vermelha. Após mais 20 min de agitação, o sólido avermelhado formado foi separado e imediatamente dissolvido com $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$,

originando uma solução vermelha. Após alguns dias, a cor desta solução mudou para marrom e, após evaporação lenta do solvente, cristais marrons de **1f** se formaram. Rendimento: 60%, baseado no (NBu₄)[ReOCl₄] utilizado.

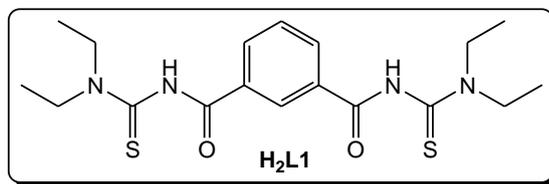
A.E. para C₆₄H₈₈Cl₄N₈O₇Re₂Se₄ (%): Calculado: C = 40,21; H = 4,64; N = 5,86; Experimental: C = 39,9; H = 3,9; N = 5,7.

IES+ EM (*m/z*): 1981, [{ReO(L2b)₂(OMe)}₂ + Na]⁺; 1927, [{ReO(L2b)₂}₂(OMe)]⁺; 1003, [ReO(L2b)₂(OMe) + Na]⁺; 949, [ReO(L2b)₂]⁺.

5.3 Síntese de compostos envolvendo isoftaloilbis(N,N-dietilcalcogenoureias)

5.3.1 Síntese dos compostos **2a** a **2i**:

O ligante H₂L utilizado na síntese dos compostos **2a** a **2i** é a N,N,N''',N'''-tetraetil-fenileno-2,6-dicarbonilbis(tioureia), representada a seguir:



2a, [{Au(PPh₃)₂(L1)}]: Em um balão com capacidade para 50 mL, o ligante H₂L1 (78 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 4 mL de metanol. O cloreto de trifetilfosfina ouro(I) (198 mg; 0,4 mmol), em suspensão em 6 mL de metanol, foi adicionado à solução do ligante. Com a adição de 3 gotas de trietilamina foi observada lenta dissolução do cloreto de trifetilfosfina ouro(I) até a solução tornar-se límpida. A solução da reação foi mantida sob agitação durante 2 horas, filtrada (para remoção de possíveis partículas de Au(PPh₃)Cl que não reagiram) e deixada em repouso para evaporação lenta do solvente. Após evaporação de parte do solvente, um produto oleoso começou a se formar e, após alguns dias, cristais incolores foram observados. Quando a solução estava bem concentrada, a solução foi removida e o produto foi deixado secar ao ar. Foi adicionado cerca de 1 mL de

metanol, quando um sólido branco pode ser filtrado. Rendimento: 83%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para $C_{54}H_{54}N_4O_2S_2P_2Au_2$ (%): Calculado: C = 49,47; H = 4,15; N = 4,27; S = 4,89; Experimental: C = 49,51; H = 4,18; N = 4,24; S = 5,26.

IES+ EM (m/z): 1349, $[M + K]^+$; 1333, $[M + Na]^+$; 1311, $[M + H]^+$; 721, $[(Ph_3P)_2Au]^+$.

1H RMN ($CDCl_3$; δ , ppm): 1,26 (br, 12H, CH_3), 3,72 (br, 8H, CH_2), 6,42 (t, 1H, Ar), 7,32 (m, 30H, PPh_3), 7,60 – 7,62 (d, 2H, Ar), 8,77 (s, 1H, Ar). Ar = Anel benzênico central do ligante.

2b, $[Cu_2(L1)_2]$: **(A)** Em um balão com capacidade para 50 mL, o cloreto de trifenilfosfina cobre(I) (144 mg; 0,4 mmol) foi colocado em suspensão em 2 mL de metanol. O ligante H_2L1 (78 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 4 mL de metanol e adicionado, lentamente. Após a adição, foram adicionadas 4 gotas de trietilamina. Com a primeira gota de Et_3N já foi observada evidência de reação, pois um precipitado amarelo começou a ser formado. Adicionou-se mais 4 gotas de Et_3N e a solução da reação foi mantida sob agitação à temperatura ambiente. Após 30 min de agitação, a cor da solução já se apresentava verde-musgo. O sólido foi filtrado após 1 h de reação. Rendimento aproximado: 40%, baseado no ligante utilizado. Cristais verdes em forma de blocos do composto **2b** foram obtidos após dissolução do sólido em diclorometano.

(B) Em um balão com capacidade para 50 mL, o ligante H_2L1 (78 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 4 mL de metanol. O cloreto de cobre(II) dihidratado (34 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 2 mL de metanol e adicionado à solução do ligante. Durante a adição, sólido verde-musgo foi sendo formado. Após 1,5 h de agitação, o sólido foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 81%.

A.E. para $C_{36}H_{48}N_8O_4S_4Cu_2$ (%): Calculado: C = 47,40; H = 5,30; N = 12,28; Experimental: C = 46,01; H = 4,81; N = 11,31.

IES+ EM (m/z): 951, $[M + K]^+$; 913, $[M + H]^+$.

2c, $\{[Cu(PPh_3)]_2(L1)\}$: Em um balão com capacidade para 50 mL, de duas bocas, sob Argônio, foi dissolvido o ligante H_2L1 (39 mg; 0,1 mmol) em 2 mL de metanol previamente destilado e seco. O cloreto de trifenilfosfina cobre(I) (72 mg; 0,2 mmol) foi adicionado. À solução turva amarela foi adicionada base trietilamina (5 gotas), ocorrendo formação de precipitado amarelo mais intenso e denso. A solução

da reação foi agitada durante 1 h à temperatura ambiente, sendo o sólido amarelo filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 99%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para $C_{54}H_{54}N_4O_2S_2P_2Cu_2$ (%): Calculado: C = 62,11; H = 5,21; N = 5,37; Experimental: C = 60,76; H = 4,99; N = 5,16.

IES+ EM (m/z): 1107, $[M + Cu]^+$; 1040, $[M]^+$; 783, $[M - PPh_3 + H]^+$; 587, $[(Ph_3P)_2Cu]^+$.

2d, $[In_2(L1)_3]$: Em um balão com capacidade para 50 mL, o ligante H_2L1 (78 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 6 mL de metanol. O cloreto de índio(III) (29 mg; 0,13 mmol) foi adicionado na forma sólida. À solução amarela-clara límpida foram adicionadas 3 gotas de trietilamina, havendo formação imediata de precipitado branco. Após 1,5 h de agitação, o pó branco foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 99%, baseado no ligante utilizado. Cristais incolores foram obtidos após dissolução do pó branco com diclorometano e evaporação do solvente.

A.E. para $C_{54}H_{72}N_{12}O_6S_6In_2$ (%): Calculado: C = 46,09; H = 5,16; N = 11,94; S = 13,67; Experimental: C = 46,08; H = 5,60; N = 11,79; S = 13,87.

IES+ EM (m/z): 1445, $[M + K]^+$; 1429, $[M + Na]^+$; 1407, $[M + H]^+$.

1H RMN (CD_2Cl_2 ; δ , ppm): 1,27 (t, 6H, CH_3), 1,37 (t, 6H, CH_3), 3,85 (q, 4H, CH_2), 3,97 (q, 4H, CH_2), 7,34 (t, 1H, Ar), 8,21 – 8,24 (dd, 2H, Ar), 9,50 (s, 1H, Ar). Ar = anel benzênico central do ligante.

2e, $[Pb(L1)_2]_n$: **(A)** Em um balão com capacidade para 50 mL, o ligante H_2L1 (78 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 4 mL de metanol. Separadamente, o acetato de chumbo(II) trihidratado (75 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 4 mL de metanol e adicionado, gota-a-gota, à solução do ligante. Após adição de parte da solução de acetato de chumbo(II), um precipitado branco começou a ser observado. Após o final desta adição, foram adicionadas 4 gotas de trietilamina e a solução da reação foi agitada durante 1 h à temperatura ambiente, sendo o sólido filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 99%, baseado no ligante utilizado. O mesmo produto é obtido da reação sem utilização de trietilamina.

(B) Em um balão com capacidade para 50 mL, o ligante H_2L1 (78 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 6 mL de metanol. Separadamente, o brometo de chumbo(II) (73 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 3 mL de dimetilformamida e adicionado, gota-a-gota, à solução do ligante. À solução da reação amarela límpida, foi adicionada trietilamina, gota-a-gota, sendo observada formação de precipitado branco após a

adição da quarta gota. A solução da reação foi agitada durante 1 h à temperatura ambiente, sendo o sólido filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 99%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para $C_{18}H_{24}N_4O_2S_2Pb$ (%): Calculado: C = 36,05; H = 4,03; N = 9,34; S = 10,69; Experimental: C = 36,61; H = 4,15; N = 9,64; S = 8,39.

IES+ EM (m/z): 1801, $[Pb_3(L1)_3 + H]^+$; 1407, $[Pb_3(L1)_2 - H]^+$; 1236, $[M + K]^+$; 601, $[Pb(L1) + H]^+$.

- Cristais incolores do composto **2e'**, $\{[Pb(L1)]_2\}_n \cdot 3py$, foram obtidos após dissolução do pó branco de $\{[Pb(L1)]_2\}_n$ em piridina e evaporação lenta do solvente.

2f, $\{[Sn(L1)]_2\}_n$: Em um balão com capacidade para 50 mL, de duas bocas, sob Argônio, foi dissolvido o ligante H_2L1 (39 mg; 0,1 mmol) em 2 mL de metanol seco. O cloreto de estanho(II) (19 mg; 0,1 mmol) foi adicionado. À solução incolor foi adicionada base trietilamina (4 gotas), ocorrendo formação de precipitado amarelo. A solução da reação foi agitada durante 1 h à temperatura ambiente, sendo o sólido filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 98%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para $C_{18}H_{24}N_4O_2S_2Sn$ (%): Calculado: C = 42,29; H = 4,73; N = 10,96; Experimental: C = 41,09; H = 4,43; N = 10,49.

IES+ EM (m/z): 1574, $[Sn_3(L1)_3 + K]^+$; 1063, $[Sn_2(L1)_2 + K]^+$; 510, $[Sn(L1)]^+$.

2g, $[Hg_2(L1)_2]$: Em um balão com capacidade para 50 mL, o ligante H_2L1 (78 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 4 mL de metanol. O cloreto de mercúrio(II) (54 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 3 mL de metanol e adicionado, gota-a-gota, à solução do ligante. Durante a adição, um precipitado branco começou a ser formado. Após o final da adição da solução de $HgCl_2$, foram adicionadas 5 gotas de trietilamina, dando origem a um sólido mais denso. A solução da reação foi agitada durante 2 h à temperatura ambiente, sendo o sólido filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 91%, baseado no ligante utilizado. Cristais incolores foram obtidos após dissolução em CH_2Cl_2 , no entanto eles decompõem imediatamente após serem removidos da solução.

A.E. para $C_{36}H_{48}N_8O_4S_4Hg_2$ (%): Calculado: C = 36,45; H = 4,08; N = 9,45; S = 10,81; Experimental: C = 36,49; H = 4,05; N = 9,32; S = 9,74.

2h, [Hg₂(H₂L1)₂Cl₄]: Em um balão com capacidade para 50 mL, o ligante H₂L1 (78 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 4 mL de metanol. O cloreto de mercúrio(II) (54 mg; 0,2 mmol) foi dissolvido em 3 mL de metanol e adicionado, gota-a-gota, à solução do ligante. Durante a adição, um precipitado branco começou a ser formado. Após o final da adição, a solução da reação foi agitada durante 2 h à temperatura ambiente e o sólido foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 99%, baseado no ligante utilizado. Cristais incolores bem pequenos foram obtidos após dissolução do precipitado em CH₂Cl₂, no entanto eles decompõem ao serem removidos da solução.

A.E. para C₃₆H₅₂N₈O₄S₄Cl₄Hg₂ (%): Calculado: C = 32,46; H = 3,93; N = 8,41; S = 9,63; Experimental: C = 32,18; H = 3,81; N = 8,27; S = 9,82.

IES+ EM (*m/z*): 1187, [Hg₂(L1)₂ + H]⁺ = [Hg₂(HL1)(L1)]⁺; 989, [Hg(HL1)₂ + H]⁺ = [Hg(H₂L1)(HL1)]⁺; 595, [Hg(L1) + H]⁺ = [Hg(HL1)]⁺.

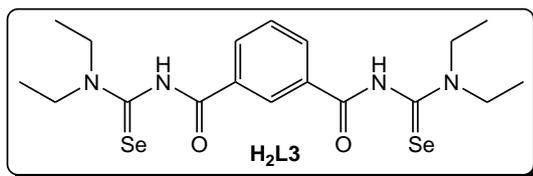
¹H RMN ((CD₃)₂SO; δ, ppm): 1,23 (12H, CH₃), 3,59 (4H, CH₂), 3,94 (4H, CH₂), 7,62 (t, 1H, Ar), 8,08 – 8,11 (dd, 2H, Ar), 8,44 (s, 1H, Ar), 10,82 (s, 2H, NH). Ar = anel benzênico central do ligante.

2i, [Te(H₂L1)Br₂]: Em um balão de duas bocas, com capacidade para 50 mL, foi dissolvido o ligante H₂L1 (59 mg; 0,15 mmol) em 4 mL de metanol. A esta solução foi adicionado o tetrabrometo de telúrio(IV) (22 mg; 0,05 mmol). Da solução alaranjada, um pouco de precipitado foi formado. Foi feita adição de mais um equivalente de ligante H₂L1, ocorrendo formação de maior quantidade de sólido. A solução da reação foi agitada durante 1,5 h à temperatura ambiente e o sólido, de coloração laranja, foi filtrado. Rendimento: 80%, baseado no TeBr₄ utilizado.

A.E. para C₁₈H₂₆N₄O₂S₂Br₂Te (%): Calculado: C = 31,70; H = 3,84; N = 8,22; Experimental: C = 31,36; H = 3,82; N = 7,94.

5.3.2 Síntese dos compostos **3a** a **3g**:

O ligante H₂L utilizado na síntese dos compostos **3a** a **3g** é a N,N,N''',N'''-tetraetil-fenileno-2,6-dicarbonilbis(selenoureia), representada a seguir:



3a, $[\text{In}_2(\text{L3})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Em um balão de duas bocas, com capacidade para 50 mL, foi adicionado o ligante $\text{H}_2\text{L3}$ (49 mg; 0,1 mmol), dissolvido em 3 mL de diclorometano e filtrado para remoção de qualquer resíduo de selênio elementar. O solvente foi removido sob alto vácuo e ao balão, sob Argônio, foram adicionados 2 mL de metanol previamente destilado. Ao ligante em suspensão foi adicionado cloreto de índio(III) (15 mg; 0,07 mmol), dissolvido em 1 mL de metanol. Com a adição de trietilamina (3 gotas), um precipitado amarelo alaranjado se formou. A solução da reação foi mantida sob agitação durante 1 h à temperatura ambiente e o sólido, de coloração laranja, foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 78%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para $\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Se}_6\text{In}_2$ (%): Calculado: C = 37,61; H = 4,44; N = 9,75; Experimental: C = 37,78; H = 4,22; N = 9,76.

IES+ EM (m/z): 1712, $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 1690, $[\text{M} + \text{H}]^+$.

3b, $[\text{Pb}_2(\text{L3})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Em um balão de duas bocas, com capacidade para 50 mL, foi adicionado o ligante $\text{H}_2\text{L3}$ (49 mg; 0,1 mmol), dissolvido em 3 mL de diclorometano e filtrado para remoção de qualquer resíduo de selênio elementar. O solvente foi removido sob alto vácuo e ao balão, sob Argônio, foram adicionados 2 mL de metanol previamente destilado. Ao ligante em suspensão foi adicionado acetato de chumbo(II) trihidratado (38 mg; 0,1 mmol). Imediatamente, a formação de um precipitado amarelo alaranjado começou a ser observado. Após 5 minutos de agitação, foram adicionadas 4 gotas de trietilamina. A solução da reação foi mantida sob agitação durante 1 h à temperatura ambiente e o sólido, de coloração amarelo alaranjado, foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 96%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_6\text{Se}_4\text{Pb}_2$ (%): Calculado: C = 30,38; H = 3,68; N = 7,87; Experimental: C = 30,33; H = 3,42; N = 7,81.

IES+ EM (m/z): 1427, $[\text{M} + \text{K}]^+$; 1411, $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 1389, $[\text{M} + \text{H}]^+$.

3c, $[\text{Sn}_2(\text{L3})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Em um balão de duas bocas, com capacidade para 50 mL, foi adicionado o ligante $\text{H}_2\text{L3}$ (49 mg; 0,1 mmol), dissolvido em 3 mL de diclorometano e filtrado para remoção de qualquer resíduo de selênio elementar. O solvente foi removido sob alto vácuo e ao balão, sob Argônio, foi adicionado 1 mL de metanol previamente destilado. Ao ligante em suspensão foi adicionado cloreto de estanho(II) (19 mg; 0,1 mmol), dissolvido em 2 mL de metanol. À solução da reação incolor foram adicionadas 4 gotas de trietilamina e a solução tornou-se turva alaranjada. A solução da reação foi mantida sob agitação durante 1 h à temperatura ambiente e o sólido, de coloração amarela, foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 81%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_6\text{Se}_4\text{Sn}_2$ (%): Calculado: C = 34,70; H = 4,21; N = 8,99; Experimental: C = 34,24; H = 3,98; N = 8,76.

IES+ EM (m/z): 1251, $[\text{M} + \text{K}]^+$; 1234, $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

3d, $[\text{Hg}_2(\text{L3})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Em um balão de duas bocas, com capacidade para 50 mL, foi adicionado o ligante $\text{H}_2\text{L3}$ (49 mg; 0,1 mmol), dissolvido em 3 mL de diclorometano e filtrado para remoção de qualquer resíduo de selênio elementar. O solvente foi removido sob alto vácuo e ao balão, sob Argônio, foi adicionado 1 mL de metanol previamente destilado. Ao ligante foi adicionado cloreto de mercúrio(II) (27 mg; 0,1 mmol), dissolvido em 2 mL de metanol e contendo 4 gotas de trietilamina. Imediatamente, a formação de um precipitado amarelo claro pode ser observada. A solução da reação foi mantida sob agitação durante 1 h à temperatura ambiente e o sólido, de coloração amarelo claro, foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 70%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_6\text{Se}_4\text{Hg}_2$ (%): Calculado: C = 30,67; H = 3,72; N = 7,95; Experimental: C = 29,25; H = 3,25; N = 7,39.

IES+ EM (m/z): 1413, $[\text{M} + \text{K}]^+$; 1397, $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 1375, $[\text{M} + \text{H}]^+$.

3e, $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L3})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Em um balão de duas bocas, com capacidade para 50 mL, foi adicionado o ligante $\text{H}_2\text{L3}$ (49 mg; 0,1 mmol), dissolvido em 3 mL de diclorometano e filtrado para remoção de qualquer resíduo de selênio elementar. O solvente foi removido sob alto vácuo e ao balão, sob Argônio, foram adicionados 2 mL de metanol previamente destilado. Ao ligante em suspensão foi adicionado cloreto de mercúrio(II) (27 mg; 0,1 mmol). Imediatamente, a formação de um

precipitado amarelo pode ser observada. A solução da reação foi mantida sob agitação durante 1 h à temperatura ambiente e o sólido foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 87%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para $C_{36}H_{56}N_8O_6Se_4Cl_4Hg_2$ (%): Calculado: C = 27,79; H = 3,63; N = 7,20; Experimental: C = 26,95; H = 3,52; N = 7,05.

IES+ EM (m/z): 1542, $[M + Na]^+$; 1413, $[Hg_2(L3)_2 + K]^+$; 1397, $[Hg_2(L3)_2 + Na]^+$; 1375, $[Hg_2(L3)_2 + H]^+$.

3f, $[{ReO(OMe)}_2(L3)_2]$: O ligante H_2L3 (49 mg; 0,1 mmol) foi dissolvido em 3 mL de diclorometano e filtrado para um balão de duas bocas com capacidade de 50 mL. O solvente foi removido sob alto vácuo e ao balão, sob Argônio, foram adicionados 2 mL de metanol previamente destilado. Uma solução de $(NBu_4)[ReOCl_4]$ (58 mg; 0,1 mmol) em 1 mL de metanol foi adicionada ao ligante. Imediatamente, a formação de um precipitado verde claro pode ser observada. A solução da reação foi mantida sob agitação durante 1 h à temperatura ambiente e o sólido foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 90%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para $C_{38}H_{54}N_8O_8Se_4Re_2$ (%): Calculado: C = 31,71; H = 3,78; N = 7,79; Experimental: C = 30,43; H = 3,42; N = 7,59.

IES+ EM (m/z): 1408, $[M - OMe]^+$.

3g, $[{Re_2O_3}_2(L3)_4]$: O ligante H_2L3 (49 mg; 0,1 mmol) foi dissolvido em 3 mL de diclorometano e filtrado para um balão de duas bocas com capacidade de 50 mL. O solvente foi removido sob alto vácuo e ao balão, sob Argônio, foram adicionados 2 mL de metanol previamente destilado. Uma solução de $(NBu_4)[ReOCl_4]$ (58 mg; 0,1 mmol) em 1 mL de metanol foi adicionada ao ligante. Imediatamente, a formação de um precipitado verde claro pode ser observada. Em seguida, foram adicionadas em torno de 6 gotas de trietilamina. A solução da reação foi mantida sob agitação durante 2 h à temperatura ambiente e o sólido amarelo opaco foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 88%, baseado no ligante utilizado.

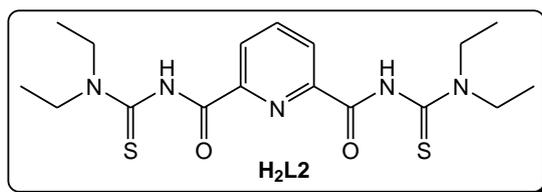
A.E. para $C_{72}H_{96}N_{16}O_{14}Se_8Re_4$ (%): Calculado: C = 31,04; H = 3,47; N = 8,04; Experimental: C = 31,71; H = 3,81; N = 7,88.

IES+ EM (m/z): 1408, $[Re_2O_2(OMe)(L3)_2]^+$.

5.4 Síntese de compostos envolvendo dipicolinoilbis(N,N-dietilcalcogenoureas)

5.4.1 Síntese dos compostos **4a** a **4d**:

O ligante H₂L utilizado na síntese dos compostos **4a** a **4d** é a N,N,N',N'-tetraetil-piridina-2,6-dicarbonilbis(tioureia), representada a seguir:



4a, [PbMn₂(L₂)₃]: Em um balão com capacidade para 50 mL foram adicionados o acetato de chumbo(II) trihidratado (32 mg; 0,08 mmol) e o acetato de manganês(II) tetrahidratado (41 mg; 0,16 mmol) e 4 mL de metanol. O ligante H₂L₂ (100 mg; 0,25 mmol) foi colocado em suspensão em 4 mL de metanol, seguida da adição de trietilamina (o ligante permaneceu insolúvel mesmo com a adição de 10 gotas de trietilamina para sua desprotonação). A suspensão de ligante foi, então, adicionada à solução com a mistura de sais metálicos. A solução da reação foi se tornando amarela límpida, e após aproximadamente 10 min de agitação, um precipitado amarelo começou a se formar. Após 1 h, a solução se apresentava bem turva alaranjada, sendo o sólido laranja filtrado e lavado com metanol após um total de 1,5 h. Rendimento: 97%, baseado no ligante utilizado. Cristais laranja em forma de blocos foram obtidos após dissolução do sólido em piridina e evaporação de parte do solvente.

A.E. para C₅₁H₆₉N₁₅O₆S₆PbMn₂ (%): Calculado: C = 40,90; H = 4,64; N = 14,03; S = 12,85; Experimental: C = 40,06; H = 4,61; N = 13,71; S = 10,64.

IES+ EM (*m/z*): 1520, [M + Na]⁺; 1498, [M + H]⁺; 1225, [Pb₂(L₂)₂ + Na]⁺; 896, [Mn₂(L₂)₂]⁺; 602, [Pb(L₂) + H]⁺; 449, [Mn(L₂) + H]⁺.

4b, [BaPb₂(L₂)₃]: Em um balão com capacidade para 50 mL foram adicionados o acetato de chumbo(II) trihidratado (48 mg; 0,12 mmol), o cloreto de bário(II) dihidratado (15 mg; 0,06 mmol), o ligante H₂L₂ (75 mg; 0,18 mmol) e 3 mL

de metanol. A agitação foi iniciada e a solução da reação se tornou amarela, quase límpida. Foram adicionadas 6 gotas de trietilamina. A solução da reação passou de límpida para amarela turva. Após 1 h, o sólido amarelo foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 88%, baseado no ligante utilizado. Cristais amarelos em forma de placas foram obtidos após dissolução do sólido em dimetilsulfóxido.

A.E. para $C_{51}H_{69}N_{15}O_6S_6BaPb_2$ (%): Calculado: C = 35,36; H = 4,01; N = 12,13; S = 11,11; Experimental: C = 36,84; H = 4,53; N = 12,44; S = 8,54.

IES+ EM (m/z): 1803, $[M + MeOH + K]^+$; 1772, $[M + K]^+$; 1756, $[M + Na]^+$; 1734, $[M + H]^+$; 1241, $[Pb_2(L2)_2 + K]^+$; 1225, $[Pb_2(L2)_2 + Na]^+$; 1203, $[Pb_2(L2)_2 + H]^+$; 602, $[Pb(L2) + H]^+$; 529, $[Ba(L2)]^+$.

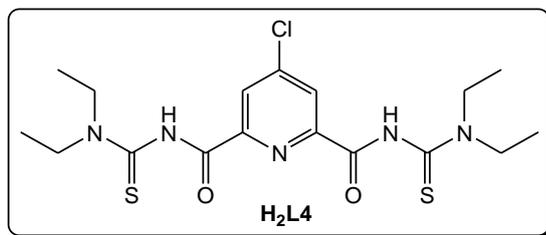
4c, $[Ni_2Pb_2(L2)_4] \cdot 12H_2O$: Em um balão com capacidade para 50 mL foram adicionados o acetato de chumbo(II) trihidratado (16 mg; 0,04 mmol) e o acetato de níquel(II) tetrahidratado (21 mg; 0,08 mmol) e 2 mL de metanol. O ligante H_2L2 (50 mg; 0,12 mmol) foi adicionado. Após aproximadamente 5 minutos de agitação foi realizada a adição de 4 gotas de trietilamina. Após 1,5 h, o sólido laranja formado foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 42%, baseado no ligante utilizado. Cristais amarelos em forma de placas foram obtidos após dissolução do sólido em dimetilsulfóxido.

A.E. para $C_{68}H_{116}N_{20}O_{20}S_8Ni_2Pb_2$ (%): Calculado: C = 35,17; H = 5,04; N = 12,06; Experimental: C = 34,51; H = 4,43; N = 11,46.

4d, $[PbNi_2(L2)_3]$: Em um balão com capacidade para 50 mL foram adicionados o acetato de chumbo(II) trihidratado (32 mg; 0,08 mmol) e o acetato de níquel(II) tetrahidratado (11 mg; 0,04 mmol) e 2 mL de metanol. O ligante H_2L2 (50 mg; 0,12 mmol) foi adicionado. Após aproximadamente 1 min de agitação foi realizada a adição de 4 gotas de trietilamina. Após 1,5 h, o sólido laranja formado foi filtrado e lavado com metanol. Rendimento: 30%, baseado no ligante utilizado. Cristais laranja em forma de blocos foram obtidos após dissolução do sólido em dimetilsulfóxido.

5.4.2 Síntese dos compostos **5a** a **5e**:

O ligante H₂L utilizado na síntese dos compostos **5a** a **5e** é a N,N,N'',N'''-tetraetil-4-cloropiridina-2,6-dicarbonilbis(tioureia), representada a seguir:



5a, [GdMn₂(L4)₃]Cl·H₂O: O ligante H₂L4 (43 mg; 0,1 mmol) foi dissolvido em 1,5 mL de MeOH. A esta solução, foram adicionados cloreto de gadolínio(III) hexahidratado (19 mg; 0,05 mmol) e acetato de manganês(II) tetrahidratado (25 mg; 0,1 mmol), ambos na forma sólida. Após dissolução dos sais adicionados e nenhuma evidência de reação (2-3 min), foram adicionadas 3 gotas de trietilamina, ocorrendo imediata formação de precipitado amarelo. Após 1 h de agitação à temperatura ambiente, o sólido foi filtrado e lavado com MeOH. Rendimento: 92%, com base no ligante utilizado.

A.E. para C₅₁H₆₈Cl₄N₁₅O₇S₆GdMn₂ (%): Calculado: C = 38,18; H = 4,27; N = 13,09; S = 11,99; Experimental: C = 38,15; H = 4,72; N = 11,56; S = 10,54.

IES+ EM (*m/z*): 1551, [M - Cl]⁺; 1533, [M - Cl - H₂O]⁺; 1513, [M - Cl - HCl]⁺; 1495, [M - MnCl]⁺.

5b, [GdCo₂(L4)₂(O₂CCH₃)₂X]·H₂O (X = O₂CCH₃ ou Cl): O ligante H₂L4 (43 mg; 0,1 mmol) foi dissolvido em 1,5 mL de MeOH. A esta solução, foram adicionados cloreto de gadolínio(III) hexahidratado (19 mg; 0,05 mmol) e acetato de cobalto(II) tetrahidratado (25 mg; 0,1 mmol), ambos na forma sólida. Após 2-3 min de agitação, foram adicionadas 3 gotas de trietilamina à solução verde musgo intensa, ocorrendo imediata formação de precipitado verde azulado. Após 1 h de agitação à temperatura ambiente, o sólido foi filtrado e lavado com MeOH. Rendimento: 99%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para C₄₀H₅₅Cl₂N₁₀O₁₁S₄GdCo₂ (%): Calculado: C = 36,23; H = 4,18; N = 10,56; S = 9,67; Experimental: C = 37,31; H = 4,56; N = 11,36; S = 10,33.

IES+ EM (*m/z*): 1248, [GdCo₂(L4)₂(O₂CCH₃)₂]⁺; 1230, [{GdCo₂(L4)₂(O₂CCH₃)₂} - H₂O]⁺; 1212, [{GdCo₂(L4)₂(O₂CCH₃)₂} - HCl]⁺.

5c, [BaMn₂(L4)₃]⁺·2H₂O: O ligante H₂L4 (43 mg; 0,1 mmol) foi dissolvido em 1 mL de MeOH. A esta solução, foram adicionados cloreto de bário(II) dihidratado (12 mg; 0,05 mmol) e cloreto de manganês(II) tetrahidratado (20 mg; 0,1 mmol), ambos na forma sólida. Após dissolução dos sais adicionados (2-3 min), à solução amarela límpida, foram adicionadas 3 gotas de trietilamina, ocorrendo formação de precipitado amarelo alaranjado. Após 30 min de agitação à temperatura ambiente, o sólido foi filtrado e lavado com MeOH. Rendimento: 82%, com base no ligante utilizado.

A.E. para C₅₁H₇₀Cl₃N₁₅O₈S₆BaMn₂ (%): Calculado: C = 39,09; H = 4,50; N = 13,41; Experimental: C = 38,89; H = 4,42; N = 12,77.

IES+ EM (*m/z*): 1554, [M + Na]⁺; 1532, [M + H]⁺; 1514, [M - H₂O + H]⁺.

5d, [BaCo₂(L4)₃]⁺·2H₂O: O ligante H₂L4 (43 mg; 0,1 mmol) foi dissolvido em 1 mL de MeOH, em um balão sob argônio. A esta solução, foram adicionados cloreto de bário(II) dihidratado (12 mg; 0,05 mmol) e cloreto de cobalto(II) hexahidratado (24 mg; 0,1 mmol), ambos na forma sólida. Após aproximadamente 2 minutos de agitação, foram adicionadas 3 gotas de trietilamina, havendo formação de precipitado verde. Após 30 min de agitação à temperatura ambiente, o sólido verde azulado formado foi filtrado e lavado com MeOH. Rendimento: 50%, baseado no ligante utilizado. Cristais de [BaCo₂(L4)₃] se formaram com a evaporação do solvente da solução-mãe, os quais não foram quantificados. Cristais também se formaram após dissolução em dimetilsulfóxido, referentes a [BaCo₂(L4)₃(dmsO)] **5d'**.

A.E. para C₅₁H₇₀Cl₃N₁₅O₈S₆BaCo₂ (%): Calculado: C = 38,89; H = 4,48; N = 13,34; Experimental: C = 38,97; H = 4,44; N = 11,93.

IES+ EM (*m/z*): 1539, [M]⁺; 1521, [M - H₂O]⁺; 1503, [M - Cl]⁺.

5e, [BaPb₂(L4)₃]⁺·2H₂O: O ligante H₂L4 (64 mg; 0,15 mmol) foi dissolvido em 1 mL de MeOH, em um balão sob argônio. A esta solução, foram adicionados cloreto de bário(II) dihidratado (12 mg; 0,05 mmol) e acetato de chumbo(II) trihidratado (38 mg; 0,1 mmol), ambos na forma sólida. Após aproximadamente 2 minutos de agitação, foram adicionadas 3 gotas de trietilamina, tornando a solução turva

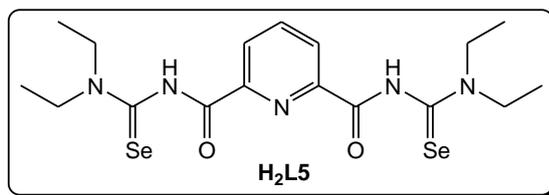
amarela. Após 30 min de agitação à temperatura ambiente, o sólido amarelo foi filtrado e lavado com MeOH. Rendimento: 38%, baseado no ligante utilizado.

A.E. para $C_{51}H_{70}Cl_3N_{15}O_8S_6BaPb_2$ (%): Calculado: C = 32,73; H = 3,77; N = 11,23; Experimental: C = 32,38; H = 3,56; N = 9,81.

IES+ EM (m/z): 1836, $[M + H]^+$; 1762, $[M - 2HCl]^+$.

5.4.3 Síntese dos compostos **6a** a **6c**:

O ligante H_2L utilizado na síntese dos compostos **6a** a **6c** é a N,N,N'',N'''-tetraetil-piridina-2,6-dicarbonilbis(selenoureia), representada a seguir:



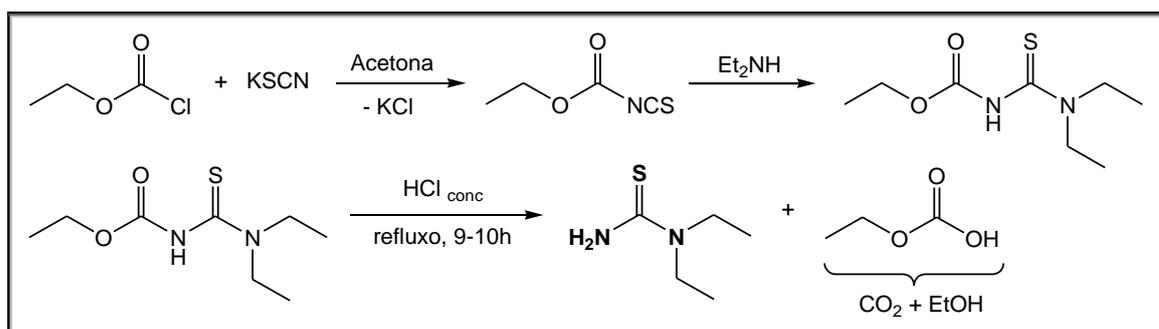
6a, $[BaMn_2(L5)_3]$: Em um balão de duas bocas, sob Argônio, o ligante H_2L5 (73 mg; 0,15 mmol) foi dissolvido em 2 mL de MeOH destilado. A esta solução, foram adicionados o cloreto de bário(II) dihidratado (12 mg; 0,05 mmol) e, em seguida, o acetato de manganês(II) tetrahidratado (24 mg; 0,1 mmol), ambos na forma sólida. Após 2 minutos de agitação, foram adicionadas 2 gotas de trietilamina. Após 1 h de agitação à temperatura ambiente, o sólido, de coloração laranja, foi filtrado e lavado com MeOH. Rendimento: 78%, baseado no ligante utilizado. Cristais de **6a** formaram-se em diclorometano com a evaporação do solvente.

