

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Síntese e Caracterização de Complexos Organoestânicos  
Penta-, Hexa- e Hepta-coordenados Contendo  
Tiossemicarbazonas Multidentadas**

Luiz Carlos Cordeiro Manso

Orientador  
Gerimário Freitas de Sousa

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Brasília – DF

2006

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE DOS REQUISITOS  
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA.

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS  
ORGANOESTÂNICOS PENTA-, HEXA- E HEPTA-COORDENADOS  
CONTENDO TIOSSEMICARBAZONAS MULTIDENTADAS**

LUIZ CARLOS CORDEIRO MANSO

ORIENTADOR: GERIMÁRIO FREITAS DE SOUSA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

14 DE FEVEREIRO DE 2006

À minha esposa Kelly, pelo incentivo, motivação e carinho.

Agradeço especialmente a meu orientador Gerimário pela paciência, dedicação, atenção, pelas lições adquiridas neste período que contribuíram bastante para minha formação.

## **AGRADECIMENTOS**

- Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida e pela constante força.
- A minha mãe pelas orações feitas diariamente.
- A Viviane Falcomer pela grande colaboração neste trabalho na obtenção dos espectros de RMN, sacrificando alguns finais de semana para me ajudar, sendo uma grande amiga.
- Ao meu amigo Ronaldo Costa, pela ajuda nos momentos difíceis, me substituindo na escola.
- A minha amiga Samantha pelas conversas, desabafos e motivação.
- Às amigas do LAQIP Maria José e Adriana pela motivação, conselhos e discussões.
- A Jussara e Elaine pelas análises térmicas realizadas.
- A todos os professores que me ajudaram nesta etapa da minha formação: Inês S. Resk, Sebastião S. Lemos, Alexandre Gustavo, dentre outros.
- Ao Faustino e Reginaldo pela ajuda fornecida durante o período.
- Ao professor Bernard Mathieu da Universidade de Louvain – Bélgica, pelas medidas Mössbauer.
- Ao professor Ernesto S. Lang e sua aluna de doutorado da Universidade Federal de Santa Maria – RS, pelas resoluções das estruturas cristalográficas de raios X.

- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este sonho se tornasse realidade.

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\sigma$	Deslocamento químico, em ppm
$\Delta$	Desdobramento quadrupolar
acac	Acetilacetato
calc.	Calculado
DTG	Termogravimetria derivada
d	Dupleto
iv	Infravermelho
J	Acoplamento
m	Multiplete
N. C.	Número de coordenação
p. f.	Ponto de fusão
R.M.N.	Ressonância magnética nuclear
s	Simpleto
t	Triplete
T	Teórico
TG	Termogravimetria

### Compostos

H <sub>2</sub> hacmm	2-hidróxiacetofenona 2,6-N(4)-dimetilmorfolina tiossemicarbazona
H <sub>2</sub> hacm	2-hidróxiacetofenonamorfolina N(4)tiossemicarbazona
H <sub>2</sub> acpm	2-acetilpiridinamorfolina N(4)tiossemicarbazona
H <sub>2</sub> dapm	2,6-diacetilpiridina <i>bis</i> -(morfolinatiossemicarbazona)
[ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> SnCl(acpm)]	Cloro-[acetilpiridina N(4)-morfolinatiossemicarbazona] – trans-di- <i>n</i> -butilestanho(IV)
[ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(dapm)]	[2,6-diacetilpiridina N(4)tiossemicarbazona]-trans-di- <i>n</i> -butil estanho(IV)
[Me <sub>2</sub> SnCl(acpm)]	Cloro-[2-acetilpiridinaN(4)-morfolinatiossemicarbazona]dimetilestanho(IV)
[MeSnCl <sub>2</sub> (acpm)]	Dicloro-[2-acetilpiridinaN(4)-morfolinatiossemicarbazona] metilestanho(IV)
[MeSnCl(dapm)]	Cloro-[2,6-diacetilpiridina <i>bis</i> -(morfolinatiossemicarbazona)] metilestanho(IV)
[Me <sub>2</sub> Sn(dapm)]	[2,6-diacetilpiridinabis(morfolinatiossemicarbazona)]dimetilestanho(IV)
[Ph <sub>2</sub> Sn(hacmm)]	[2-hidróxiacetofenona 2,6-N(4)-dimetilmorfolina tiossemicarbazona]difenilestanho(IV)
[Ph <sub>2</sub> Sn(hacm)]	[2-hidróxiacetofenona N(4)-morfolina tiossemicarbazona]difenilestanho(IV)
[Ph <sub>2</sub> SnCl(acpm)]	Cloro-[2-acetilpiridinaN(4)-morfolinatiossemicarbazona]difenilestanho(IV)
[Ph <sub>2</sub> Sn(dapm)]	[2,6-diacetilpiridina <i>bis</i> -(morfolinatiossemicarbazona)]difenilestanho(IV)

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Tautomerismo tiocetona $\rightleftharpoons$ tienol, observado em solução para tiossemicarbazonas.....	1
FIGURA 1.2 – Estrutura da 2-acetilpiridina N(4)-ciclohexiltiossemicarbazona.....	2
FIGURA 1.3 – Estrutura da 2,3-indolinediona $\beta$ -tiossemicarbazona.....	3
FIGURA 1.4 – Possíveis metabólitos formados pelo metabolismo da 4-formilpiridina tiossemicarbazona. ....	4
FIGURA 1.5 – Estrutura da tiofeno 2-carboxiladeído tiossemicarbazona...	6
FIGURA 1.6 – Representação esquemática da estrutura da RDR.....	7

FIGURA 1.7 – Estrutura da 2-formil(m-amino) fenilpiridinatiossemicarbazona.....	9
FIGURA 1.8 – Estrutura da piridoxal tiossemicarbazona.....	10
FIGURA 2.1 – Via sintética da preparação da Morfolina Ditiocarbamato.	12
FIGURA 2.2 – Via sintética da Morfolinatiossemicarbazida.....	12
FIGURA 2.3 – Via sintética da 2,6-diacetilpiridina <i>bis</i> -(morfolinasemicarbazona).....	13
FIGURA 2.4 – Via sintética da 2-acetilpiridina N(4)-morfolinatiossemicarbazona.....	14
FIGURA 2.5 – Via sintética da 2-hidroxiacetofenona N(4)-morfolinatiossemicarbazona.....	15
FIGURA 2.6 – Via sintética da 2-hidroxiacetofenona N(4)-dimetilmorfolinatiossemicarbazona.....	15
FIGURA 2.7 – Esquema da reação de complexação do ligante H <sub>2</sub> dapm com organoestânicos do tipo R <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> .....	17
FIGURA 2.8 – Esquema da reação de complexação do ligante H <sub>2</sub> dapm com o organoestânico MeSnCl <sub>3</sub> .....	18
FIGURA 2.9 – Esquema da reação de complexação do ligante Hacpm com o organoestânico Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> .....	19
FIGURA 2.10 – Esquema da reação de complexação do ligante Hacpm com o organoestânico MeSnCl <sub>3</sub> .....	20

FIGURA 2.11 – Estrutura da trans-azo-2-hidroxiacetofenona.....	20
FIGURA 3.1 – Espectro de IV obtido para a morfolinaditiocarbamato, corrido em pastilhas de KBr.....	29
FIGURA 3.2 – Espectro de IV obtido para o composto morfolina-tiossemicarbazida, corrido em pastilhas de KBr.....	30
FIGURA 3.3 – Espectro de IV obtido para o ligante H <sub>2</sub> hacmm, corrido em pastilhas de KBr.....	31
FIGURA 3.4 – Espectro de IV obtido para o complexo [Ph <sub>2</sub> Sn(hacmm)], corrido em pastilhas de KBr. ....	32
FIGURA 3.5 – Espectro IV obtido para o ligante Hacpm, corrido em pastilhas de KBr.....	33
FIGURA 3.6 – Espectro IV obtido para o complexo [Me <sub>2</sub> SnCl(acpm)], corrido em pastilhas de KBr.....	33
FIGURA 3.7 – Espectro IV obtido para o ligante H <sub>2</sub> dapm, corrido em pastilhas de KBr.....	34
FIGURA 3.8 – Espectro IV obtido para o complexo [Me <sub>2</sub> Sn(dapm)], corrido em pastilhas de KBr.....	34
FIGURA 3.9 – Espectro IV obtido para o complexo [ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(dapm)], corrido em pastilhas de KBr.....	35
FIGURA 10 – Espectro IV obtido para o complexo [MeSnCl(dapm)], corrido em pastilhas de KBr.....	35
FIGURA 4.1 – Valores do ângulo $\theta$ (Me–Sn–Me) versus ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$ para compostos dimetilestânicos.....	38

FIGURA 4.2 – Valores de ângulos Me–Sn–Me versus $^1J(^{119}\text{Sn},^{13}\text{C})$ para compostos dimetil- e trimetilestânicos .....	40
FIGURA 4.3 – Estruturas das tiossemicarbazonas preparadas com a numeração dos átomos de carbono.....	44
FIGURA 4.4 – Espectro de RMN- $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do ligante $\text{H}_2\text{hacm}$ .....	45
FIGURA 4.5 – Espectro de RMN- $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do ligante $\text{Hacpm}$ .....	45
FIGURA 4.6 – Espectro de RMN- $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do complexo $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$ .....	47
FIGURA 4.7 – Espectro de RMN- $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do complexo $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$ .....	47
FIGURA 4.8 – Espectro de RMN- $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do complexo $[\text{MeSnCl}(\text{dapm})]$ .....	48
FIGURA 4.9 – Espectro de RMN- $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do complexo $[\text{MeSnCl}_2(\text{acpm})]$ .....	48
FIGURA 4.10 – Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ (75,45 MHz em $\text{CDCl}_3$ ) do ligante $\text{H}_2\text{hacm}$ .....	53
FIGURA 4.11 – Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ (75,45 MHz em $\text{CDCl}_3$ ) do complexo $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$ .....	54
FIGURA 4.12 – Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ (75,45 MHz em $\text{CDCl}_3$ ) do ligante $\text{H}_2\text{hacmm}$ .....	55

FIGURA 4.13 – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C (75,45 MHz em CDCl <sub>3</sub> ) do complexo [Ph <sub>2</sub> Sn(hacmm)].....	56
FIGURA 4.14 – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C (75,45 MHz em CDCl <sub>3</sub> ) do complexo [Me <sub>2</sub> Sn(dapm)].....	57
FIGURA 4.15 – Espectro RMN <sup>13</sup> C (75,45 MHz em CDCl <sub>3</sub> ) do complexo [nBu <sub>2</sub> Sn(dapm)].....	58
FIGURA 4.16 – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C (75,45 MHz em CDCl <sub>3</sub> ) do complexo [Me <sub>2</sub> SnCl(acpm)].....	60
FIGURA 4.17 – Espectro de RMN- <sup>119</sup> Sn (111,9 MHz em CDCl <sub>3</sub> ) do complexo [Ph <sub>2</sub> Sn(hacmm)].....	63
FIGURA 4.18 – Espectro de RMN- <sup>119</sup> Sn (111,9 MHz em CDCl <sub>3</sub> ) do complexo [Me <sub>2</sub> SnCl(acpm)].....	63
FIGURA 4.19 – Espectro de RMN- <sup>119</sup> Sn (111,9 MHz em CDCl <sub>3</sub> ) do complexo [Me <sub>2</sub> Sn(dapm)].....	64
FIGURA 4.20 – Espectro de RMN- <sup>119</sup> Sn (111,9 MHz em CDCl <sub>3</sub> ) do complexo [Ph <sub>2</sub> Sn(hacm)].....	64
FIGURA 5.1 – Exemplos de situações quadrupolares (c e d) ou com simetria esférica (a e b) em simetria inferior à cúbica.....	71
FIGURA 5.2 – Esquema dos níveis energéticos na espectroscopia Mössbauer.....	72
FIGURA 5.3 – Eixos do gradiente do campo elétrico para a unidade R <sub>2</sub> Sn.....	75

FIGURA 5.4 – Gráfico relacionando $\Delta$ calculado com ângulo C–Sn–C para complexos $[R_2SnX_2 \cdot L_2]$ .....	75
FIGURA 5.5 – Ajustes do espectro Mössbauer do $[Me_2SnCl_2(pdon)]$ com distribuições gaussianas e lorentzianas.....	77
FIGURA 5.6 – Espectro Mössbauer de $^{119m}Sn$ para o complexo $[Ph_2Sn(acpm)]$ .....	82
FIGURA 5.7 – Espectro Mössbauer de $^{119m}Sn$ para o complexo $[Ph_2SnCl(acpm)]$ .....	82
FIGURA 5.8 – Espectro Mössbauer de $^{119m}Sn$ para o complexo $[^nBu_2Sn(dapm)]$ .....	82
FIGURA 6.1 – Exemplo de curva TG observada para uma decomposição térmica em uma etapa.....	84
FIGURA 6.2 – Curva TG/DTG obtida para o complexo $[Me_2SnCl(acpm)]$ .....	87
FIGURA 6.3 – Curva TG/DTG obtida para o complexo $[^nBu_2Sn(dapm)]$ .....	88
FIGURA 6.4 – Espectro IV obtido para o resíduo da decomposição térmica do complexo $[Ph_2Sn(hacm)]$ , corrido em KBr.....	90
FIGURA 6.5 – Espectro IV obtido para o resíduo da decomposição térmica do complexo $[Me_2SnCl(acpm)]$ corrido em KBr.....	91
FIGURA 7.1 – Vista ORTEP da estrutura molecular do ligante $H_2hacm$ ....	94
FIGURA 7.2 – Vista ORTEP da estrutura molecular do ligante $Hacpmm$ .....	94
FIGURA 7.3 – Vista ORTEP da estrutura molecular do complexo	98

[Ph<sub>2</sub>Sn(Hacm)].....

FIGURA 7.4 – Vista ORTEP da estrutura molecular do complexo

[Ph<sub>2</sub>Sn(Hacmm)]..... 98

FIGURA 7.5 – Vista ORTEP da estrutura molecular do complexo

[Ph<sub>2</sub>SnCl(acpm)]..... 102

FIGURA 7.6 – Vista ORTEP da estrutura molecular do complexo

[<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Sn(dapm)]..... 105

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Propriedades físicas obtidas para os ligantes e seus respectivos complexos.....	22
TABELA 2.2 – Tabela 2.2. Resultados de Análise Elementar para alguns complexos obtidos.....	23
TABELA 3.1 – Principais absorções ( $\text{cm}^{-1}$ ) no infravermelho para os ligantes $\text{H}_2\text{hacm}$ , $\text{Hacpm}$ , $\text{H}_2\text{dapm}$ e seus complexos organoestânicos.....	36
TABELA 4.1 – Dados de RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ e cristalográficos para alguns complexos de $\text{Sn(IV)}$ extraídos da literatura.....	41
TABELA 4.2 – Dados de deslocamento químico de $^{119}\text{Sn}$ (ppm) para compostos do tipo $\text{Me}_n\text{SnX}_{4-n}$ .....	42
TABELA 4.3 – Dados de deslocamento químico para compostos organoestânicos.....	43
TABELA 4.4 - Dados de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta/\text{ppm}$ ) para os ligantes $\text{H}_2\text{hacm}$ , $\text{Hacpm}$ , $\text{H}_2\text{dapm}$ e alguns de seus complexos organoestânicos.....	49
TABELA 4.5 – Constantes de acoplamento $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ , $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ e ângulos C–Sn–C para alguns complexos organoestânicos.....	51
TABELA 4.6 – Dados de RMN de $^{13}\text{C}$ ( $\delta/\text{ppm}$ ) para os ligantes $\text{H}_2\text{hacm}$ , $\text{H}_2\text{acmm}$ , $\text{Hacpm}$ , $\text{H}_2\text{dapm}$ e para alguns de seus complexos organoestânicos.....	59
TABELA 4.7 – Dados de deslocamentos químicos $\delta$ ( $^{119}\text{Sn}$ ) para alguns complexos organoestânicos.....	62
TABELA 5.1 – Dados de desvios isoméricos (mm/s) para haletos organoestânicos.....	70
TABELA 5.2 – Parâmetros Mössbauer para complexos organoestânicos	

<i>cis-</i> e <i>trans</i> -octaédricos.....	73
TABELA 5.3 – Previsão de ângulos C–Sn–C (°) para complexos de Sn (IV) a partir da espectroscopia Mössbauer.....	80
TABELA 6.1 – Dados referentes às perdas de massa dos complexos obtidos.....	88
TABELA 7.1 – Dados cristalográficos para as tiossemicarbazonas H <sub>2</sub> hacm e Hacpmm.....	95
TABELA 7.2 – Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para H <sub>2</sub> hacm e Hacpmm.....	96
TABELA 7.3 – Dados cristalográficos para os complexos penta-coordenados [Ph <sub>2</sub> Sn(hacm)] e [Ph <sub>2</sub> Sn(hacmm)].....	99
TABELA 7.4 – Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para os complexos penta-coordenados [Ph <sub>2</sub> Sn(hacm)] e [Ph <sub>2</sub> Sn(hacmm)].....	100
TABELA 7.5 – Dados cristalográficos para o complexo hexa-coordenado [Ph <sub>2</sub> SnCl(acpm)].....	103
TABELA 7.6 – Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo hexa-coordenado [Ph <sub>2</sub> SnCl(acpm)].....	104
TABELA 7.7 – Dados cristalográficos para o complexo hepta-coordenado [ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(dapm)].....	106
TABELA 7.8 – Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo hepta-coordenado [ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(dapm)].....	107

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as diferentes formas de coordenação do estanho usando como bases de Shift as tiossemicarbazonas multidentadas. Foi utilizado os ligantes H<sub>2</sub>acm, H<sub>2</sub>acmm, Hacpm e H<sub>2</sub>dapm com ácidos organoestânicos do tipo R<sub>n</sub>SnCl<sub>4-n</sub> (R = Me, <sup>n</sup>Bu, Ph e n = 1 e 2) onde foram obtidos 10 complexos neutros: sendo dois pentacoordenados, quatro hexaco-ordenados e quatro heptacoordenados. Os compostos obtidos foram estudados por espectroscopia vibracional no infravermelho, ressonância magnética nuclear (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>119</sup>Sn), espectroscopia Mössbauer, análise térmica, difração de raios X e outros três métodos físicos utilizados.