6b, $[SmMn_2(L5)_3]Cl$: Em um balão de duas bocas, sob Argônio, o ligante H_2L5 (73 mg; 0,15 mmol) foi dissolvido em 2 mL de MeOH destilado. A esta solução, foram adicionados o cloreto de samário(III) hexahidratado (18 mg; 0,05 mmol) e, em seguida, o acetato de manganês(II) tetrahidratado (24 mg; 0,1 mmol), ambos na forma sólida. Após 2 minutos de agitação, foram adicionadas 2 gotas de trietilamina. Após 1 h de agitação à temperatura ambiente, o sólido, de coloração amarela, foi filtrado e lavado com MeOH. Rendimento: 73%, baseado no ligante utilizado.

6c, $[\text{SmCo}_2(\text{L5})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}]$: Em um balão de duas bocas, sob Argônio, o ligante $\text{H}_2\text{L5}$ (20 mg; 0,042 mmol) foi dissolvido em 1 mL de MeOH destilado. A esta solução, foram adicionados o cloreto de samário(III) hexahidratado (8 mg; 0,021 mmol) e, em seguida, o acetato de cobalto(II) tetrahidratado (10 mg; 0,042 mmol), ambos na forma sólida. A solução foi turvando lentamente para coloração verde. Após 2 minutos de agitação, foi adicionada 1 gota de trietilamina. Imediatamente, a solução adquiriu coloração avermelhada, límpida. Em aproximadamente 10 minutos de agitação, a solução apresentava-se turva esverdeada. Após tempo total de 30 min de agitação à temperatura ambiente, o sólido, de coloração verde musgo, foi filtrado e lavado com MeOH. Rendimento: 85%, baseado no ligante utilizado. Da solução-mãe da reação formaram-se cristais do composto **6c**.

5.5 Preparo dos materiais de partida para a síntese dos ligantes

N,N-dietiltioureia: por não ser comercialmente disponível, esta tioureia foi sintetizada segundo metodologia descrita,^{28,74,96} sendo a síntese apresentada, em maiores detalhes, na sequência.



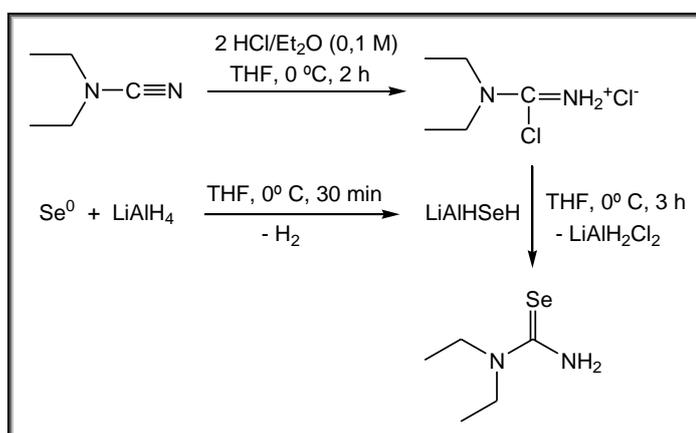
Em um balão de 3 bocas com capacidade de 250 mL, munido de condensador de refluxo, sob argônio, foi adicionado tiocianato de potássio previamente seco sob vácuo (9,70 g; 100 mmol), o qual foi dissolvido com 100 mL de acetona previamente destilada. Um funil de adição de líquidos foi conectado e a este foram adicionados 10 mL de cloroformiato de etila (105 mmol). Com a adição lenta de cloroformiato de etila à solução de KSCN, a solução foi tornando-se turva branca. Ao final da adição, a solução foi aquecida e a solução turva branca mudou para amarela. Após 2 horas de refluxo, a solução foi resfriada com banho de gelo. Ao funil de adição de líquidos foram adicionados 12 mL de dietilamina seca (120 mmol) e, durante a adição, a cor da solução da reação mudou para laranja claro. Após 30 min, o banho de gelo foi removido e a solução foi mantida sob agitação por mais 1,5 h à temperatura ambiente. O balão foi, então, aberto e foram adicionados 200 mL de solução de HCl 6 mol·L⁻¹. A cor da solução mudou para amarela com precipitado branco. A solução foi extraída com acetato de etila (3 vezes de 100 mL), a fração orgânica foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e o solvente foi removido em rotaevaporador, originando um produto oleoso amarelo.

Ao produto oleoso amarelo foram adicionados 80 mL de HCl 37%. Após 10 horas de refluxo, aguardou-se a mistura reacional atingir a temperatura ambiente. O balão foi colocado sob banho de gelo, e à solução foi sendo adicionado, lentamente, NaHCO₃ sólido, em pequenas porções, até obtenção de pH neutro. Em seguida, a solução foi extraída com acetato de etila (3 vezes de 100 mL), a solução orgânica foi

seca com MgSO_4 , filtrada e concentrada lentamente em rotaevaporador (a solução, inicialmente amarela, tornou-se avermelhada quando concentrada). Ao resfriar, um sólido amarelo cristalino se formou, o qual foi transferido para um funil de vidro sinterizado e lavado com éter dietílico. O produto levemente amarelo foi seco em alto-vácuo. Rendimento: 40%. Ponto de fusão: 101-102°C.

^1H RMN (CDCl_3 ; δ , ppm): 1,23 (t, 6H, CH_3), 3,62 (br, 4H, CH_2), 5,76 (s, 2H, NH_2).

N,N-dietilselenourea: por não ser comercialmente disponível, esta selenourea foi sintetizada segundo metodologia descrita.^{75,76} Os procedimentos estão descritos detalhadamente na sequência.



Em um balão de 3 bocas de 250 mL, sob argônio, adicionou-se 80 mL de THF seco (previamente destilado). Em seguida adicionou-se N,N-dietilcianamida (2,32 mL; 20 mmol). Esta solução foi colocada em banho de etanol e gelo seco. A esta solução a 0°C, adicionou-se solução anidra de HCl em éter (40 mmol). Um precipitado branco (sal da N,N-dietilcianamida) é formado em aproximadamente 1 minuto de agitação. Esta suspensão foi mantida sob agitação a 0°C durante 2 horas.

Após 1,5 h de agitação da suspensão anterior, realizou-se a preparação de LiAlHSeH : Em um balão de 3 bocas de 250 mL, sob argônio, adicionou-se 120 mL de THF anidro e selênio elementar (1,58 g; 20 mmol) previamente seco em estufa. A esta suspensão a 0°C (sob banho de etanol e gelo seco), adicionou-se LiAlH_4 sólido (0,76 g; 20 mmol) – manuseado sob argônio. Imediatamente, verificou-se a liberação de gás (H_2), sendo conectada uma saída do balão para um borbulhador. Após 30 min, a solução turva acinzentada resultante foi adicionada à suspensão do sal da

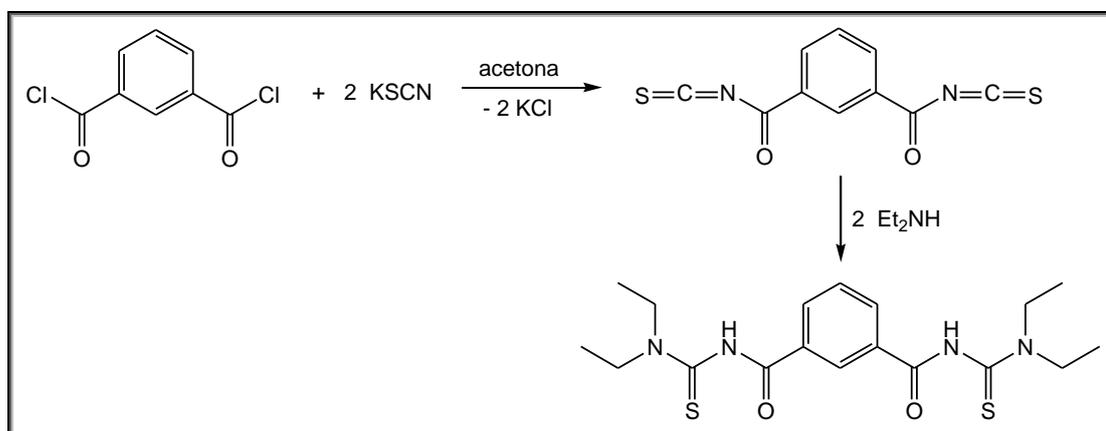
cianamida (utilizou-se uma conexão de vidro entre os balões pois o composto é altamente sensível à oxigênio).

No decorrer da adição lenta de LiAlHSeH à suspensão de $\text{Et}_2\text{NC}(\text{Cl})=\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$, verificou-se efervescência. Após o final da adição, a “efervescência” cessou, porém a solução da reação foi mantida em agitação durante mais 3 horas a 0°C (solução turva acinzentada). Após este período, adicionou-se éter dietílico à solução da reação, a qual foi transferida para um funil de extração e lavada com solução aquosa de NaCl . A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio e concentrada em rotaevaporador. Obteve-se um produto oleoso amarelo. Ao adicionar éter dietílico, houve formação de precipitado cristalino branco, levemente amarelo. A solução foi removida e o precipitado foi seco sob vácuo, protegido da luz (o balão foi totalmente envolto com papel alumínio). Produto amarelo claro. Rendimento: 65%. Ponto de fusão: $121\text{-}122^\circ\text{C}$.

^1H RMN (CDCl_3 ; δ , ppm): 1,27 (t, 6H, CH_3), 3,69 (br, 4H, CH_2), 6,08 (s, 2H, NH_2).

5.6 Preparo dos ligantes $\text{H}_2\text{L1}$ a $\text{H}_2\text{L5}$

$\text{H}_2\text{L1}$, **$\text{N,N,N''',N'''}\text{-tetraetil-fenileno-2,6-dicarbonilbis(tiourea)}$** : a metodologia de síntese baseou-se na literatura,^{20,35} e será descrita a seguir. O ligante é também denominado isoftaloilbis(N,N -diethyltiourea).

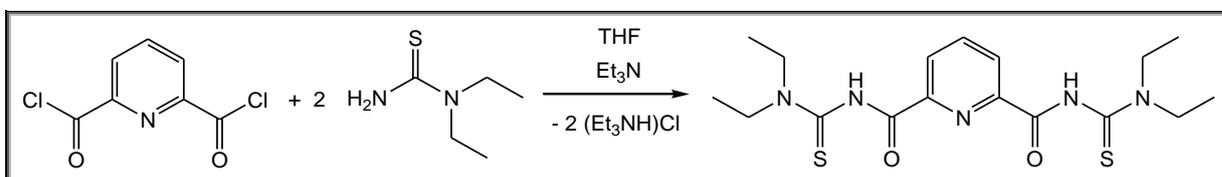


Em um balão de 3 bocas com capacidade de 250 mL, munido de condensador de refluxo, sob argônio, foi adicionado tiocianato de potássio (2,87 g;

29,55 mmol), o qual foi dissolvido com 40 mL de acetona previamente destilada. Em outro balão, com capacidade de 100 mL, sob argônio, adicionou-se o cloreto de isoftaloíla (3,00 g; 14,77 mmol) e dissolveu-se com 40 mL de acetona destilada (seca). Um funil de adição de líquidos foi conectado ao balão de 3 bocas contendo a solução de tiocianato de potássio, e a solução de dicloreto de isoftaloíla foi transferida para o funil com auxílio de uma seringa. A adição foi iniciada, gota-a-gota, e a solução do balão foi turvando para branco amarelado. Ao final da adição, a solução foi agitada durante 5 a 10 min e iniciou-se a adição de dietilamina (3,10 mL; 29,55 mmol) em 5 mL de acetona, com o funil de adição de líquidos. Ao final da adição, a solução foi refluxada durante 15 min (com banho de óleo). A solução foi mantida sob agitação até atingir a temperatura ambiente, sendo adicionada a um bequer contendo 200 mL de água destilada em agitação, sob banho de gelo. Esta solução aquosa foi acidificada com HCl até verificação de pH em torno de 2. Após 10 min de agitação, o sólido branco levemente amarelo foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com água destilada. Rendimento: 72%.

^1H RMN (CDCl_3 ; δ , ppm): 1,30 (t, 6H, CH_3), 1,35 (t, 6H, CH_3), 3,59 (q, 4H, CH_2), 4,02 (q, 4H, CH_2), 7,51 (t, 1H, Ar), 7,95 – 7,97 (dd, 2H, Ar), 8,25 (s, 1H, Ar), 9,28 (s, 2H, NH). Ar = Anel benzênico central do ligante.

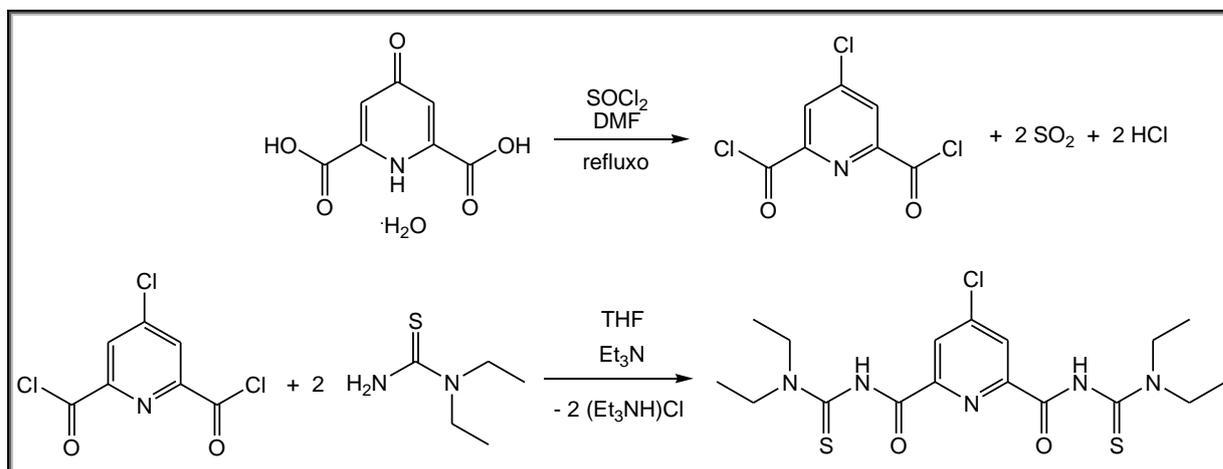
H_2L_2 , N,N,N'',N''-tetraetil-piridina-2,6-dicarbonilbis(tioureia): este ligante foi sintetizado segundo metodologia descrita.²⁸ O ligante é também denominado dipicolinoilbis(N,N-dietiltioureia).



A síntese de H_2L_2 é similar à realizada para a síntese de H_2L_4 que está descrito na sequência, porém com a utilização do dicloreto de 2,6-dicarbonilpiridina, o qual foi previamente sintetizado a partir do ácido dipicolínico. Rendimento: 70%.

^1H RMN (CDCl_3 ; δ , ppm): 1,33 (br, 12H, CH_3), 3,65 (br, 4H, CH_2), 4,01 (br, 4H, CH_2), 8,07 (t, 1H, Ar), 8,37 (d, 2H, Ar), 9,91 (s, 2H, NH). Ar = Anel piridínico central do ligante.

H₂L₄, N,N,N''',N'''-tetraetil-4-cloropiridina-2,6-dicarbonilbis(tioureia): a síntese é descrita na sequência. O ligante pode ser denominado 4-cloro-dipicolinoilbis(N,N-dietiltioureia).



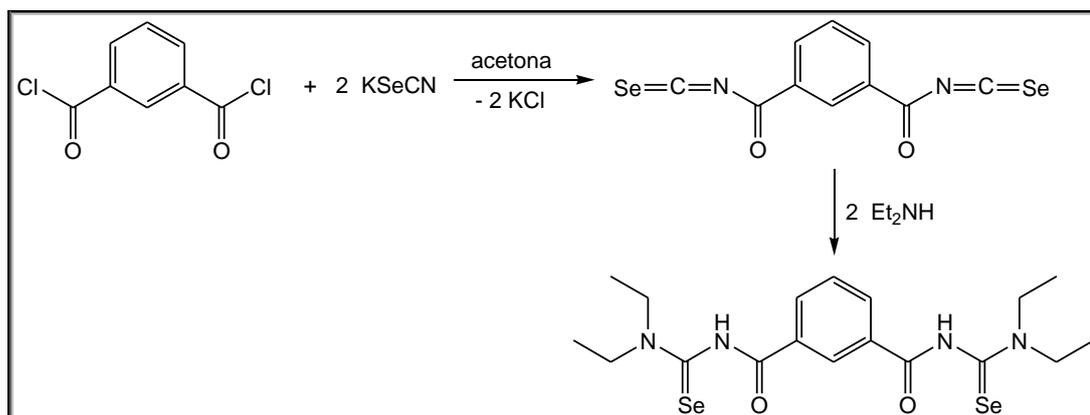
Em um balão de duas bocas, sob argônio, o ácido chelidâmico monohidratado (1 g; 4,97 mmol) foi refluxado com 20 mL de cloreto de tionila e 2 gotas de DMF por 4-5 h (até a verificação do consumo de todo sólido branco referente ao ácido chelidâmico, obtendo-se uma solução límpida amarelo-claro). Um escape conectado a um borbulhador foi utilizado devido à liberação de gases da reação. Em seguida, DMF e cloreto de tionila foram totalmente removidos à pressão reduzida até a obtenção de um produto branco (cloreto de acila derivado do ácido chelidâmico), o qual foi mantido sob argônio para uso no dia seguinte.

O cloreto de acila sintetizado foi dissolvido com 15 mL de THF seco e adicionado, gota-a-gota (usando-se um funil de adição de líquidos), à solução de N,N-dietiltioureia (1,18 g; 8,95 mmol) e trietilamina recém destilada (2,15 mL; 15,66 mmol) em 25 mL de THF seco. Durante a adição do cloreto de acila, a solução foi tornando-se turva (precipitado branco de [Et₃NH]Cl e solução amarela-âmbar). Após a adição de todo o cloreto de acila, a solução da reação foi agitada por 2 h e, então, levemente aquecida, sob agitação, durante aproximadamente 1 h. Após a solução voltar à temperatura ambiente, o sólido foi filtrado e lavado com THF destilado. A solução foi transferida para um balão e o solvente foi totalmente removido em rotaevaporador, resultando um óleo viscoso de coloração âmbar. O frasco com o óleo foi guardado no freezer até o dia seguinte, quando o óleo foi dissolvido com

aproximadamente 8 mL de MeOH. A solução amarela do ligante em metanol foi adicionada, lentamente, a um bequer contendo 200 mL de água destilada. Obteve-se uma solução turva branca, à qual foi adicionada, gota-a-gota, solução de HCl até verificar a formação de sólido amarelo (foram necessários em torno de 6 mL de solução HCl: 6 mL de HCl_{conc} em 20 mL de água). O sólido amarelo foi filtrado, lavado com água destilada e seco em alto-vácuo. Rendimento: 63%.

¹H RMN (CDCl₃; δ, ppm): 1,31 (br, 12H, CH₃), 3,63 (br, 4H, CH₂), 3,98 (br, 4H, CH₂), 8,31 (s, 2H, Ar), 10,16 (s, 2H, NH). Ar = Anel piridínico central do ligante.

H₂L3, N,N,N''',N'''-tetraetil-fenileno-2,6-dicarbonilbis(selenoureia): a metodologia de síntese empregada segue a metodologia descrita na literatura.^{32,33,34,50} Detalhes da síntese serão descritos na sequência. O ligante é também denominado isoftaloilbis(N,N-dietilselenoureia).

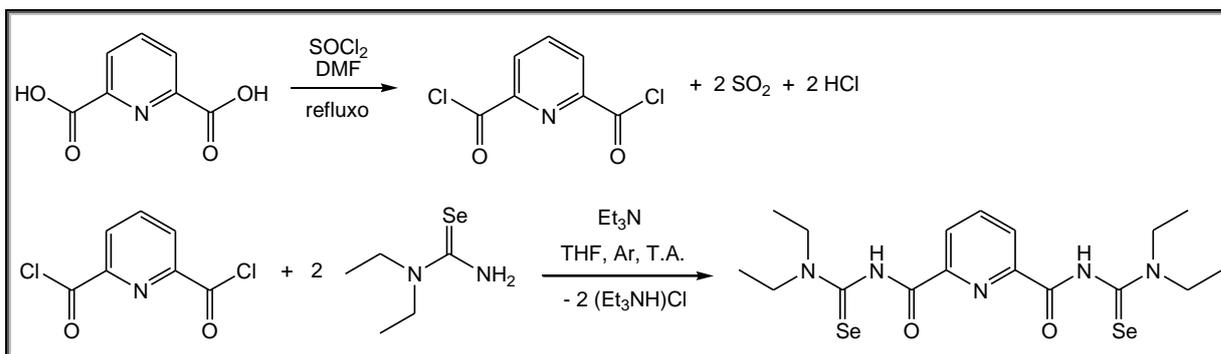


Em um balão de 3 bocas com capacidade de 250 mL, envolto em papel alumínio, sob argônio, foi adicionado selenocianato de potássio (2,88 g; 20 mmol), o qual foi dissolvido com 30 mL de acetona previamente destilada. Em outro balão de 2 bocas, com capacidade de 100 mL, sob argônio, adicionou-se o cloreto de isoftaloíla (2,03 g; 10 mmol) e dissolveu-se com 20 mL de acetona destilada (seca). Um funil de adição de líquidos foi conectado ao balão de 3 bocas contendo a solução de selenocianato de potássio, e a solução de dicloreto de isoftaloíla foi transferida para o funil com auxílio de uma seringa. A adição foi iniciada, gota-a-gota, e a solução do balão foi turvando para alaranjada. Após 1 h de agitação à temperatura ambiente iniciou-se a adição de dietilamina (2,1 mL; 20 mmol) em 5 mL

de acetona, com o funil de adição de líquidos. A cor da solução foi adquirindo coloração mais avermelhada. Após 1 h, a solução foi adicionada a um bequer contendo 300 mL de água destilada fria em agitação (sob banho de gelo), a qual foi sendo acidificada durante a adição. O produto marrom formado foi filtrado, o qual apresentava-se aglomerado e “grudento”. Este foi redissolvido em diclorometano, dando origem à uma solução avermelhada. Adicionou-se metanol à solução, e removeu-se o diclorometano em rotaevaporador (sem aquecer a solução e protegendo-se o balão da luz). A solução resultante foi novamente colocada em água (cerca de 300 mL), dando origem à uma solução leitosa amarelada, à qual foi adicionado HCl na tentativa de obtenção de sólido filtrável. Como não houve formação de sólido, a solução leitosa foi levada ao freezer por 4-5 horas, quando um sólido marrom claro foi observado e filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com água destilada. Rendimento: 60%.

^1H RMN (CDCl_3 ; δ , ppm): 1,33 (t, 6H, CH_3), 1,41 (t, 6H, CH_3), 3,61 (br, 4H, CH_2), 4,13 (br, 4H, CH_2), 7,58 (t, 1H, Ar), 8,04 (br, 2H, Ar), 8,35 (s, 1H, Ar), 9,05 (s, 2H, NH). Ar = Anel benzênico central do ligante.

H₂L5, N,N,N'',N''-tetraetil-piridina-2,6-dicarbonilbis(selenoureia): a síntese é descrita em detalhes na sequência. O ligante pode ser também denominado dipicolinoilbis(N,N-dietilselenoureia).



Em um balão de 2 bocas, sob argônio, foi adicionado o ácido dipicolínico (ou ácido piridina-2,6-dicarboxílico) (5 g; 30 mmol) e 25 mL de cloreto de tionila. À solução sob agitação e levemente aquecida, foram adicionadas 3 gotas de dimetilformamida. Após aproximadamente 4 h de refluxo, todo o ácido de partida (sólido branco) reagiu pois a solução ficou límpida. O solvente foi totalmente

removido sob alto vácuo. O sólido branco formado foi removido, sob atmosfera inerte, e armazenado em dessecador.

Em um balão de 3 bocas com capacidade de 250 mL, envolto em papel alumínio, sob argônio, foi adicionada N,N-dietilselenourea (0,6 g; 3,35 mmol), a qual foi dissolvida com 50 mL de THF seco, previamente destilado. Em outro balão de 2 bocas, com capacidade de 100 mL, sob argônio, adicionou-se o cloreto de 2,6-dicarbonilpiridina (0,34 g; 1,67 mmol) e dissolveu-se com 20 mL de THF destilado (seco). Um funil de adição de líquidos foi conectado ao balão de 3 bocas contendo a solução de N,N-dietilselenourea e trietilamina destilada (0,8 mL; 5,84 mmol). A solução de cloreto de 2,6-dicarbonilpiridina foi transferida para o funil com auxílio de uma seringa, sendo iniciada a adição, gota-a-gota. A solução do balão foi turvando e, após 3 h de agitação à temperatura ambiente, o sólido, de coloração acinzentada, foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com THF destilado. A solução da reação, de coloração amarela, foi transferida para um balão e o solvente foi removido no rotaevaporador (sem aquecimento da solução e protegido da luz). O produto oleoso resultante foi diluído em metanol e adicionado, lentamente, a um béquer contendo água destilada fria (em torno de 100 mL), sob agitação. Da solução turva amarela esbranquiçada, um sólido amarelo é formado após alguns minutos de agitação. O sólido amarelo foi rapidamente filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com água destilada. O funil contendo o produto foi colocado em dessecador, o qual foi conectado ao sistema de alto vácuo para secagem. Rendimento: 40%.

^1H RMN (CDCl_3 ; δ , ppm): 1,36 (t, 6H, CH_3), 1,42 (t, 6H, CH_3), 3,67 (br, 4H, CH_2), 4,16 (br, 4H, CH_2), 8,10 (t, 1H, Ar), 8,41 (d, 2H, Ar), 10,08 (s, 2H, NH). Ar = Anel piridínico central do ligante.

5.7 Síntese de $[M(PPh_3)Cl]$ (M = Au, Cu)

$[Au(PPh_3)Cl]$: foi sintetizado baseado na literatura,⁹⁷ com pequenas modificações.

Em um balão foi adicionado o tetracloroaurato de sódio, $Na[AuCl_4]$, (500 mg; 1,47 mmol) e dissolvido em 5 mL de etanol. A esta solução, foi adicionada trifenilfosfina (770 mg; 2,94 mmol) dissolvida em 10 mL de etanol morno. Após 2 h, o sólido branco foi filtrado e lavado com etanol. Rendimento: 85%.

$[Cu(PPh_3)Cl]_4$: foi sintetizado baseado na literatura.⁹⁸

Em um balão com capacidade de 100 mL foi adicionado o cloreto de cobre(II) dihidratado (852 mg; 5 mmol), o qual foi dissolvido em 45 mL de etanol absoluto. A solução foi aquecida em refluxo, e foi feita a adição de trifenilfosfina (1,97 g; 7,5 mmol) em pequenas porções (na forma sólida). A cor da solução muda de verde para incolor com a formação de um sólido branco. Após o final da adição, a solução foi mantida em refluxo por mais 30 min. O sólido branco foi filtrado em funil sinterizado, lavado com etanol e seco sob vácuo. Rendimento: 92%.

6 CONCLUSÕES

Frente aos objetivos propostos, conclui-se que:

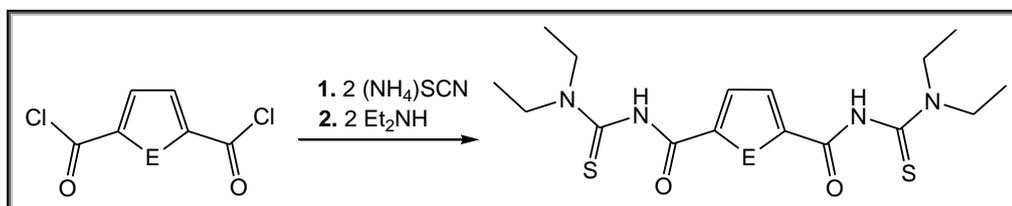
1. Foram sintetizados dois novos ligantes *m*-aróil*bis*(N,N-dialquilcalcogenoureas), H₂L4 e H₂L5, os quais exigem a síntese inicial da N,N-dietilcalcogenourea correspondente. Ambos possuem um átomo doador N no anel central da molécula (piridina);
2. Alguns cuidados adicionais são necessários durante a síntese dos ligantes que envolvem selênio, H₂L3 e H₂L5, sobretudo de proteção à luz. O armazenamento dos mesmos também deve ser feito protegido da luz e, preferencialmente, sob resfriamento;
3. Foram obtidos seis novos compostos com núcleos {Re^VO}³⁺ envolvendo aróil(N,N-dialquilcalcogenoureas), dentre os quais quatro são complexos envolvendo aróilselenoureas. Contudo, produtos de decomposição do ligante 4-metilbenzóil(N,N-dialquilselenourea) – HL2a – foram observados quando os complexos permaneceram em solução por longo período. O mesmo comportamento deve ser observado com núcleos {Tc^VO}³⁺;
4. Foram obtidos nove compostos de coordenação envolvendo isoftaloil*bis*(N,N-dietiltiourea) – H₂L1 – e sete novos compostos envolvendo isoftaloil*bis*(N,N-dietilselenourea) – H₂L3. Verificou-se que isoftaloil*bis*(N,N-dietilcalcogenoureas) formam complexos binucleares (ou poliméricos) com metais de transição e representativos do bloco *p*, sendo obtidos e caracterizados compostos de In^{III}, Pb^{II}, Sn^{II} e Hg^{II} com ambos os ligantes. Os compostos poliméricos obtidos envolvem o derivado *bis*(tiourea) H₂L1 e os íons Pb^{II} e Sn^{II}. Acredita-se que a formação de um composto molecular dinuclear ou polimérico pode estar relacionado com a coordenação inicial pelo átomo de oxigênio, quando utilizado H₂L3, ou pelo enxofre, quando utilizado H₂L1;
5. A coordenação neutra do ligante bipodal H₂L1 foi observada somente em compostos com {TeBr₂} e HgCl₂. O ligante bipodal H₂L3 também reage com HgCl₂, onde há coordenação neutra do mesmo;
6. Dipicolinoil*bis*(N,N-dietilcalcogenoureas) formam complexos trinucleares quando utilizadas combinações de metais adequadas. Os ligantes novos H₂L4 e H₂L5 são, portanto, precursores para formação de tais complexos. Foram

- obtidos compostos trinucleares $[M^{II}Ba^{II}M^{II}]$ com a utilização de ligante H_2L4 (onde $M^{II} = Mn, Co$) e H_2L5 ($M^{II} = Mn$). Compostos $[M^{II}Ln^{III}M^{II}]$ foram obtidos com H_2L4 ($M^{II} = Mn, Co$; $Ln^{III} = Gd$) e H_2L5 ($M^{II} = Mn, Co$; $Ln^{III} = Sm$);
7. A incorporação de Pb^{II} em sistemas trinucleares foi possível para algumas combinações. Compostos $[Pb^{II}Ba^{II}Pb^{II}]$ foram obtidos com H_2L2 e H_2L4 . Já compostos $[M^{II}Pb^{II}M^{II}]$ foram obtidos para $M^{II} = Mn$ e Ni com H_2L2 . Porém, com Ni^{II} um composto tetranuclear também foi obtido. Uma relação de raios menor a 1,6 entre os metais utilizados é proposta como condição determinante para a formação de compostos trinucleares envolvendo três ligantes;
 8. A derivatização no anel piridínico, como Cl em H_2L4 , pode levar à conexão de moléculas trinucleares a partir de interações $M \cdots Cl$. Esta conexão pode dar origem a propriedades magnéticas diferenciadas;
 9. O alinhamento dos íons metálicos nos compostos trinucleares **4a, 4d, 5a, 5b, 5c, 5d, 6a, 6b** e **6c** faz deles potenciais candidatos a apresentarem propriedades de magnétons moleculares;
 10. Foi possível caracterizar estruturalmente, por difração de raios X em monocristal, dezoito dos trinta e quatro compostos de coordenação sintetizados. Esta análise mostrou-se extremamente útil para compreender os arranjos formados a partir da coordenação monodentada ou polidentada dos ligantes monopodais e bipodais. Nestes compostos, os ligantes coordenaram-se anionicamente aos íons metálicos estudados.

7 PERSPECTIVAS

A partir do trabalho desenvolvido, sugestões de continuidade do trabalho são feitas em direção a:

1. Com o ligante dipicolinoil**bis**(N,N-dietilselenoureia), H₂L5, testar combinações de Sr^{II} com Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} e Cu^{II} na formação de compostos trinucleares [M^{II}M_a^{II}M^{II}] envolvendo três ligantes. A relação de raios entre os metais pode ser mais favorável do que a relação com Ba^{II}.
2. Síntese de novos ligantes aroil**bis**(tioureias) a partir de dicloretos de acila que possuam diferentes átomos doadores no anel central e que possam alterar o tamanho da cavidade central a fim de acomodar íons com relações de raios menos favorecidas com os ligantes dipicolinoil**bis**(tioureias). Neste sentido, é proposta a síntese de ligantes derivados dos ácidos 2,5-furano-dicarboxílico e 2,5-tiofeno-dicarboxílico, conforme o Esquema 7.1. Os ácidos mencionados são disponíveis comercialmente.



Esquema 7.1. Proposta de reação de preparo dos novos ligantes aroil**bis**(tioureias) – H₂L – derivados do furano (E = O) e do tiofeno (E = S).

3. Analisar a disponibilidade do par de elétrons dos átomos de oxigênio e enxofre dos anéis furano e tiofeno, respectivamente, na coordenação com íons metálicos, bem como verificar os possíveis modos de coordenação com ácidos de Lewis segundo seu grau de dureza ou maciez.
4. A partir dos ligantes H₂L, apresentados no Esquema 7.1, testar a síntese de sistemas trinucleares [M^{II}M_a^{II}M^{II}] e [M^{II}Ln^{III}Ln^{II}] (M^{II} = metal de transição, M_a = metal representativo) ou de compostos poliméricos contendo dois íons metálicos, segundo a Figura 7.1.

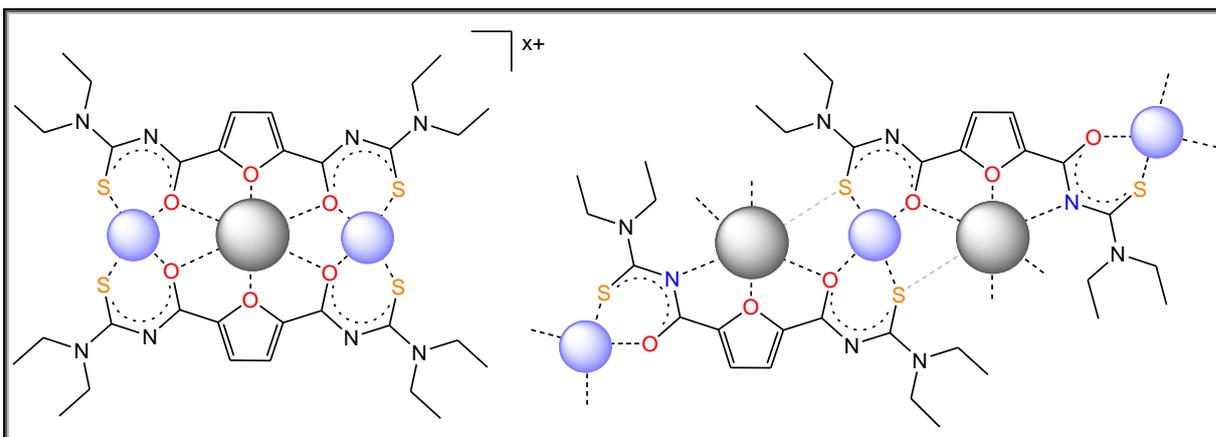


Figura 7.1. Representação geral para complexos heterometálicos envolvendo os ligantes aroilbis(tioureias) sugeridos. Dependendo da combinação de íons utilizada para a formação dos compostos trinucleares, os mesmos podem apresentar até três ânions bis(tioureatos), ou ânions acetatos e/ou haletos adicionais para o balanceamento de cargas nos compostos.

5. Realizar um estudo por meio de medidas magnéticas e espectroscopia ESR (de ressonância paramagnética eletrônica) no sentido de buscar aplicações para os compostos, como propriedades de magnetons moleculares. Medidas com magnetômetro SQUID, o qual mede a interferência quântica supercondutora, são importantes no sentido de verificar até pequenos campos magnéticos.

Um magnéton molecular (SMM, da expressão *single molecule magnet*) é definido como uma molécula que mostra relaxação lenta da magnetização de origem puramente molecular. É uma molécula que pode ser magnetizada em um campo magnético, e que permanece magnetizada mesmo quando o campo magnético é desligado. Esta característica pode levar a avanços importantes na Ciência de Materiais, de forma que “uma molécula pode ser vista como um bit”.

A química envolvendo Terras Raras está em crescente avanço no Brasil. Complexos polinucleares combinando íons metálicos 3d e lantanídeos estão sendo foco de interesse, principalmente como magnétons moleculares. Estes são propostos como potenciais nanomagnetons para dispositivos de armazenamento de grande quantidade de informações.⁹⁹

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pisiewicz, S.; Rust, J.; Lehmann, C. W.; Mohr, F., *Polyhedron*, **2010**, 29, 1968.
2. Koch, K. R., *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 216-217, 473.
3. Habtu, M. M.; Bourne, S. A.; Koch, K. R.; Luckay, R. C., *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1155.
4. Venkatachalam, T. K.; Mao, C.; Uckun, F. M., *Bioorg. Med. Chem.*, **2004**, 12, 4275.
5. del Campo, R.; Criado, J. J.; Gheorghe, R.; González, F. J.; Hermosa, M. R.; Sanz, F.; Manzano, J. L.; Monte, E.; Rodríguez-Fernández, E., *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, 98, 1307.
6. del Campo, R.; Criado, J. J.; García, E.; Hermosa, M. R.; Jiménez-Sánchez, A.; Manzano, J. L.; Monte, E.; Rodríguez-Fernández, E.; Sanz, F., *J. Inorg. Biochem.*, **2002**, 89, 74.
7. Egan, T. J.; Koch, K. R.; Swan, P. L.; Clarkson, C.; Van Schalkwyk, D. A.; Smith, P. J., *J. Med. Chem.*, **2004**, 47, 2926.
8. Rodger, A.; Patel, K. K.; Sanders, K. J.; Datt, M.; Sacht, C.; Hannon, M. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3656.
9. Hernández, W.; Spodine, E.; Muñoz, J. C.; Beyer, L.; Schröder, U.; Ferreira, J.; Pavani, M., *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2003**, 1, 271.
10. Hernández, W.; Spodine, E.; Beyer, L.; Schröder, U.; Richter, R.; Ferreira, J.; Pavani, M., *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2005**, 3, 299.
11. Bruce, J. C.; Revaprasadu, N.; Koch, K. R., *New J. Chem.*, **2007**, 31, 1647.
12. Gunasekaran, N.; Karvembu, R., *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, 13, 952.
13. Gunasekaran, N.; Remya, N.; Radhakrishnan, S.; Karvembu, R., *J. Coord. Chem.*, **2011**, 64, 491.
14. Gunasekaran, N.; Ramesh, P.; Ponnuswamy, M. N. G.; Karvembu, R., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 12519.
15. Abram, U. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **2003**, 5, 271.
16. Dilworth, J. R.; Lewis, J. S.; Miller, J. R.; Zheng, Y., *Polyhedron*, **1993**, 12, 221.
17. Huy, N. H.; Abram, U., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5310.
18. Huy, N. H.; Abram, U., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 1560.
19. Koch, K. R.; Hallale, O.; Bourne, S. A.; Miller, J.; Bacsa, J., *J. Mol. Struct.*, **2001**, 561, 185.
20. Rodenstein, A.; Richter, R.; Kirmse, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 1713.
21. Koch, K. R.; Bourne, S. A.; Coetzee, A.; Miller, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3157.
22. Hallale, O.; Bourne, S. A.; Koch, K. R., *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**, 7, 161.
23. Rodenstein, A.; Griebel, J.; Richter, R.; Kirmse, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 867.
24. Westra, A. N.; Bourne, S. A.; Koch, K. R., *Dalton Trans.*, **2005**, 2916.
25. Nguyen, H. H.; Thang, P. C.; Rodenstein, A.; Kirmse, R.; Abram, U., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 590.

-
26. Schröder, U.; Beyer, L.; Sieler, J., *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, 3, 630.
27. Beyer, L.; Dietze, F.; Schröder, U.; Quas, L.; Santos, L.; Schröder, B., *Rev. Soc. Quím. Perú*, **2008**, 74, 163.
28. dos Santos, S. S., Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, **2011**.
29. Jesudas, J. J., PhD Dissertation, Freie Universität Berlin, **2013**.
30. Boulon, M.-E.; Cucinotta, G.; Luzon, J.; Degl'Innocenti, C.; Perfetti, M.; Bernot, K.; Calvez, G.; Caneschi, A.; Sessoli, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 350.
31. Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-García, R.; Pardo, E., *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3432.
32. Köhler, R.; Beyer, L.; Richter, R.; Sieler, J.; Stach, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 600, 73.
33. Rodenstein, A.; Griebel, J.; Richter, R.; Kirmse, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 1735.
34. Rodenstein, A.; Odendal, J. A.; Kirmse, R.; Koch, K. R., *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, 14, 99.
35. Douglass, I. B.; Dains, F. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, 56, 719.
36. Molter, A.; Rust, J.; Lehmann, C. W.; Mohr, F., *ARKIVOC*, **2011**, vi, 10.
37. Koketsu, M.; Yamamura, Y.; Aoki, H.; Ishihara, H., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2006**, 181, 2699.
38. Abram, U.; Alberto, R., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 1486.
39. Alberto, R.; Schibli, R.; Egli, A.; Schubiger, P. A.; Hermann, W. A.; Artus, G.; Abram, U.; Kaden T. A., *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 493, 119.
40. Patiny, L.; Borel, A., *J. Chem. Inf. Model.*, **2013**, 53, 1223.
41. Patiny, L.; ChemCalc, *Program for Isotope Distribution Calculation*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suíça, **2013**.
42. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology – Gold Book*, version 2.3.2, **2012**.
43. Hahn, T. *International Tables for Crystallography, Vol. A, Space-Group Symmetry*, 5th ed., **2005**.
44. Minoura, M.; Landry, V. K.; Melnick, J. G.; Pang, K.; Marchio, L.; Parkin, G., *Chem. Commun.*, **2006**, 3990.
45. Landry, V. K.; Buccella, D.; Pang, K.; Parkin, G., *Dalton Trans.*, **2007**, 866.
46. Vanitha, A.; Mobin, S. M.; Manimaran, B., *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 1609.
47. Fietz, T.; Spies, H.; Leibnitz, P.; Scheller, D., *J. Coord. Chem.*, **1996**, 38, 227.
48. Kampf, M.; Richter, R.; Hennig, L.; Eidner, A.; Baldamus, J.; Kirmse, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 2677.
49. Jones, P. G.; Thöne, C., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6625.
50. Douglass, I. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 740.
51. Richter, R.; Sieler, J.; Köhler, R.; Hoyer, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, 578, 198.

-
52. Bensch, W.; Schuster, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 611, 99.
53. Richter, R.; Beyer, L.; Kaiser, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, 461, 67.
54. Hernandez, W.; Spodine, E.; Vega, A.; Richter, R.; Griebel, J.; Kirmse, R.; Schroder, U.; Beyer, L., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1381.
55. Arslan, H.; Flörke, U.; Külcü, N.; Emen, M. F., *J. Coord. Chem.*, **2006**, 59, 223.
56. Schroder, U.; Richter, R.; Beyer, L.; Angulo-Cornejo, J.; Lino-Pacheco, M.; Guillen, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1051.
57. Gunasekaran, N.; Ng, S. W.; Tiekink, E. R. T.; Karvembu, R., *Polyhedron*, **2012**, 34, 41.
58. Zhang, Y.-M.; Pang, H.-X.; Cao, C.; Wei, T.B., *J. Coord. Chem.*, **2008**, 61, 1663.
59. Schuster, M.; Bensch, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 737.
60. Batsanov, S. S., *Inorg. Mat.*, **2001**, 37, 871.
61. Shimoni-Livny, L.; Glusker, J. P.; Bock, C. W. *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1853.
62. Esteban-Gómez, D.; Platas-Iglesias, C.; Enríquez-Pérez, T.; Avecilla, A de B.; Rodríguez-Blas, T. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5407.
63. Katz, M. J.; Michaelis, V. K.; Aguiar, P. M.; Yson, R.; Lu, H.; Kaluarachchi, H.; Batchelor, R. J.; Schreckenbach, G.; Kroeker, S.; Patterson, H. H.; Leznoff, D. B. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6353.
64. Akhtar, J.; Akhtar, M.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Raftery, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2485.
65. *Cambridge Structural Database*, version 5.34, update May **2013**.
66. Donaldson, J. D.; Grimes, S. M.; Calogero, S.; Russo, U.; Valle, G.; Smith, P. J., *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 84, 173.
67. Harrison, P. G.; Haylett, B. J.; King, T. J., *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 75, 259.
68. Richter, R.; Sieler, J.; Beyer, L.; Lindqvist, O.; Andersen, L., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 522, 171.
69. Weiqun, Z.; Wen, Y.; Lihua, W.; Yong, Z.; Zhengfeng, Y., *J. Mol. Struct.*, **2005**, 749, 89.
70. Richter, R.; Sieler, J.; Köhler, R.; Hoyer, E.; Beyer, L.; Leban, I.; Golic, L., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, 578, 198.
71. Leßmann, F.; Beyer, L.; Sieler, J., *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, 3, 62.
72. Foss, O.; Hauge, S., *Acta Chem. Scand.*, **1959**, 13, 1252.
73. Exact Mass Calculator, Varian Inc., versão 9.0.20.
74. Hartmann, V. H.; Reuther, I., *J. Prakt. Chem.*, **1973**, 315, 144.
75. Koketsu, M.; Fukuta, Y.; Ishihara, H., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 6333.
76. Koketsu, M.; Takakura, N.; Ishihara, H., *Synthetic Commun.*, **2002**, 32, 3075.
77. Ito, F.; Nakamura, T.; Yorita, S.; Danjo, H.; Yamaguchi, K., *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 6252.

-
78. Claramunt, R. M.; Herranz, F.; Santa María, M. D.; Pinilla, E.; Torres, M. R.; Elguero, J., *Tetrahedron*, **2005**, 61, 5089.
79. Jouaiti, A.; Hosseini, M. W.; Kyritsakas, N., *Chem. Commun.*, **2002**, 1898.
80. Kim, J.-S.; K., D. G.; Kwon, N. Y.; Kim, H. J.; Choi, M. S.; Lee, M.; Lee, T. S., *React. Funct. Polym.*, **2010**, 70, 223.
81. Ignatova, M.; Sepulchre, M.; Manolova, N., *Eur. Polym. J.*, **2002**, 38, 33.
82. Bag, S. P.; Fernando, Q.; Freiser, H., *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 887.
83. Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., *Dalton Trans.*, **2008**, 2832.
84. Karpishin, T. B.; Stack, T. D. P.; Raymond, K. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 182.
85. Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1748.
86. Miessler, G. L.; Tarr, D. A., *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Prentice-Hall, Inc., **1998**.
87. Shriver, D. F.; Atkins, P. W., *Química Inorgânica*, 4^a ed., Bookman, **2008**.
88. Shannon, R. D., *Acta Cryst.*, **1976**, A 32, 751.
89. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
90. Roy, P.; Manassero, M.; Dhara, K.; Banerjee, P. *Polyhedron*, **2009**, 28, 1133.
91. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, Trd ed., Pergamon Press, **1988**.
92. Sheldrich, G. M., SHELX-97, *Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.
93. Sheldrich, G. M., SHELX-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.
94. Müller, P.; Herbst-Irmer, R.; Spek, A. L.; Schneider, T. R.; Sawaya, M. R., *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, **2007**.
95. Brandenburg, K., *Diamond Version 3.2i*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2012**.
96. Yokoyama, M.; Ikuma, T.; Obara, N.; Togo, H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1990**, 1, 3243.
97. Goodgame, D. M. L.; O'Mahoney, C. A.; Plank, S. D.; Williams, D. J., *Polyhedron*, **1993**, 12, 2705.
98. Yu, Z.; Tan, L.-S.; Fossum, E., *ARKIVOC*, **2009**, xiv, 255.
99. Cremades, E.; Gómez-Coca, S.; Aravena, D.; Alvarez, S.; Ruiz, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 10542.

ANEXOS

A1 – Espectros de infravermelho dos ligantes monopodais:

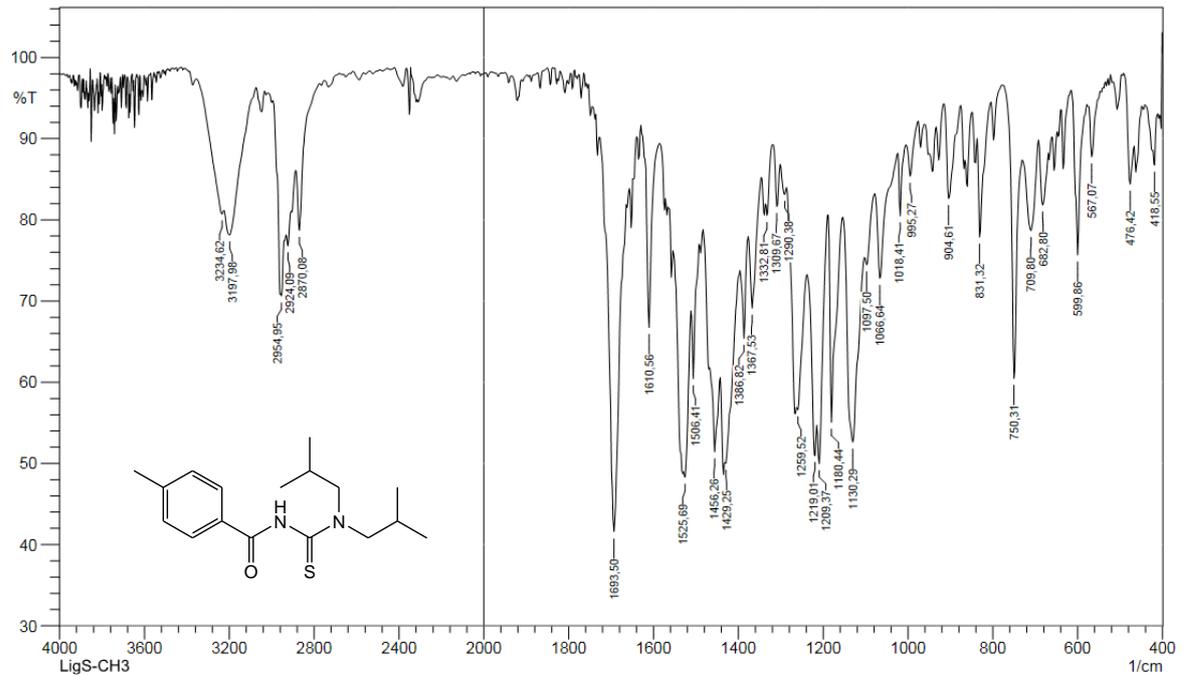


Figura A1.1. Espectro de infravermelho do ligante HL1a, 4-metilbenzoyl(N,N-diisobutiltiourea).

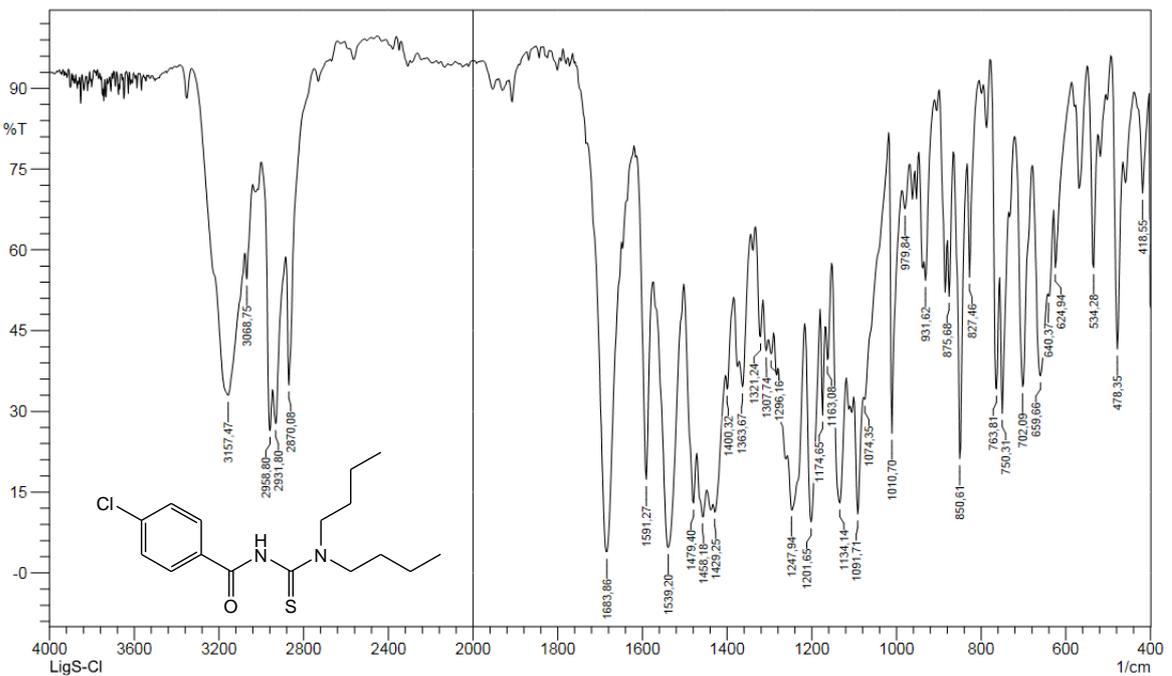


Figura A1.2. Espectro de infravermelho do ligante HL1b, 4-clorobenzoyl(N,N-dibutiltiourea).

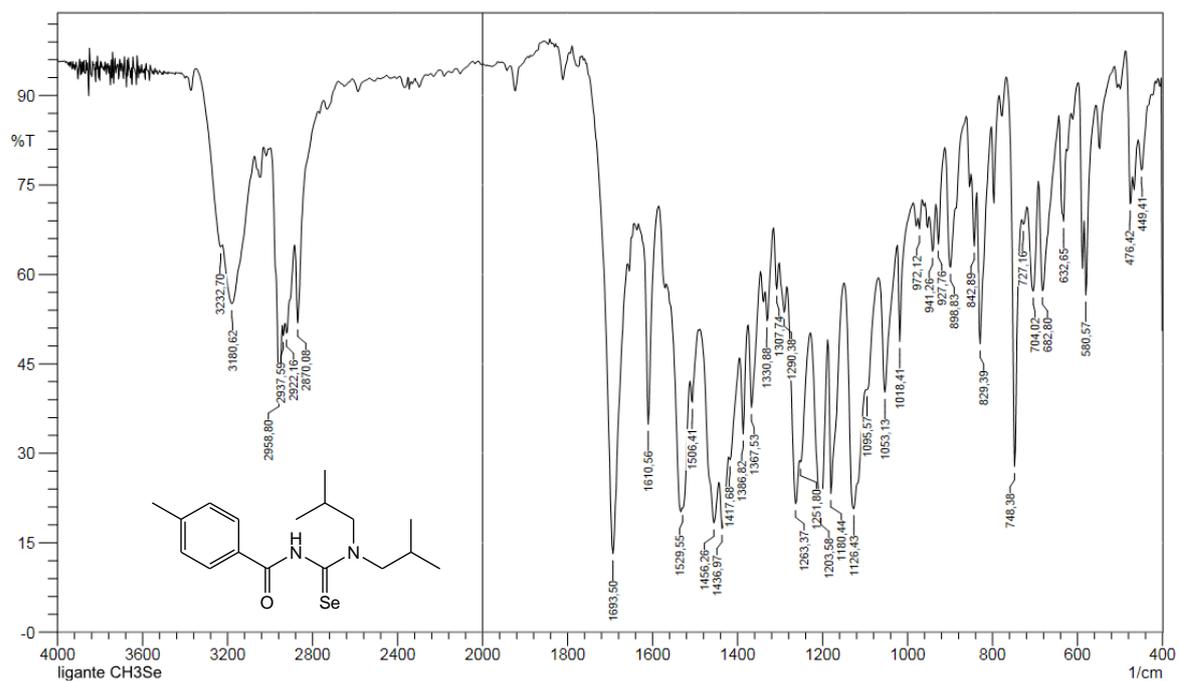


Figura A1.3. Espectro de infravermelho do ligante HL2a, 4-metilbenzoyl(N,N-diisobutylselenourea).

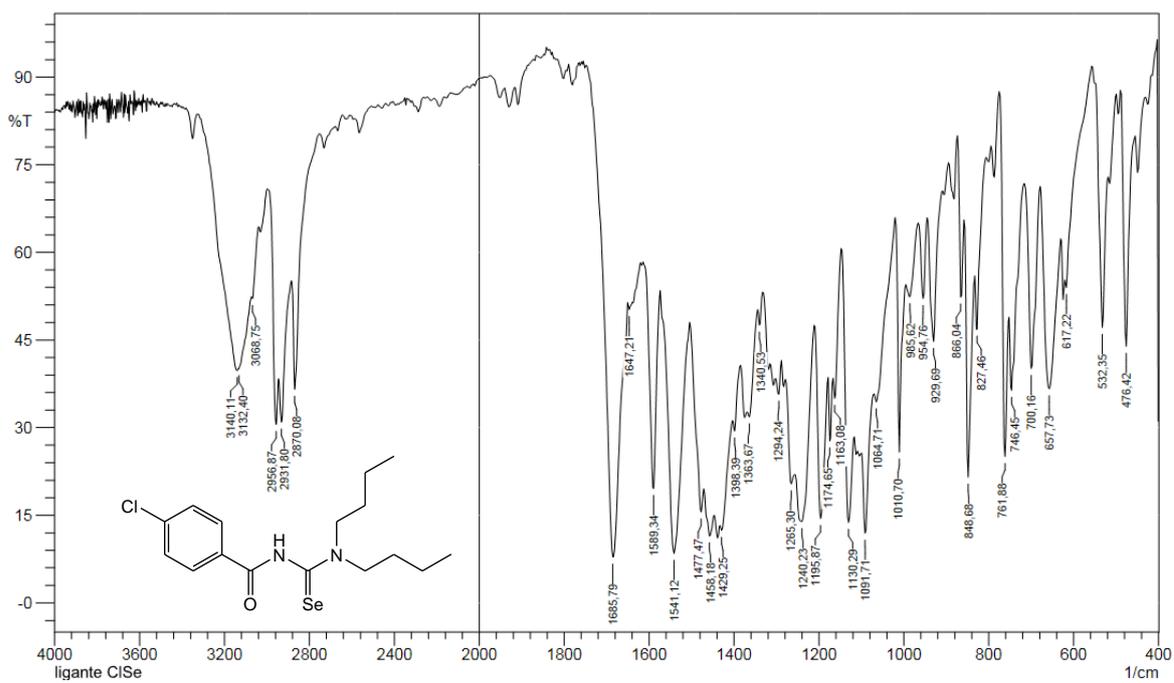


Figura A1.4. Espectro de infravermelho do ligante HL2b, 4-clorobenzoyl(N,N-dibutylselenourea).

A2 – Espectros de infravermelho dos compostos envolvendo ligantes monopodais:

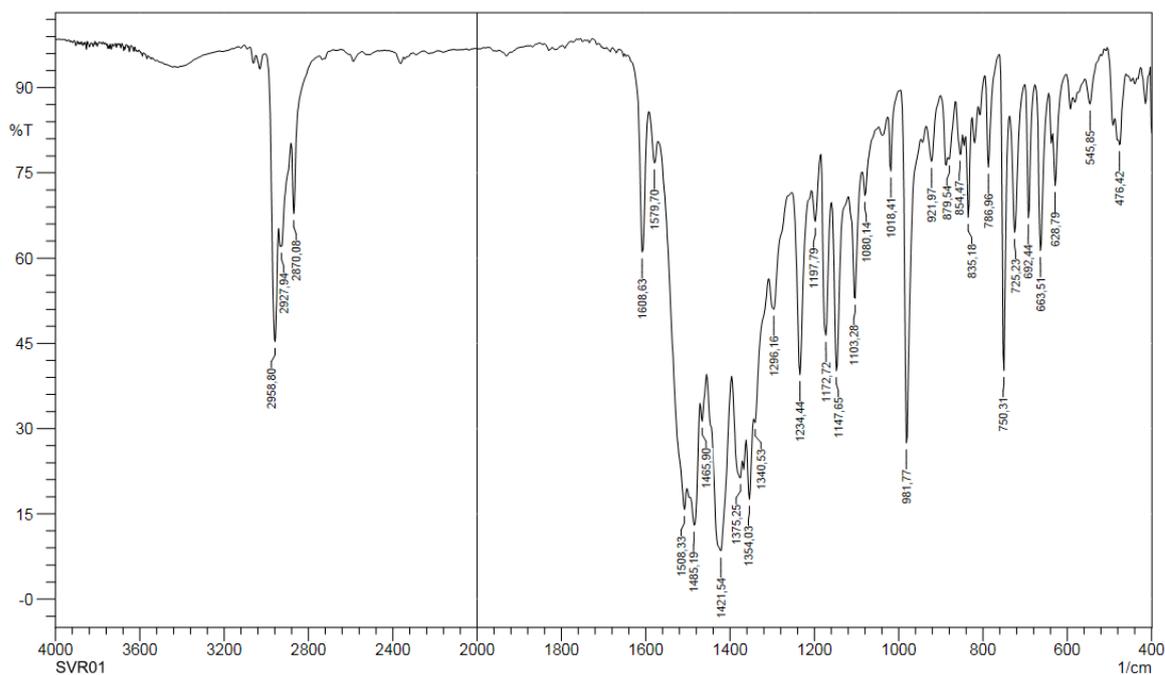


Figura A2.1. Espectro de infravermelho do composto **1a**, [ReO(L1a)₂Cl].

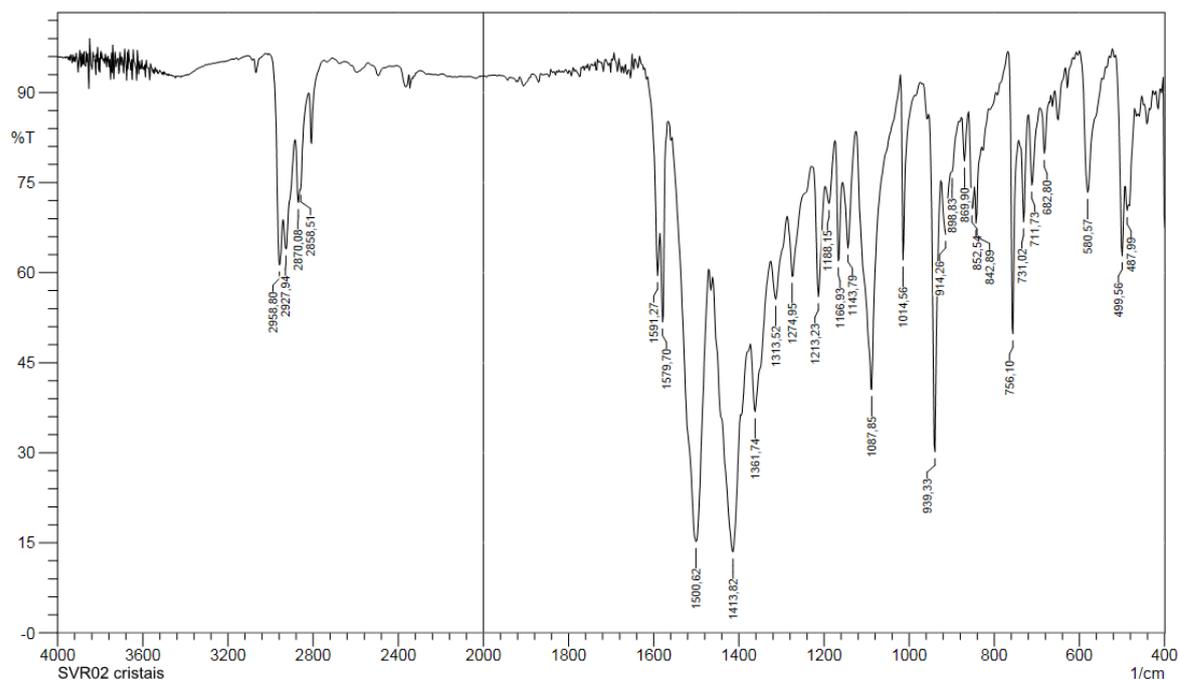


Figura A2.2. Espectro de infravermelho do composto **1b**, [ReO(L1b)₂(OMe)].

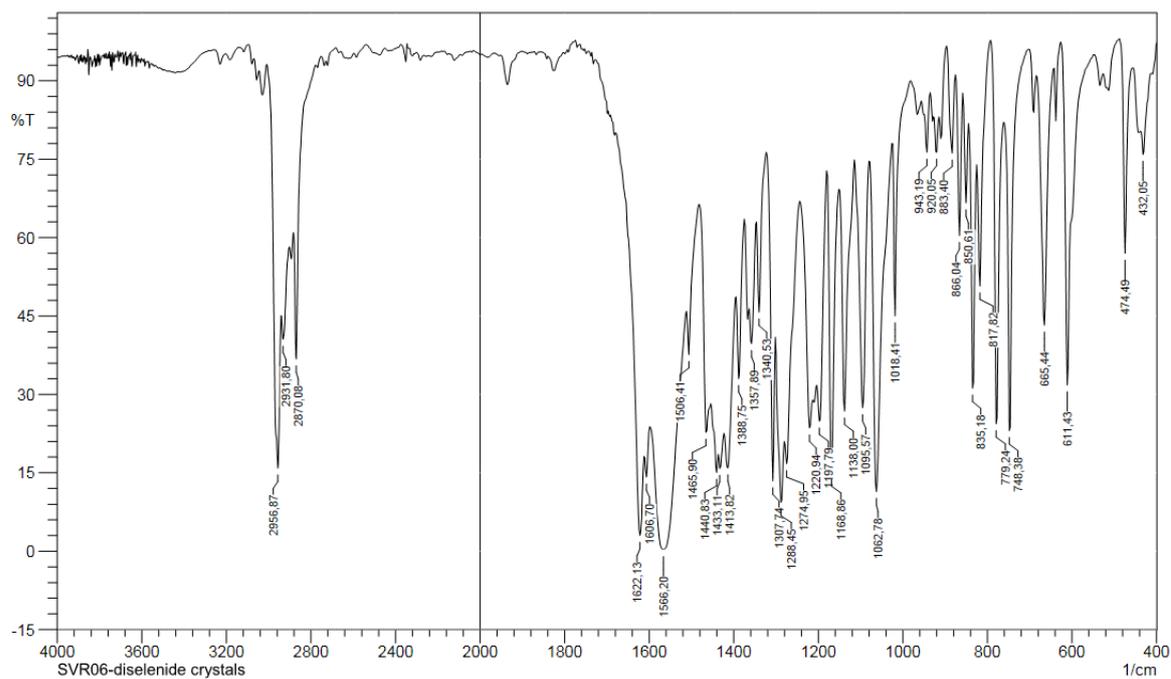


Figura A2.3. Espectro de infravermelho do disseleneto L2aSeSel2a.

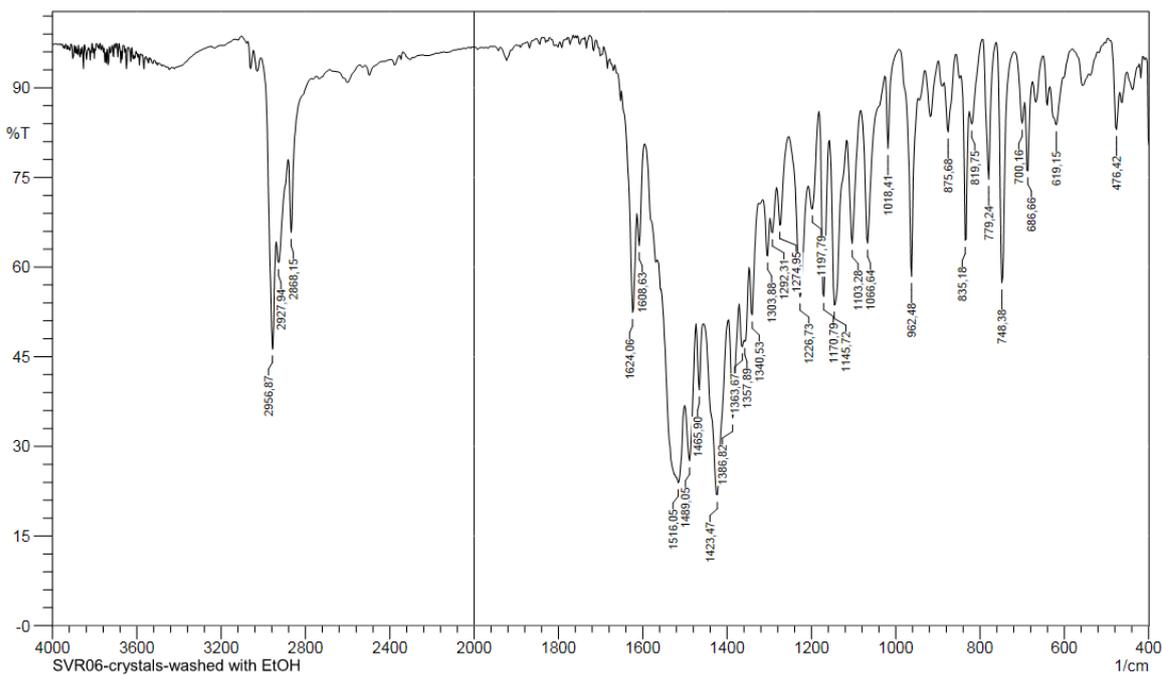


Figura A2.4. Espectro de infravermelho do composto 1c, [ReO(L2a)₃].

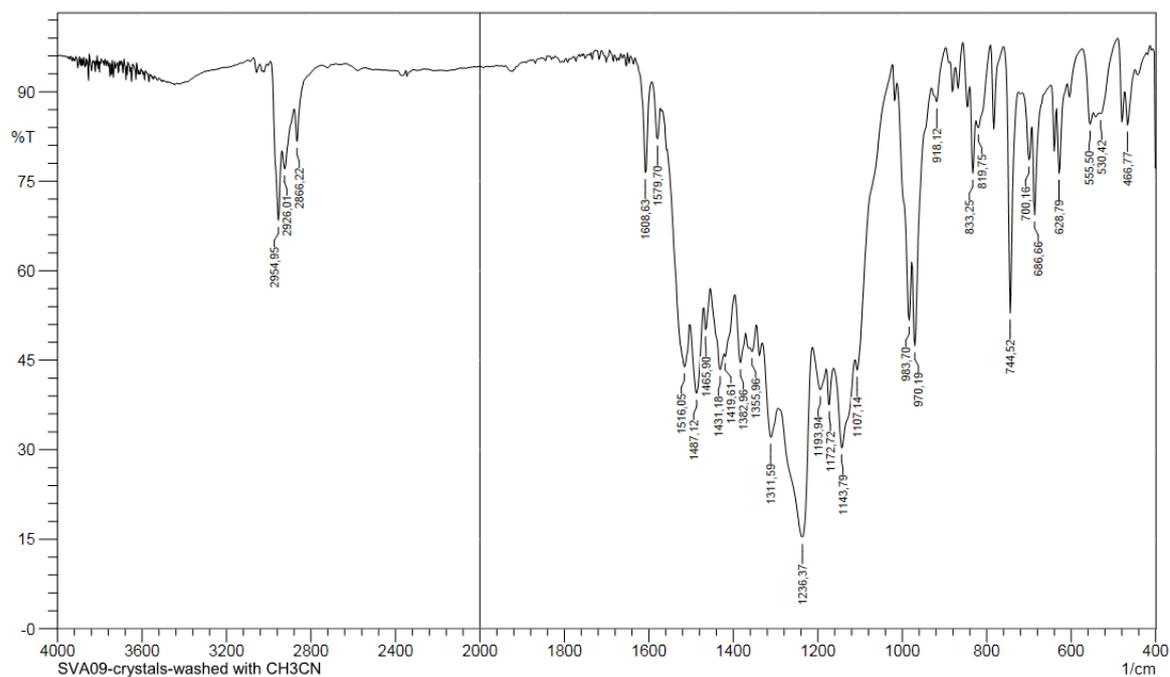


Figura A2.5. Espectro de infravermelho do composto **1d**, $[\{\text{ReO}(\text{L2a})_2\}_2\text{Se}_3]$.