As caracterizações revelaram que os complexos penta-coordenados, [Ph<sub>2</sub>Sn(L)] L = hacm<sup>-</sup> e hacmm<sup>-</sup>, possuem forma geométrica trigonal bipiramidal, com o nitrogênio azometínico e os dois grupos fenil posicionados no plano equatorial e os átomos de enxofre e oxigênio ocupando posições axiais. Os complexos hexacoordenados, [R<sub>n</sub>SnCl<sub>4-n</sub>(acpm)] R = Me, <sup>n</sup>Bu e Ph, n = 1 e 2, possuem uma geometria octaédrica distorcida (Oh) com o ligante orgânico e átomos de cloro no mesmo plano ao mesmo tempo que os grupos orgânicos estão trans separados. As estruturas dos complexos hepta-coordenados, [R<sub>n</sub>SnCl<sub>4-n</sub>(dapm)] R = Me, <sup>n</sup>Bu e Ph, n = 1 e 2, consistem em unidades monoméricas com o átomo de estanho apresentando uma forma geométrica bipiramidal pentagonal (BPP) com os sistemas doadores S, N, N, N, S do ligante em plano equatorial e os grupos orgânicos em posições apicais.

A correlação entre os dados de Mössbauer e raios X baseados no modelo de carga pontual é também discutido.

## ABSTRACT

In this work was studied the different shapes of tin(IV) coordination towards several multidentate Schiff bases of thiosemicarbazones. Using the ligands H<sub>2</sub>hacm, H<sub>2</sub>hacmm, Hacpm and H<sub>2</sub>dapm and the organotin(IV) acids of the type R<sub>n</sub>SnCl<sub>4-n</sub> (R = Me, <sup>n</sup>Bu Ph and *n* = 1, 2) were obtained ten unpublished neutral complexes: two of them being five-coordinate, four six-coordinate and four seven-coordinate. These complexes were studied by vibrational infrared, nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>119</sup>Sn) and Mössbauer spectroscopies, elemental and thermal analysis and X-ray diffraction were three others physical methods used.

The characterizations revealed that both penta-coordinate complexes, [Ph<sub>2</sub>Sn(L)] L = hacm<sup>-</sup> and hacmm<sup>-</sup>, possess a trigonal bipyramidal (TBP) geometry, with the azomethyne nitrogen and the two phenyl groups positioned at the equatorial plane, while the sulfur and oxygen atoms are occupying the axial positions. The six-coordinate complexes, [R<sub>n</sub>SnCl<sub>4-n</sub>(acpm)] R = Me, <sup>n</sup>Bu and Ph, *n* = 1 and 2, possess a distorted octahedral geometry (Oh) with the organic ligand and chloride atom at the same plane while the organic groups are trans spanned. The structures of seven-coordinate complexes, [R<sub>n</sub>SnCl<sub>4-n</sub>(dapm)] R = Me, <sup>n</sup>Bu and Ph, *n* = 1 and 2, consist of monomeric units in which the tin(IV) atom exhibits distorted bipyramidal pentagonal (PBP) geometry, with the S,N,N,N,S-donor systems of the ligands lying in the equatorial plane and organic groups in the apical positions.

A correlation between Mössbauer and X-ray data based on the point-charge model is also discussed.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – APLICAÇÕES BIOLÓGICAS DAS TIOSSEMICARBAZONAS.....	1
1.1 – Introdução.....	1
1.2 – Uso como agente antimalárico.....	1
1.3 – Uso como agente antiviral.....	2
1.4 – Como agente antifungicida.....	5
1.5 – Como agente antitumoral.....	7
Objetivos.....	11
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS, MÉTODOS DE ANÁLISE E SÍNTESE.....	12
2.1 – Objetivos.....	12
2.2 – Síntese dos precursores orgânicos.....	12
2.2.1 – Preparação da Morfolina Ditiocarbamato.....	12
2.2.2 – Preparação da N(4)- Morfolinatiosemicarbazida.....	13
2.3 – Síntese dos ligantes tiossemicarbazonas.....	14
2.3.1 – Obtenção da 2,6-Diacetilpiridina <i>bis</i> (morfolinatiosemicarbazona – H <sub>2</sub> dapm).....	14
2.3.2 – Síntese da 2-Acetilpiridina N(4)-morfolinatiosemicarbazona – Hacpm.....	14
2.3.3 – Síntese da 2-Hidroxiacetofenona N(4)-morfolinatiosemicarbazona – H <sub>2</sub> hacm.....	15

2.4 – Síntese dos complexos organoestânicos hepta-coordenados.....	17
2.4.1 – Síntese dos complexos $[R_2Sn(dapm)]$ (R = Me, $n$ Bu e Ph).....	17
2.4.2 – Síntese do complexo hepta-coordenado $[MeSnCl(dapm)]$ .....	18
2.5 – Síntese dos complexos organoestânicos hexa-coordenados.....	19
2.5.1 – Síntese dos complexos $[R_2SnCl(acpm)]$ (R = Me, $n$ Bu e Ph).....	19
2.5.2 – Síntese do complexo hexa-coordenado $[MeSnCl_2(acpm)]$ .....	19
2.6 – Síntese dos complexos organoestânicos penta-coordenados.....	20
2.6.1 – Síntese do complexo $[R_2Sn(hacm)]$ (R = Ph).....	20
2.6.2 – Síntese do complexo $[Ph_2Sn(hacmm)]$ .....	21
2.7 – Métodos físico-químicos de análise.....	24
2.7.1 – Reagentes e solventes.....	24
2.7.2 – Análise elementar.....	24
2.7.3 – Ponto de fusão.....	24
2.7.4 – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho.....	24
2.7.5 – Espectroscopia RMN ( $^1H$ , $^{13}C$ e $^{119}Sn$ ).....	24
2.7.6 – Análise térmica.....	25
2.7.7 – Espectroscopia Mössbauer.....	25
2.7.8 – Difração de raios X.....	25
CAPÍTULO 3 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERVELHO.....	26
3.1 – Considerações gerais.....	26
3.2 – Resultados e discussões.....	28

CAPÍTULO 4 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	37
4.1 – Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .....	37
4.1.2 – Considerações gerais.....	37
4.2 – Ressonância magnética nuclear de $^{119}\text{Sn}$ .....	42
4.3 – Resultados e discussões.....	43
4.3.1 – Dados de RMN $^1\text{H}$ .....	43
4.3.2 – Dados de RMN $^{13}\text{C}$ .....	51
4.3.3 – Dados de RMN $^{119}\text{Sn}$ .....	60
CAPÍTULO 5 – ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	65
5.1 – Fundamentos da técnica.....	65
5.2 – Parâmetros espectroscópicos.....	67
5.3 – Desvio isomérico.....	68
5.4 – Desdobramento quadrupolar.....	70
5.5 – Modelo das cargas pontuais.....	73
5.6 – Tratamento de dados dos espectros.....	76
5.7 – Discussão dos resultados.....	78
CAPÍTULO 6 – ANÁLISE TÉRMICA.....	83
6.1 – Termogravimetria.....	83
6.1.1 – Aspectos gerais.....	83
6.1.2 – Alguns fatores que afetam a curva termogravimétrica.....	85
6.1.3 – Aplicações da análise térmica.....	85
6.2 – Termogravimetria derivada (DTG).....	86

6.3 – Discussão de resultados.....	87
CAPÍTULO 7 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	92
7.1 – Considerações gerais.....	92
7.2 – Análises por difração de raios X em monocristais.....	93
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES.....	108
CAPÍTULO 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
CAPÍTULO 10 – ANEXOS.....	113
10.1 – Artigo publicado: G. F. Sousa et al, J. Mol. Struct., <b>2005</b> , 753, 22	
10.2 – Artigo submetido à publicação no “J. Mol. Struct.”, em novembro de 2005.	

## CAPÍTULO 1

### 1. APLICAÇÕES BIOLÓGICAS DAS TIOSSEMICARBAZONAS

#### 1.1. Introdução

Tiossemicarbazonas são compostos nitrogenados nos quais suas moléculas podem encontrar-se tanto na forma tiocetona como na forma tioenol, ou em um equilíbrio dinâmico tiocetona  $\rightleftharpoons$  tioenol, quando em solução (figura 1).  $R_1$  e  $R_2$  podem ser quaisquer grupos orgânicos.

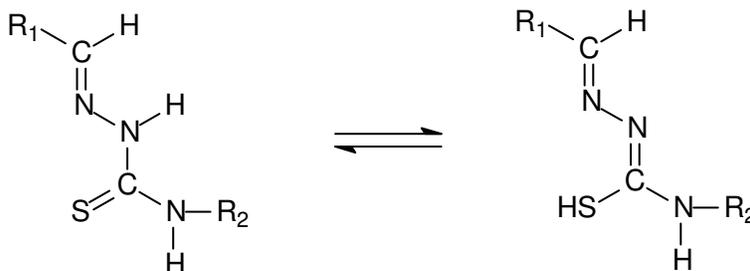


Figura 1.1. Tautomerismo tiocetona  $\rightleftharpoons$  tioenol, observado em solução para tiossemicarbazonas.

As pesquisas com essa classe de compostos têm mostrado que a atividade biológica dependerá da natureza dos grupos  $R_1$  e  $R_2$ , bem como do tipo do centro metálico complexado com a tiossemicarbazona.

#### 1.2. Uso como agente antimalárico

Encontramos descrita, em várias publicações, a atividade antimalárica das tiossemicarbazonas<sup>1-5</sup>. Os complexos estudados que apresentaram atividade antimalárica possuíam um determinado metal de transição complexado ao ligante tiossemicarbazona, sobretudo a 2-acetilpiridina N(4)-tiossemicarbazona.

Esses complexos foram testados em ratos, que eram inicialmente infectados com o *Plasmodium berghei*, os quais receberam doses dos complexos variando entre 320

– 160 mg/kg. Nestes estudos, verificou-se a importância da presença de grupos cíclicos ligados ao carbono tiona (C=S), onde melhores resultados foram obtidos a partir desses compostos. Muitos deles, como a morfolina, apesar de possuírem alto potencial, são tóxicos em pequenas doses. Entretanto, observou-se uma ótima atividade quando o anel ligado ao carbono tiona (C=S) possuía 6 membros (figura 1.2).

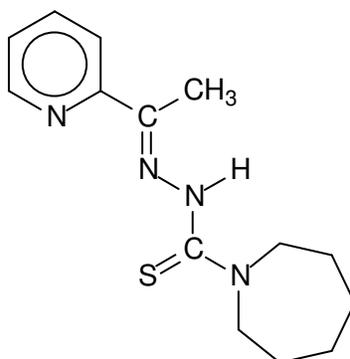


Figura 1.2. Estrutura da 2-acetilpiridina (3-hexametileminil-tiossemicarbazona).

Estudos de complexos de Fe(II), Cu(II) e Ni(II), com a 2-acetilpiridina N(4)-tiossemicarbazona, apresentaram atividade antimalárica em ratos, ficando também constatado que esses complexos apresentavam melhores resultados que o ligante livre. Doses do ligante quando ministradas a cinco cobaias, cerca de três delas eram curadas, ao passo que, quando se ministrava doses dos complexos, obtinha-se como resultado 100% de cura<sup>3</sup>.

### 1.3. Uso como agente antiviral

As atividades antivirais das tiossemicarbazonas têm sido largamente investigadas. Elas vão desde a cura da varíola até o tratamento contra o vírus HIV<sup>6</sup>. As atividades antivirais das tiossemicarbazonas *in vivo* foram primeiramente investigadas em 1950. Em alguns estudos, ficou constatado que tanto o benzaldeído quanto a p-aminobenzaldeído tiossemicarbazona prolongava o tempo de sobrevivência de ratos infectados intranasalmente com o vírus *vaccinia*. Os compostos estudados eram derivados de carbonilas do tiofeno, furano, imidazol e pirazol<sup>2</sup>.

Ainda neste campo de pesquisa, estudos demonstraram que várias tiossemicarbazonas aldeídicas heterocíclicas possuíam uma ação similar. Os trabalhos de DOGMAK e colaboradores foram importantes, pois mostraram que várias tiossemicarbazonas apresentavam atividade antituberculose *in vitro* e, em alguns casos, *in vivo*<sup>7</sup>.

A droga 2,3-indolinediona  $\beta$ -tiossemicarbazona (figura 1.3) quando administrada subcutaneamente em ratos infectados produzia grande proteção intracerebralmente com um neurotrópico da linhagem do *vaccinia*<sup>8</sup>.

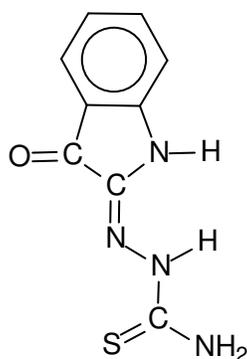


Figura 1.3. Estrutura da 2,3-indolinediona  $\beta$ -tiossemicarbazona.

Em trabalhos subseqüentes, foi estudada a relação estrutura-atividade de uma série de tiossemicarbazonas derivadas da 2,3-indolinediona, onde concluiu-se que a N-etil-2,3-indolinediona  $\beta$ -tiossemicarbazona era a mais ativa e, quando administrada oralmente, apresentou propriedades profiláticas contra a varíola humana<sup>7</sup>.

Na Índia, em 1963 a N-metilisatina tiossemicarbazona, comercializada com o nome de Marboran<sup>®</sup> foi empregada na profilaxia do vírus da varíola e no tratamento de complicações resultantes da vacinação, tendo resultados satisfatórios. Com a erradicação da varíola pela ONU, a síntese desse medicamento foi interrompida<sup>9</sup>.

Uma série da isotiazolaldeído e da isotiazolcetona tiossemicarbazona foi utilizada contra o vírus *neurovaccinia*. Com foi observado que a atividade antiviral é dependente da posição em que a tiossemicarbazona se encontra ligada ao anel isotiazol. Os grupos ligados ao anel isotiazol foram substituídos por diversos outros, sendo

também modificadas as posições desses grupos ligados ao anel. De quarenta e três compostos estudados, seis deles apresentaram resultados satisfatórios. Nesses compostos, a tiossemicarbazona se encontrava ligada ao carbono (posição 2) vizinho ao átomo de enxofre do anel tiazólico, com a presença de halogênio em cinco desses compostos<sup>9</sup>.

Em 1965 foi publicado artigo relatando a atividade de algumas tiossemicarbazonas contra o vírus neurovaccinia. O objetivo do estudo consistia em variar os compostos que reagiriam com a tiossemicarbazida. Dentre cerca de quarenta e nove compostos, apenas quatro apresentaram atividade biológica: 4-formilpiridina tiossemicarbazona, 4-formilquinolina tiossemicarbazona, 4-formil-8-nitroquinolina tiossemicarbazona e 3-mercaptop-5-(4-piridil)-1,2,4(H)-triazol. A 4-formilpiridina tiossemicarbazona só possui atividade quando administrada oralmente, sendo inativa quando administrada subcutaneamente. Uma possível explicação está no fato de o composto ser metabolizado durante a absorção, ocorrendo a formação de metabólitos. Dois possíveis metabólitos formados são o aminotiazol e o mercapto-triazol, formados por reação de ciclização oxidativa, como mostrado na figura 1.4. Os metabólitos formados são ativos contra o vírus *neurovaccinia*<sup>10</sup>.

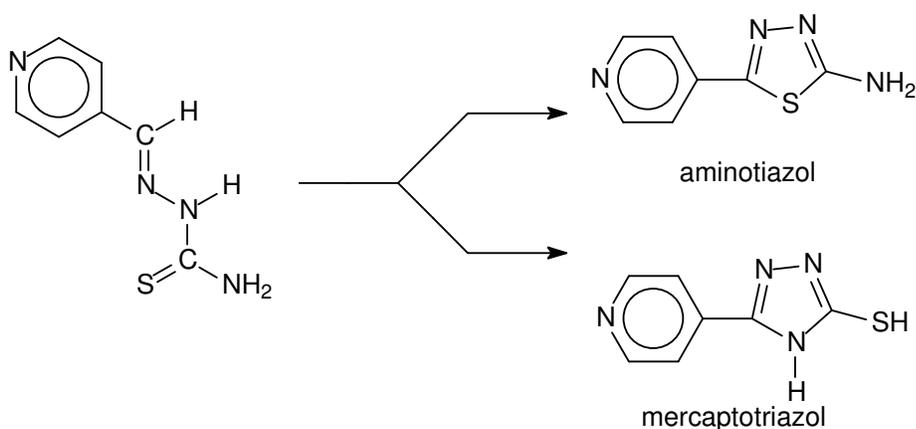


Figura 1.4. Possíveis metabólitos formados pelo metabolismo da 4-formilpiridina tiossemicarbazona.