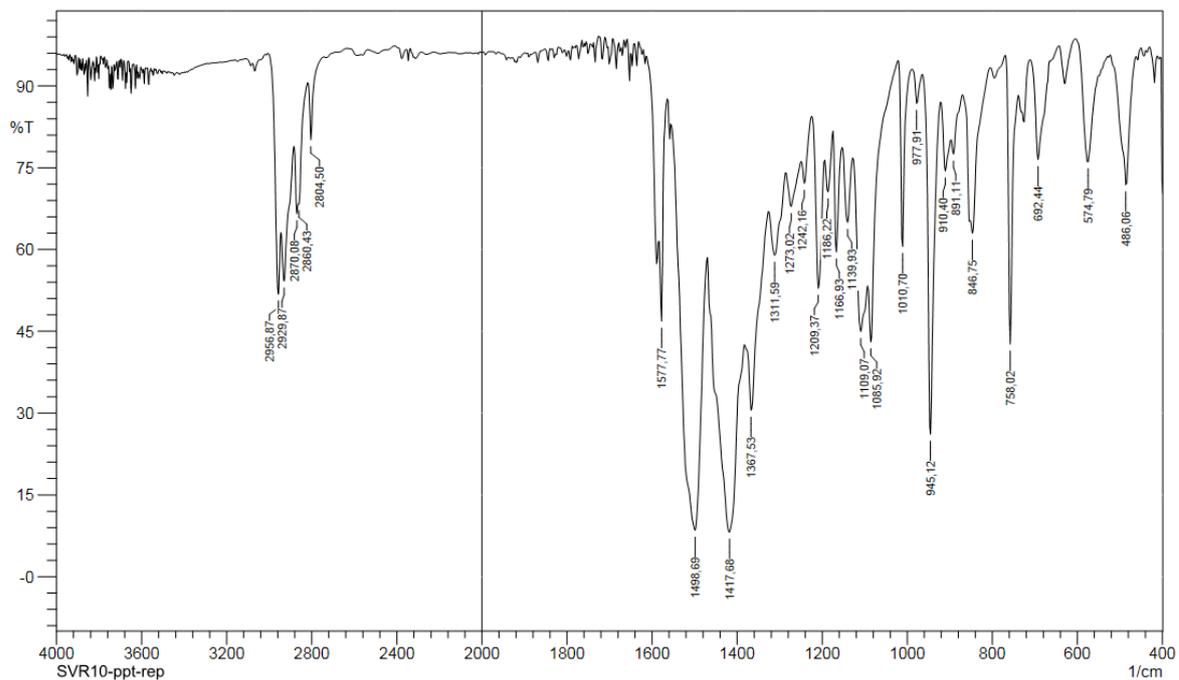


Figura A2.6. Espectro de infravermelho do composto **1e**, $[\text{ReO}(\text{L2b})_2(\text{OMe})]$.

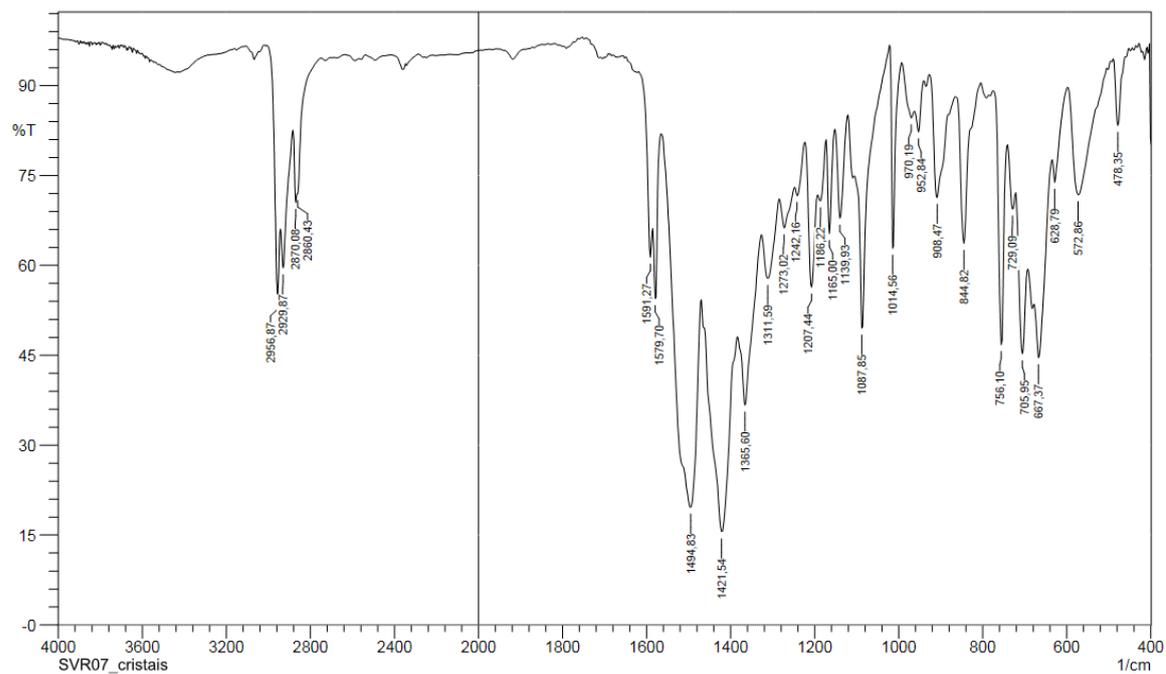


Figura A2.7. Espectro de infravermelho do composto **1f**, $[\{\text{ReO}(\text{L2b})_2\}_2\text{O}]$.

A3 – Espectros de infravermelho dos ligantes bipodais:

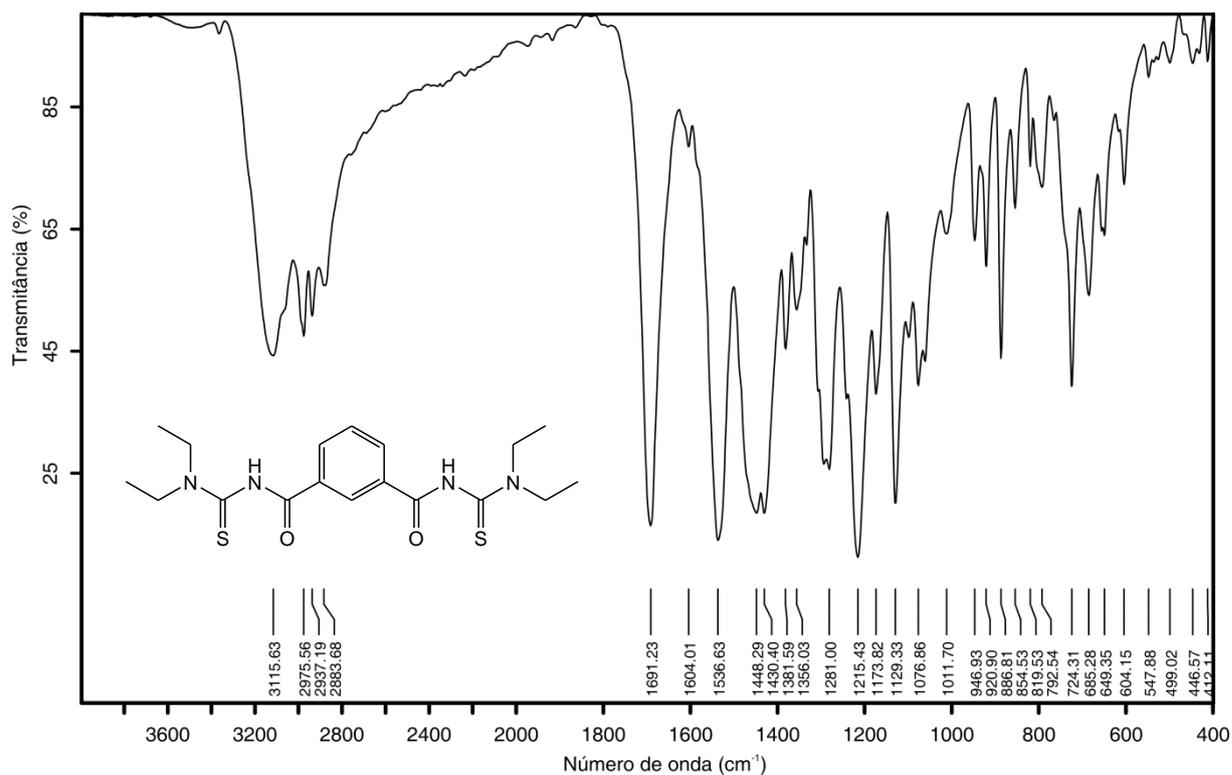


Figura A3.1. Espectro de infravermelho do ligante H₂L1, isoftalobis(N,N-diethyltiourea).

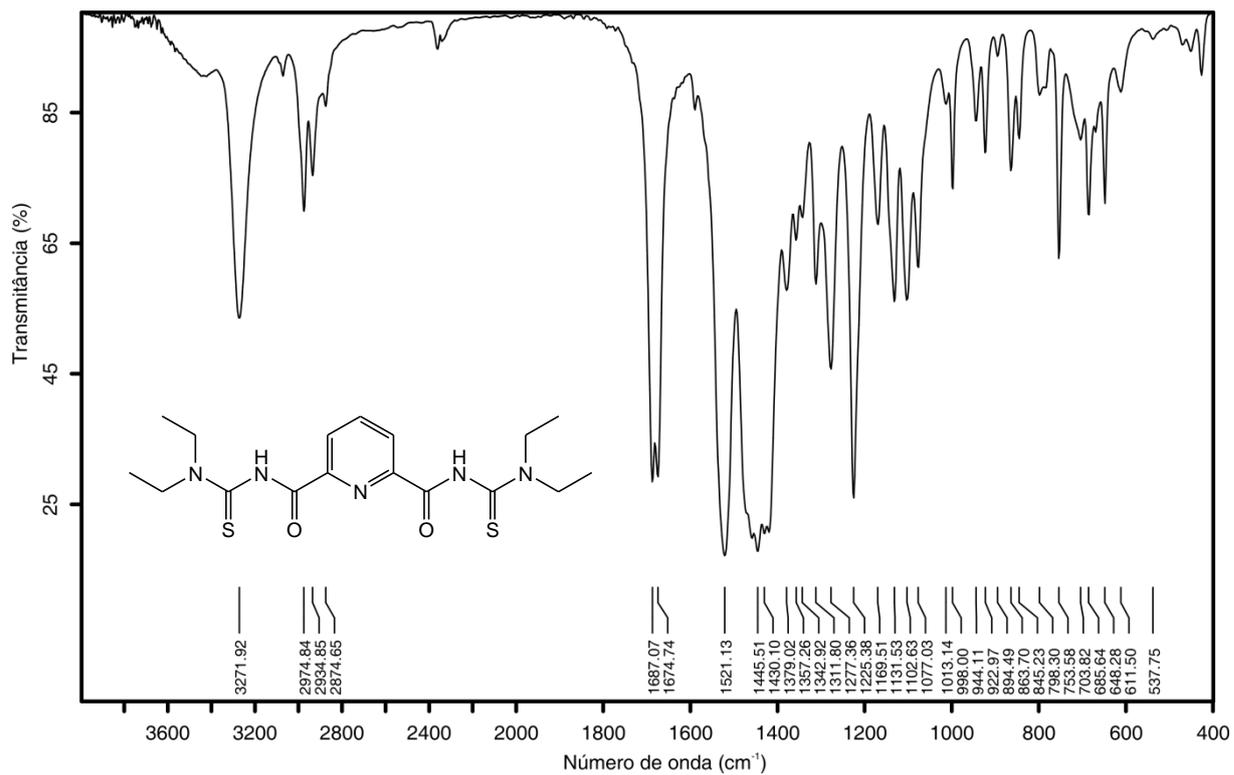


Figura A3.2. Espectro de infravermelho do ligante H_2L_2 , dipicolinoilbis(N,N-diethylthiourea).

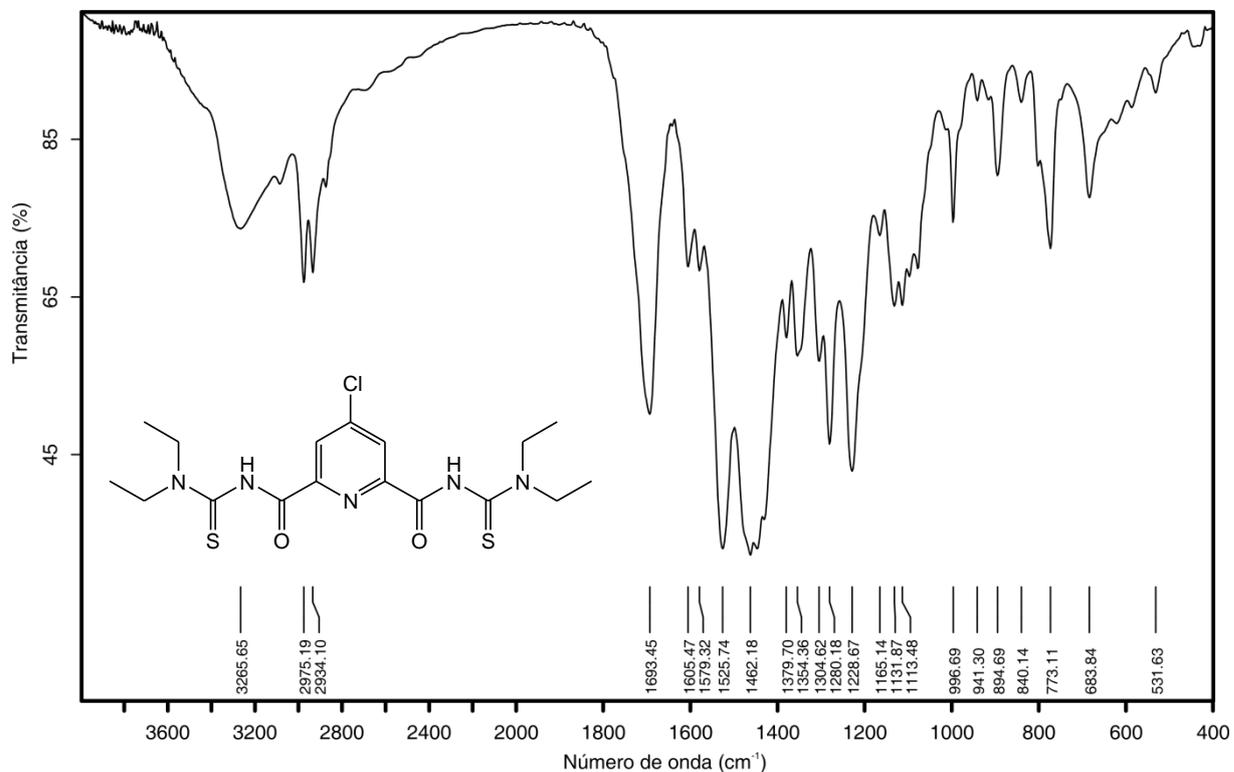


Figura A3.3. Espectro de infravermelho do ligante H_2L_4 , 4-clorodipicolinoilbis(N,N-diethylthiourea).

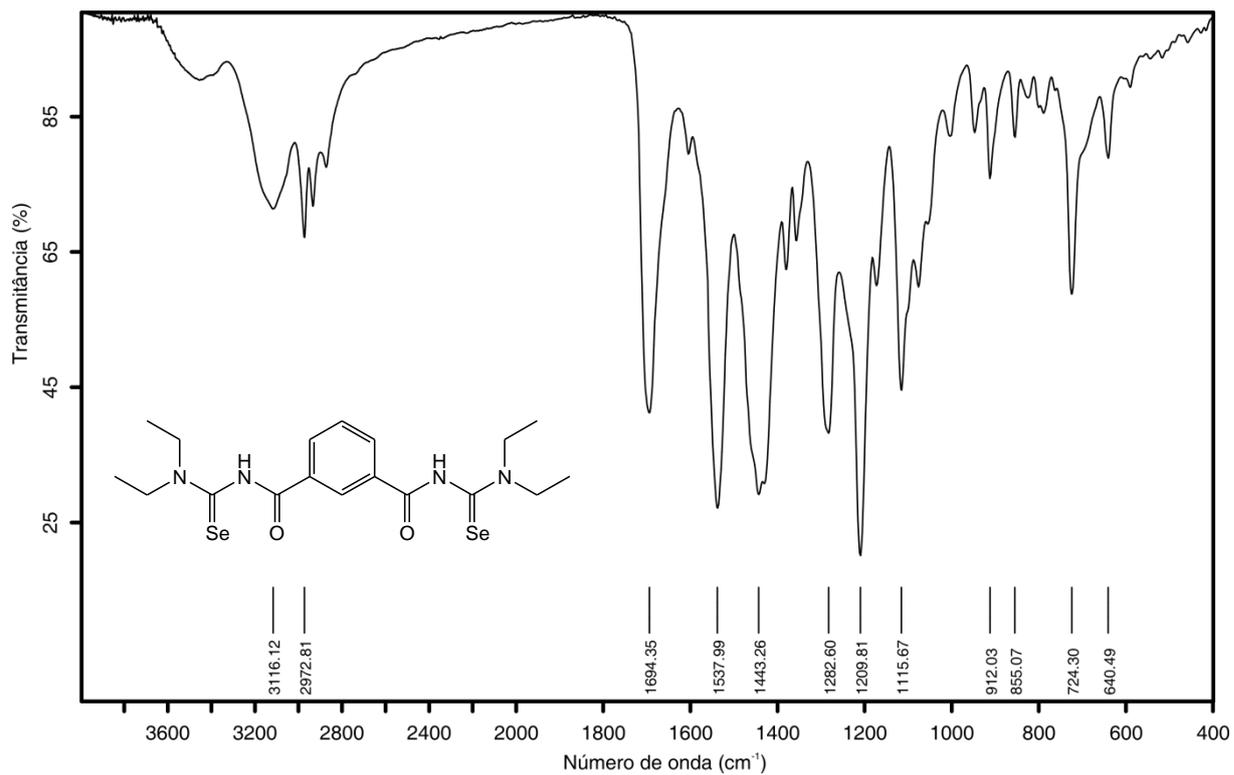


Figura A3.4. Espectro de infravermelho do ligante H_2L3 , isoftaloilbis(N,N-diethylselenourea).

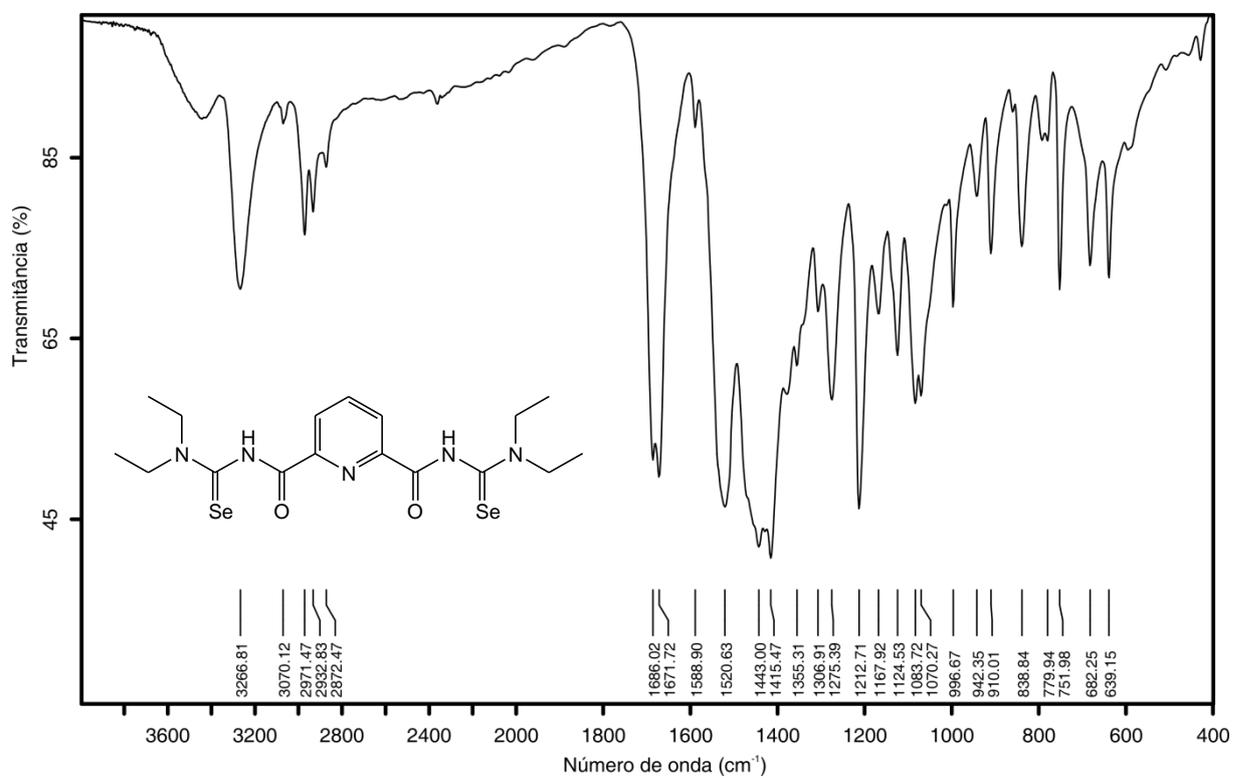


Figura A3.5. Espectro de infravermelho do ligante H_2L5 , dipicolinoilbis(N,N-diethylselenourea).

A4 – Espectros de infravermelho dos compostos envolvendo ligantes bipodais:

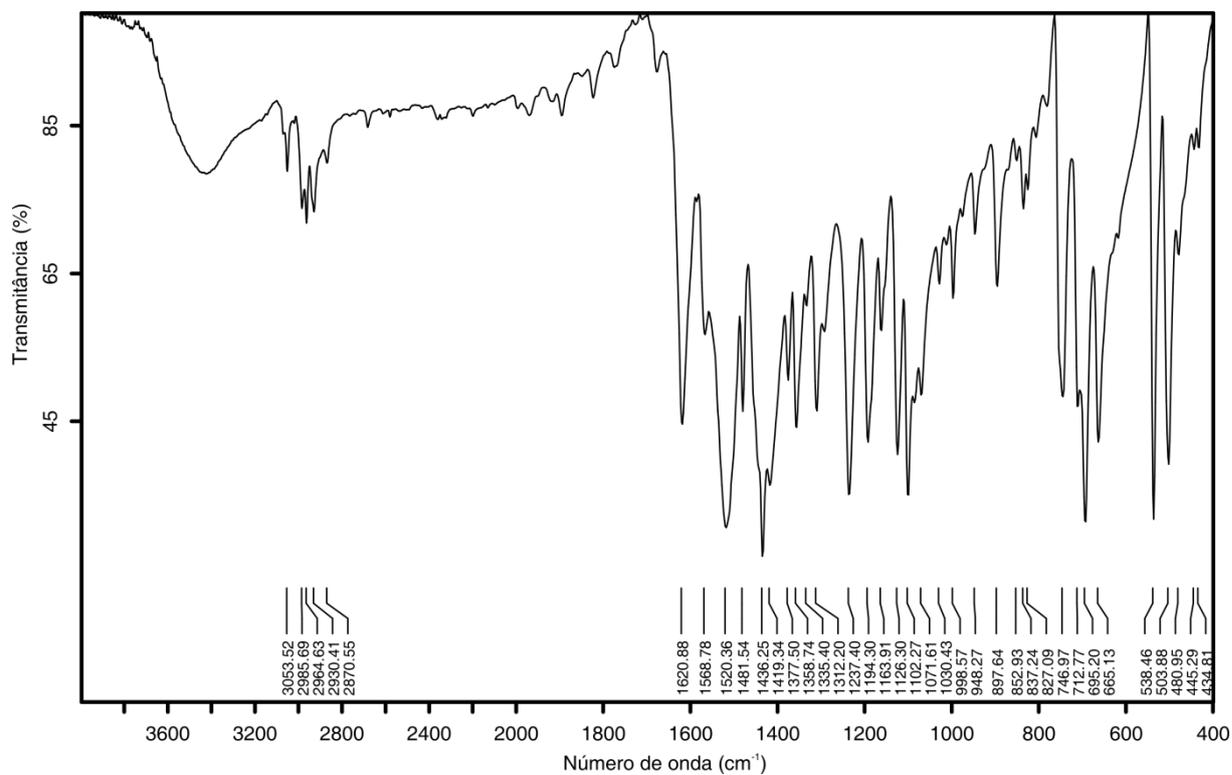


Figura A4.1. Espectro de infravermelho do composto **2a**, $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_2(\text{L1})]$.

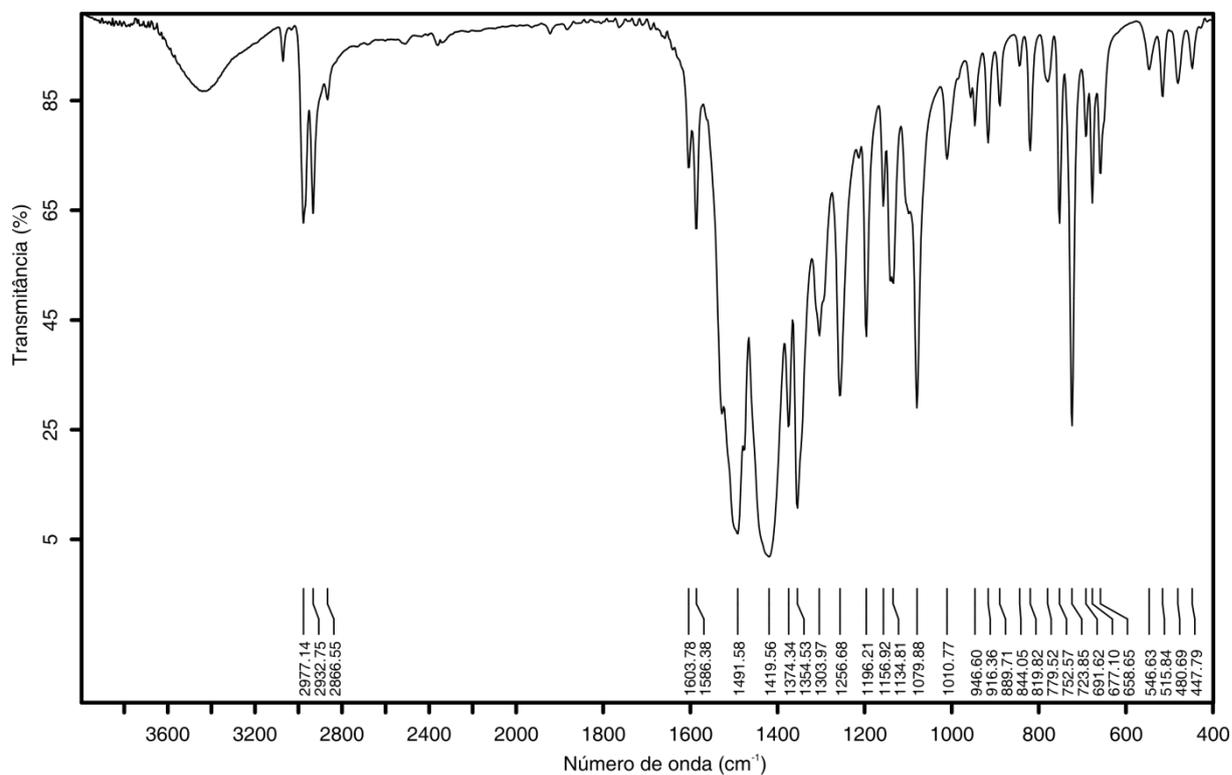


Figura A4.2. Espectro de infravermelho do composto **2b**, $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2]$.

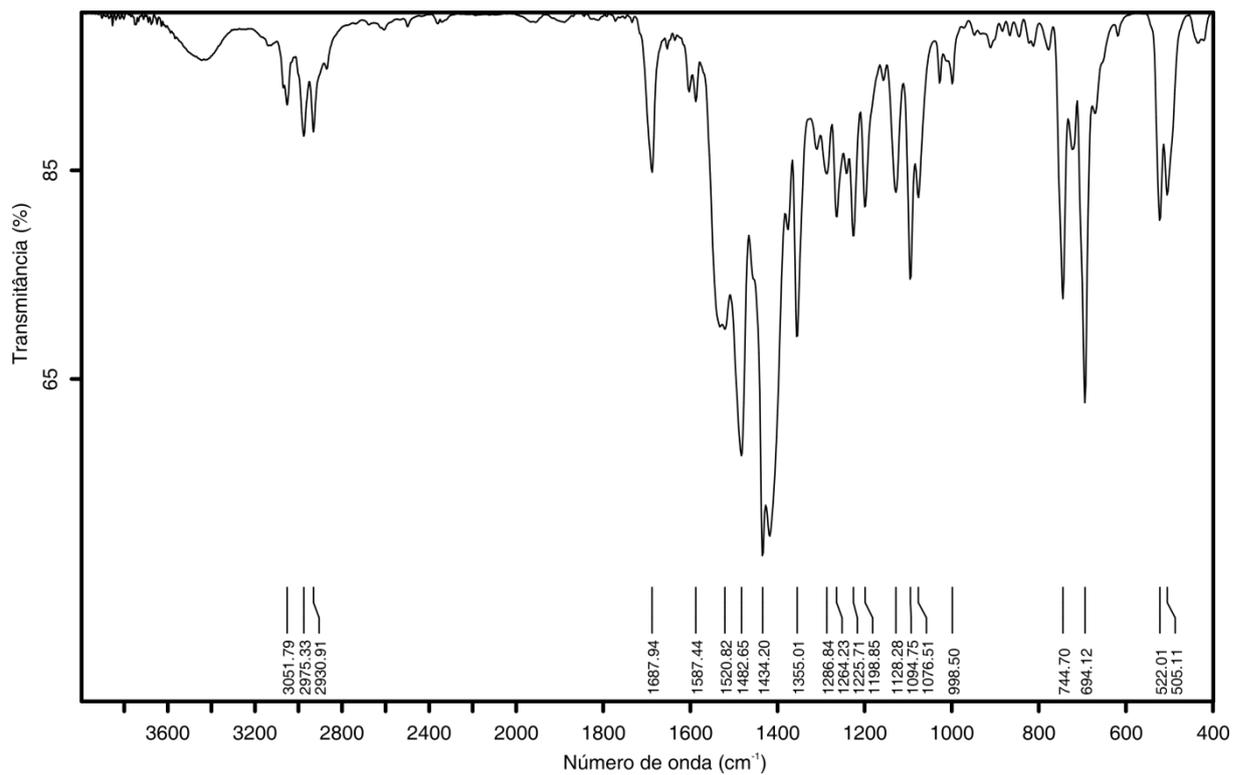


Figura A4.3. Espectro de infravermelho do composto **2c**, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{L1})]$.

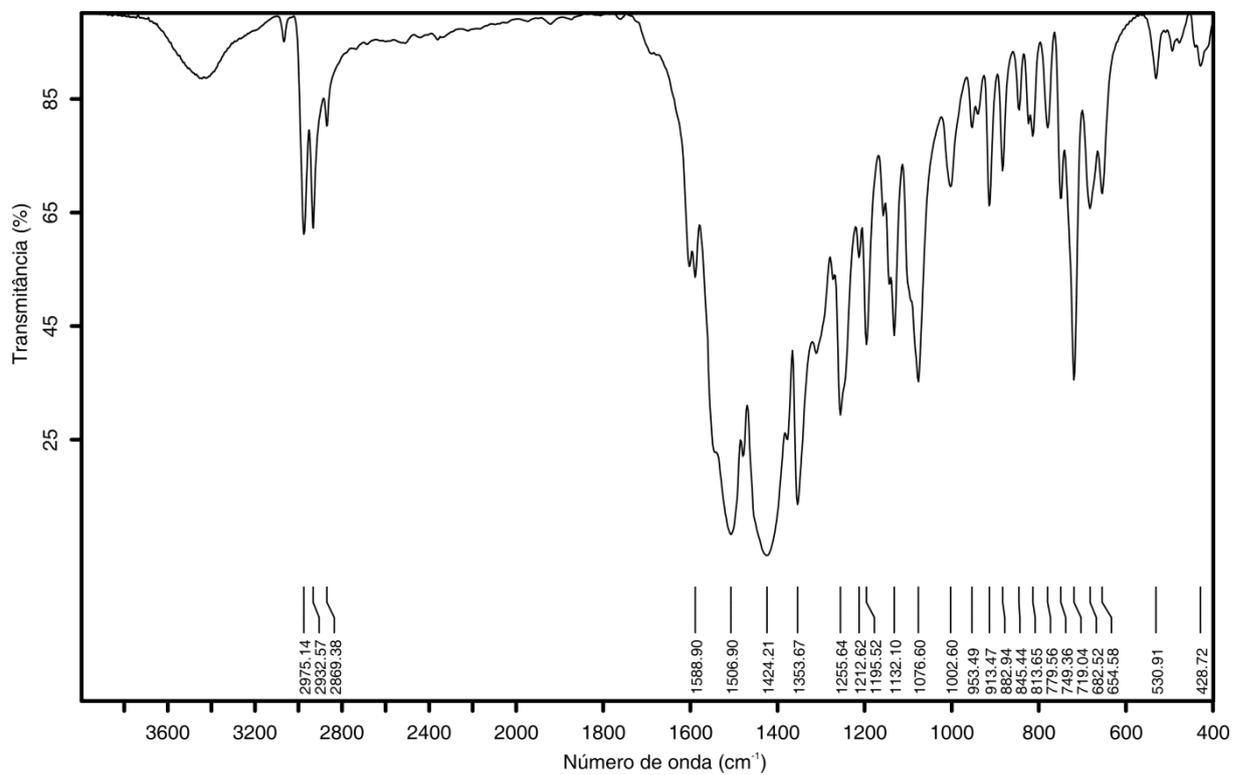


Figura A4.4. Espectro de infravermelho do composto **2d**, $[\text{In}_2(\text{L1})_3]$.

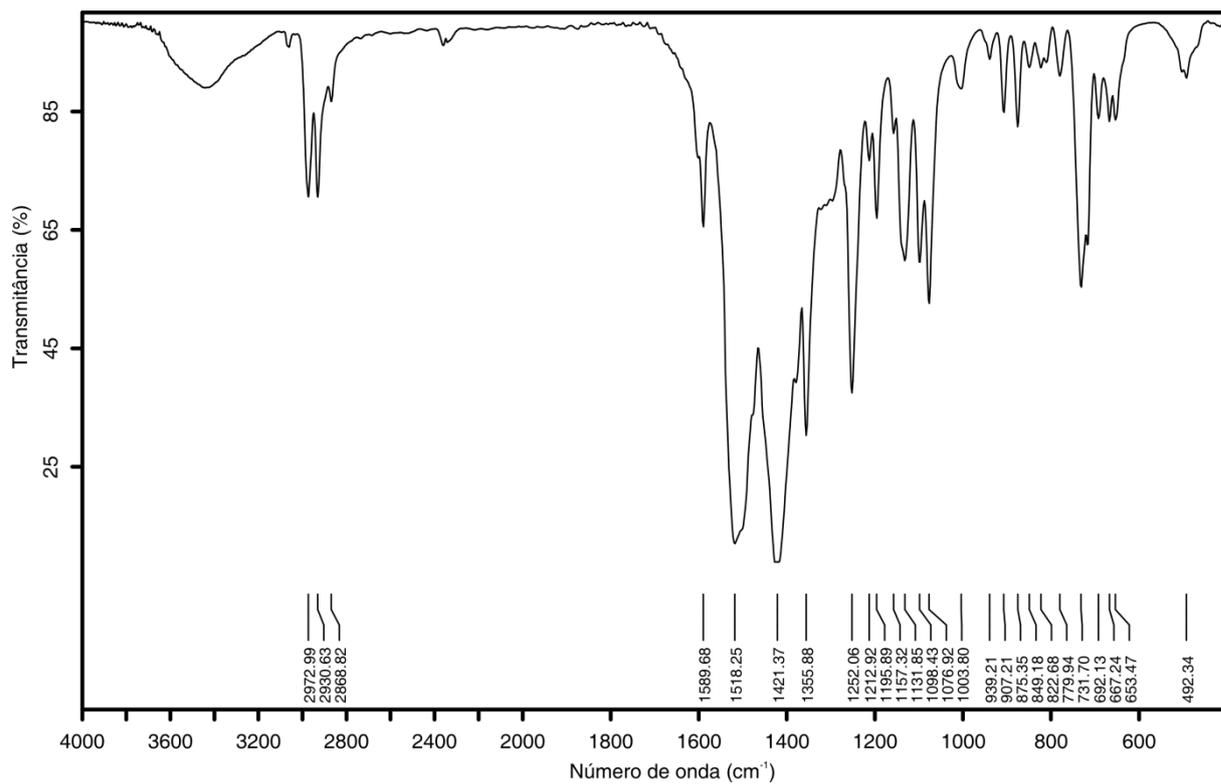


Figura A4.5. Espectro de infravermelho do composto **2e**, $[\{Pb(L1)\}_2]_n$.

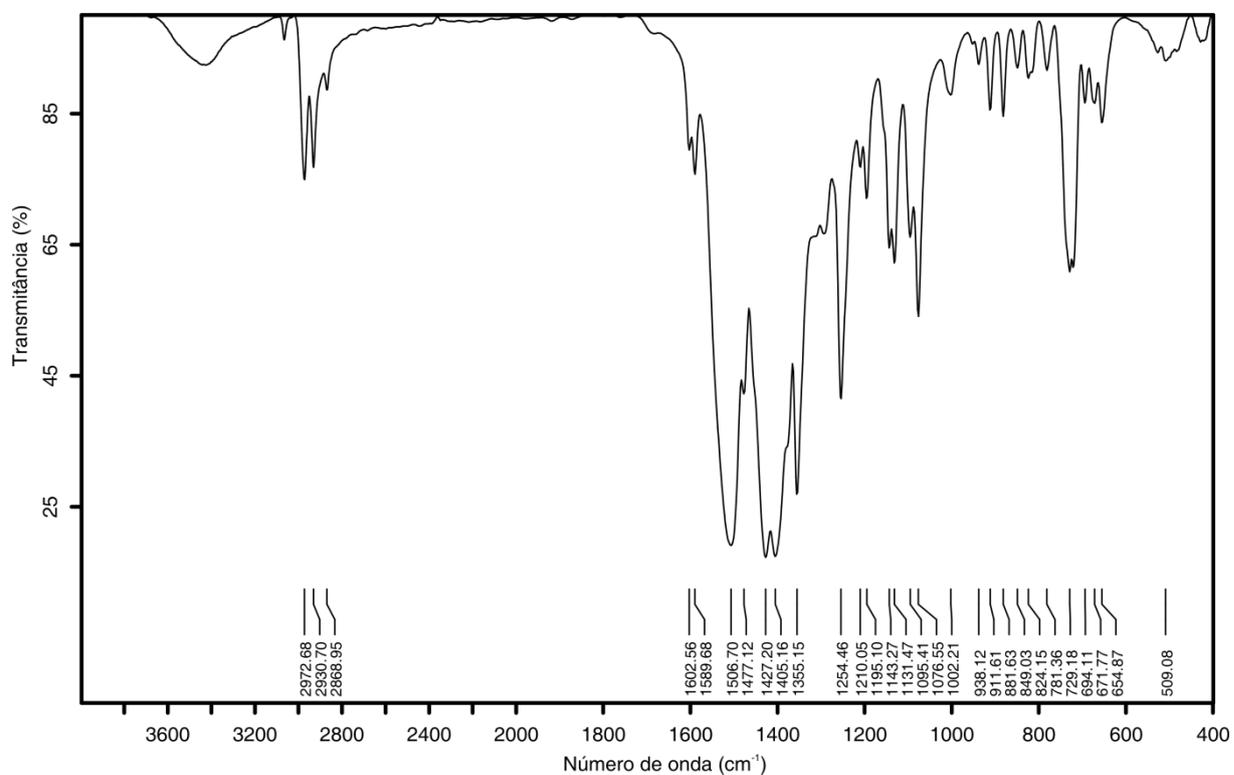


Figura A4.6. Espectro de infravermelho do composto **2f**, $[\{Sn(L1)\}_2]_n$.

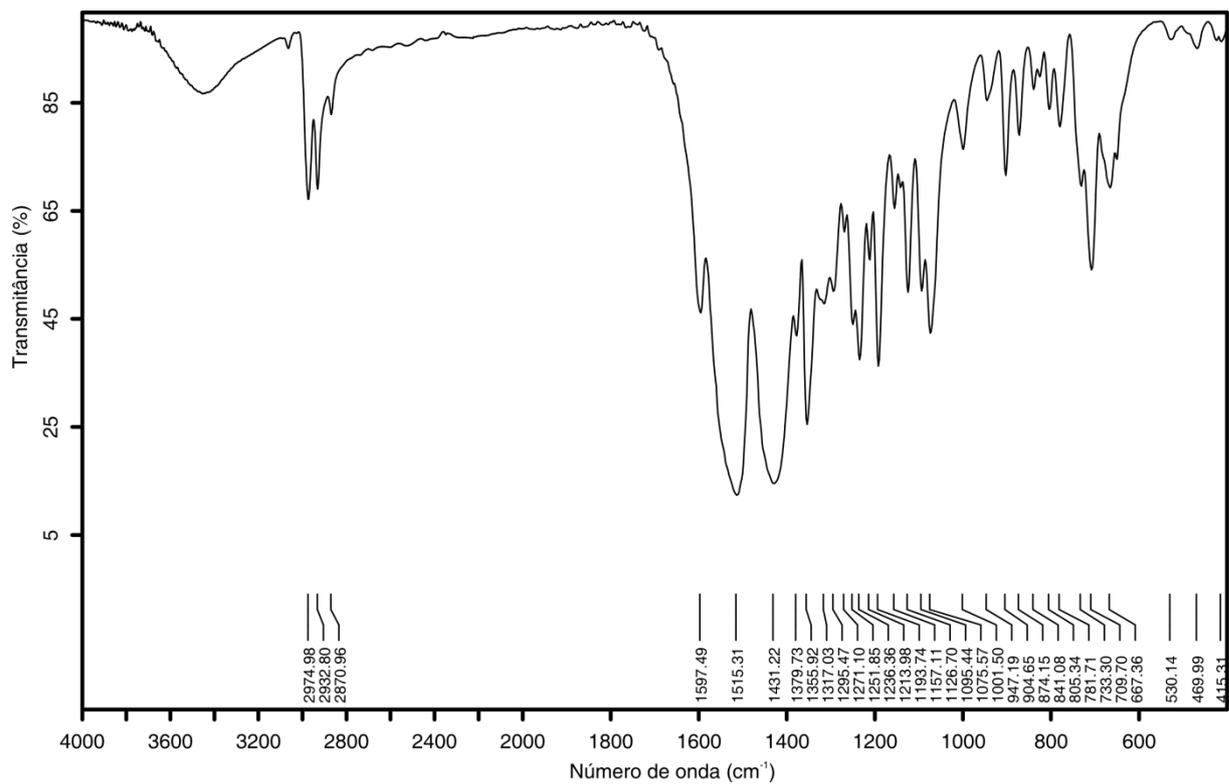


Figura A4.7. Espectro de infravermelho do composto **2g**, $[\text{Hg}_2(\text{L1})_2]$.

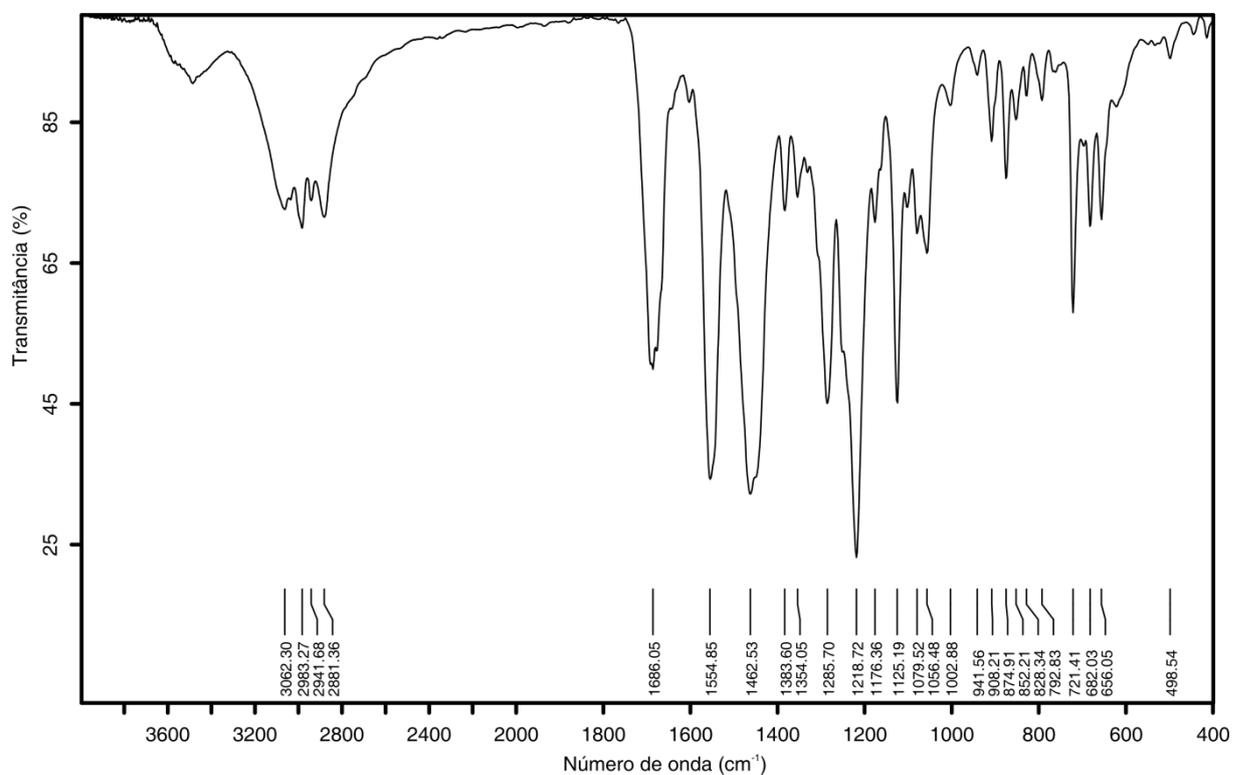


Figura A4.8. Espectro de infravermelho do composto **2h**, $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L1})_2\text{Cl}_4]$.

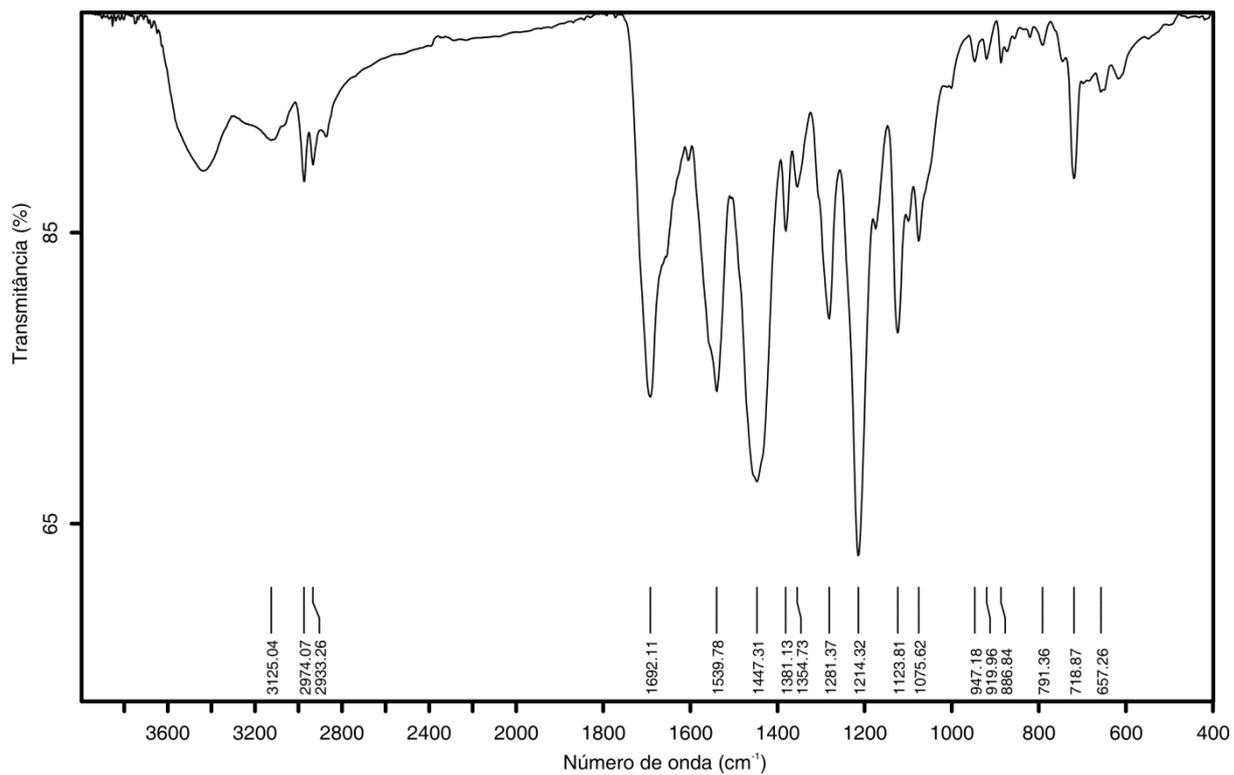


Figura A4.9. Espectro de infravermelho do composto **2i**, $[\text{Te}(\text{H}_2\text{L1})\text{Br}_2]_n$.

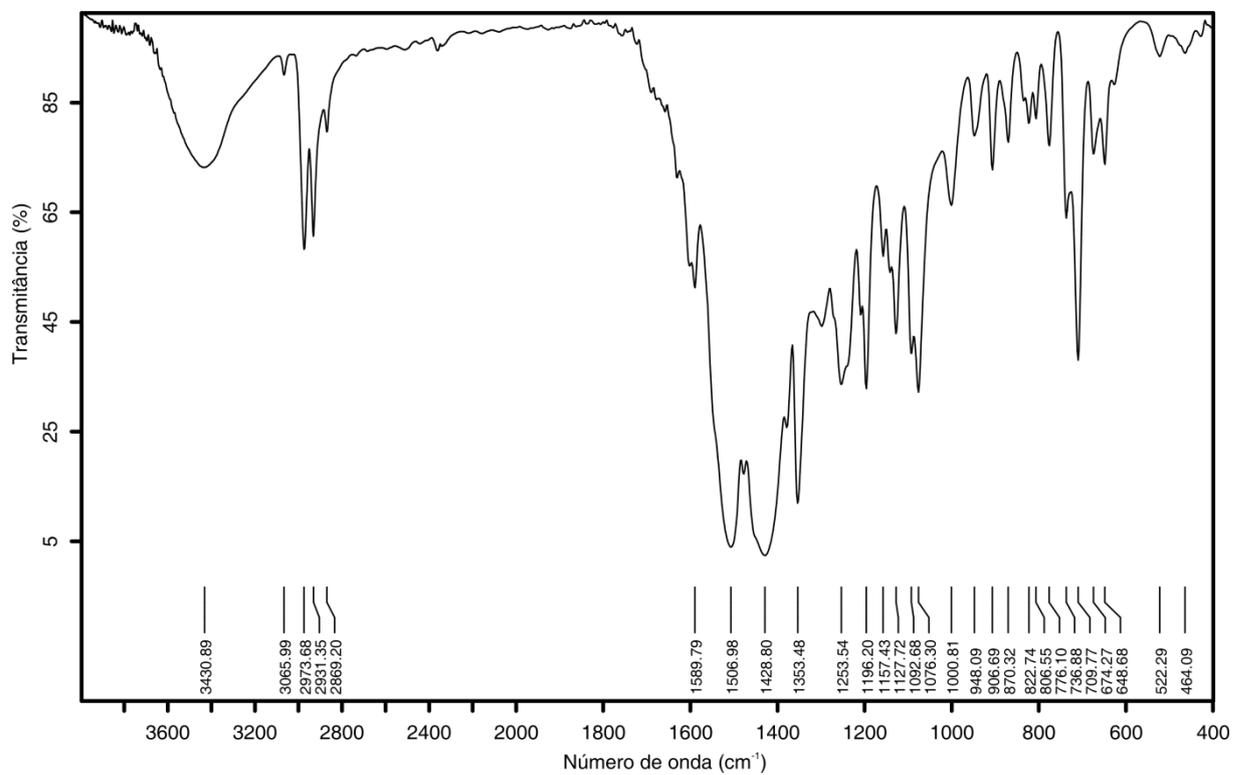


Figura A4.10. Espectro de infravermelho do composto **3a**, $[\text{In}_2(\text{L3})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

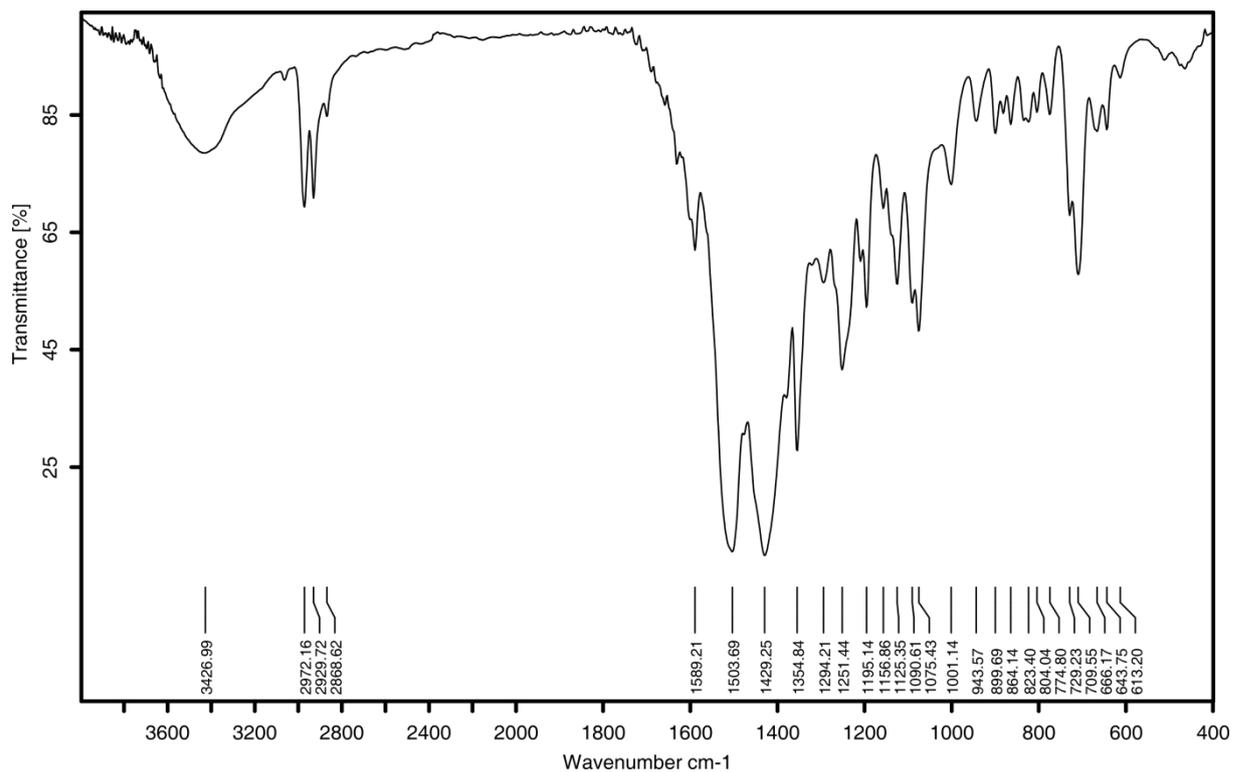


Figura A4.11. Espectro de infravermelho do composto **3b**, $[\text{Pb}_2(\text{L}3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

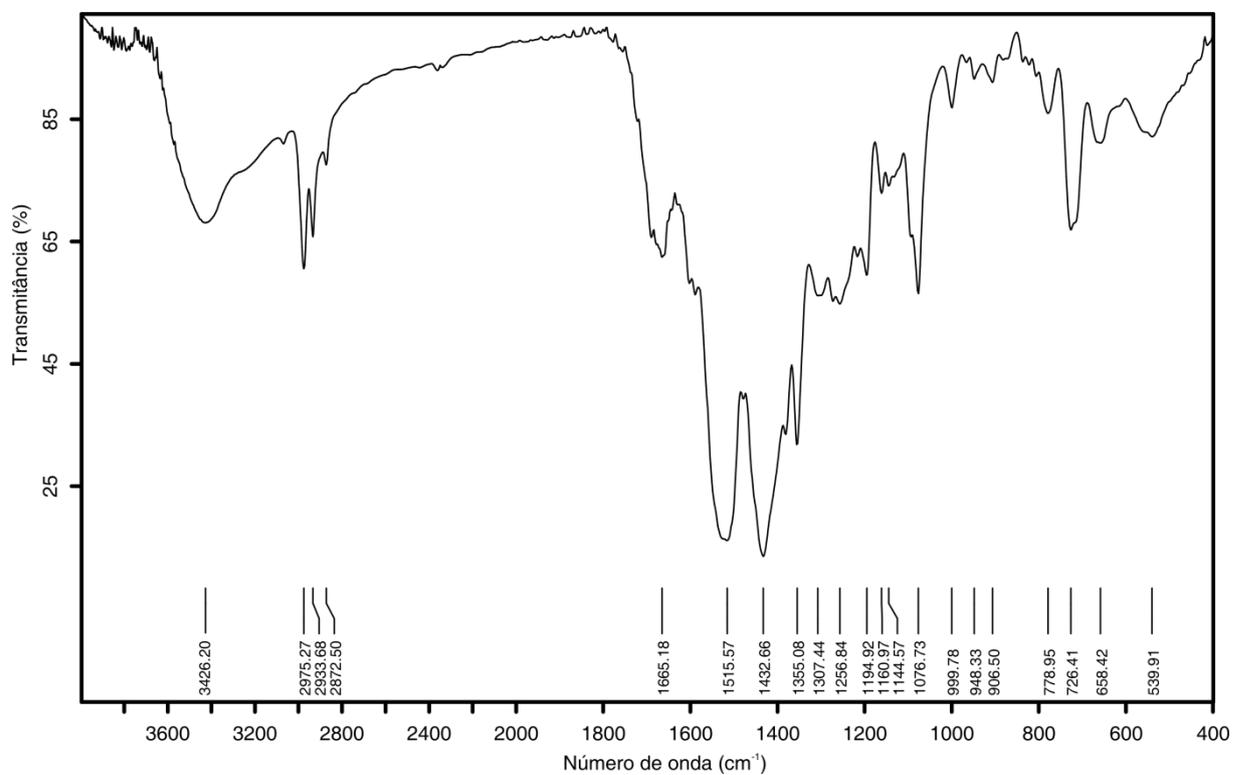


Figura A4.12. Espectro de infravermelho do composto **3c**, $[\text{Sn}_2(\text{L}3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

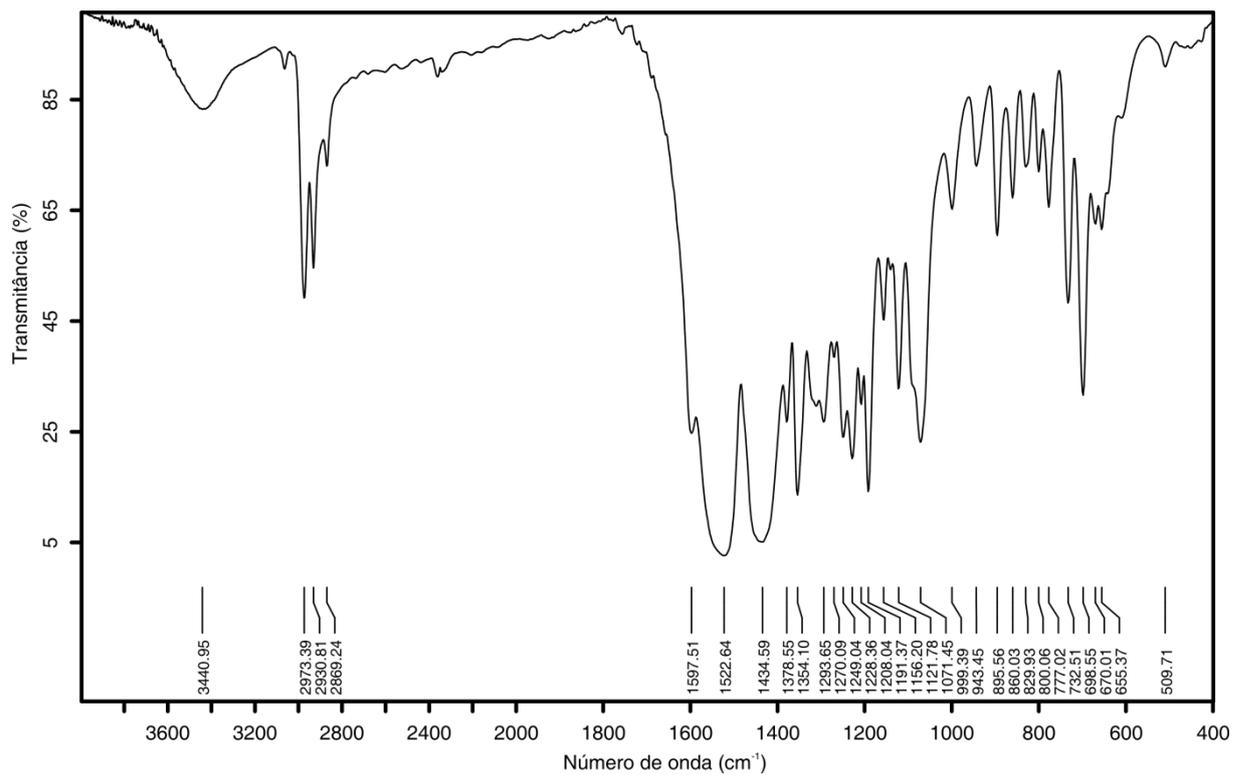


Figura A4.13. Espectro de infravermelho do composto **3d**, $[\text{Hg}_2(\text{L}3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

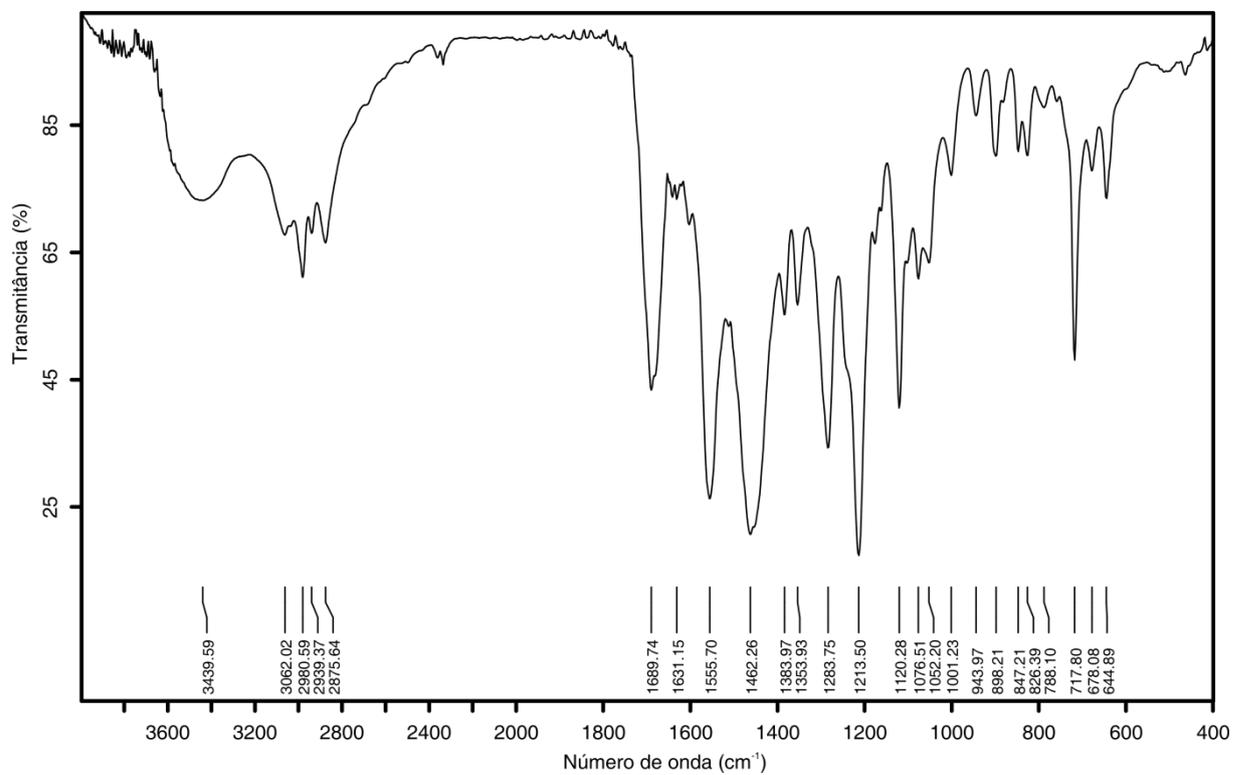


Figura A4.14. Espectro de infravermelho do composto **3e**, $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L}3)_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

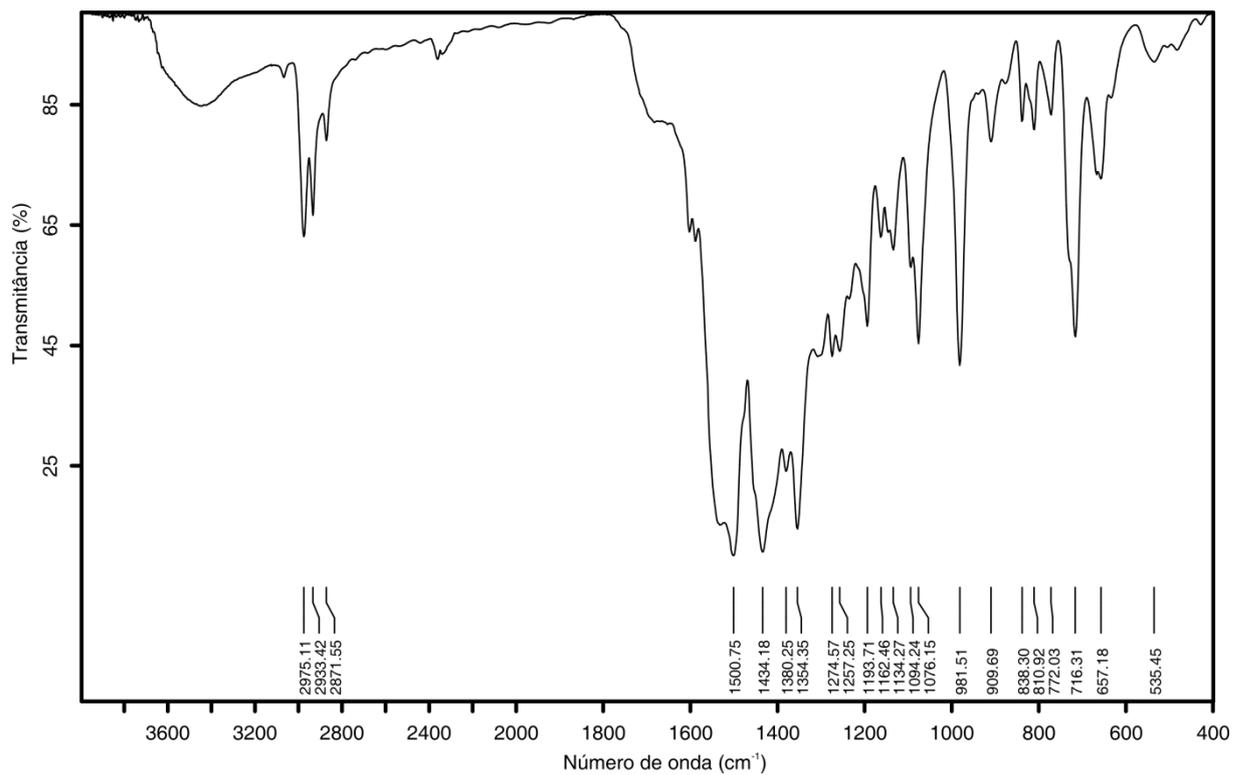


Figura A4.15. Espectro de infravermelho do composto **3f**, $[\{\text{ReO}(\text{OMe})\}_2(\text{L3})_2]$.

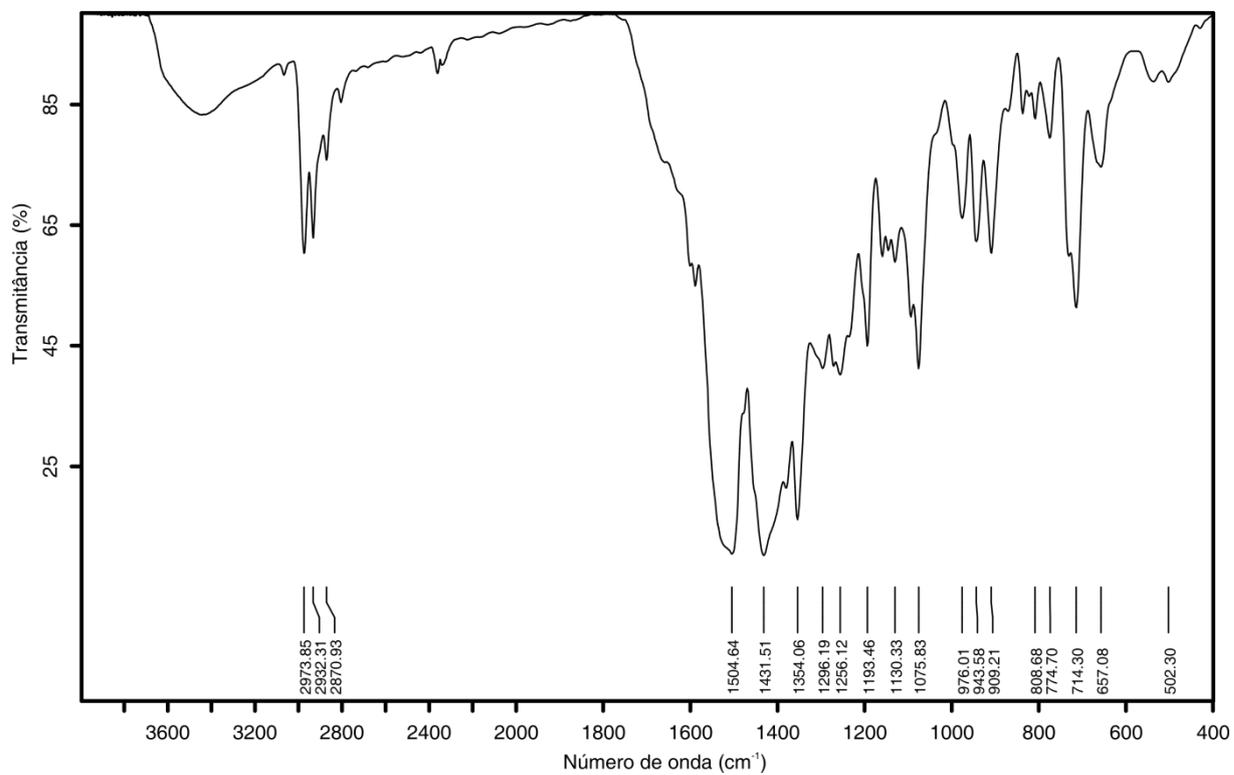


Figura A4.16. Espectro de infravermelho do composto **3g**, $[\{\text{Re}_2\text{O}_3\}_2(\text{L3})_4]$.