#### 1.4. Como agente antifúngica

Pode-se encontrar na literatura diversos trabalhos mostrando a vasta aplicabilidade das tiossemicarbazonas como agentes antifúngicas. A fungitoxicidade de complexos de Mn(II), Fe(II), Ni(II) e Co(II) contendo a 4-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona foi estudada. A avaliação antifúngica do ligante e dos complexos foi realizada em meio “Czapeck” contra *Alternaria sp.*, *Paecilomyces sp* e *Pestalotia*. Utilizaram como solvente o dimetilsulfóxido, sendo preparadas concentrações de 0,01% e 0,1% do ligante e dos seus respectivos complexos. O grau de inibição foi estimado com base no diâmetro médio da colônia de fungos, o qual pode ser calculado utilizando-se a expressão matemática abaixo.

$$\%inibição = \frac{(C-T)}{C} \cdot 100$$

A letra *C* corresponde ao diâmetro da colônia de fungos no centro da placa e a *T*, o diâmetro da colônia de fungos após um tratamento de 10 dias. Os resultados mostraram que as soluções com concentrações a 0,1% dos complexos possuíam maior fungitoxicidade, comparados a soluções dos ligantes. Foi também observado que a atividade do complexo é dependente do íon metálico utilizado na complexação, sendo que à medida que o raio do íon metálico diminui, a toxicidade do íon metálico no complexo aumenta. Na complexação, a polaridade do íon metálico é grandemente reduzida devido à divisão da carga positiva com o grupo doador e conseqüentemente deslocalização eletrônica  $\pi$  nos anéis do ligante. Desse modo, a lipofilicidade do composto aumenta, permitindo que este ultrapasse a membrana liposa do fungo<sup>11</sup>.

Publicou-se artigo no qual encontramos a preparação e o estudo biológico dos complexos  $[Ph_2SnCl(tstsc)]$  e  $[SnCl_2(tstsc)_2]$ , onde Htstsc é o tifenó-2-carboxialdeído tiossemicarbazona, cuja estrutura é mostrada na figura 1.5.

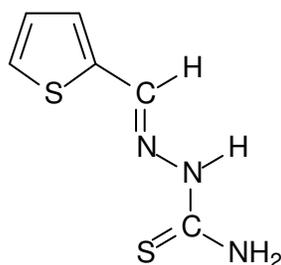


Figura 1.5. Estrutura da tiofeno-2-carboxilaldeído tiossemicarbazona.

Esses compostos foram testados em plantas com as patogênicas: *Curvularia sp*, *Drechslera sp*, *Rhizoctonia sp* e *Alternaria sp*. Ao realizar os procedimentos experimentais, observou-se que o complexo  $[\text{SnPh}_2\text{Cl}(\text{tctsc})]$  exibe uma maior fungitoxicidade que o ligante e o complexo  $[\text{SnCl}_2(\text{tctsc})_2]$ . A maior atividade do complexo  $[\text{SnPh}_2\text{Cl}(\text{tctsc})]$  pode ser atribuída à polaridade do mesmo. No  $[\text{SnPh}_2\text{Cl}(\text{tctsc})]$  temos uma grande redução na carga positiva do íon  $\text{Sn}^{4+}$ , devido à uma maior participação da carga positiva com o átomo doador e conseqüentemente deslocalização dos elétrons  $\pi$  no quelato formado. Isso faz com que a polaridade desse complexo seja bem menor que aquela comparada à do complexo  $[\text{SnCl}_2(\text{tctsc})_2]$ , tornando-o mais lipofílico. Se o complexo  $[\text{SnPh}_2\text{Cl}(\text{tctsc})]$  possui um maior caráter lipofílico, isto significa que ele possuirá uma maior facilidade de penetração na membrana celular do fungo, atuando dessa maneira, mais eficazmente na sua neutralização. Já no complexo  $[\text{SnCl}_2(\text{tctsc})_2]$ , temos um maior volume e polaridade de suas moléculas, o que o torna menos ativo<sup>12</sup>.

Pode-se concluir que a atividade antifúngica da tiossemicarbazona dependerá do quelato formado e do metal que será utilizado na complexação. Em relação ao quelato, quanto maior for o caráter lipofílico do complexo, maior é a facilidade com que este atravessará a membrana celular do fungo, desativando-o. O metal que será utilizado na complexação deve ser aquele que o fungo necessite em seu metabolismo.

#### 1.4. Uso como agente antitumoral

São vários os estudos envolvendo o tratamento do câncer utilizando-se as tiossemicarbazonas e seus complexos.

A conversão redutiva dos ribonucleotídeos em desoxiribonucleotídeos catalisada pela enzima ribonucleosídeo-difosfato redutase (RDR) é um dos passos importantes no processo da biosíntese do DNA e pode ser controlada. Isto é de grande importância, visto que, os tumores cancerígenos são, de um, modo simplista, resultado da duplicação defeituosa do DNA. Demonstrou-se a correlação direta da atividade da RDR com a porcentagem de crescimento de hepatomas<sup>13</sup>. Duas outras enzimas envolvidas na síntese do DNA, a timidilato sintetase e timidino quinase, não demonstraram semelhante grau de correlação com o crescimento de tumores. A seguir é mostrada uma representação esquemática da estrutura da RDR<sup>8</sup>.

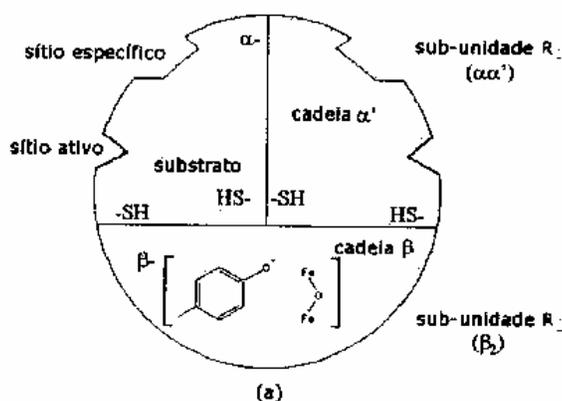


Figura 1.6. Representação esquemática da estrutura da RDR.

Estudou-se o efeito das  $\alpha(N)$ -heterociclo carboxaldeído tiossemicarbazonas sobre a enzima RDR. Esses compostos primariamente impedem a síntese do DNA em células mamárias por inibição da enzima RDR. Eles também demonstraram uma grande atividade antineoplásica contra uma variedade de tumores transplantados em animais, linfomas em cachorros e vírus no DNA do grupo da herpes. Um dos membros da série, a 5-hidróxi-2-formilpiridina tiossemicarbazona (5-HP) apresentou atividade antineoplásica em homens. Contudo, o potencial tumoral inibitório marcado

em animais não foi observado em pacientes com câncer. Isto se deve ao fato do composto possuir curta meia-vida biológica em homens, formando-se rapidamente o conjugado que é eliminado rapidamente. Estudos cinéticos do mecanismo molecular da ação dessa classe de compostos são consistentes com o modelo no qual cada um dos agentes se une a um ligante tridentado e o ferro carregado que compõe a RDR se liga ao grupo, ocorrendo uma interação inibitória, ou ainda o ferro presente na RDR pode formar um anel quelato, inibindo a ação da enzima. Outros estudos sugerem que a posição 6 da 2-formilpiridina tiossemicarbazona (PT) e a posição 3 da 1-formilisoquinolina tiossemicarbazona (IQ-1) (que fazem parte da classe de compostos citada) são equivalentes com respeito à orientação do inibidor no sítio da ligação enzimática e a pequena ou não tolerância existe para a modificação dessa orientação. Os resultados indicaram que IQ-1 é seis vezes mais potente que o PT<sup>14</sup>.

Foi desenvolvida pesquisa referente ao potencial antitumoral da 2-formil (*m*-amino) fenilpiridina tiossemicarbazona e derivados obtidos a partir da substituição de grupos no composto em ratos contaminados com o sarcoma 180 em um período de 50 dias. Foi utilizada uma faixa entre 5 a 60 mg do composto, sendo comparados os resultados com os obtidos a partir da 5-hidróxi-2-formilpiridina tiossemicarbazona (5-HP). A estrutura do composto é mostrada na figura 1.7. Quando a posição da substituição é a 4 e o substituinte é o NH<sub>2</sub> (como mostrado na referida figura) o efeito observado é análogo ao 5-HP, sendo utilizada uma dosagem bem menor. A vantagem desse composto, além da menor dosagem é que ele é solúvel em água, ao contrário do 5-HP e também por não formar o intermediário o-glucoronídeo, que diminui a ação do composto. Sendo assim, essa classe de compostos é considerada como a segunda geração de drogas a ter resultados clínicos promissores<sup>15</sup>.

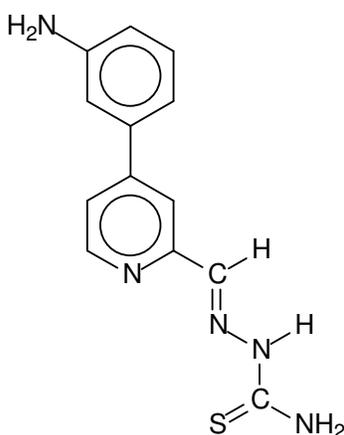


Figura 1.7. Estrutura da 2-formil (*m*-amino) fenilpiridina tiossemicarbazona.

A 2-formil-4-amino fenilpiridina tiossemicarbazona foi estudada contra a mesma enfermidade. Foram também realizadas substituições no composto, sendo estudado o efeito produzido pelos grupos substituintes. O composto e os respectivos derivados não produziram efeito, o que pode ser explicado pelo fato de que estes compostos possuem estabilidade mesomérica entre a espécie neutra e seu respectivo cátion, não ocorrendo interação no organismo<sup>16</sup>.

Desenvolveram-se estudos com a piridoxal tiossemicarbazona (figura 1.8) no que se refere à sua atividade biológica. Observou-se que, usando até 30 µg/mL do composto e como solvente o DMSO e também uma mistura etanol/água, contra a proliferação da célula eritroleucêmica de Friend (FLC) este não produzia nenhum efeito. Complexos de estanho formados por  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  e  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  com a piridoxal tiossemicarbazona, foram utilizados contra a proliferação da FLC utilizando-se a mesma concentração, sendo observado que os complexos organoestânicos contendo os grupos butil e fenil provocam total inibição da proliferação da célula leucêmica. Com o complexo obtido a partir do  $\text{Et}_2\text{SnCl}_2$  a inibição se dá em uma porcentagem de 75% e para o complexo obtido com o  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  não é observado nenhum efeito. Conclui-se que o efeito produzido é dependente do grupo ligado ao estanho<sup>17</sup>.

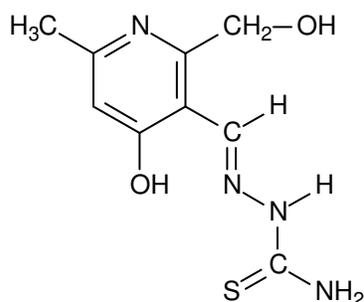


Figura 1.8. Estrutura da piridoxal tiossemicarbazona.

Observa-se que a ordem de toxicidade dos compostos organoestânicos livres varia de acordo com o organoestânico utilizado na complexação<sup>18</sup>. Quanto maior for a quantidade de grupos orgânicos ligados ao estanho, maior será a sua atividade. Assim, tem-se a seguinte seqüência de atividade:  $R_3SnY > R_2SnY_2 > RSnY_3$ , onde R representa grupos orgânicos Me, <sup>n</sup>Bu ou Ph e Y representa os halogênios Cl, Br e I.

A citotoxicidade da 1,2-naftoquinona tiossemicarbazona e complexos com Cu (II), Pd (II) e Ni (II) foram amplamente estudados, juntamente com o mecanismo de ação no organismo. O referido composto e respectivos complexos foram testados em células cancerosas humanas MCF-7, onde os complexos demonstraram resultados satisfatórios<sup>19</sup>.

A triapina<sup>®</sup> (3-aminopiridina-2-carboxialdeído-tiossemicarbazona) está sendo testada em fase clínica I contra o câncer de ovário A2780, demonstrando uma boa atividade contra vários tipos de câncer em modelos celulares tumorais<sup>20</sup>.

As diversas explicações para os complexos organoestânicos contendo tiossemicarbazonas discutidas anteriormente mostram com clareza que esta classe de compostos possui um bom potencial, consistindo em um excelente campo de pesquisa para aqueles que pretendem contribuir para a erradicação de tantas doenças que vêm afligindo a humanidade.

## OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos preparar e caracterizar novos complexos organoestânicos com tiossemicarbazonas multidentadas, estudando assim, as diferentes formas de coordenação do estanho às mesmas.

Foram estudados métodos de obtenção de tiossemicarbazonas, sendo escolhido o método partindo da preparação do ditiocarbamato, seguido da preparação da tiossemicarbazida e posterior preparação da tiossemicarbazona correspondente, devido a não existência da tiossemicarbazida comercial no Instituto de Química.

O trabalho foi iniciado fazendo-se testes com algumas aminas, sendo a ciclohexilamina a mais promissora, devido à sua solubilidade. O trabalho foi interrompido com o término da amina, sendo então aproveitados alguns resultados obtidos para publicação (vide anexo 1 deste).

O trabalho tomou um novo rumo substituindo-se a ciclohexilamina pela morfolina, que apresentava uma menor solubilidade em solventes menos polares. Com a preparação dos ligantes e caracterização, partiu-se para as reações de complexação, onde o ligante penta-coordenado sofria decomposição após complexação. Este então foi sintetizado utilizando a dimetilmorfolina, sendo obtido um bom resultado na complexação com o organoestânico  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ . Após as reações de complexação, partiu-se para as caracterizações dos complexos por meio de diferentes técnicas.

O passo final consistiu em publicar os resultados obtidos no trabalho.

## CAPÍTULO 2

### 2. MATERIAIS, MÉTODOS DE ANÁLISE E SÍNTESE

#### 2.2. Síntese dos Precursores Orgânicos

##### 2.2.1. Preparação da Morfolina Ditiocarbamato

Esta síntese foi conduzida segundo método da literatura descrita por BAUER<sup>21</sup> com algumas modificações. Em um balão de fundo redondo de 250 mL contendo 20 mL de 2-propanol e 10 mL de água, foram dissolvidos 3,22 g de KOH. A esta mistura, foram adicionados 5,00 g de morfolina, deixando o sistema reacional sob agitação durante 1h. Em seguida, o balão foi colocado em banho de gelo e sal e, quando se atingiu uma temperatura abaixo de 273 K, 4,36 g de CS<sub>2</sub> foram adicionados lentamente durante um período de 1h. Após a adição do dissulfeto de carbono, deixou-se o sistema sob agitação por um período adicional de 1h mantendo-se a temperatura. Em seguida, adicionou-se gota a gota uma solução alcoólica contendo 5,43 g de ácido cloroacético e 2,3 g de NaOH por um período de 30 min. Deixou-se o sistema sob agitação por mais 30 min. seguido de acréscimo de 2,04 g (1,73 mL) de HCl (a 37%). Depois de transcorrido cerca de 20 min., o sólido branco formado foi filtrado, lavado com álcool 2-propanol gelado e secado sobre uma placa quente a 308 K. Foram obtidos 12,00 g do produto não recristalizado. O ponto de fusão do ditiocarbamato preparado foi de 444–445 K e seu espectro de infravermelho mostrou uma banda intensa em 1700 cm<sup>-1</sup> característica de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de ácido carboxílico. A rota preparativa da morfolina ditiocarbamato está mostrada na figura 2.1.

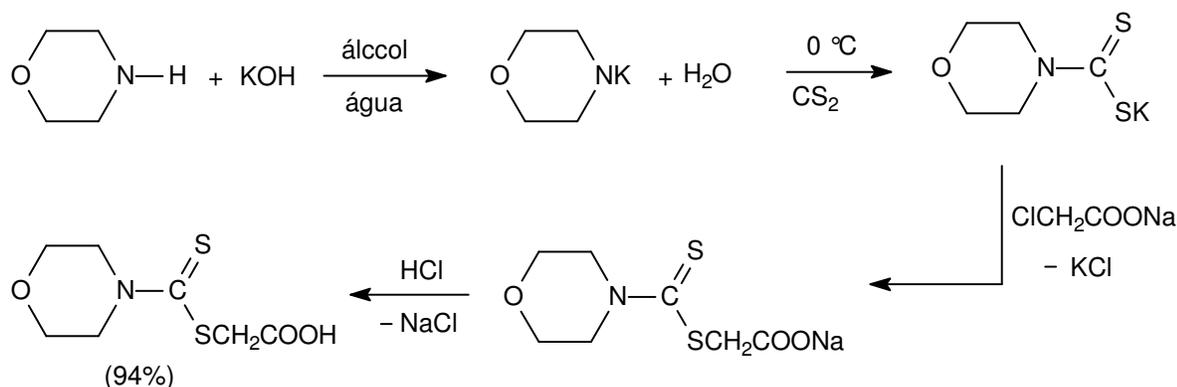


Figura 2.1. Via sintética da preparação da Morfolina Ditiocarbamato.