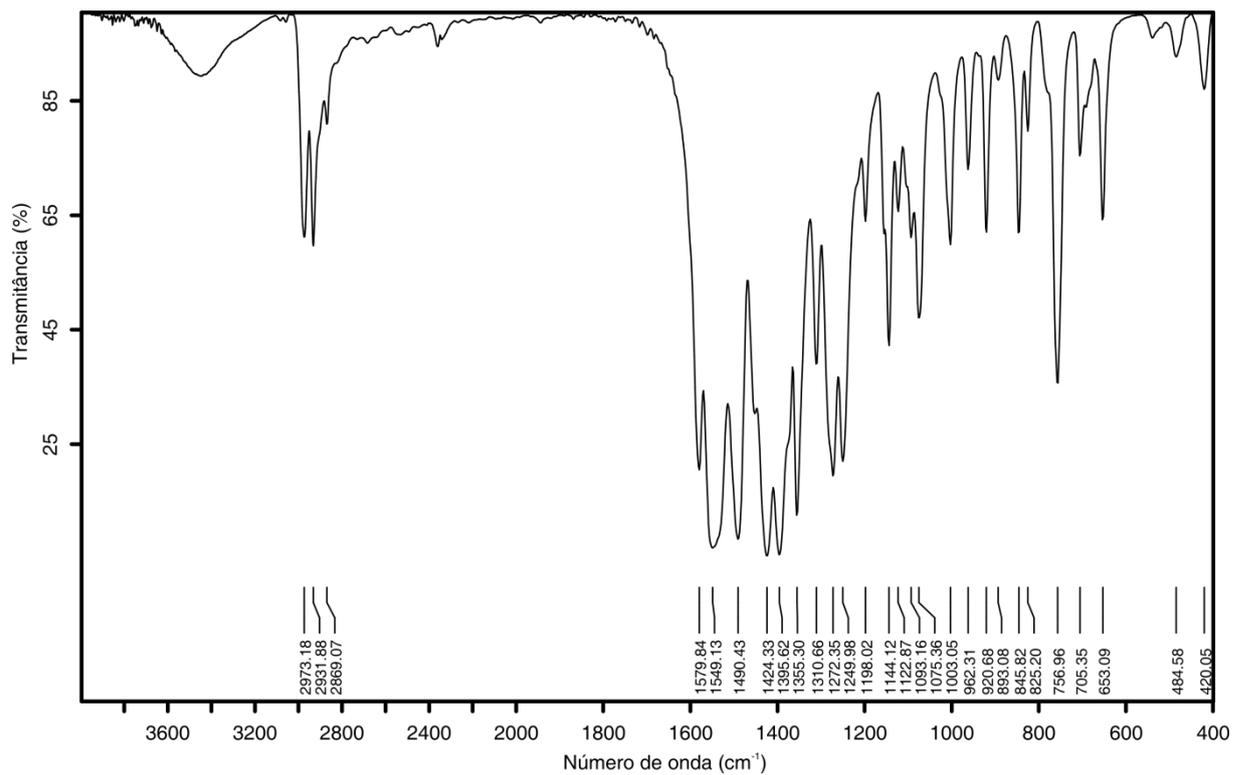


Figura A4.17. Espectro de infravermelho do composto **4a**, [PbMn₂(L2)₃].

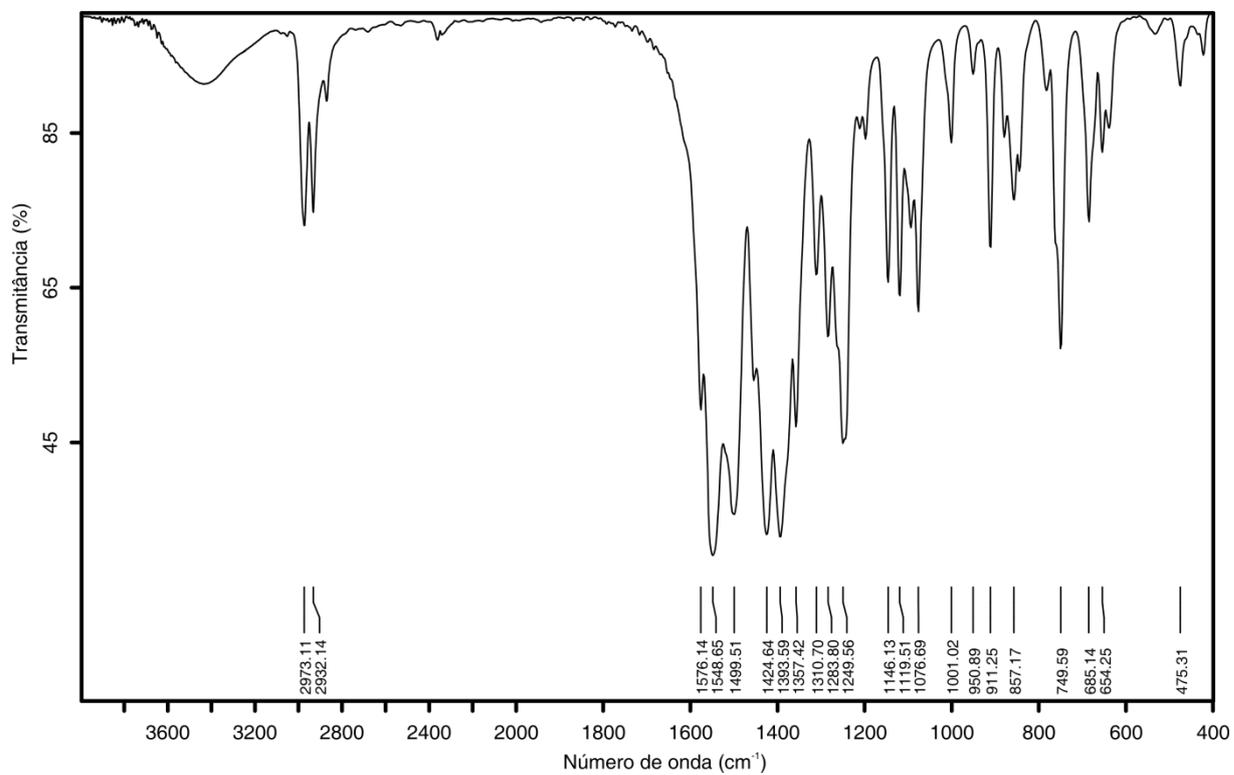


Figura A4.18. Espectro de infravermelho do composto **4b**, [BaPb₂(L2)₃].

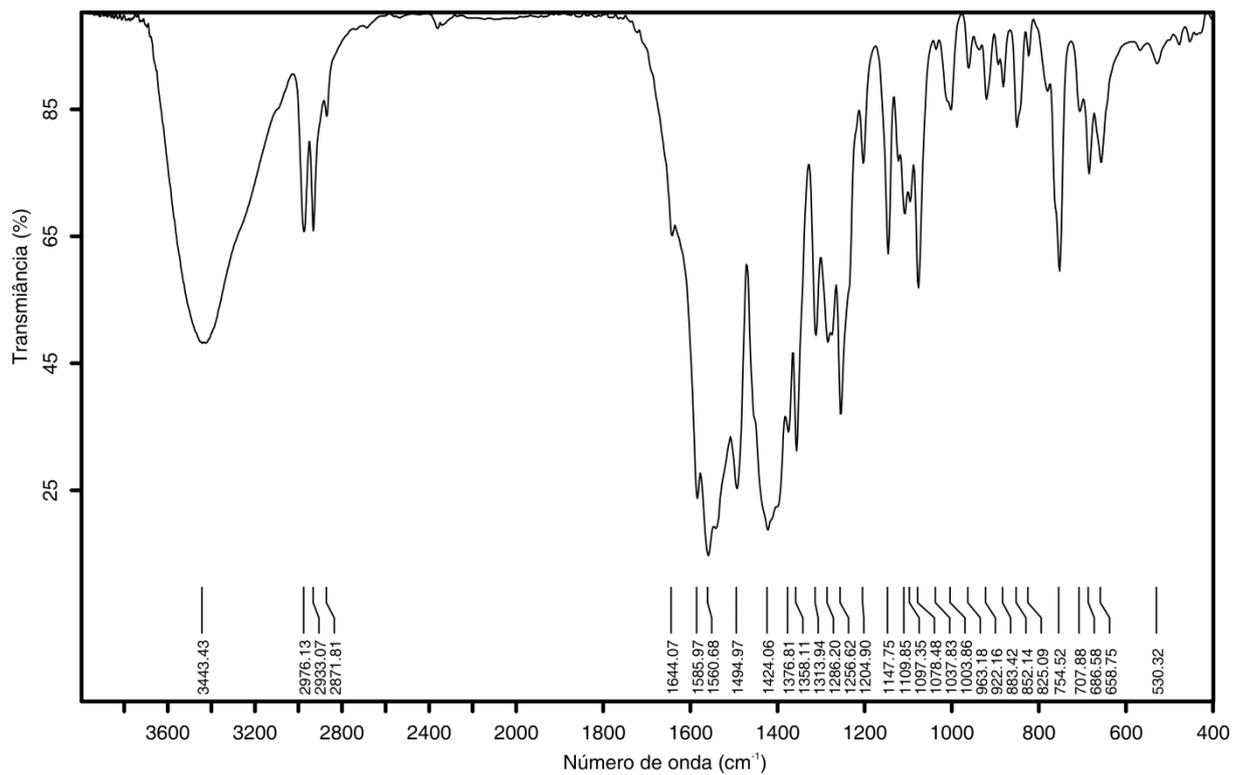


Figura A4.19. Espectro de infravermelho do composto **4c**, $[\text{Ni}_2\text{Pb}_2(\text{L}2)_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

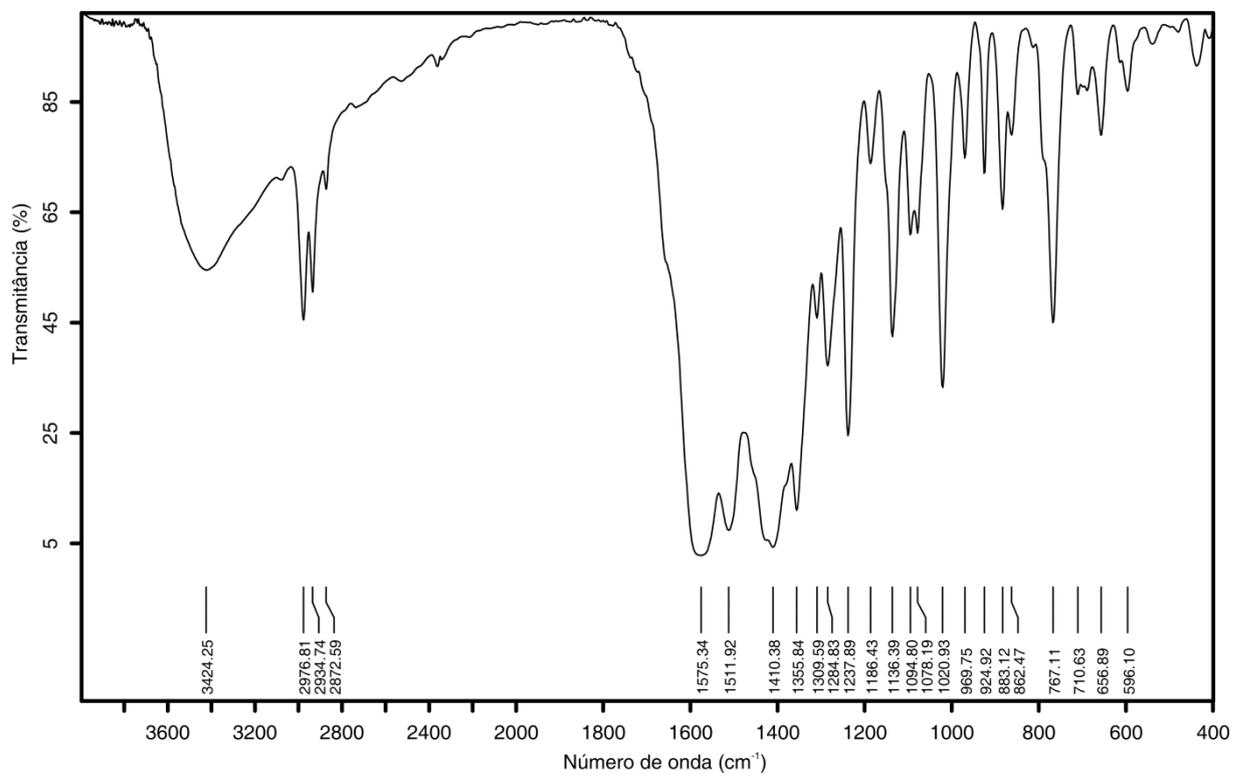


Figura A4.20. Espectro de infravermelho do composto **5a**, $[\text{GdMn}_2(\text{L}4)_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

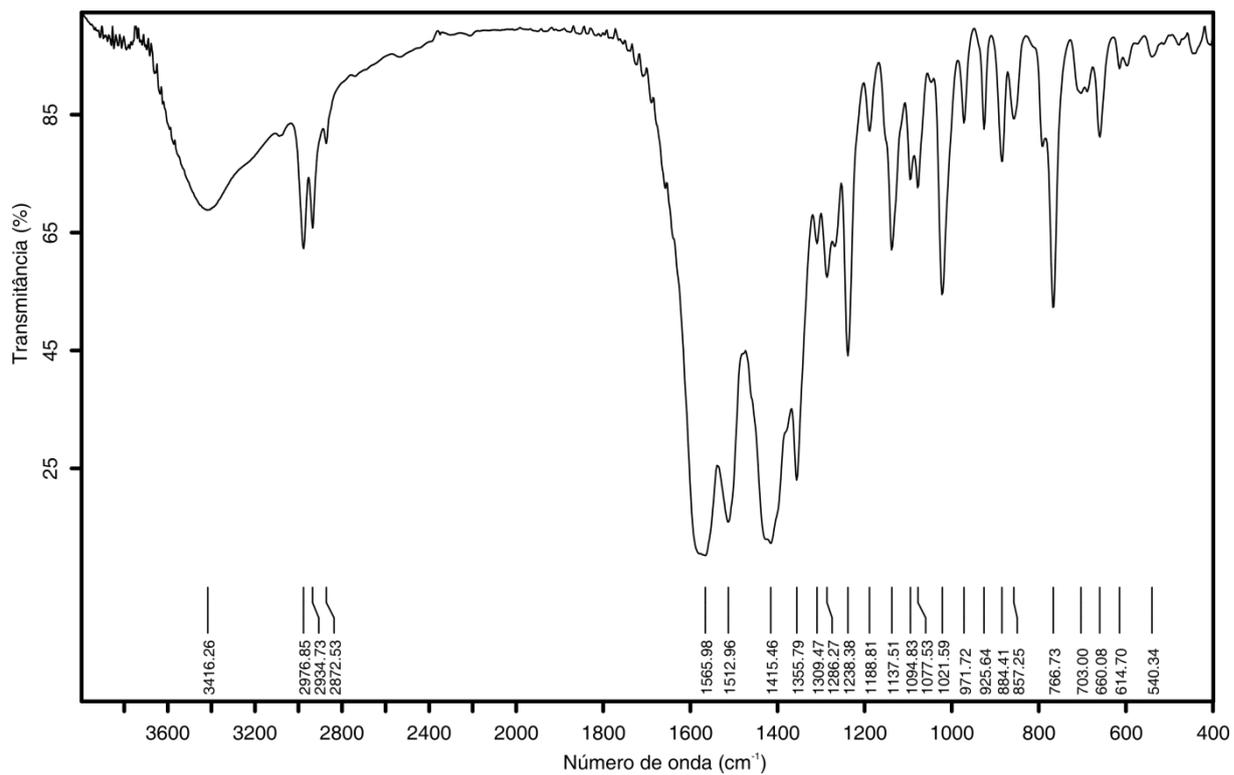


Figura A4.21. Espectro de infravermelho do composto **5b**, $[\text{GdCo}_2(\text{L4})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

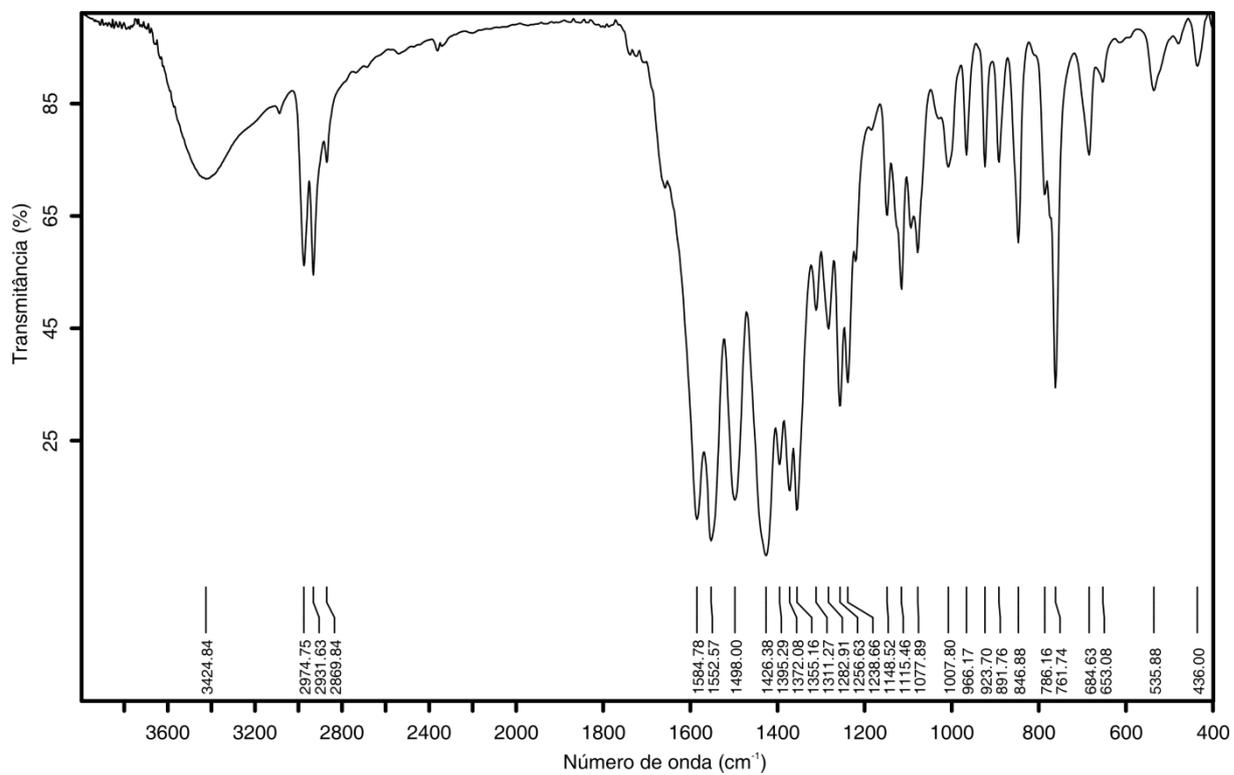


Figura A4.22. Espectro de infravermelho do composto **5c**, $[\text{BaMn}_2(\text{L4})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

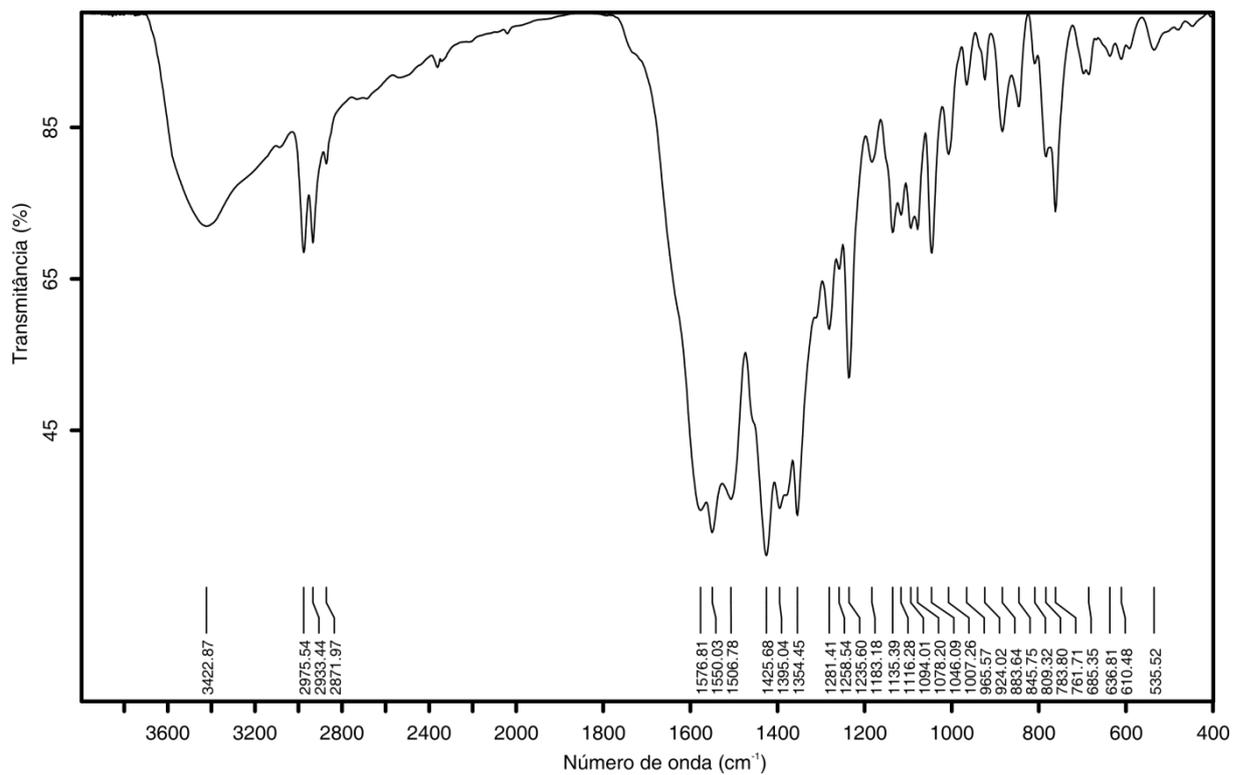


Figura A4.23. Espectro de infravermelho do composto **5d**, $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

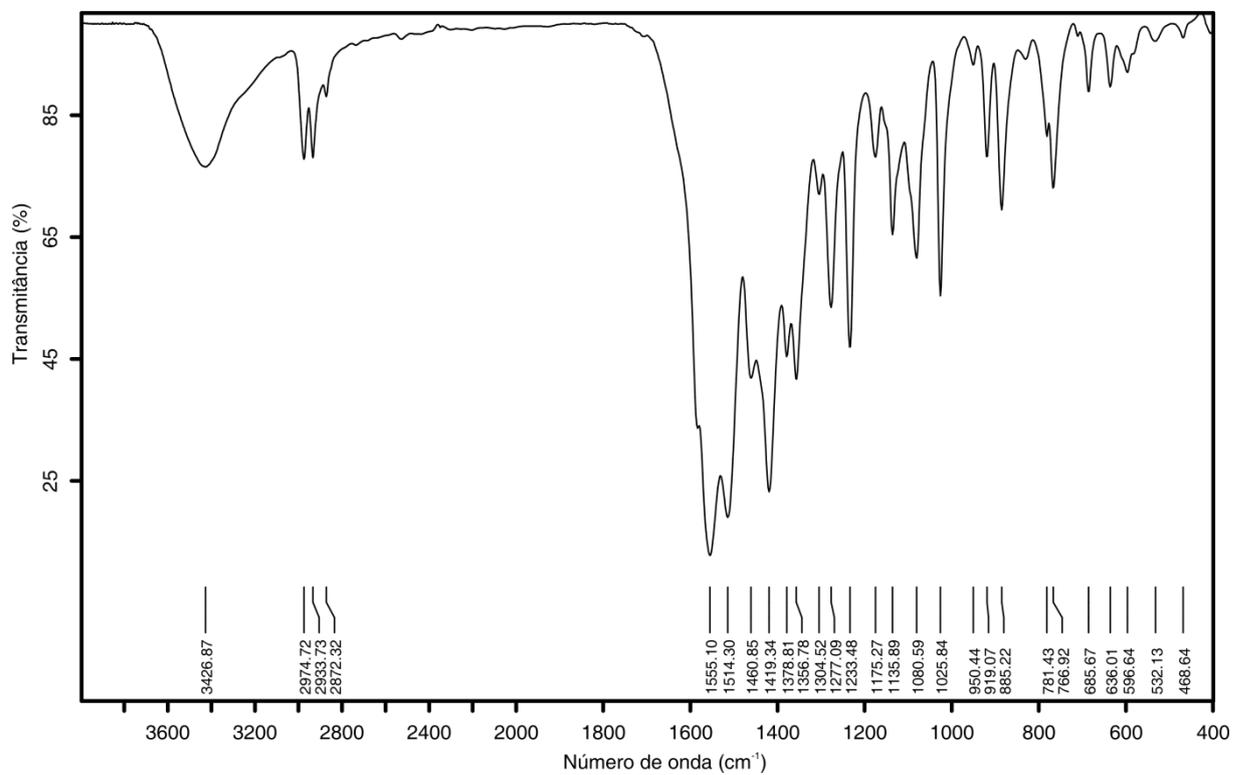


Figura A4.24. Espectro de infravermelho do composto **5e**, $[\text{BaPb}_2(\text{L4})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

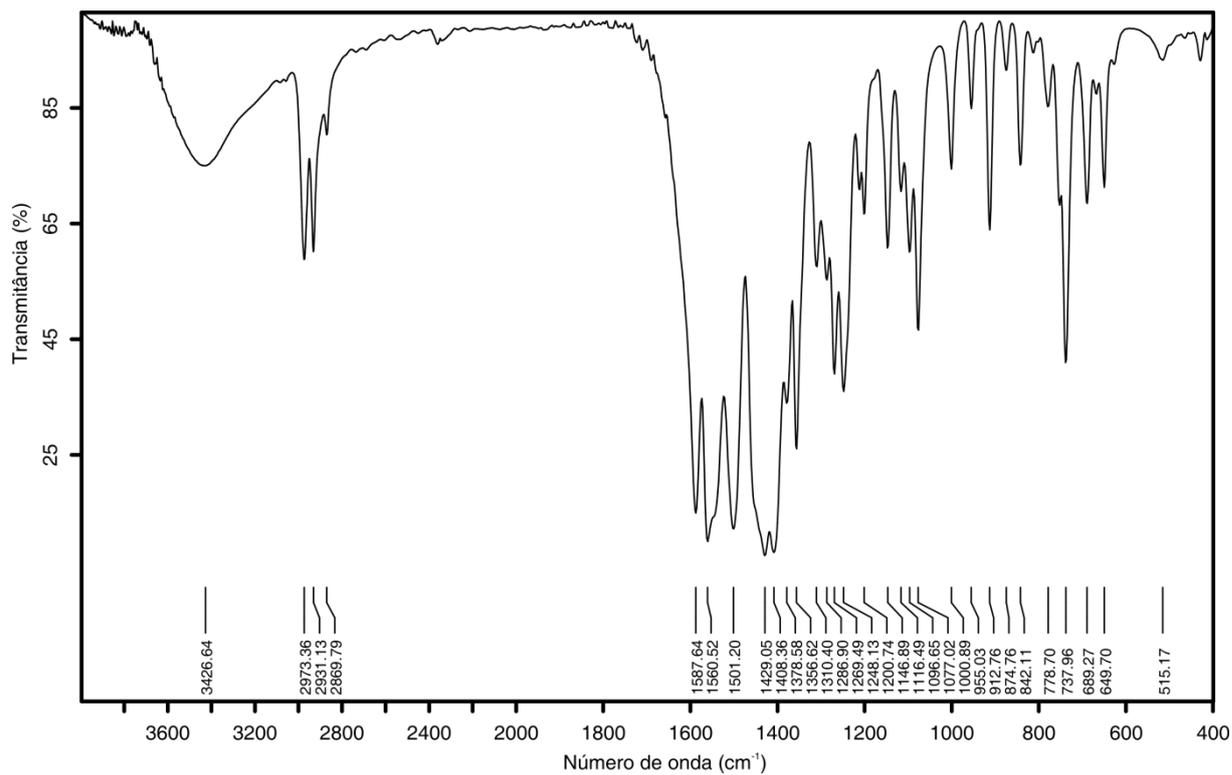


Figura A4.25. Espectro de infravermelho do composto **6a**, $[\text{BaMn}_2(\text{L5})_3]$.

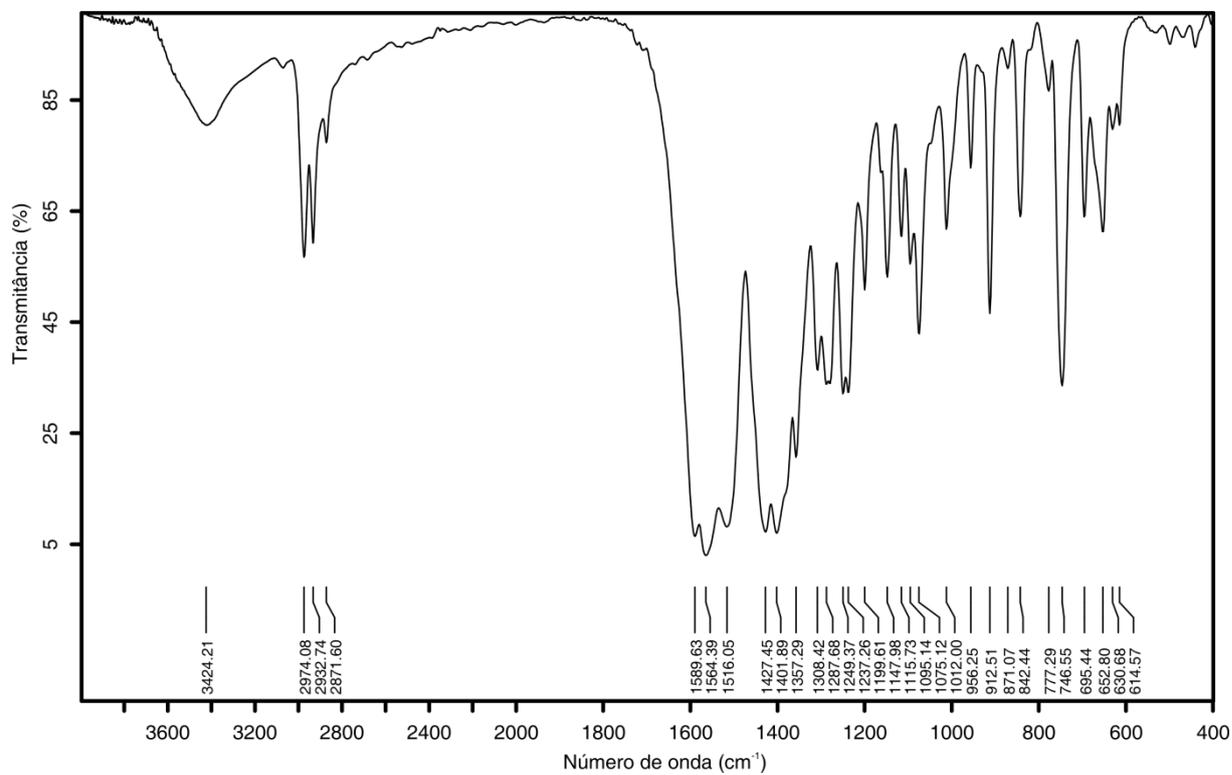


Figura A4.26. Espectro de infravermelho do composto **6b**, $[\text{SmMn}_2(\text{L5})_3]\text{Cl}$.

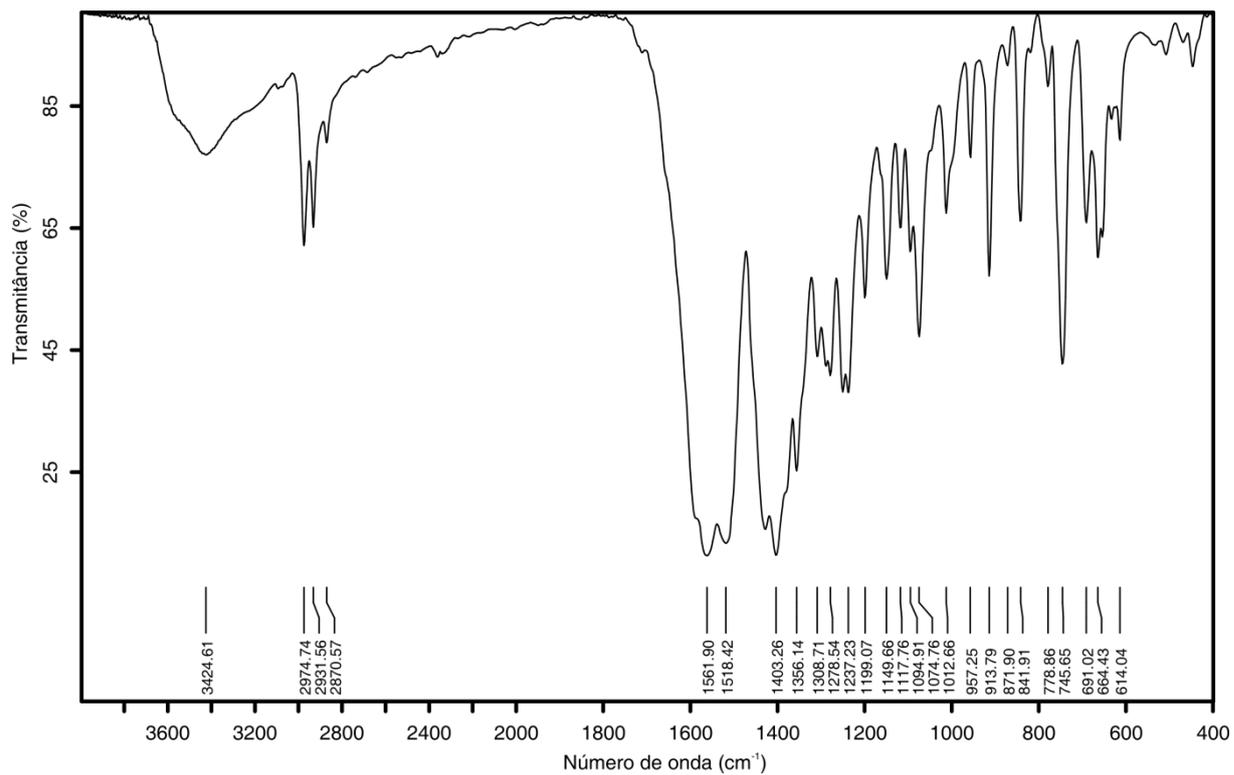


Figura A4.27. Espectro de infravermelho do composto **6c**, $[\text{SmCo}_2(\text{L5})_2(\text{OAc})_3]$.

B1 – Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H de ligantes bipodais:

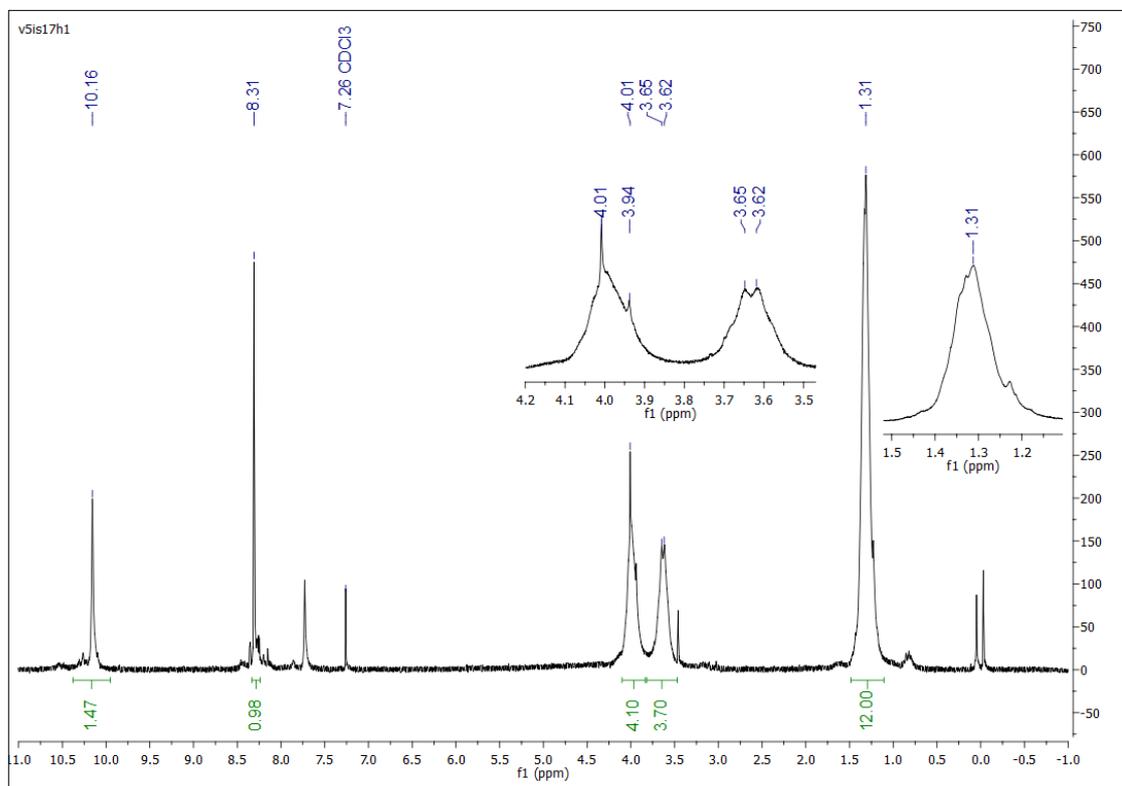


Figura B1.1. Espectro de ^1H RMN do ligante H_2L_4 , 4-clorodipicolinoilbis(N,N-dietiltiourea).