### 2.2.2. Preparação da N(4)-Morfolinatiosemicarbazida

Nessa segunda etapa de reação seguiu-se o procedimento descrito por SWEARINGER<sup>22</sup> e colaboradores. Em um balão de fundo redondo de 250 mL contendo 30 mL de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O em 50 mL de EtOH foram dissolvidos 17,8 g de morfolina ditiocarbamato. A mistura reacional foi colocada sob agitação em banho-maria durante 6 horas e, em seguida, por mais um período de cerca de 20h à temperatura ambiente. O sólido branco formado foi filtrado lavado com água gelada em seguida com *n*-hexano e finalmente seco ao ar. Foram obtidos 86% do produto não recristalizado. O ponto de fusão encontrado foi de 451–453 K, sendo que o descrito na literatura é de 452–453 K. A rota sintética da N(4)-Morfolina tiossemi-carbazida está mostrada a seguir (figura 2.2).

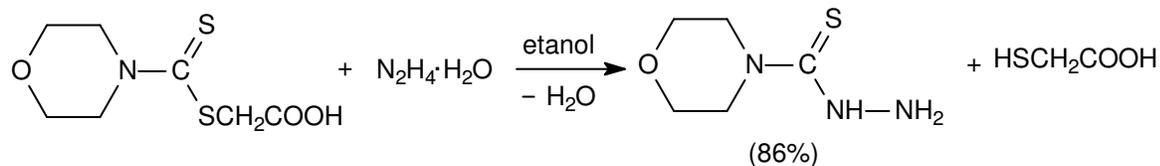


Figura 2.2. Via sintética da N(4)-Morfolinatiosemicarbazida.

## 2.3. Síntese dos Ligantes Tiossemicarbazonas

### 2.3.1. Obtenção da 2,6-Diacetilpiridina *bis*(morfolinatiossemicarbazona) (H<sub>2</sub>dapm)

Em um balão de fundo redondo de 100 mL contendo 2,00 g (12,4 mmol) de N(4)-morfolinatiossemicarbazida dissolvidos em cerca 30 mL de EtOH quente, foram adicionados 5 mL de uma solução etanólica contendo 1,00 g (6,2 mmol) de 2,6-diacetilpiridina. Após a mistura reacional ter sido mantida em refluxo por um período de 1h, o sólido amarelo intenso formado foi filtrado, lavado com *n*-hexano e secado ao ar. Foram obtidos 2,20 g (80%) do produto não recristalizado, cujo ponto de fusão encontrado foi de 429–430 K.

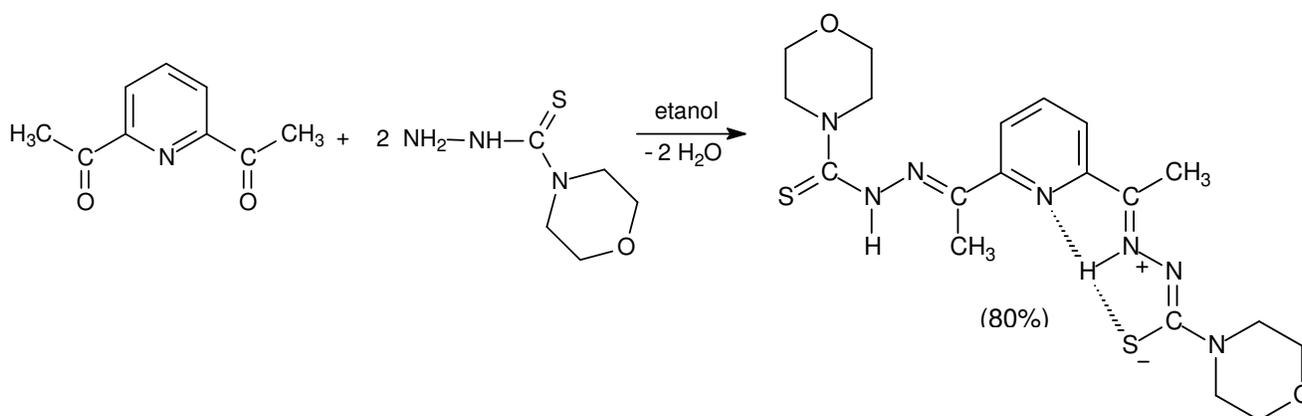


Figura 2.3. Via sintética da 2,6-Diacetilpiridina *bis*-(morfolinatiossemicarbazona).

A tiossemicarbazona preparada mostrou-se parcialmente solúvel em CHCl<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O produto foi recristalizado usando uma mistura de solventes aquecida contendo EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em várias proporções volumétricas.

### 2.3.2. Síntese da 2-AcetilpiridinaN(4)-morfolinatiossemicarbazona (Hacpm)

Foram dissolvidos 3,00g (18,63 mmol) de N(4)-morfolinatiossemicarbazida em 10 mL de EtOH em um balão de fundo redondo. A esta solução acrescentaram-se 2,26

g (18,63 mmol) de 2-acetilpiridina e 1 gota de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e, em seguida, o sistema de reação foi colocado em refluxo por 1h. Após resfriamento do balão, o sólido de coloração amarelo formado foi filtrado, lavado com água, *n*-hexano e seco numa chapa metálica a 313 K. Foi obtido 3,85 g do produto não recristalizado. O produto recristalizado em MetOH levou à formação de agulhas amarelas brilhantes com ponto de fusão igual a 434–435 K.

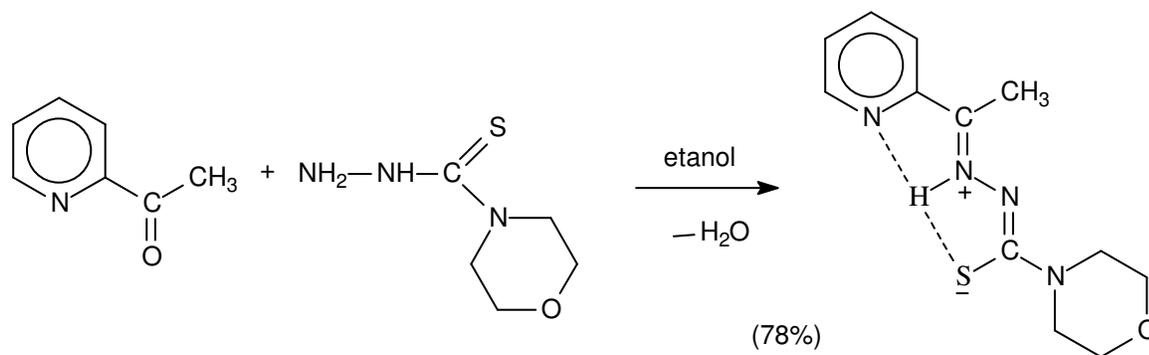


Figura 2.4. Via sintética da 2-Acetilpiridina N(4)-morfolinatiossemicarbazona.

O composto Hacpm mostrou-se mais solúvel nos solventes usuais do que o  $\text{H}_2\text{dapm}$ , sendo solúvel em EtOH,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  e parcialmente solúvel em MetOH.

### 2.3.3. Síntese da 2-Hidroxiacetofenona N(4)-morfolinatiossemi-carbazona ( $\text{H}_2\text{hacm}$ )

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram dissolvidos 3,00 g (18,63 mmol) de N(4)-morfolina tiossemicarbazida em 10 mL de EtOH com leve aquecimento, juntamente com uma gota de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. A esta solução adicionaram-se 2,54 g (18,63 mmol) de 2-hidroxiacetofenona; a mistura adquiriu uma coloração amarela clara e permaneceu em refluxo durante 1 h. Com o resfriamento gradual da solução, o sólido amarelo claro formado foi filtrado, lavado com *n*-hexano e deixado secar ao ar. Mediu-se o ponto de fusão do material sem recristalização, obtendo-se 459–460 K. O composto apresenta pouca solubilidade em etanol a frio, é parcialmente solúvel em  $\text{CHCl}_3$  e em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

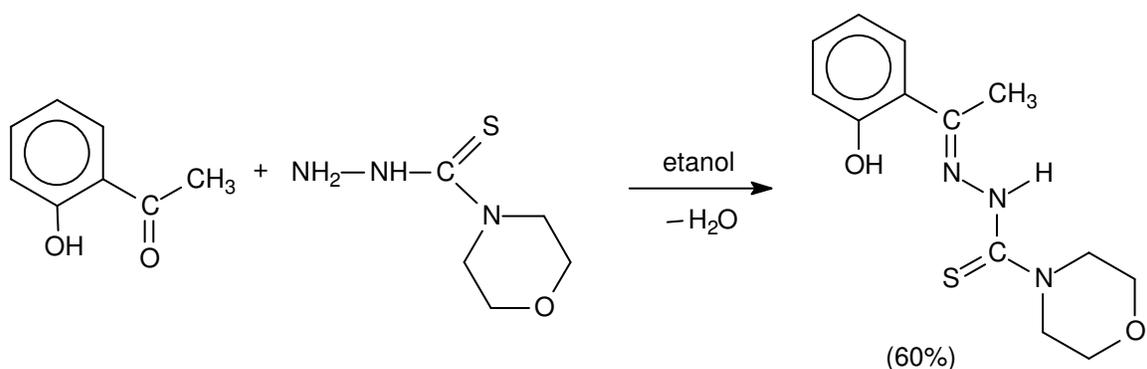


Figura 2.5. Via sintética da 2-Hidroxiacetofenona N(4)-morfolinatiossemicarbazona.

Também foi preparado, com rendimento de 65%, o ligante 2-Hidroxiacetofenona N(4)-dimetilmorfolinatiossemicarbazona,  $H_2hacmm$ , utilizando-se o mesmo procedimento sintético descrito anteriormente para o ligante  $H_2hacm$ . Mediu-se o ponto de fusão do material, obtendo-se 456–458 K.

A solubilidade do o ligante derivado da dimetilmorfolina nos solventes orgânicos usuais foi bem maior do que a encontrada para o derivado morfolina. Na figura 2.6 é apresentada a via sintética do ligante em questão.

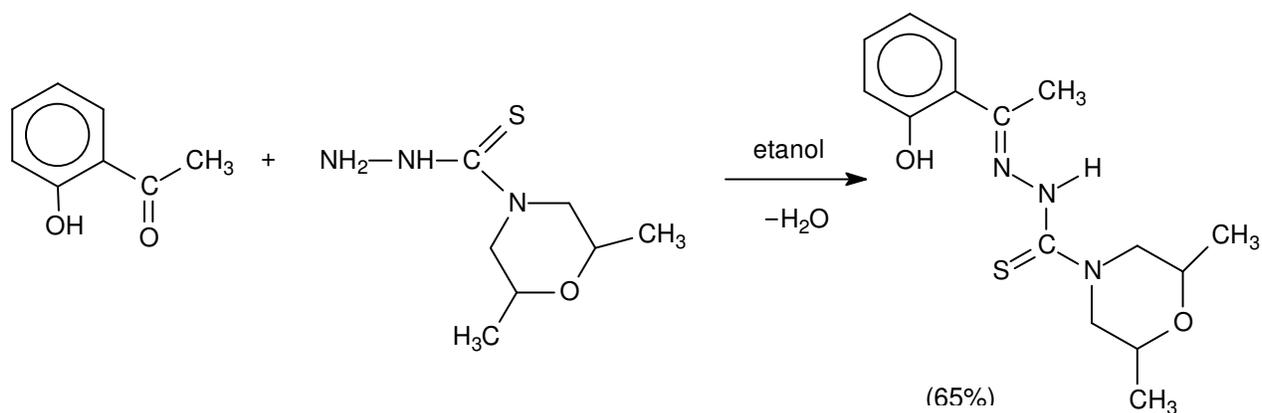


Figura 2.6. Via sintética da 2-Hidróxiacetofenona N(4)-dimetilmorfolinatiossemicarbazona.

## 2.4. Síntese dos Complexos Organoestânicos Hepta-coordenados

### 2.4.1. Síntese dos Complexos $[R_2Sn(dapm)]$ ( $R = Me, ^nBu$ e $Ph$ )

Em um balão de 50 mL foram colocados cerca de 15 mL de EtOH e, em seguida, 0,50 g (2,2 mmol) de sódio metálico. A esta solução foi adicionado, em pequenas porções e, sob agitação magnética, 0,50 g (1,1 mmol) do ligante 2,6-Diacetilpiridina *bis*-(morfolinatiossemicarbazona),  $H_2dapm$ . Após a dissolução química do ligante, obteve-se uma solução de cor amarela à qual foi acrescentado (1,2 mmol) do apropriado organoestânico ( $Me_2SnCl_2$ ,  $^nBu_2SnCl_2$  e  $Ph_2SnCl_2$ ) adquirido comercialmente, dissolvidos em 4 mL de EtOH. Após alguns minutos de agitação, observou-se a formação de precipitado alaranjado intenso que, em seguida, foi separado por filtração, lavado com *n*-hexano e secado ao ar. A purificação dos complexos foi realizada dissolvendo em béquer o produto bruto em MetOH quente, passando a solução através de papel de filtro e finalmente, deixando o solvente evaporar lentamente, levando à formação de cristais alaranjados.

**Nota:** Os mesmos resultados podem ser obtidos dissolvendo quantidades estequiométricas do ligante e do apropriado organoestânico em MetOH e refluxando a solução obtida por aproximadamente 1 h, representado a seguir figura 2.7). O gradual resfriamento da solução com a evaporação lenta do solvente também levam à formação de cristais bem formados.

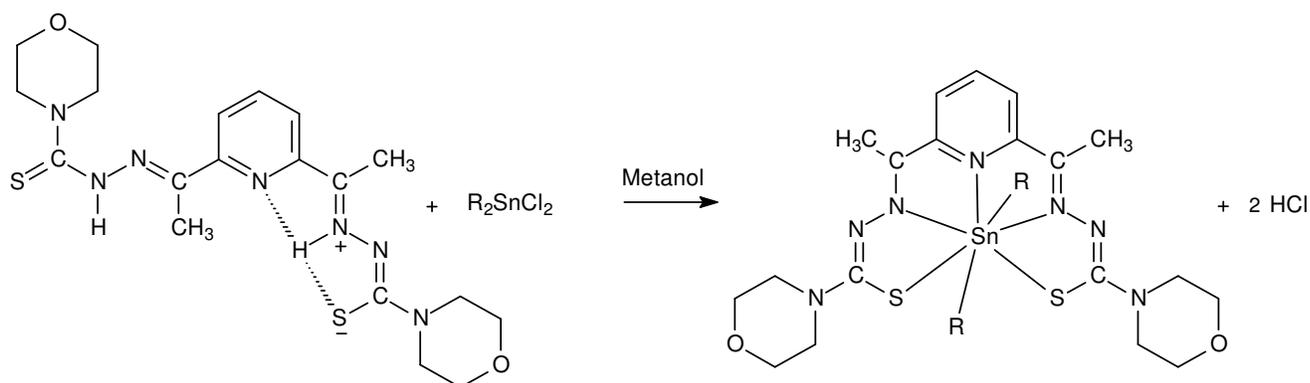


Figura 2.7. Esquema da reação de complexação do ligante  $H_2dapm$  com organoestânicos do tipo  $R_2SnCl_2$ .

### 2.4.2. Síntese do Complexo Hepta-coordenado [MeSnCl(dapm)]

Em um balão de 50 mL dissolveu-se 0,50g (1,1 mmol) do ligante H<sub>2</sub>dapm em 15 mL de MeOH levemente aquecido. A esta solução foram adicionadas três gotas de Et<sub>3</sub>N obtendo-se uma solução de cor amarela, em seguida com a adição de 0,26g (1,1 mmol) do ácido MeSnCl<sub>3</sub>, previamente dissolvido em 5 mL de EtOH, obteve-se uma solução alaranjada. Esta solução foi colocada em refluxo durante um período de 1 h, em seguida filtrada, em papel de filtro com o esfriamento e evaporação lenta do solvente, um sólido microcristalino alaranjado. A seguir é mostrado um esquema da síntese do complexo.

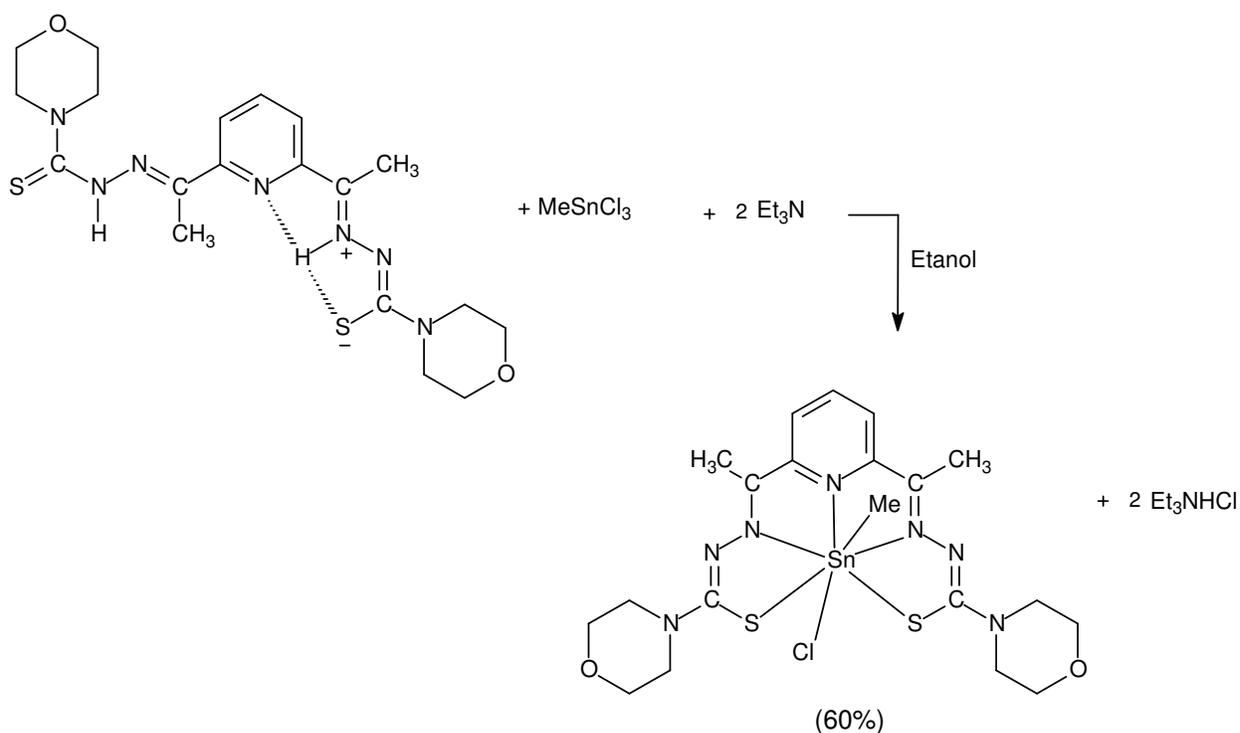


Figura 2.8. Esquema da reação de complexação do ligante H<sub>2</sub>dapm com o organoestânico MeSnCl<sub>3</sub>.

## 2.5. Síntese dos Complexos Organoestânicos Hexa-coordenados

### 2.5.1. Síntese dos Complexos $[R_2SnCl(acpm)]$ ( $R = Me, ^nBu$ e $Ph$ )

Em um balão de 50 mL conectado a um condensador de refluxo e contendo cerca de 10 mL de MeOH quente, dissolveu-se 0,5 g (2,1 mmol) do ligante 2-Acetilpiridina N(4)-morfolinatiossemicarbazona (Hacpm). Dissolveu-se a seguir 2,2 mmol do apropriado organoestânico ( $Me_2SnCl_2$ ,  $^nBu_2SnCl_2$  e  $Ph_2SnCl_2$ ) em 3 mL de MeOH, e a solução resultante foi adicionada à primeira. A mistura resultante foi refluxada durante 1 h e, após resfriamento gradual e evaporação lenta do solvente as soluções forneceram cristais com rendimento médio de 60%, sendo que todos os complexos obtidos neste procedimento apresentaram coloração amarelada. As reações de complexação podem ser representadas por meio do esquema:

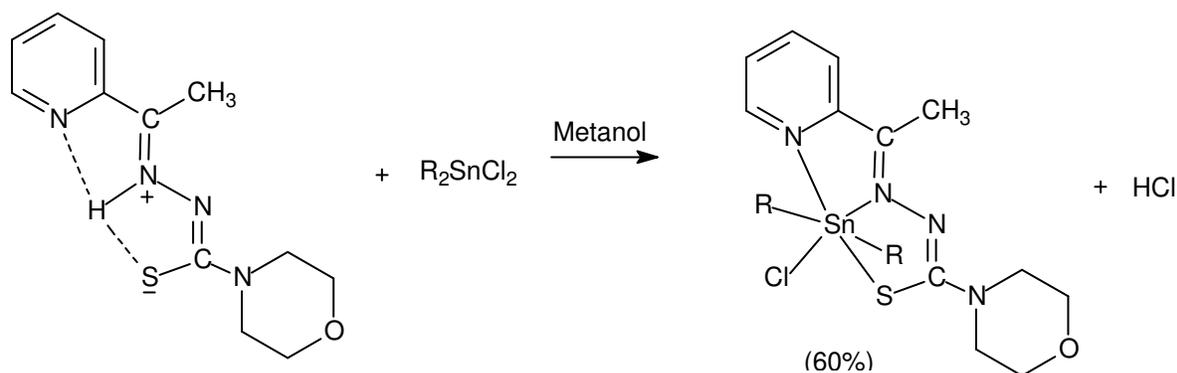


Figura 2.9. Esquema da reação de complexação do ligante Hacpm com o organoestânico  $Me_2SnCl_2$ .

### 2.5.2. Síntese do Complexo $[MeSnCl_2(acpm)]$

Foi dissolvido 0,50 g (2,1 mmol) da tiossemicarbazona Hacpm em 15 mL de MeOH. Em seguida 0,53 g (2,2 mmol) de  $MeSnCl_3$  dissolvido em 4 mL do mesmo solvente foi adicionado à solução do ligante e a solução resultante foi mantida sob refluxo durante um período de 1h. A evaporação lenta do solvente forneceu cristais alaranjados com rendimento de 65%.

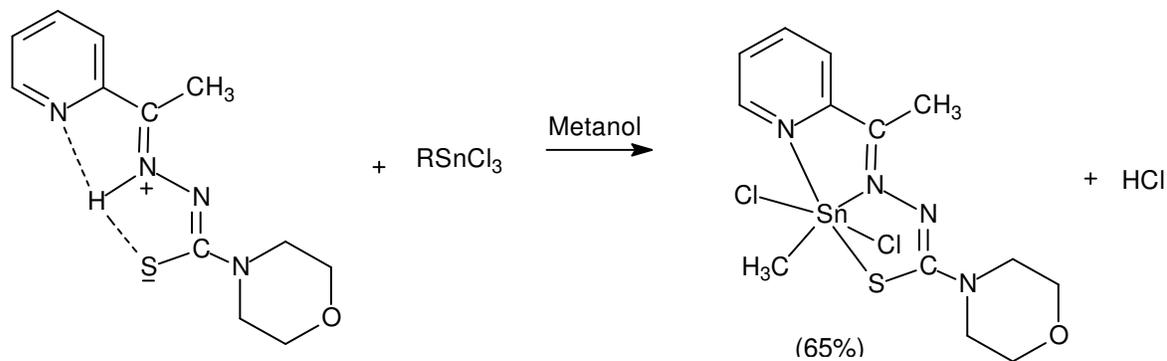


Figura 2.10. Esquema da reação de complexação do ligante Hacpm com o organoestânico  $\text{MeSnCl}_3$ .

Nesta série de complexos observa-se uma maior solubilidade dos compostos em etanol, bem como em metanol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e em  $\text{CHCl}_3$ , comparado aos complexos hepta-coordenados.

## 2.6. Síntese dos Complexos Estanilados Penta-coordenados

### 2.6.1. Síntese do Complexo $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$

O complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$  foi preparado de acordo com o procedimento descrito no item 6.1 visto anteriormente.

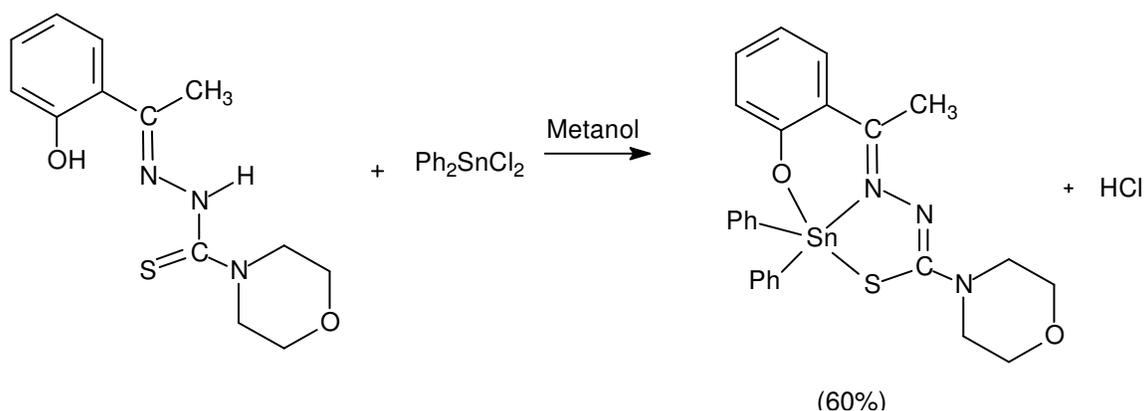


Figura 2.10. Esquema da reação de complexação do ligante Hacpm com o organoestânico  $\text{MeSnCl}_3$ .

A reação do ligante com  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ , cujo rendimento aproximado foi de 60%, levou à formação de cristais amarelo-brilhantes. Foi testada a solubilidade do complexo em vários solventes, observando uma maior solubilidade em  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Nota:** A reação do ácido  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  com o ligante  $\text{H}_2\text{hacm}$  em  $\text{MetOH}$  levou à uma mistura de produtos. Aquele que se formou em maior quantidade foi identificado através de  $^1\text{H-RMN}$  como sendo o *trans*-azo-2-hidroxiacetofenona cuja estrutura está mostrada abaixo.

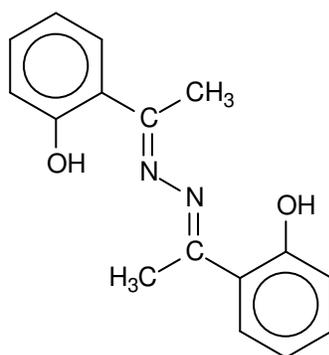


Figura 2.11. Estrutura da *trans*-azo-2-hidroxiacetofenona.

### 2.6.2. Síntese do complexo $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$

Em um balão volumétrico de 50 ml foi colocado 15 ml de  $\text{EtOH}$ , sendo adicionado 1,61 mmol de sódio metálico. Após o término da reação de formação do etóxido acrescentou-se ao sistema 1,16 mmol do ligante  $\text{H}_2\text{hacmm}$ , deixando-se sob agitação durante 30 min. A seguir adicionou-se o organoestânico  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ , previamente dissolvido em *n*-hexano, gota a gota. O sistema foi deixado sob agitação durante 40 min. até ocorrer a precipitação de um sólido amarelo, o qual foi filtrado, lavado com *n*-hexano e secado ao ar. O complexo obtido foi recristalizado em uma mistura 1:1 de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{MetOH}$  à quente. Após evaporação do solvente, observou-se formação de cristais pequenos de coloração amarela, com rendimento de 40%.

Nas tabelas seguintes encontramos propriedades físicas de ligantes e seus respectivos complexos, bem como os resultados de análise elementar obtido para os complexos.

Tabela 2.1 Propriedades físicas obtidas para os ligantes e seus respectivos complexos

Composto	Ponto de fusão (K)	Cor	Fórmula mínima
H <sub>2</sub> dapm	429–430	Amarelo	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
[Me <sub>2</sub> Sn(dapm)]	613 (dec.)	Alaranjado	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sn
[MeSnCl(dapm)]	633 (dec.)	Alaranjado	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sn
[ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(dapm)]	493 (dec.)	Alaranjado	C <sub>27</sub> H <sub>43</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sn
[Ph <sub>2</sub> Sn(dapm)]	483 (dec.)	Alaranjado	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sn
Hacpm	434–436	Amarelo	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS
[Me <sub>2</sub> SnCl(acpm)]	553 (dec.)	Amarelo	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> OSSn
[MeSnCl <sub>2</sub> (acpm)]	553–554	Amarelo	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OSSn
[ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> SnCl(acpm)]	469–471	Amarelo	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> ClN <sub>4</sub> OSSn
[Ph <sub>2</sub> SnCl(acpm)]	496–499	Amarelo	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>4</sub> OSSn
H <sub>2</sub> acm	459–461	Amarelo	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S
[Ph <sub>2</sub> Sn(hacm)]	476–478	Amarelo	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SSn
H <sub>2</sub> acmm	456–458	Amarelo	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S
[Ph <sub>2</sub> Sn(hacmm)]	481–483	Amarelo	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SSn

Onde dec. = decomposição.

Tabela 2.2. Resultados de Análise Elementar para alguns complexos obtidos.

Complexo	NC	% C		% H		% N	
		T	E	T	E	T	E
1.[Me <sub>2</sub> Sn(dapm)]	7	41,98	42,30	5,21	5,24	16,41	16,44
2.[MeSnCl(dapm)]	7	38,76	38,95	4,53	4,58	15,82	15,90
3.[ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(dapm)]	7	47,56	46,72	6,36	6,21	14,39	14,23
4.[Ph <sub>2</sub> Sn(dapm)]	7	51,38	51,68	4,86	4,90	13,49	13,61
5.[Me <sub>2</sub> SnCl(acpm)]	6	37,50	37,57	4,72	4,73	12,50	12,52
6.[MeSnCl <sub>2</sub> (acpm)]	6	33,37	33,89	3,88	3,76	11,97	8,72
7.[Ph <sub>2</sub> SnCl(acpm)]	6	65,02	64,04	3,10	2,98	6,90	6,85
8.[Ph <sub>2</sub> Sn(hacm)]	5	51,39	53,56	4,90	4,68	8,17	7,81
9.[Ph <sub>2</sub> Sn(Hacmm)]	5	55,15	54,44	5,16	5,57	7,62	7,42

Onde NC = número de coordenação, T=teórico e E = experimental.

## **2.7- Métodos Físico-químicos de Análise**

### **2.7.1. Reagentes e Solventes**

Foram utilizados neste trabalho reagentes da marca Aldrich e solventes da marca Vetec sem purificação.

### **2.7.2. Análise Elementar**

As análises elementares de C, H e N foram obtidas no laboratório de análises do Departamento de Química da UFMG usando um analisador Perkin Elmer 240.

### **2.7.3. Pontos de Fusão**

Os pontos de fusão dos ligantes e complexos foram determinados utilizando o aparelho MELT-TEMP II do Laboratório LAQIP do Instituto de Química da UnB.

### **2.7.4. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho**

Os espectros de infravermelho foram obtidos na Central Analítica do Instituto de Química utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR BOMEM modelo BM 100 na região entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas como pastilhas de KBr utilizando-se cerca de 1,5 mg do composto e aproximadamente 100 mg de KBr. As análises foram realizadas pelo técnico Wilson, da Central Analítica.

### **2.7.5. Espectroscopia RMN ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ e $^{119}\text{Sn}$ )**

Os espectros de RMN foram obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UnB. Os espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{119}\text{Sn}$  foram obtidos em  $\text{CDCl}_3$  utilizando um espectrômetro VARIAN MERCURY plus 300 (300 MHz para  $^1\text{H}$ ). Na obtenção dos espectros de RMN –  $^1\text{H}$  foram dissolvidos 10–20 mg de cada composto em  $\text{CDCl}_3$ , sendo utilizado o TMS como referencial. Para correr os

espectros de RMN –  $^{13}\text{C}$  foram utilizadas 30 mg do composto em  $\text{CDCl}_3$  na mesma janela, utilizando-se também o TMS como referencial. Já para a obtenção dos espectros de RMN –  $^{119}\text{Sn}$  foram utilizados cerca de 60 mg de cada amostra. As análises foram realizadas pela doutoranda Viviane Falcomer e pelos professores Inês S. Resk e Sebastião S. Lemos.

### **2.7.6. Análise Térmica**

As análises termogravimétricas foram realizadas no laboratório de Polímeros (LABPOL) do Instituto de Química da UnB. Foi utilizado um equipamento TG-50 SHIMADZU, em atmosfera de He 50mL/min., cadinho de Pt com fluxo de temperatura de 293,15 K/min. A faixa de temperatura analisada variou entre 298,15–1133,15 K aproximadamente. As análises foram realizadas por Jussara Durães e Elaine Farias, ambas doutorandas da UnB.

### **2.7.7. Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros de Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  foram obtidos à temperatura de 83K utilizando-se um espectrofotômetro do Departamento de Química da Universidade de Louvain–Bélgica, sendo realizadas pelo prof. Bernard Mahieu. Foi utilizada também uma fonte comercial de 23,9 KeV de radiação gama em forma de  $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ .

### **2.7.8. Difração de Raios X**

As análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de Santa Maria – RS, sendo utilizado um difratômetro Bruker APEX II-CCD. As análises foram realizadas por Claudia C. Gatto e por Ernesto S. Lang.

## CAPÍTULO 3

### 3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)

#### 3.1. Considerações Gerais

Em uma molécula, o número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e sua atividade na espectroscopia no infravermelho podem ser previstas a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupo<sup>23</sup>.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nestas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais<sup>23</sup>. Um espectro de infravermelho é tido como uma “digital da molécula”, devido ao fato de termos uma grande quantidade de bandas de absorção neste, dando várias informações acerca da molécula que é até impossível ter duas moléculas diferentes com o mesmo espectro.