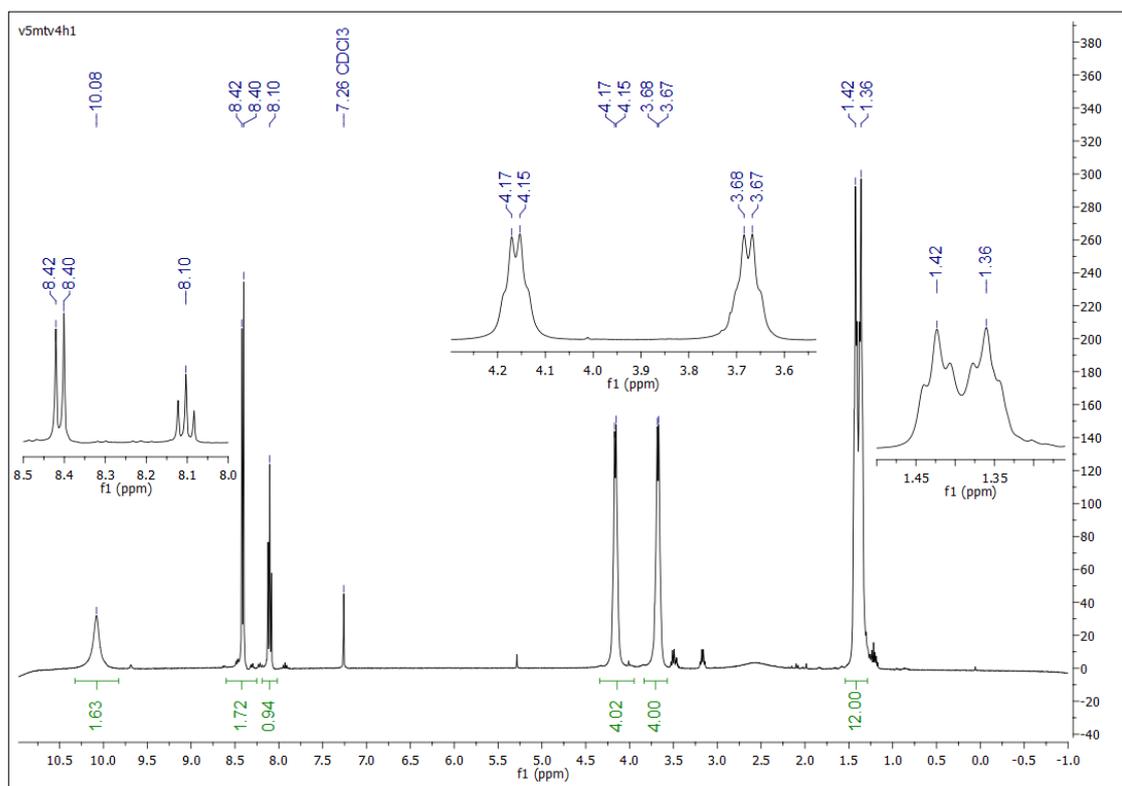


Figura B1.2. Espectro de ^1H RMN do ligante H_2L_5 , dipicolinoilbis(N,N-dietilselenourea).

B2 – Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H de compostos com $\text{H}_2\text{L1}$:

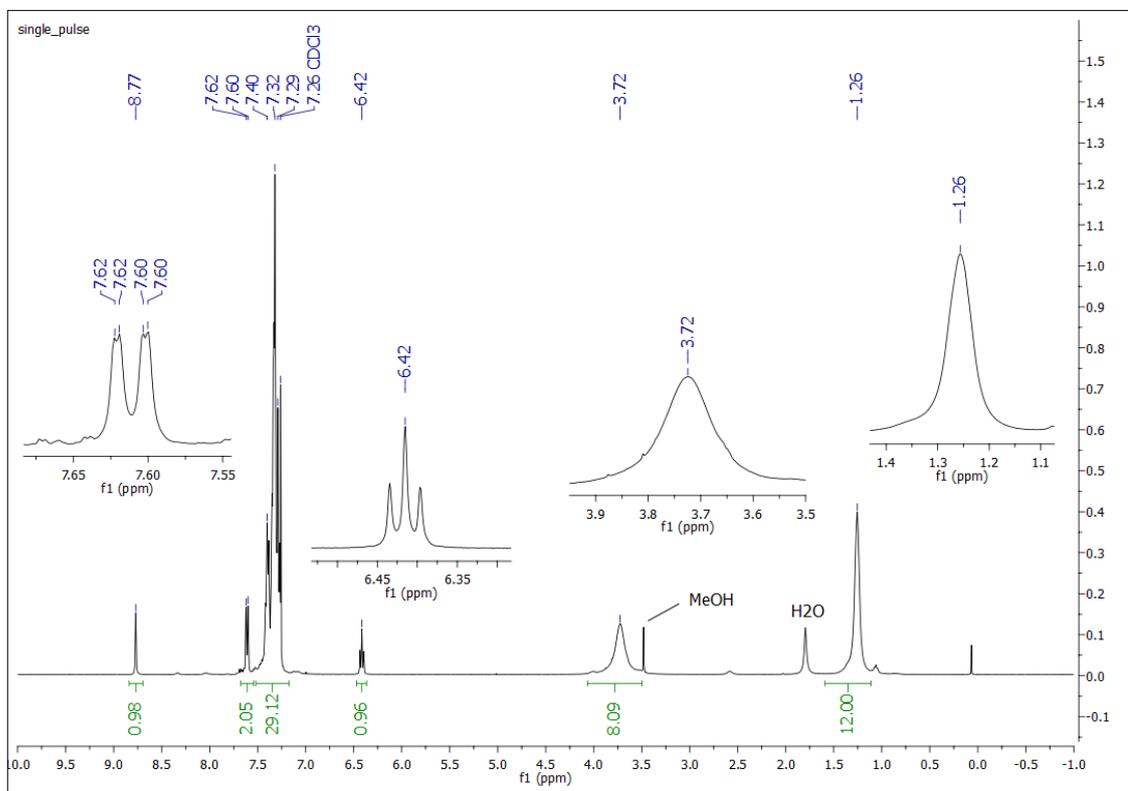


Figura B2.1. Espectro de ^1H RMN do composto **2a**, $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2(\text{L1})\}]_2$.

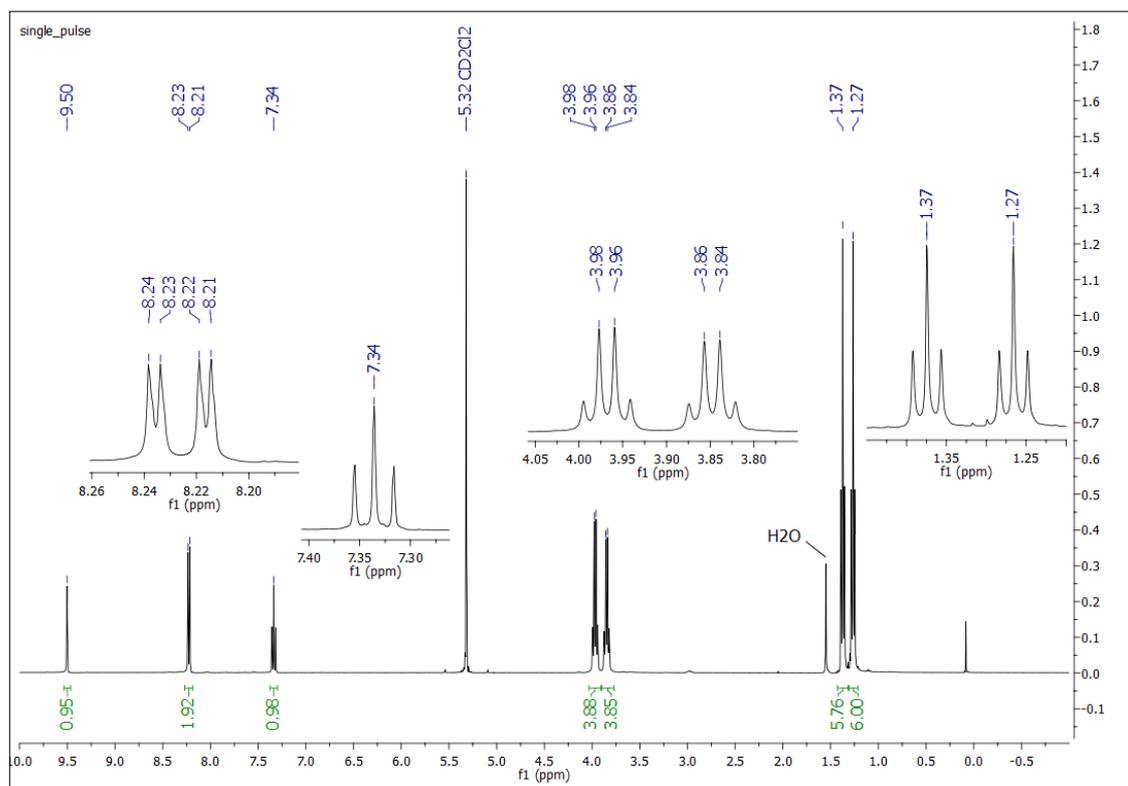


Figura B2.2. Espectro de ^1H RMN do composto **2d**, $[\text{In}_2(\text{L1})_3]$.

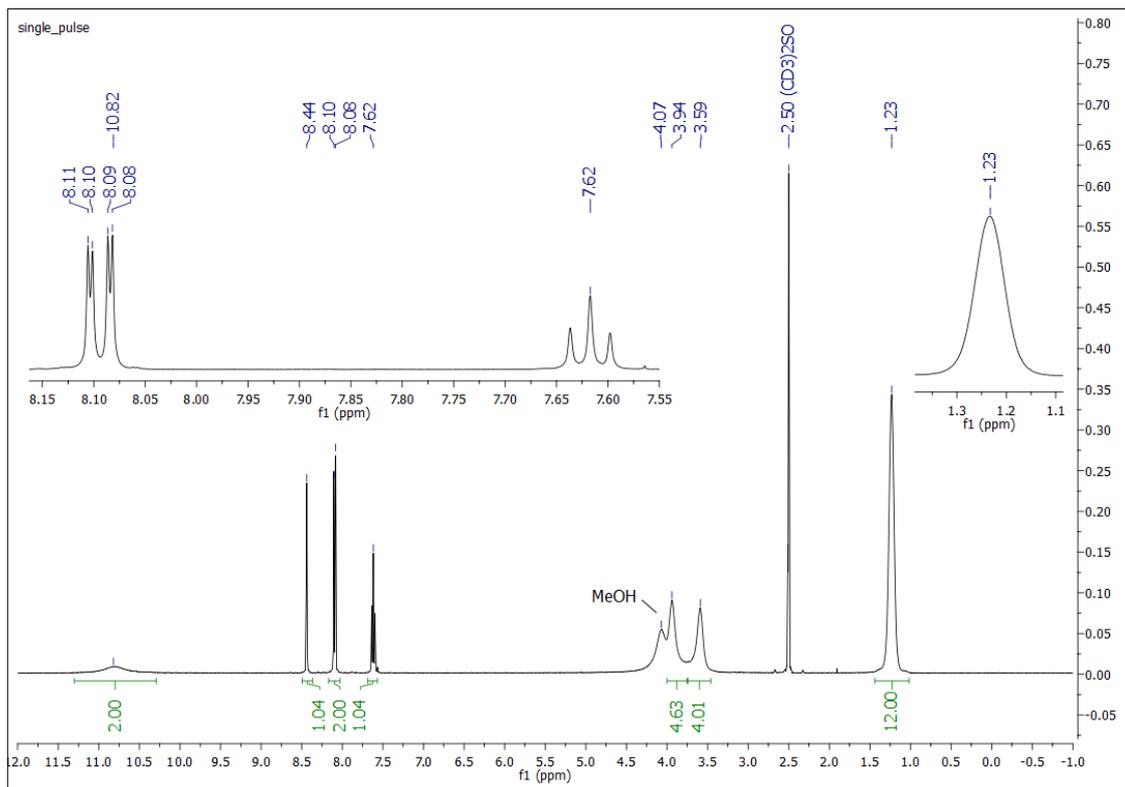


Figura B2.3. Espectro de ^1H RMN do composto **2h**, $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L}1)_2\text{Cl}_4]$.

C1 – Espectros de massas de compostos envolvendo ligantes monopodais:

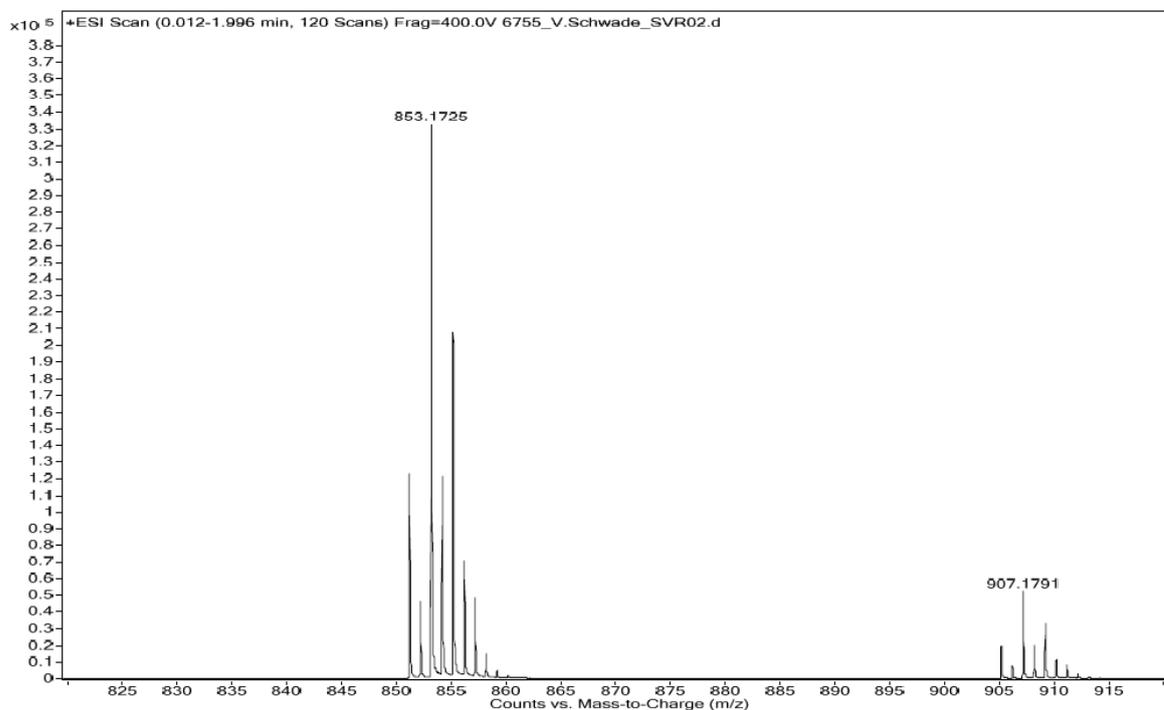


Figura C1.1. Espectro de massas expandido do composto **1b**, $[\text{ReO}(\text{L1b})_2(\text{OMe})]$, evidenciando os íons $[\text{ReO}(\text{L1b})_2(\text{OMe}) + \text{Na}]^+$ ($m/z = 907$) e $[\text{ReO}(\text{L1b})_2]^+$ ($m/z = 853$).

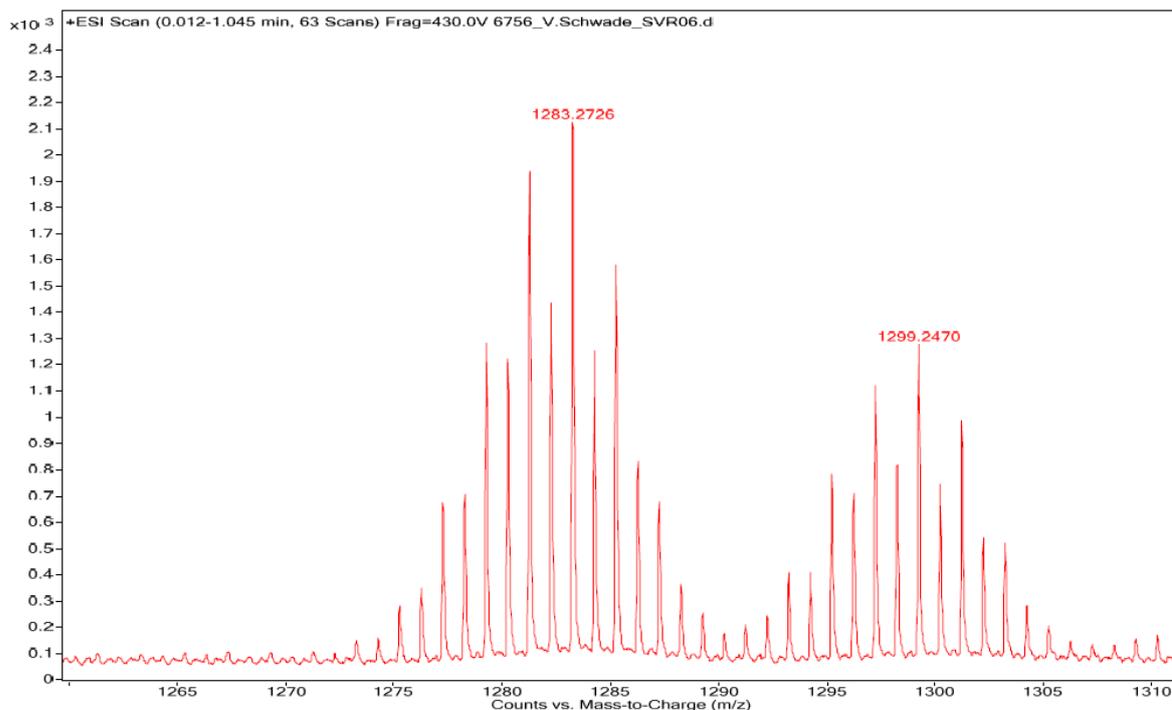


Figura C1.2. Espectro de massas expandido do composto **1c**, $[\text{ReO}(\text{L2a})_3]$, evidenciando os íons $[\text{ReO}(\text{L2a})_3 + \text{K}]^+$ ($m/z = 1299$) e $[\text{ReO}(\text{L2a})_3 + \text{Na}]^+$ ($m/z = 1283$).

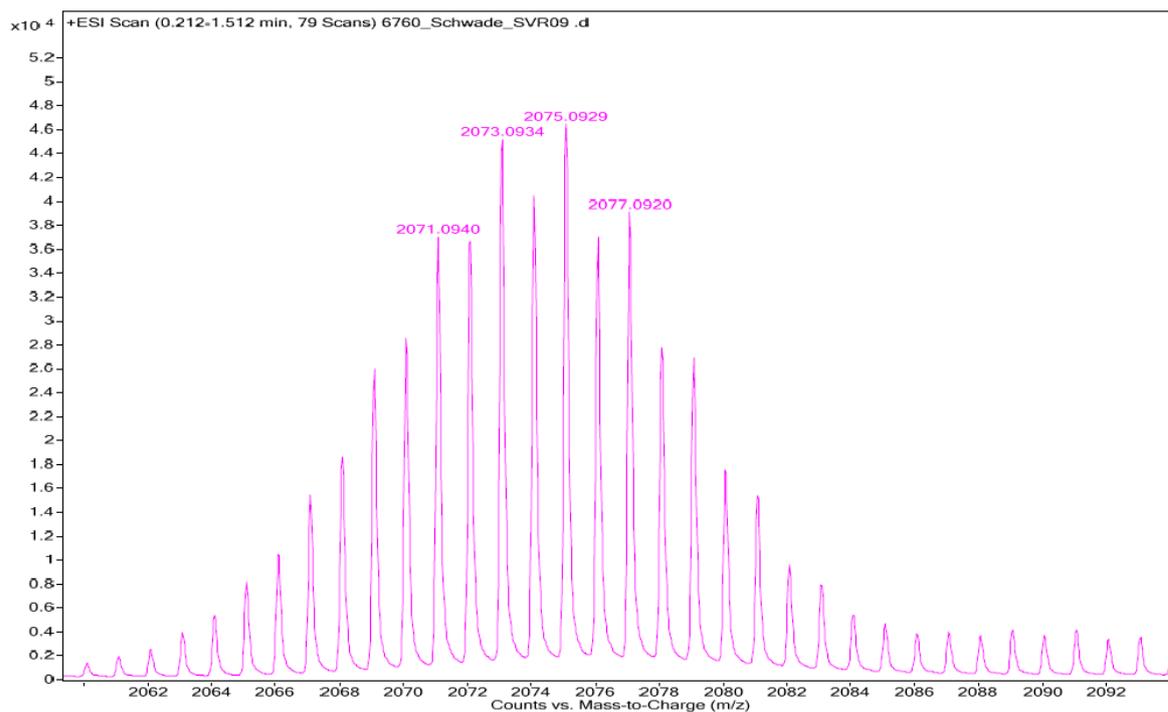


Figura C1.3. Espectro de massas expandido do composto **1d**, $[\{\text{ReO}(\text{L2a})_2\}_2\text{Se}_3]$, evidenciando o íon $[\{\text{ReO}(\text{L2a})_2\}_2\text{Se}_3 + \text{Na}]^+$ ($m/z = 2075$).

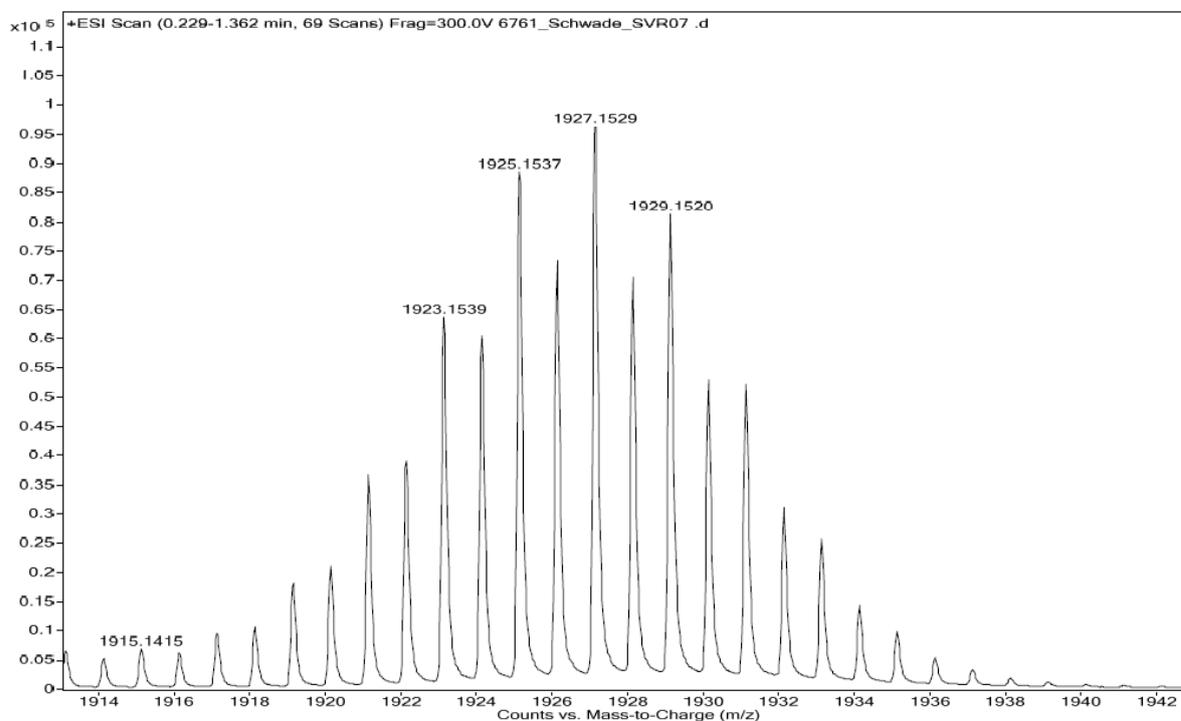


Figura C1.4. Espectro de massas expandido do composto **1f**, $[\{\text{ReO}(\text{L2b})_2\}_2\text{O}]$, evidenciando o íon $[\{\text{ReO}(\text{L2b})_2\}_2(\text{OMe})]^+$ ($m/z = 1927$).

C2 – Espectros de massas de compostos envolvendo ligantes bipodais:

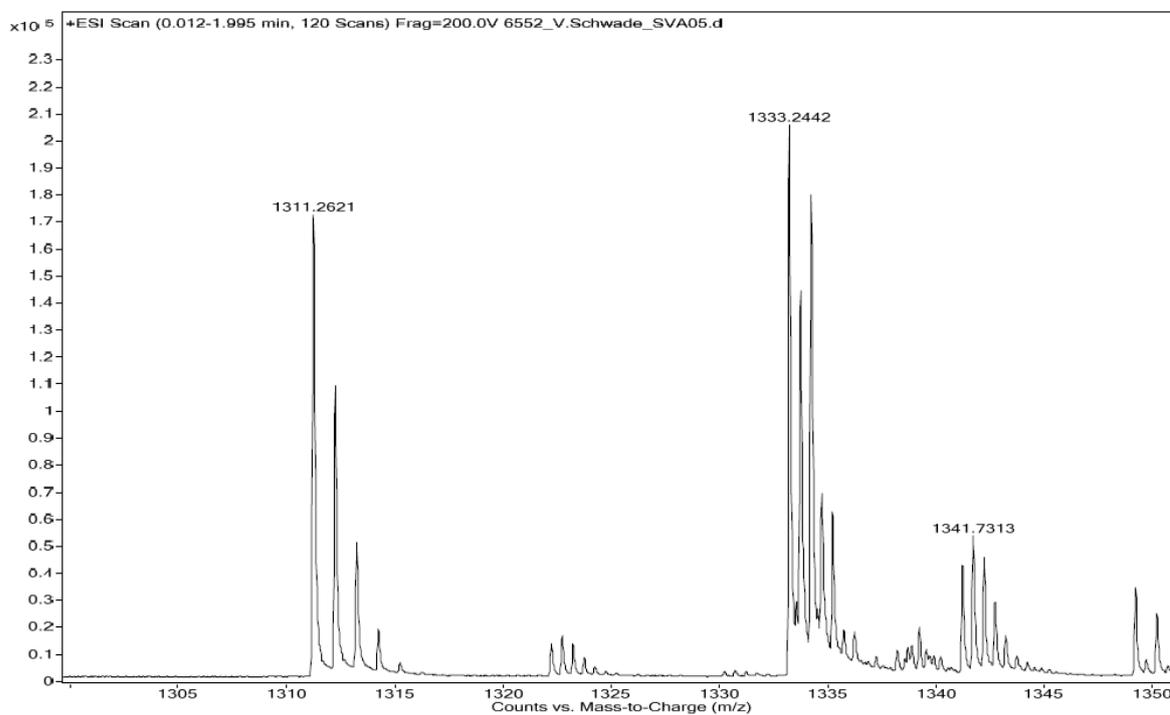


Figura C2.1. Espectro de massas expandido do composto **2a**, $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}1)\}]$, evidenciando os íons $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}1) + \text{Na}\}]^+$ ($m/z = 1333$) e $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}1) + \text{H}\}]^+$ ($m/z = 1311$).

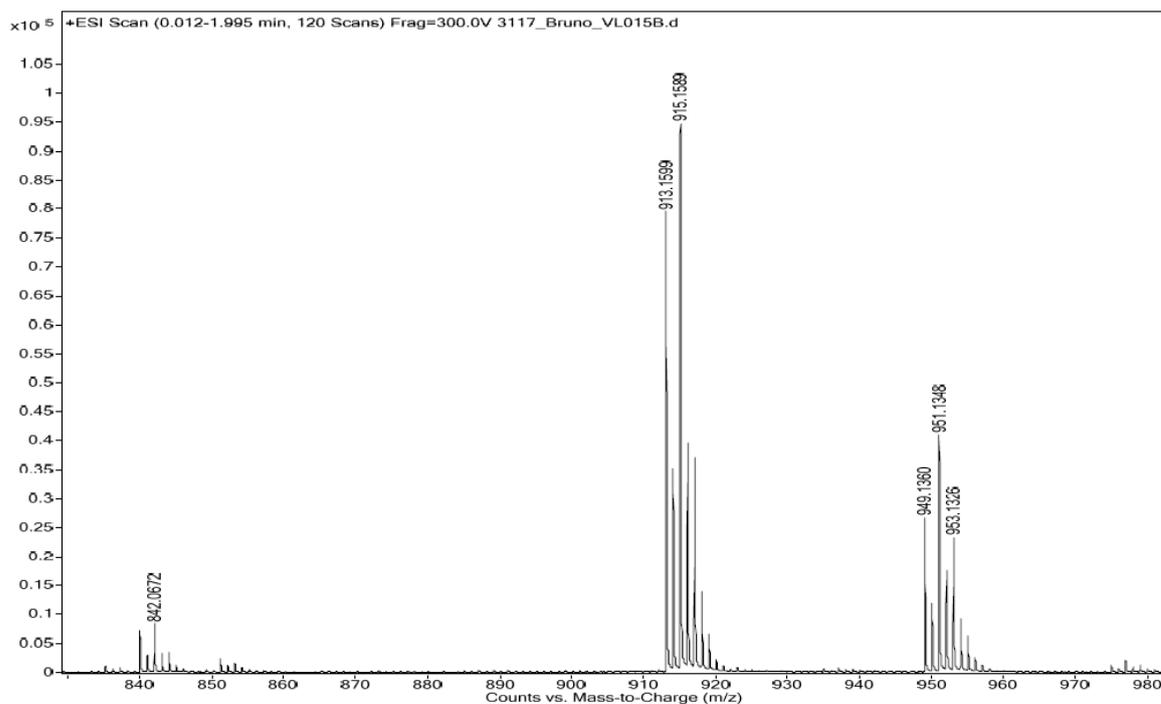


Figura C2.2. Espectro de massas expandido do composto **2b**, $[\text{Cu}_2(\text{L}1)_2]$, evidenciando os íons $[\text{Cu}_2(\text{L}1)_2 + \text{K}]^+$ ($m/z = 951$) e $[\text{Cu}_2(\text{L}1)_2 + \text{H}]^+$ ($m/z = 915$).

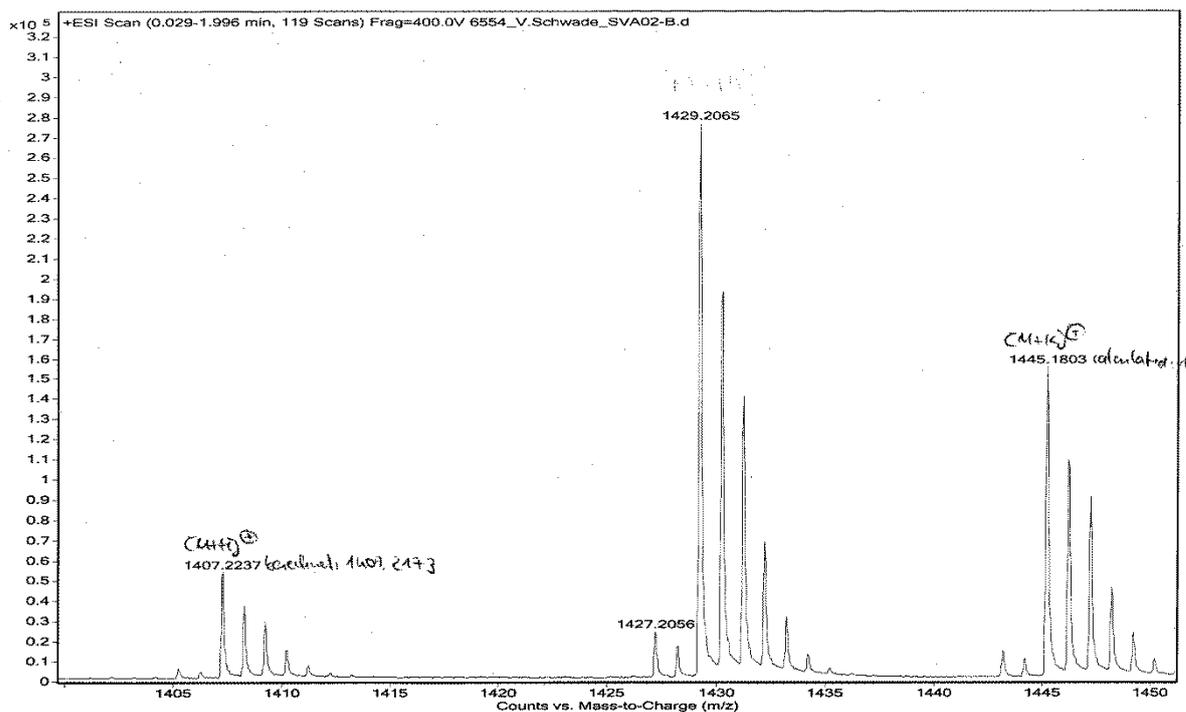


Figura C2.3. Espectro de massas expandido do composto **2d**, $[\text{In}_2(\text{L}1)_3]$, evidenciando os íons $[\text{In}_2(\text{L}1)_3 + \text{K}]^+$ ($m/z = 1445$), $[\text{In}_2(\text{L}1)_3 + \text{Na}]^+$ ($m/z = 1429$) e $[\text{In}_2(\text{L}1)_3 + \text{H}]^+$ ($m/z = 1407$).

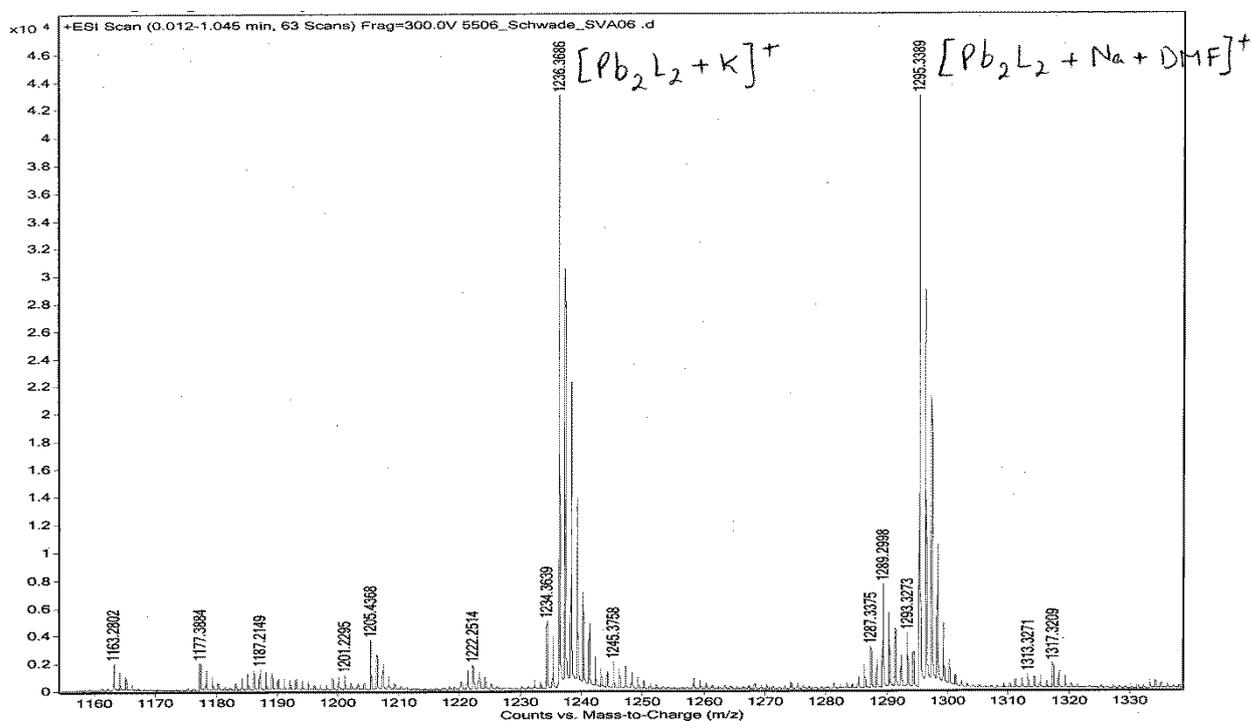


Figura C2.4. Espectro de massas expandido do composto **2e**, $[\{\text{Pb}(\text{L}1)\}_2]_n$, evidenciando os íons $[\text{Pb}_2(\text{L}1)_2 + \text{DMF} + \text{Na}]^+$ ($m/z = 1295$) e $[\text{Pb}_2(\text{L}1)_2 + \text{K}]^+$ ($m/z = 1236$). Neste caso, foi utilizado DMF/ACN para dissolução e análise.