Os espectros no infravermelho<sup>23-26</sup> das tiossemicarbazonas derivadas da 2-hidroxiacetofenona apresentam uma banda larga centrada a  $3300\text{ cm}^{-1}$  muito próxima de uma forte banda localizada aproximadamente a  $3200\text{ cm}^{-1}$  devido as frequências de estiramento  $\nu(\text{O-H})$  e  $\nu(\text{N-H})$ , respectivamente. Usualmente, estas bandas tendem a desaparecer com a complexação do ligante a diversos centros metálicos. Uma banda de alta intensidade na região  $1289\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração  $\nu(\text{C-O})$  fenólico. A ausência dessa banda nos espectros das tiossemicarbazonas derivadas da 2-acetilpiridina confirma essa atribuição. Nos ligantes tiossemicarbazonas derivados da 2-hidroxiacetofenona e da 2-acetilpiridina, as

bandas de altas intensidades que aparecem no intervalo de 1580–1420  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às absorções  $\nu(\text{C}=\text{N})$  e  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . Já as absorções  $\nu(\text{N}=\text{N})$ , podem ser encontradas<sup>25-27</sup> no intervalo 1090–970  $\text{cm}^{-1}$ . Quando estes ligantes pertencentes a esta classe de compostos coordenam-se a um metal através do átomo de enxofre na forma tiolato, observa-se a ausência da banda  $\nu(\text{C}=\text{S}) = 870\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$  e aparecimento de uma nova banda  $\nu(\text{C}=\text{S}) = 800\text{--}730 \text{ cm}^{-1}$  a freqüências de cerca de 70  $\text{cm}^{-1}$  menores<sup>28</sup>.

A região entre 600–500  $\text{cm}^{-1}$  tem sido fixada para as vibrações  $\nu(\text{M}=\text{N})$  em complexos de metais de transição bivalentes contendo ligantes N,O-coordenados. Foram encontradas<sup>29</sup> vibrações  $\nu(\text{Sn}=\text{N})$  em complexos de Sn(IV) contendo piridinas e bipyridinas substituídas a 227  $\text{cm}^{-1}$ , ao passo que atribuíram a essas vibrações valores de 245  $\text{cm}^{-1}$  para complexos de Sn(IV) contendo ligantes N-doadores<sup>30</sup>. Outros intervalos tais como 230–220  $\text{cm}^{-1}$  são encontrados na literatura.

A região compreendida entre 500–400  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída para as vibrações  $\nu(\text{M}=\text{O})$  de complexos de metais de transição contendo o ligante acetilacetonato<sup>31</sup>. Os complexos de Sn(IV) contendo esse ligante<sup>32</sup> tiveram suas freqüências  $\nu(\text{Sn}=\text{O})$  atribuídas a 450  $\text{cm}^{-1}$ . Outro intervalo entre 475–397  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído para as vibrações  $\nu(\text{Sn}=\text{O})$  em outros organoestânicos<sup>26</sup>.

Alguns trabalhos têm divulgado que as vibrações  $\nu(\text{M}=\text{Cl})$  ocorrem na região 400–200  $\text{cm}^{-1}$  para a maioria dos complexos de íons metálicos e, que estas absorções dependem do estado de oxidação e do número de coordenação do íon metálico central<sup>26</sup>. As vibrações  $\nu(\text{Sn}=\text{Cl})$  também ocorrem nessa região; atribuíram-se bandas a 344 e 262  $\text{cm}^{-1}$  para as vibrações  $\nu(\text{Sn}=\text{Cl})$  no complexo *cis*- $[\text{SnCl}_2(\text{acac})_2]$ <sup>33</sup>.

As vibrações  $\nu(\text{Sn}=\text{S})$  foram atribuídas a 320–290  $\text{cm}^{-1}$  para complexos organoestânicos<sup>25</sup>. Complexos  $[\text{Me}_2\text{SnL}_3]$  e  $[\text{Ph}_2\text{SnL}_3]$ , onde  $\text{L}_3$  é o ligante tridentado salicilaldeidotiossemicarbazona, foram sintetizados, sendo atribuídas as bandas a 340 e 350  $\text{cm}^{-1}$  como às vibrações  $\nu(\text{Sn}=\text{S})$  para os complexos fenilado e metilado, respectivamente<sup>34</sup>. As bandas referentes ao estiramento  $\nu(\text{Sn}=\text{C})$  foram

atribuídas à região compreendida entre  $560\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  para complexos obtidos da reação do ligante 2,6-diacetilpiridina *bis*-(2-tiofenocarboxil-hidrazona) com os ácidos do tipo  $[\text{R}_2\text{SnCl}_2]$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{}^n\text{Bu}$ ) e  $\text{RSnCl}_3$  ( $\text{R} = \text{}^n\text{Bu}$ )<sup>35</sup>. Estudou-se o complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{dapa})]$ , onde  $\text{H}_2\text{dapa}$  é o ligante 2,6-diacetilpiridina bis(benzoil-hidrazona), sendo atribuída a banda a  $270\text{ cm}^{-1}$  como sendo característica da vibração  $\nu(\text{Sn-C})$ <sup>36</sup>.

### 3.2. Resultados e Discussões

As principais bandas de absorção no infravermelho ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) dos ligantes livres  $\text{H}_2\text{hacm}$ ,  $\text{H}_2\text{hacmm}$ ,  $\text{Hacpm}$  e  $\text{H}_2\text{dapm}$  e de seus complexos estão apresentadas na Tabela 3.1. Como o leitor pôde observar no capítulo 2, a síntese dos ligantes foi realizada em mais de uma etapa reacional e cada reação realizada foi acompanhada por meio de análise no infravermelho. Analisando o espectro a seguir, obtido a partir da Morfolina Ditiocarbamato (ver pág. 12), temos uma banda em  $2928\text{ cm}^{-1}$  atribuída a estiramento C–H de grupo  $\text{CH}_2$ . Na região compreendida entre  $2800\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$  encontramos vários deslocamentos referentes a estiramento S–H, o que indica que há uma interação intramolecular entre o enxofre do grupo C=S e o hidrogênio do grupo acila. Vemos também no espectro uma banda muito intensa em  $1702\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento C=O, além disso, observa-se também uma banda em  $789\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=S. Por meio das informações obtidas fica claro que conseguimos obter o referido composto.

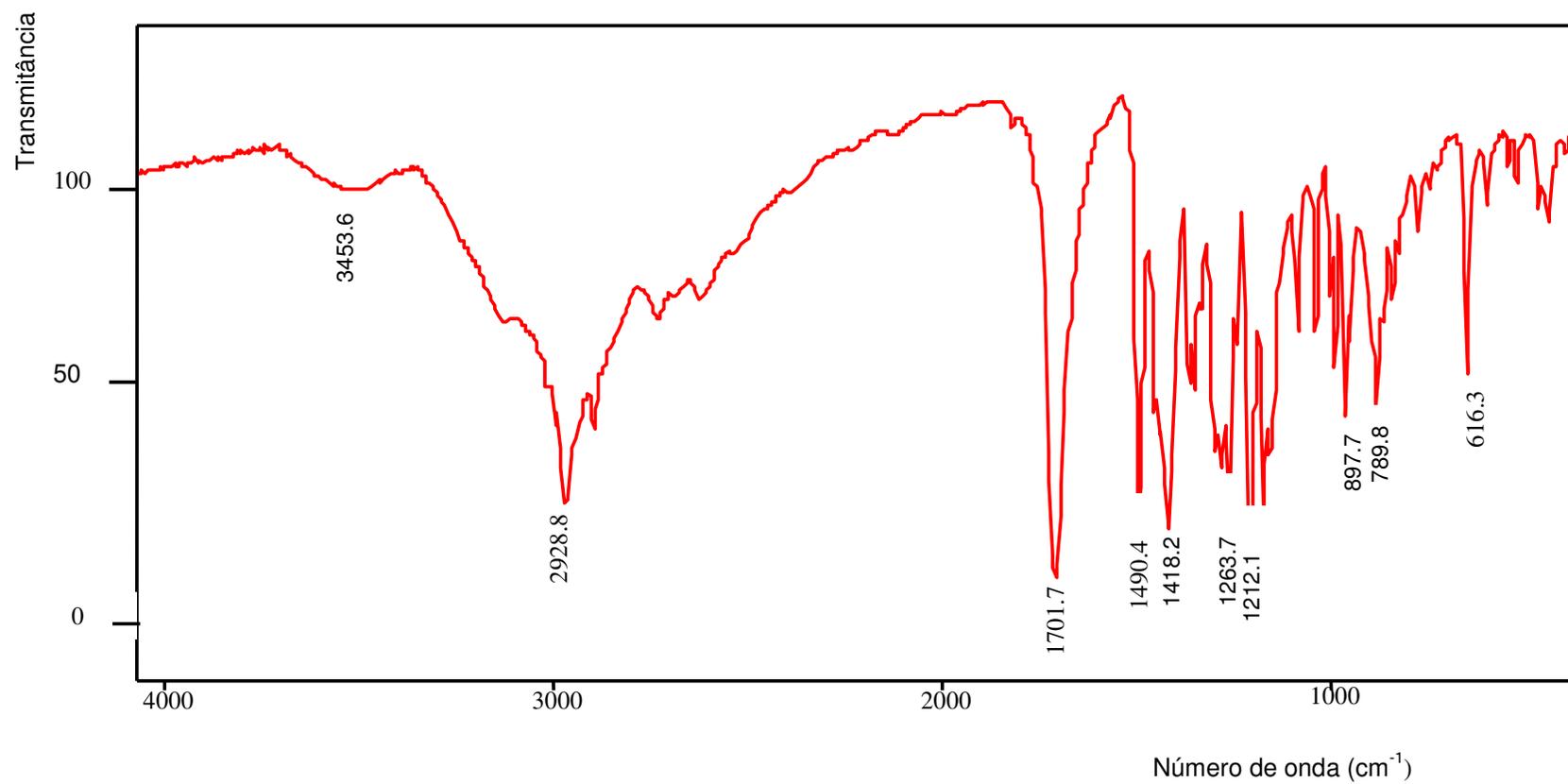


Figura 3.1. Espectro de IV obtido para a morfolinaditiocarbamato, corrido em pastilhas de KBr.

A segunda etapa da reação que consistiu em preparar a tiossemicarbazida a partir do ácido, observa-se o desaparecimento da banda característica de carbonila (que em nosso caso representa ácido carboxílico) e aparecimento de bandas de estiramento N–H de  $\text{NH}_2$  na região próxima de  $3219 \text{ cm}^{-1}$  como mostrado no espectro da Figura 3.2. Em  $1041 \text{ cm}^{-1}$  observa-se banda de absorção da ligação N–N, indicando a entrada hidrazina e saída do grupo tioacila. Observe-se em  $845 \text{ cm}^{-1}$  e na região entre  $2400\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$  pequenas bandas atribuídas a estiramento S–H.

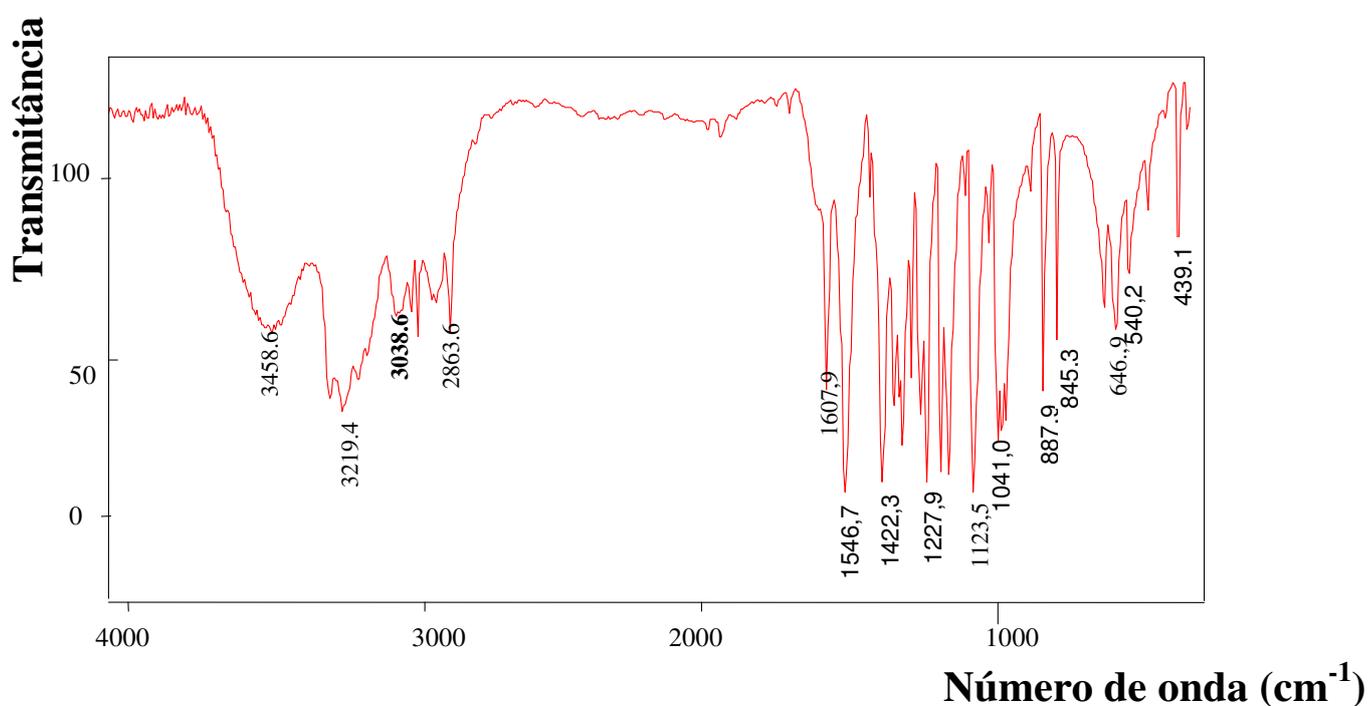
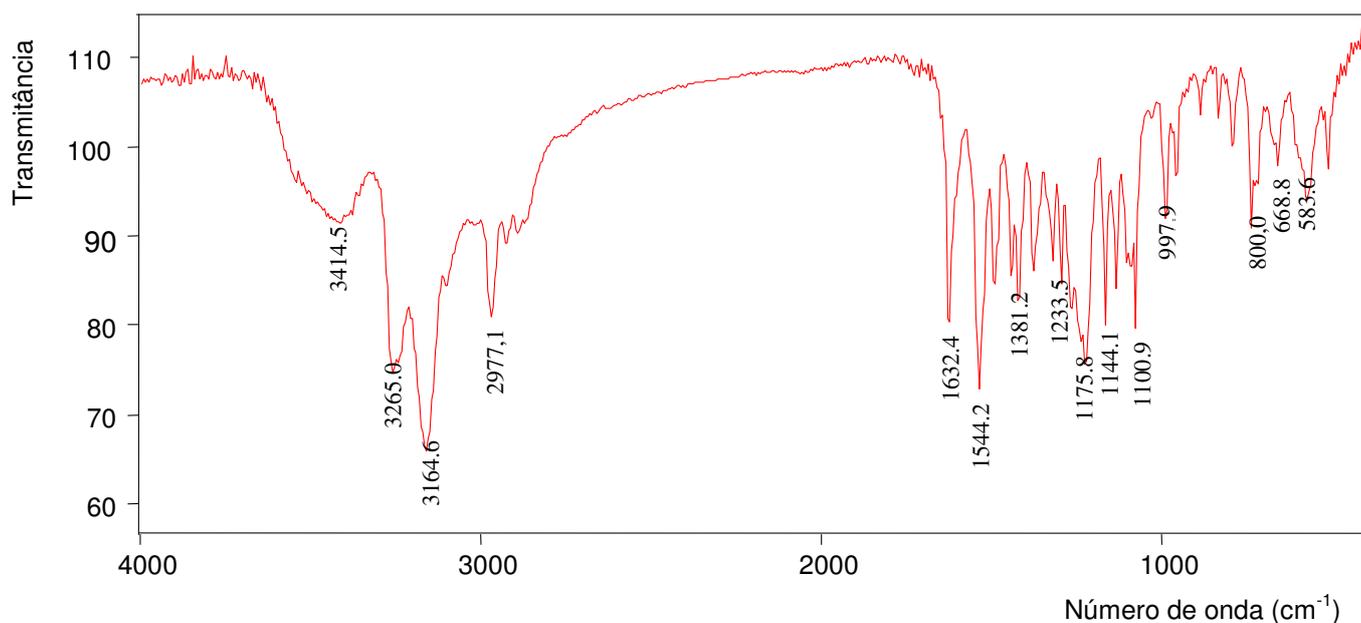


Figura 3.2. Espectro de IV obtido para o composto N(4)-morfolinatiosemicarbazida, corrido em pastilhas de KBr.

As principais bandas de absorção no infravermelho dos ligantes livres 2-hidroxiacetofenona N(4)-morfolinatiosemicarbazona ( $\text{H}_2\text{hacm}$ ) e 2-hidroxiacetofenona N(4)-2,6-dimetilmorfolinatiosemicarbazona ( $\text{H}_2\text{hacmm}$ ) (Figura 3.3) e dos complexos penta-coordenados  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$  e  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$  (Figura 3.4) estão mostrados na Tabela 3.1. Os espectros de infravermelho dos complexos não mostram bandas de deformação axial O–H, N–H e C=S, estas vibrações

desaparecem devido a dupla desprotonação do ligante com a formação do complexo. Usualmente as bandas de deformação axial C=S nos espectros de tiossemicarbazonas livres ocorrem no intervalo de 800–870  $\text{cm}^{-1}$  e, com a complexação, estas absorções deslocam-se cerca de 70  $\text{cm}^{-1}$  para regiões de menores números de onda, indicando que na complexação a ligação C–S se torna mais rígida, além da diminuição da ordem de ligação ocorrida<sup>23</sup>. O deslocamento das bandas de deformação axial N–N para menores números de onda é um indicativo de coordenação via nitrogênio azometino<sup>37</sup>, o que indica uma maior rigidez na ligação com a complexação, embora em alguns casos, observa-se deslocamento para maiores números de onda. No espectro do ligante  $\text{H}_2\text{hacmm}$ , observa-se em 3050 e 800  $\text{cm}^{-1}$  bandas referentes à ligação  $\nu(\text{C–H})$  de aromáticos, sendo que no respectivo complexo aparecem sobretons harmônicos  $\nu(\text{C=C})$  de aromáticos. A banda proveniente da deformação axial Sn–O foi atribuída a 500  $\text{cm}^{-1}$  para o complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$  e a 499  $\text{cm}^{-1}$  para o complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$ .

Figura 3.3. Espectro de IV obtido para o ligante  $\text{H}_2\text{hacmm}$ , corrido em pastilhas de KBr.



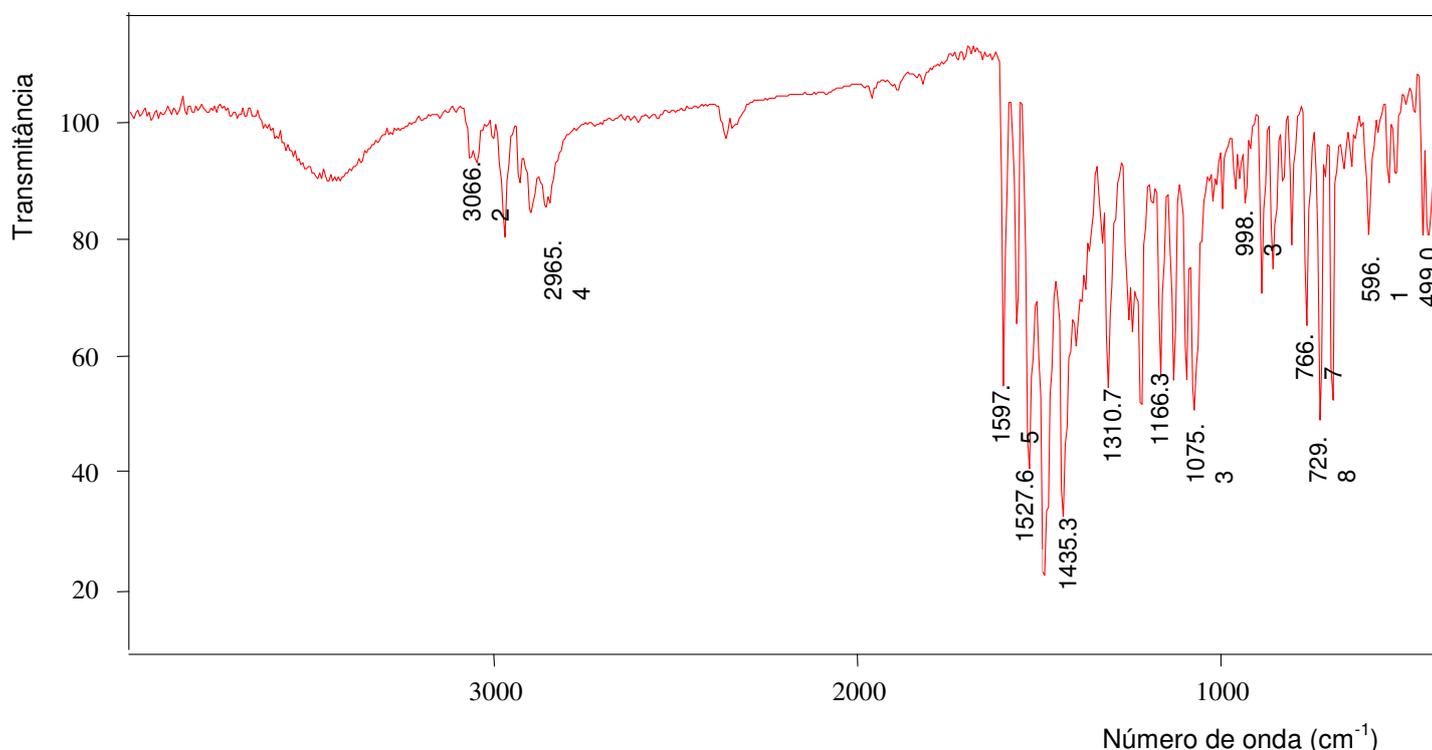


Figura 3.4. Espectro de IV obtido para o complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$ , corrido em pastilhas de KBr.

As principais absorções no infravermelho para o ligante livre 2-acetilpiridina N(4)-morfolinatossemicarbazona (Hacpm) e para seus quatro complexos organoestânicos também estão mostrados na Tabela 3.1. Como na série anterior, aqui também observamos o desaparecimento da banda proveniente da deformação axial N–H devido à desprotonação do ligante durante a formação do complexo. Nesta série de compostos observa-se que há uma sistemática diminuição para menores frequências das deformações axiais  $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$ . A detecção de somente uma banda proveniente da deformação axial Sn–C nos espectros dos compostos  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$  e  $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$  indica que estes complexos possuem geometria octaédrica *trans*-distorcida. Esta atribuição é corroborada pela difratometria de raios X, cuja resolução estrutural do complexo  $[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$ , aponta para essa configuração. Os espectros de infravermelho do ligante Hacpm e do seu complexo  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$  podem ser vistos nas Figuras 3.5 e 3.6, respectivamente. Os espectros de infravermelho do ligante livre H<sub>2</sub>dapm (Figura 3.7) e do complexo  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$  (Figura 3.8) bem como os

dados mostrados na Tabela 3.1 indicam, como no caso anterior, que a coordenação do sítio de Sn (IV) ocorre via átomos de nitrogênio imínico, piridínico e enxofre na forma tiolato. Resultados análogos aos nossos podem ser encontrados na literatura <sup>38</sup>.

Figura 3.5. Espectro IV obtido para o ligante Hacpm, corrido em pastilhas de KBr.

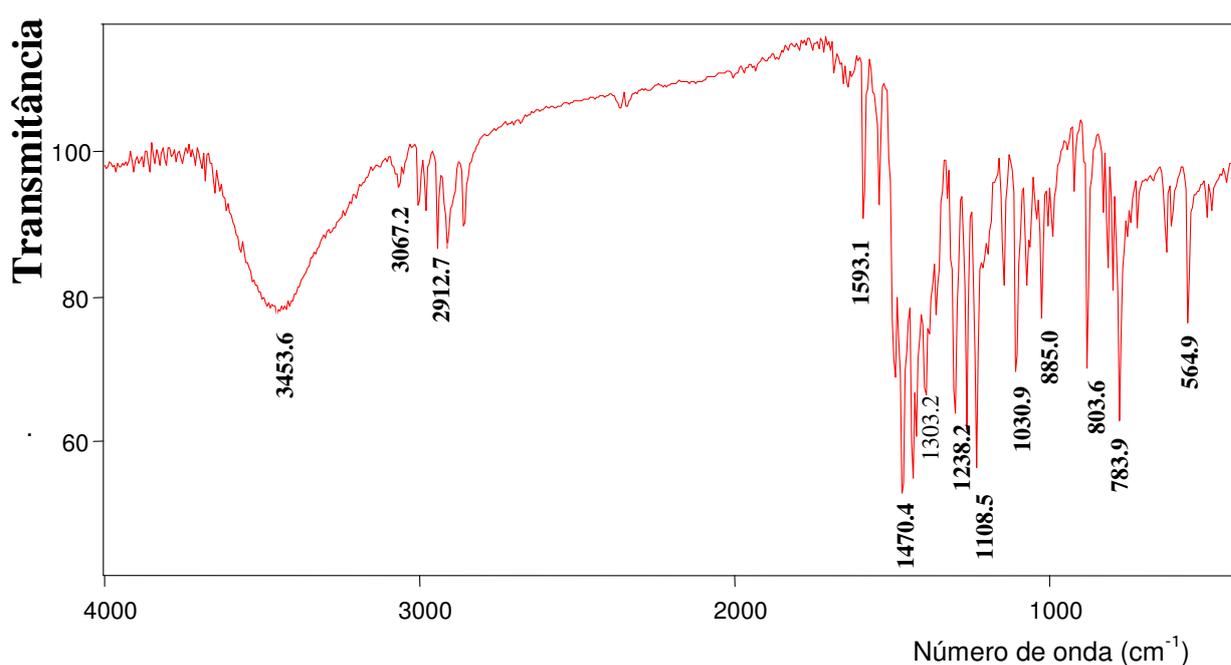
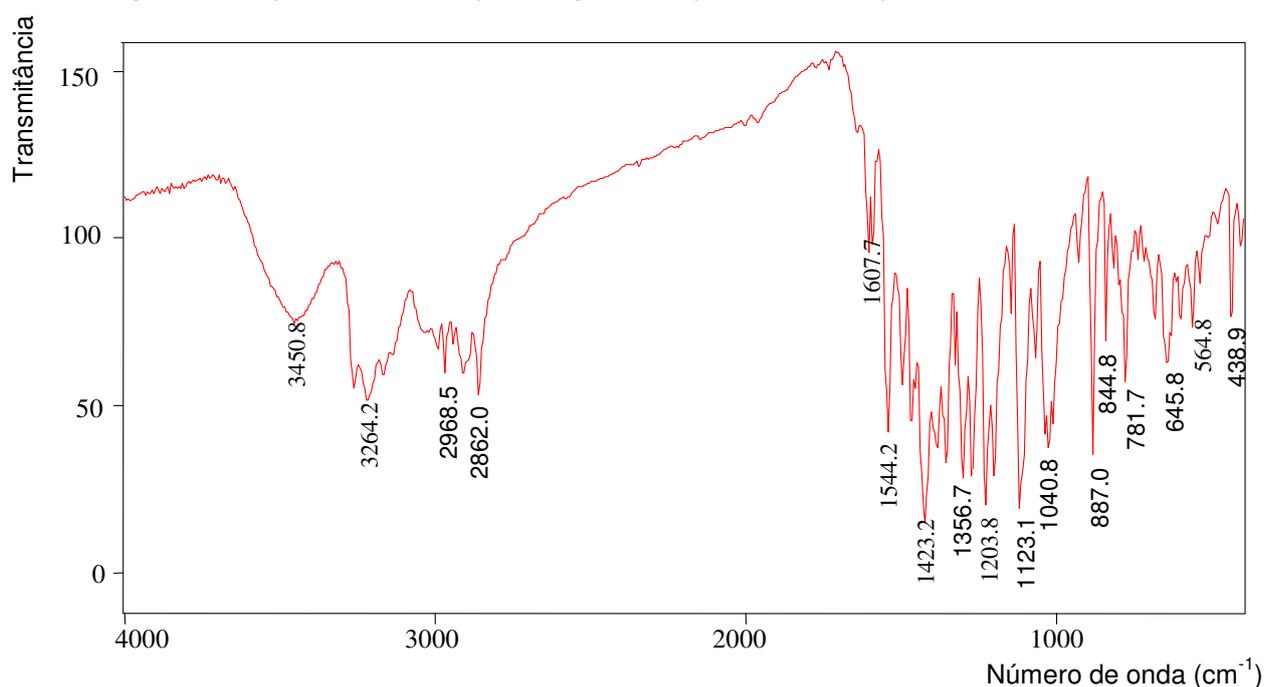


Figura 3.6. Espectro IV obtido para o complexo  $[Me_2SnCl(acpm)]$ , corrido em pastilhas de KBr.

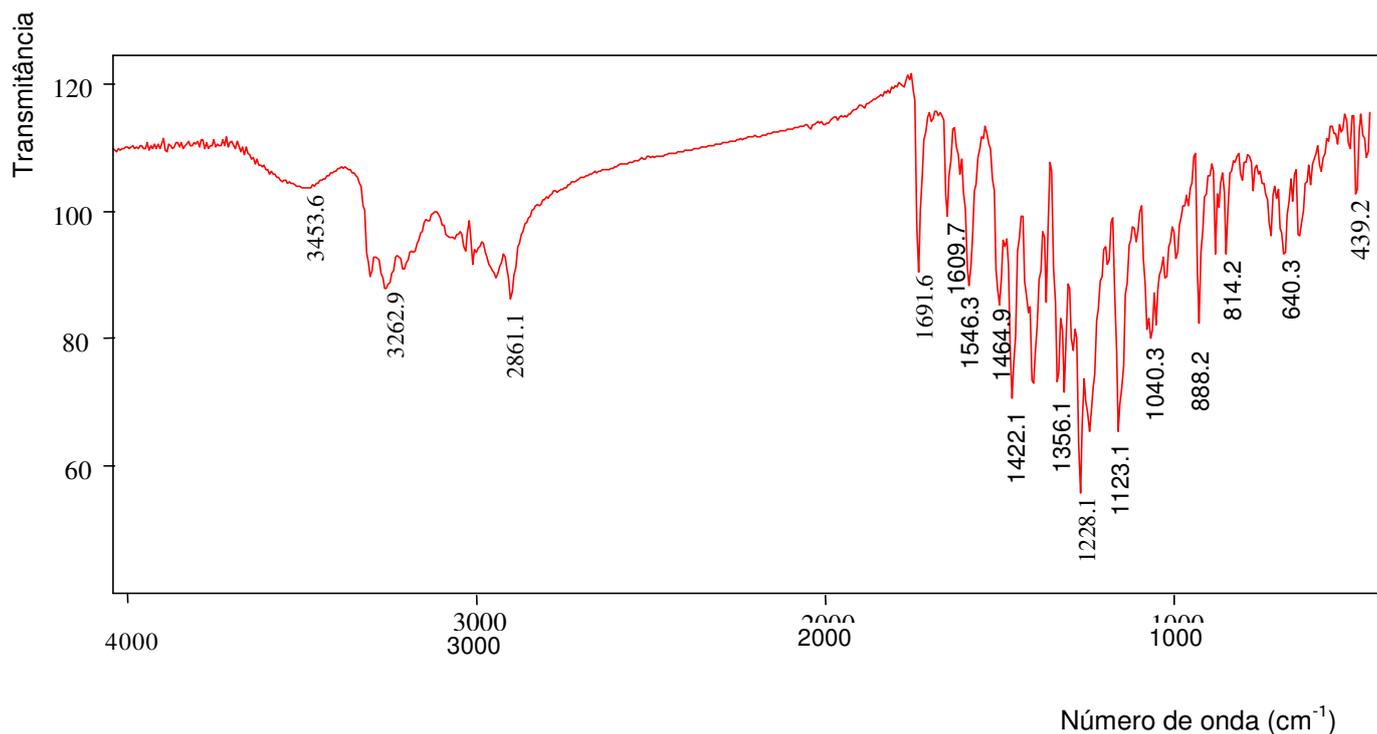


Figura 3.7. Espectro IV obtido para o ligante  $H_2dapm$ , corrido em pastilhas de KBr.

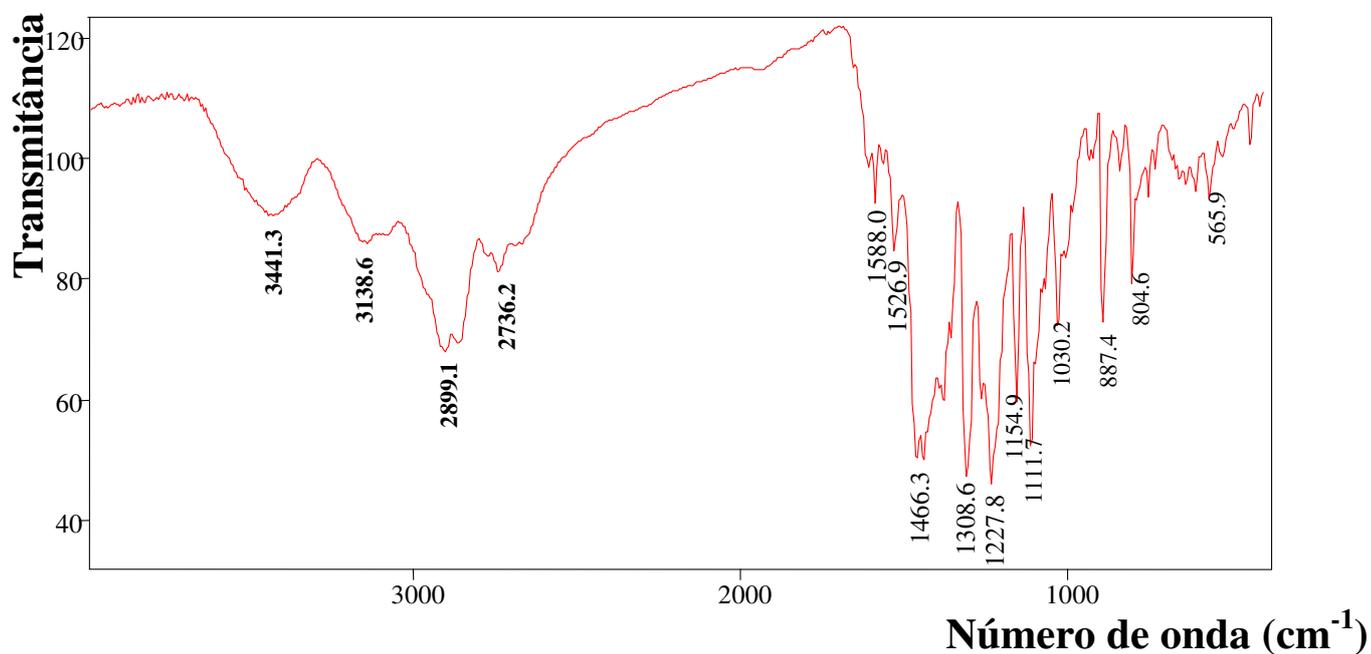


Figura 3.8. Espectro IV obtido para o complexo  $[Me_2Sn(dapm)]$ , corrido em pastilhas de KBr.