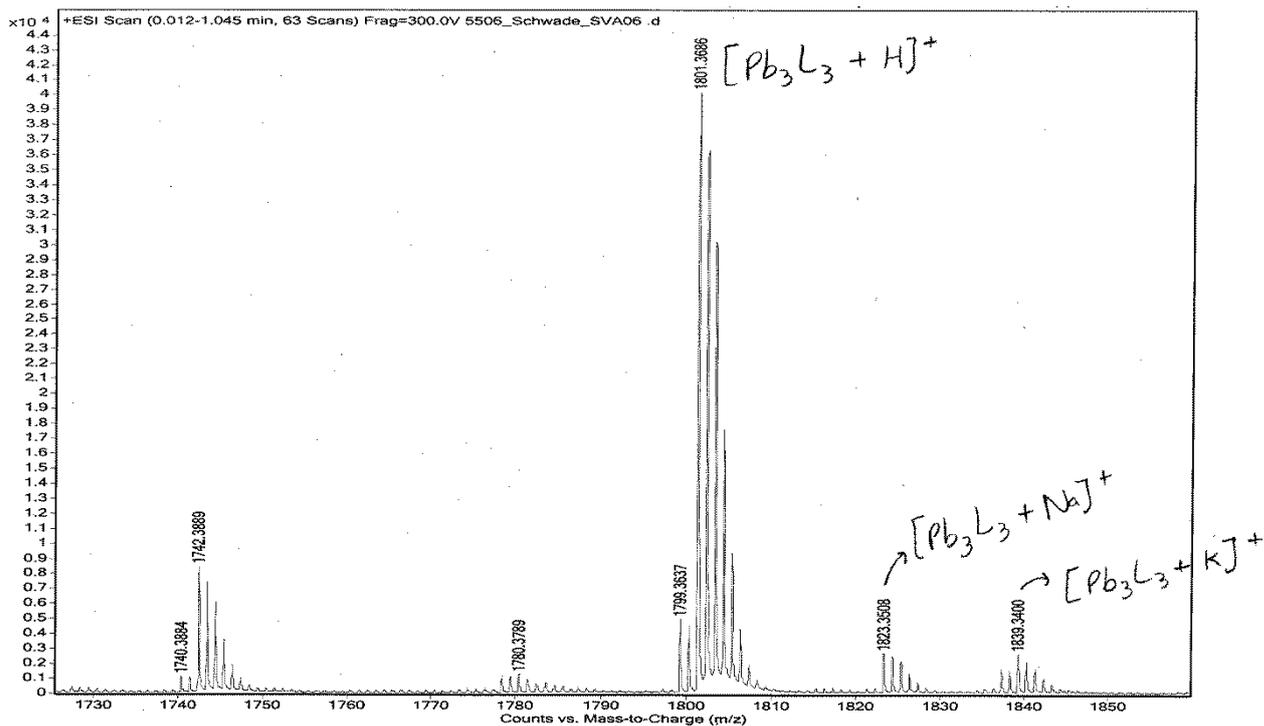


Figura C2.5. Espectro de massas expandido do composto **2e**, $[\{Pb(L1)\}_2]_n$, evidenciando os íons $[Pb_3(L1)_3 + K]^+$ ($m/z = 1839$), $[Pb_3(L1)_3 + Na]^+$ ($m/z = 1823$) e $[Pb_3(L1)_3 + H]^+$ ($m/z = 1801$). Neste caso, foi utilizado DMF/ACN para dissolução e análise.

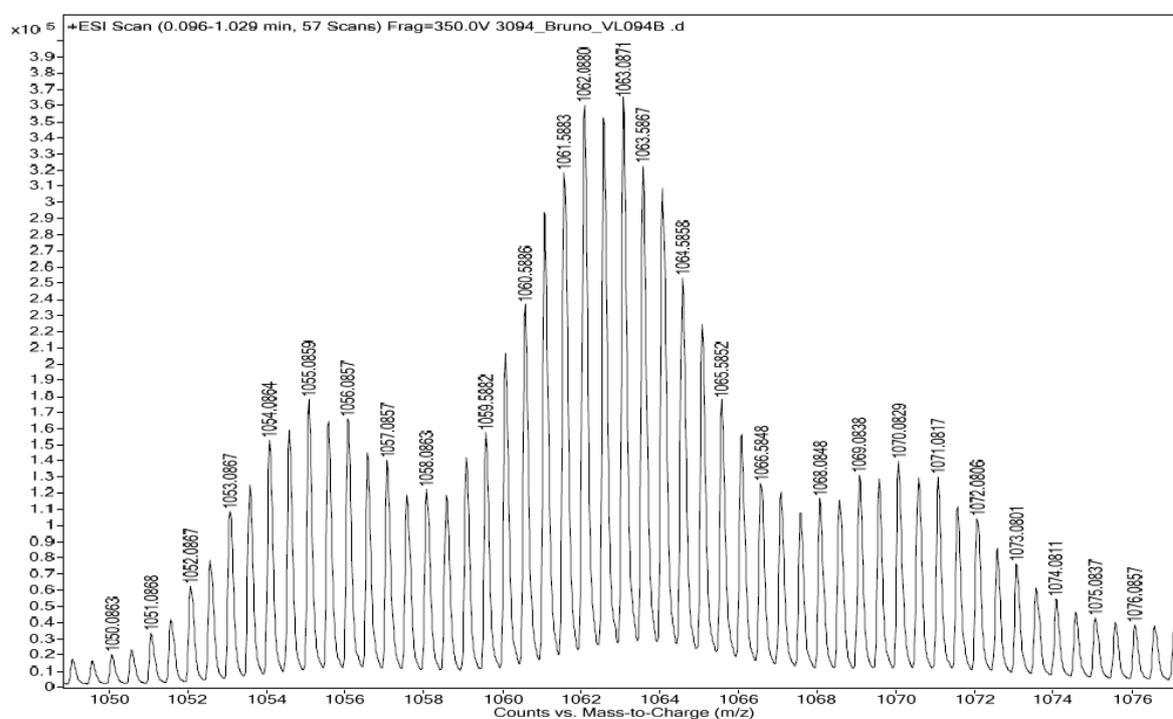


Figura C2.6. Espectro de massas expandido do composto **2f**, $[\{Sn(L1)\}_2]_n$, evidenciando o íon $[Sn_2(L1)_2 + K]^+$ ($m/z = 1063$).

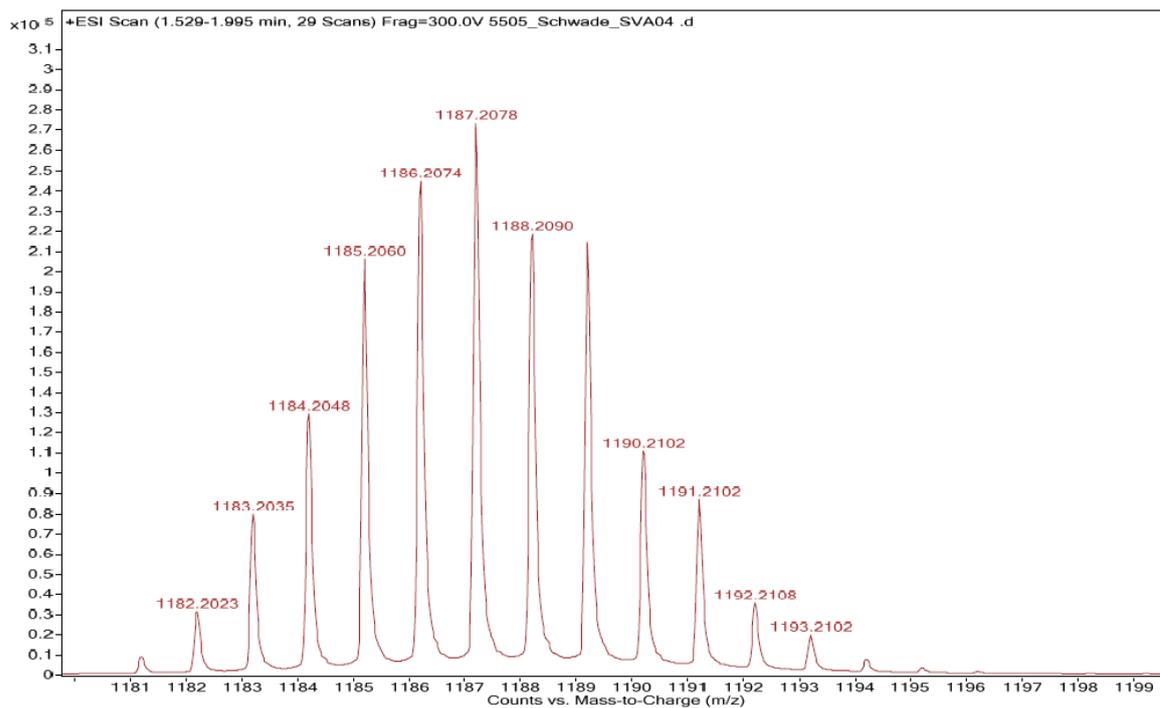


Figura C2.7. Espectro de massas expandido do composto **2h**, $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L1})_2\text{Cl}_4]$, evidenciando o íon $[\text{Hg}_2(\text{HL1})(\text{L1})]^+$ ($m/z = 1187$).

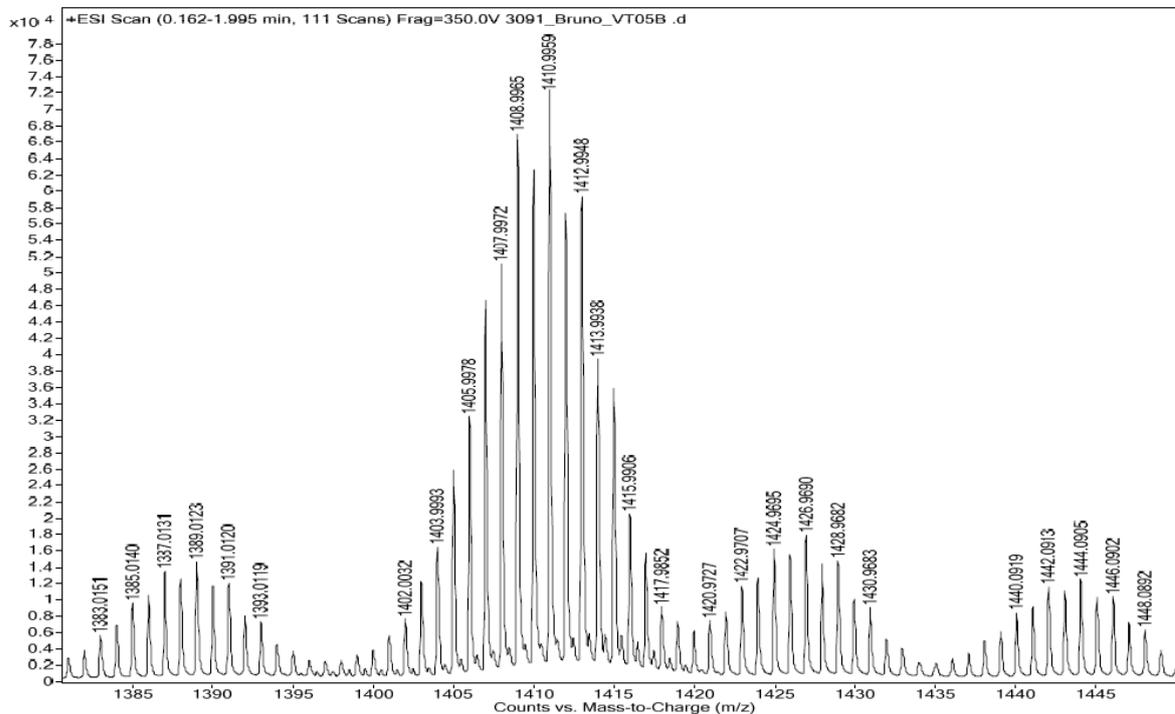


Figura C2.8. Espectro de massas expandido do composto **3b**, $[\text{Pb}_2(\text{L3})_2]$, evidenciando os íons $[\text{Pb}_2(\text{L3})_2 + \text{K}]^+$ ($m/z = 1427$), $[\text{Pb}_2(\text{L3})_2 + \text{Na}]^+$ ($m/z = 1411$) e $[\text{Pb}_2(\text{L3})_2 + \text{H}]^+$ ($m/z = 1389$).

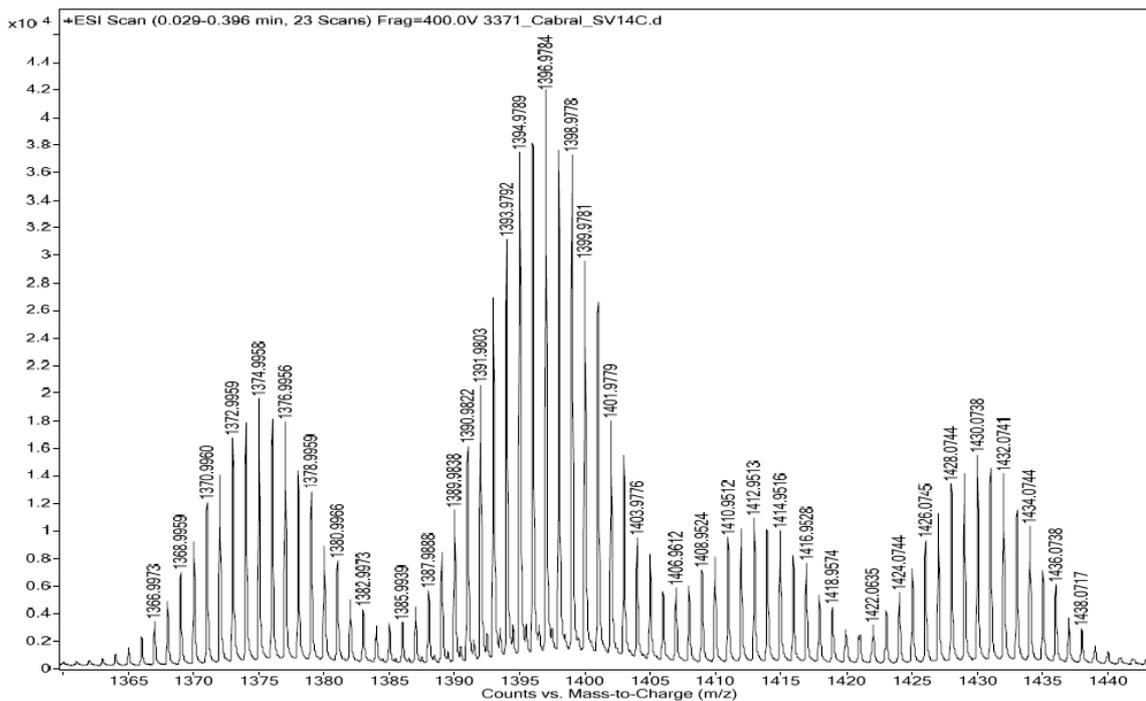


Figura C2.9. Espectro de massas expandido do composto **3d**, $[\text{Hg}_2(\text{L3})_2]$, evidenciando os íons $[\text{Hg}_2(\text{L3})_2 + \text{K}]^+$ ($m/z = 1413$), $[\text{Hg}_2(\text{L3})_2 + \text{Na}]^+$ ($m/z = 1397$) e $[\text{Hg}_2(\text{L3})_2 + \text{H}]^+$ ($m/z = 1375$).

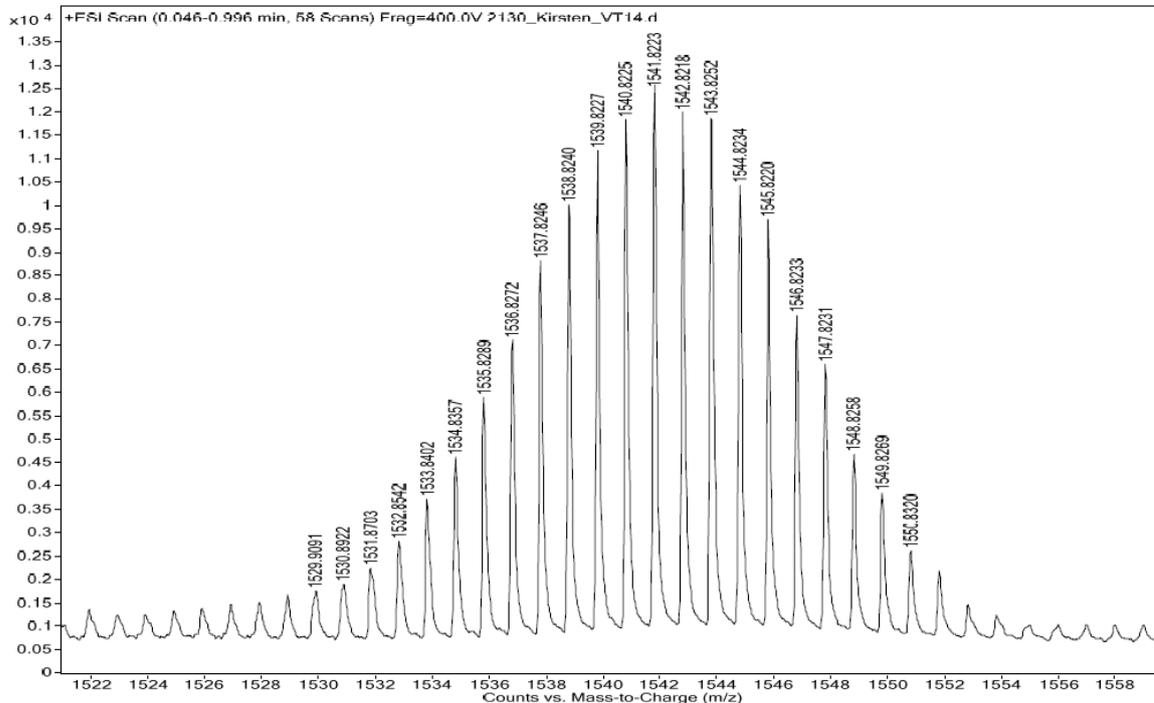


Figura C2.10. Espectro de massas expandido do composto **3e**, $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L3})_2\text{Cl}_4]$, evidenciando o íon $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{L3})_2\text{Cl}_4 + \text{Na}]^+$ ($m/z = 1442$).

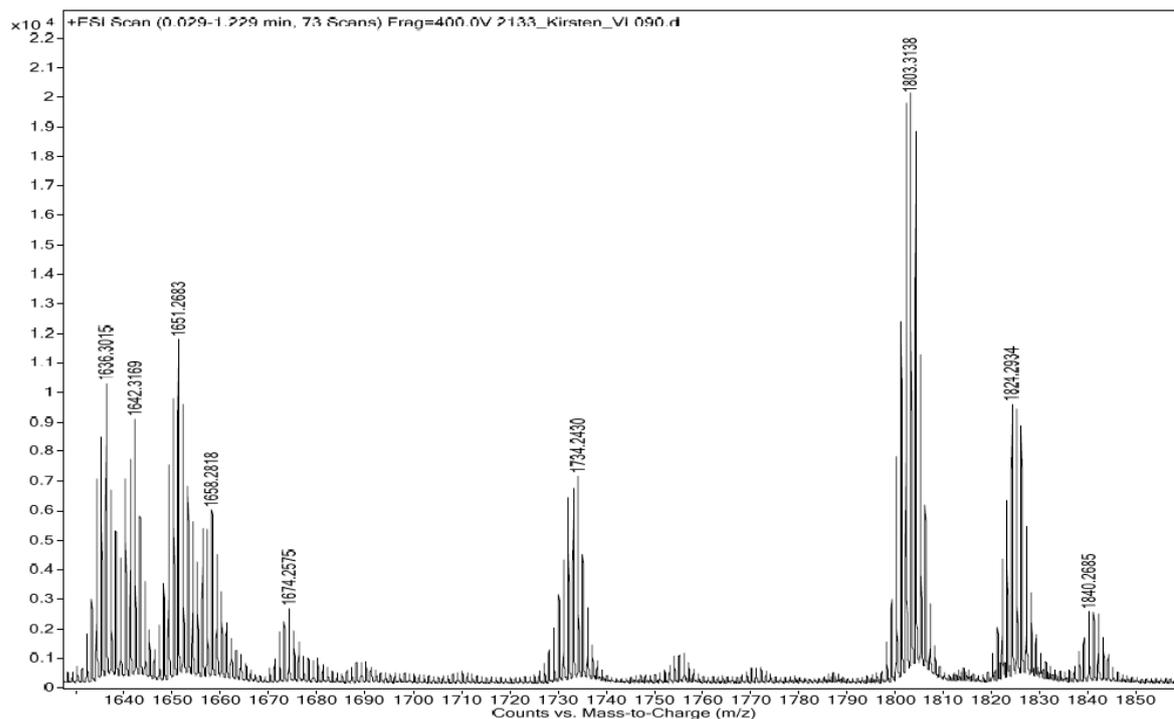


Figura C2.11. Espectro de massas expandido do composto **4b**, $[\text{BaPb}_2(\text{L}2)_3]$, evidenciando os íons $[\text{BaPb}_2(\text{L}2)_3 + \text{MeOH} + \text{K}]^+$ ($m/z = 1803$) e $[\text{BaPb}_2(\text{L}2)_3 + \text{H}]^+$ ($m/z = 1734$).

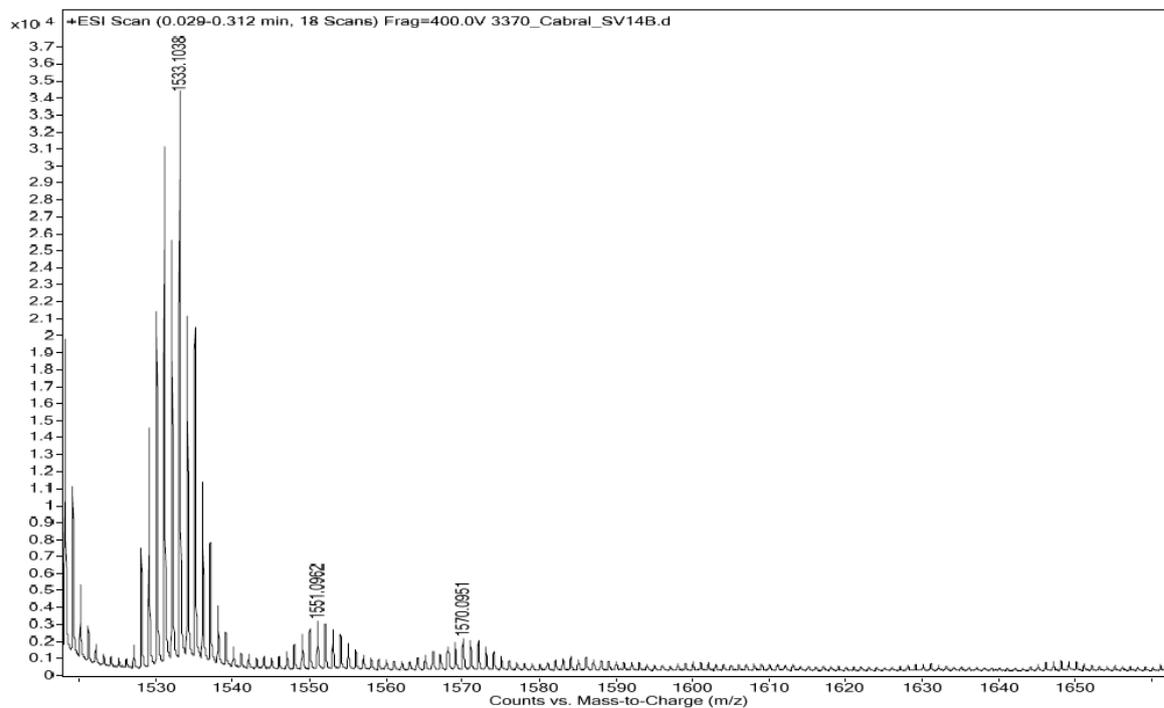


Figura C2.12. Espectro de massas expandido do composto **5a**, $[\text{GdMn}_2(\text{L}4)_3]\text{Cl}$, evidenciando os íons $[\text{GdMn}_2(\text{L}4)_3]^+$ ($m/z = 1551$) e $[\text{GdMn}_2(\text{L}4)_3 - \text{H}_2\text{O}]^+$ ($m/z = 1533$).

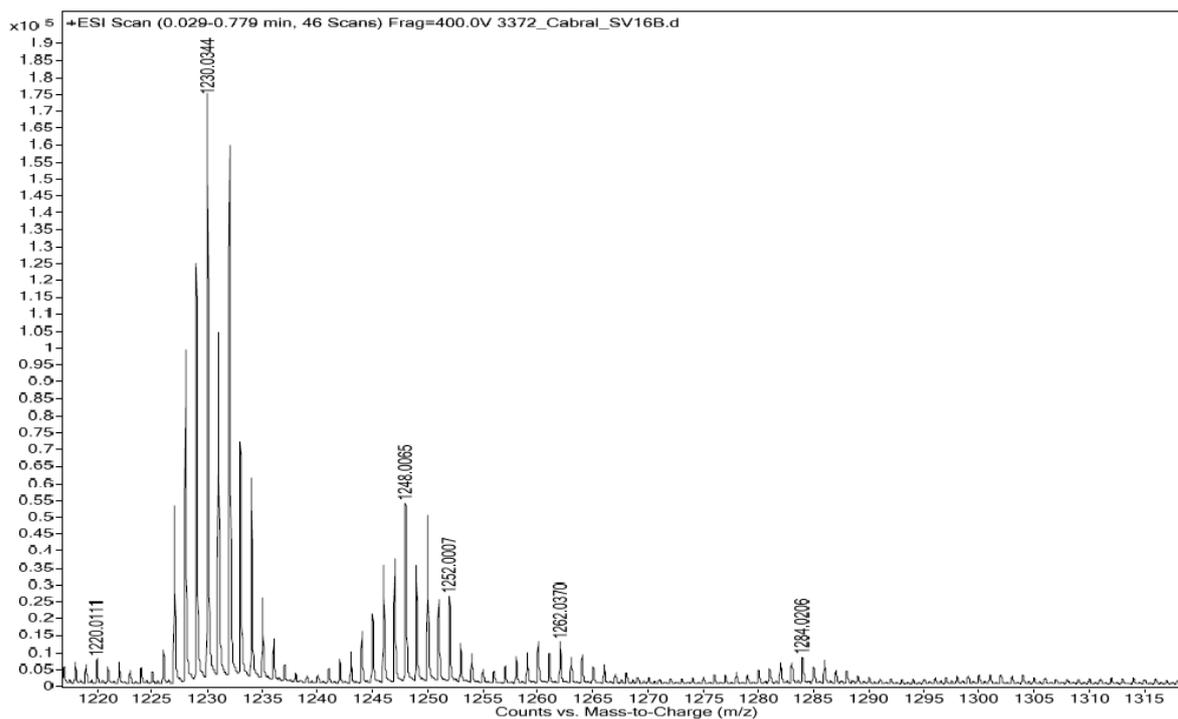


Figura C2.13. Espectro de massas expandido do composto **5b**, $[\text{GdCo}_2(\text{L4})_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$, evidenciando os íons $[\text{GdCo}_2(\text{L4})_2(\text{OAc})_2]^+$ ($m/z = 1248$) e $[\text{GdCo}_2(\text{L4})_2(\text{OAc})_2 - \text{H}_2\text{O}]^+$ ($m/z = 1230$).

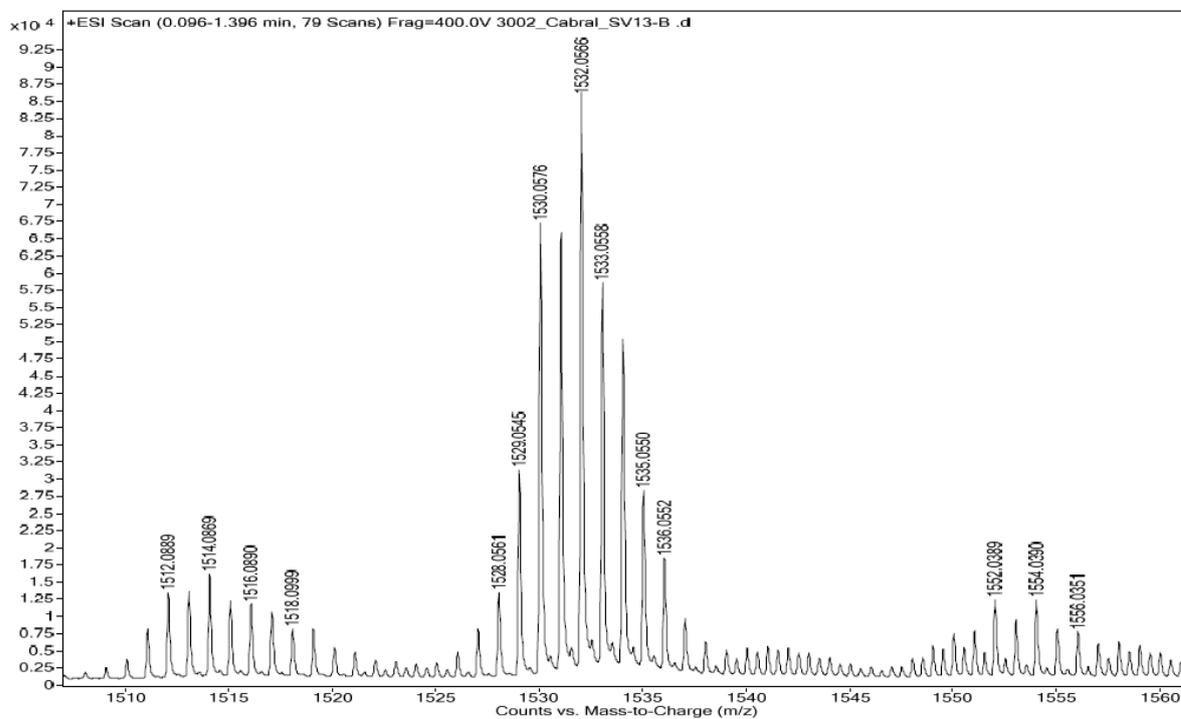


Figura C2.14. Espectro de massas expandido do composto **5c**, $[\text{BaMn}_2(\text{L4})_3]$, evidenciando os íons $[\text{BaMn}_2(\text{L4})_3 + \text{Na}]^+$ ($m/z = 1554$), $[\text{BaMn}_2(\text{L4})_3 + \text{H}]^+$ ($m/z = 1532$) e $[\text{BaMn}_2(\text{L4})_3 - \text{H}_2\text{O}]^+$ ($m/z = 1514$).

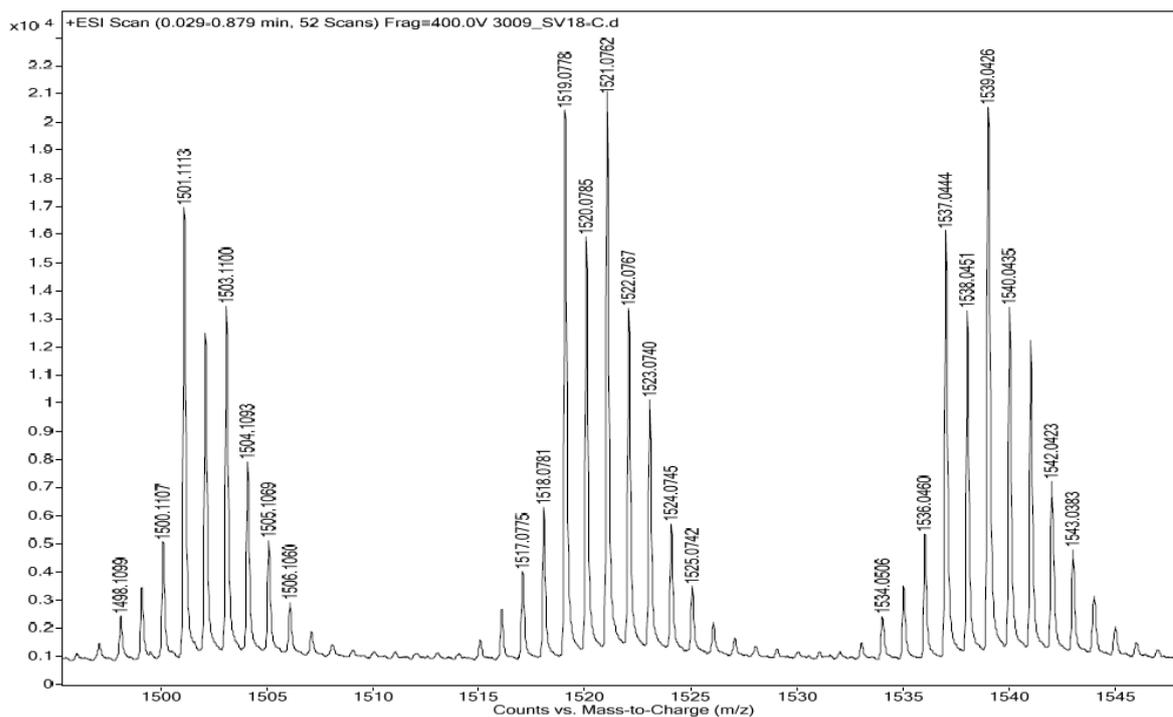


Figura C2.15. Espectro de massas expandido do composto **5d**, $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3]$, evidenciando os íons $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3]^+$ ($m/z = 1539$) e $[\text{BaCo}_2(\text{L4})_3 - \text{H}_2\text{O}]^+$ ($m/z = 1521$).

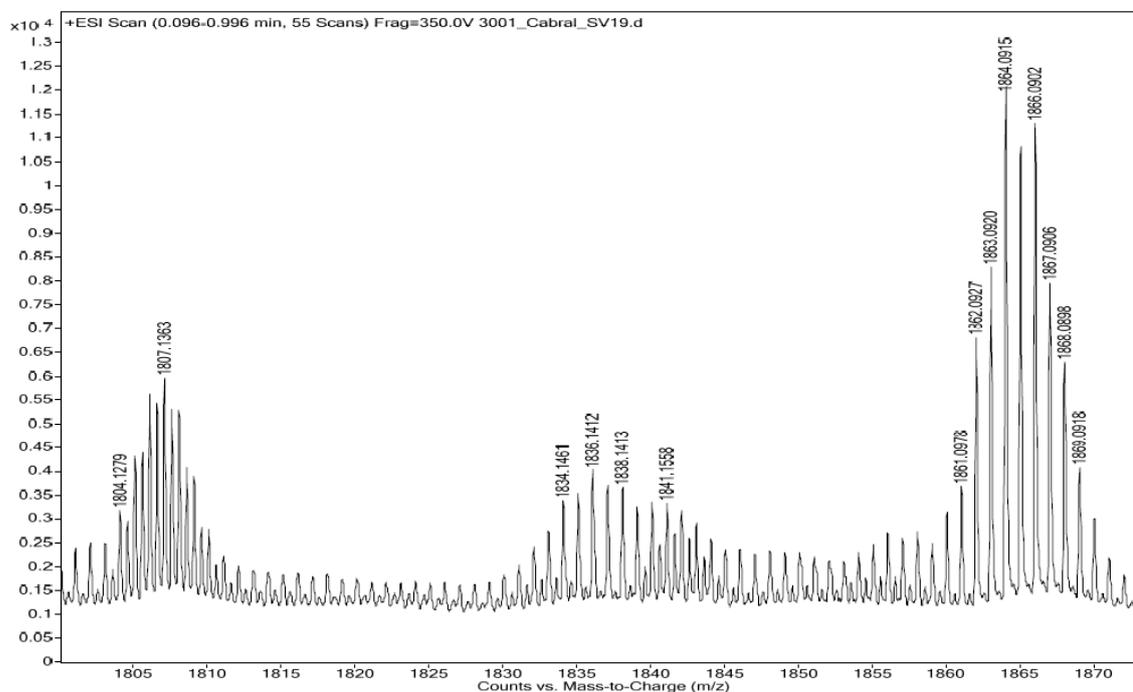


Figura C2.16. Espectro de massas expandido do composto **5e**, $[\text{BaPb}_2(\text{L4})_3]$, evidenciando o íon $[\text{BaPb}_2(\text{L4})_3 + \text{H}]^+$ ($m/z = 1836$).