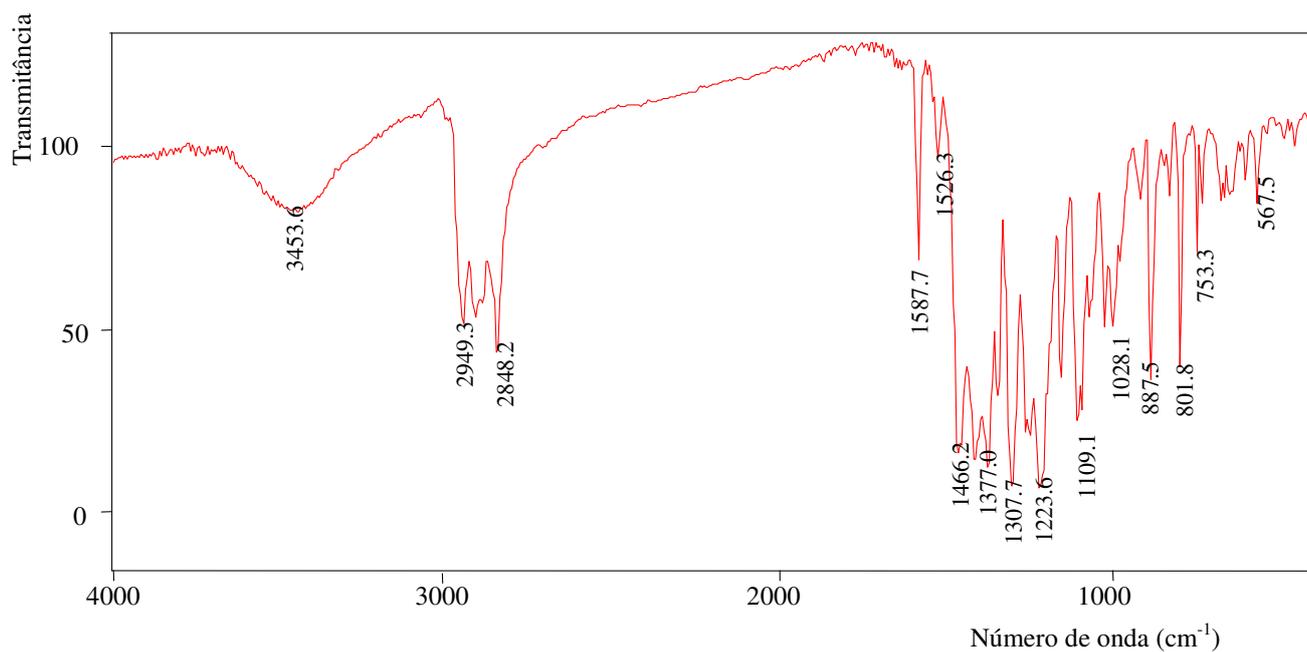


Figura 3.9. Espectro IV obtido para o complexo [nBu<sub>2</sub>Sn(dapm)], corrido em pastilhas de KBr.

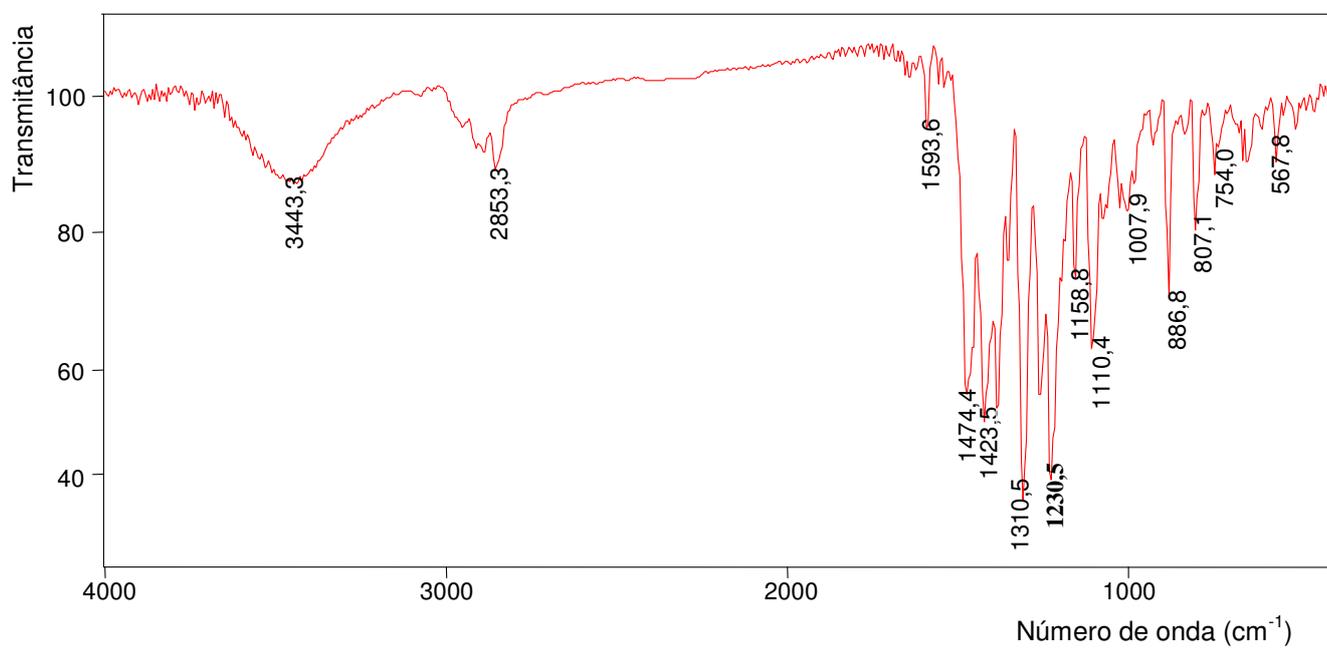


Figura 3.10. Espectro IV obtido para o complexo [MeSnCl(dapm)], corrido em pastilhas de KBr.

Tabela 3.1. Principais absorções ( $\text{cm}^{-1}$ ) no infravermelho para os ligantes  $\text{H}_2\text{hacm}$ ,  $\text{Hacpm}$ ,  $\text{H}_2\text{dapm}$  e seus complexos organoestânicos.

Composto	N.C.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{Sn-C})$
1. $\text{H}_2\text{hacm}^a$	–	3390	1598, 1519, 1489, 1456	1042	850, 817	–
2. $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]^b$	5	–	1607, 1561, 1494, 1438	975	762	–
3. $\text{H}_2\text{hacmm}^c$	–	3265	1632, 1544, 1499, 1449	998, 995	842, 800	–
4. $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]^d$	5	–	1597, 1563, 1527, 1484	975	767	–
5. $\text{Hacpm}$	–	3264	1618, 1582, 1563, 1467	979	836	–
6. $[\text{MeSnCl}_2(\text{acpm})]$	6	–	1600, 1547, 1490, 1430	998	787	568
7. $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$	6	–	1593, 1543, 1495, 1469	994	784	566
8. $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$	6	–	1620, 1590, 1547, 1455	890	780	563
9. $[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$	6	–	1593, 1542, 1464	996	781	–
10. $\text{H}_2\text{dapm}$	–	3265	1692, 1610, 1546, 1464	1040	845, 814	–
11. $[\text{MeSnCl}(\text{dapm})]$	7	–	1588, 1526, 1466	1030	807, 754	568
12. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$	7	–	1587, 1527, 1458, 1436	1028	801, 753	566
13. $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$	7	–	1588, 1526, 1466	1030	801, 753	567
14. $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$	7	–	1617, 1589, 1466, 1425	1031	804, 734	–

Abreviaturas: N.C. = Número de coordenação; <sup>a</sup>  $\nu(\text{O-H}) = 3464 \text{ cm}^{-1}$ ; <sup>b</sup>  $\nu(\text{Sn-O}) = 499 \text{ cm}^{-1}$ ; <sup>c</sup>  $\nu(\text{O-H}) = 3454 \text{ cm}^{-1}$ ; <sup>d</sup>  $\nu(\text{Sn-O}) = 511 \text{ cm}^{-1}$ .

## CAPÍTULO 4

### RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

#### 4.1. Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ )

##### 4.1.1. Considerações Gerais

As espectroscopias de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  constituem uma importante ferramenta na investigação estrutural de compostos organoestânicos em solução e no estado sólido. A interpretação de deslocamentos químicos e, principalmente, constantes de acoplamentos  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$  e  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  têm sido relacionada com dados cristalográficos de raios X<sup>39,40</sup> com o objetivo de se propor a geometria molecular e estereoquímica em complexos organometálicos de Sn(IV), em particular, em derivados dimetilorganoestânicos.

Frente à grande disponibilidade de valores de constantes de acoplamento  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$  e  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  para vários compostos contendo o grupo  $\text{Me}_2\text{Sn}$ . Foi obtida uma relação não linear entre a constante de acoplamento  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ , medida em solução, e o ângulo  $\theta$  (Me–Sn–Me), medido por difração de raios X para 25 complexos dimetilorganoestânicos (Figura 4.1)<sup>39,40</sup>. Esta relação é representada pela Equação 1.

$$\theta = 0,0161 [^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})]^2 - 1,32 [^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})] + 133,4 \quad (\text{Eq. 1})$$

Vários fatores podem introduzir erros na relação acima, erros no espalhamento dos dados na obtenção da curva e modificações estruturais causados pelo solvente parecem ser os mais relevantes. Complexos preferencialmente *cis*- $\text{Me}_2\text{Sn}$  como o  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{ox})_2]$  (**16**),  $[\text{Me}_2(\text{trop})_2]$  (**17**) e  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{koj})_2]$  (**24**), (vide tabela 4.1) também se desviam da curva obtida a partir de medidas em solução. Isto pode ser devido à presença de quatro átomos básicos “duros” ligados à esfera de coordenação do estanho. A partir das medidas feitas em solução, LOCKHART chegou às seguintes conclusões:

- a) Compostos derivados de  $\text{Me}_3\text{SnX}$  ( $\text{X} = \text{haleta}$ ) possuem valores de  ${}^2\text{J}({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$  menores que 59 Hz;
- b) Compostos penta-coordenados derivados de  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{haleta}$ ), o ângulo  $\theta$  pode variar entre  $115\text{--}130^\circ$ , correspondendo a valores de  ${}^2\text{J}({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$  variando entre 64–79 Hz;
- c) Compostos hexa-coordenados derivados de  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{haleta}$ ) com ângulos entre  $109\text{--}180^\circ$  são conhecidos estruturalmente, e aqueles complexos com ângulos  $\text{Me-Sn-Me}$  acima de  $135^\circ$  possuem valores de  ${}^2\text{J}({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$  maiores que 83 Hz.

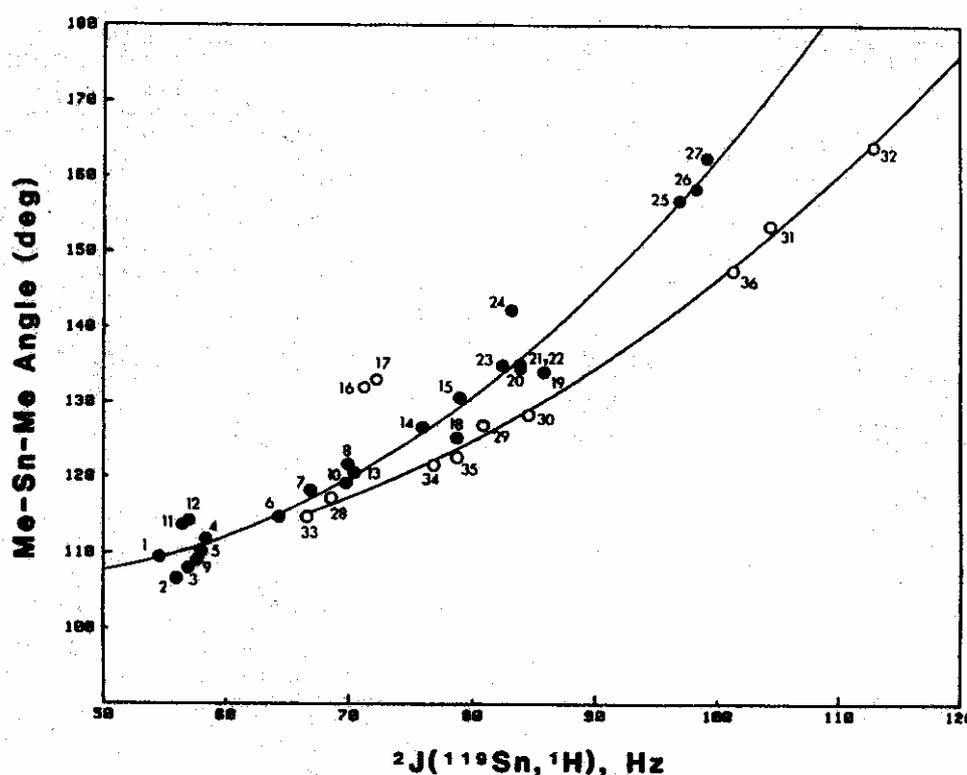


Figura 4.1. Valores do ângulo  $\theta$  ( $\text{Me-Sn-Me}$ ) versus  ${}^2\text{J}({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$  para compostos dimetilestânicos. Os círculos cheios foram usados nos cálculos empíricos da equação 1:  $\theta = 0,0161 [{}^2\text{J}({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})]^2 - 1,32 ({}^2\text{J}) + 133,4$ . Os círculos vazios foram usados nos cálculos da equação  $\theta = 0,0105 [{}^2\text{J}({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})]^2 - 0,799 ({}^2\text{J}({}^{118}\text{Sn}, {}^1\text{H})) + 122,4$  (diorganoestânicos não complexados)<sup>39</sup>.

Como descrito acima, os valores de  $\theta$  para complexos *cis*-octaédricos podem ser muito menores do que aqueles previstos pela equação 1, assim, essa equação deve ser empregada com cautela se  ${}^2\text{J}({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$  for menor que 80 Hz. Os fracassos obtidos na relação entre  ${}^2\text{J}({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$  e o ângulo  $\theta$  podem

ser atribuídos ao fato de se supor que a geometria em solução é idêntica àquela no estado sólido (ver Tabela 4.1, complexos **11** e **12**).

De acordo com trabalhos encontrados na literatura<sup>41,42</sup> sabe-se que em complexos octaédricos nos quais os dois grupos R (Me, Ph) se encontram em posições *trans*, as ligações Sn–C são relativamente apolares e detentoras de alto “caráter-s”, isto é, na formação das quatro ligações co-planares, a participação do orbital 5s é reduzida, existindo alguma participação do orbital 5dz<sup>2</sup>, além daquela dos orbitais 5px, 5py e 5dx<sup>2</sup>–y<sup>2</sup>. Assim, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) será maior para complexos octaédricos *trans*-R<sub>2</sub>Sn (complexos **5–10**) e menor para complexos octaédricos *cis*-R<sub>2</sub>Sn, conseqüência do reduzido “caráter-s” nas ligações Sn–C desses últimos (complexos **11** e **12**).

Ao fazer uma análise das constantes de acoplamento existentes na Tabela 4.1, o leitor pode constatar que os valores dessas constantes são bastante próximos para complexos penta-coordenados (hibridação sp<sup>3</sup>d) e hexa-coordenados com configuração *cis*-R<sub>2</sub>Sn. Já os complexos hepta-coordenados (complexos **13** e **14**) são os que possuem as maiores constantes.

Enquanto a espectroscopia RMN-<sup>1</sup>H apresenta-se como uma técnica importante na investigação estrutural em solução, a espectroscopia RMN-<sup>13</sup>C é importante nas investigações no estado sólido.<sup>39,40,43</sup> Da mesma maneira, foram utilizados dados de RMN-<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C), no estado sólido de 41 compostos organoestânicos(IV) sendo obtida uma nova relação <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C)/θ (Figura 4.2)<sup>40</sup>. Essa relação matemática é expressa pela equação 2, mostrada abaixo.

$${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C}) = 10,7 \theta - 778 \quad (\text{Eq. 2})$$

A Equação 2 mostra que o valor da constante de acoplamento <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C), medida no estado sólido, segue uma linearidade com o ângulo θ (Me–Sn–Me) para compostos dimetil- e trimetilestânicos. O valor de <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C) depende sobretudo do “caráter s” dos orbitais ligados aos átomos de carbono dos grupos Me. Quanto mais o ângulo θ se aproxima de 180°, acredita-se que maior será o “caráter-s” nas ligações Sn–C, e conseqüentemente, maior será a abertura do ângulo Me–Sn–Me. Assim sendo, mudanças no ângulo θ devem

ser acompanhadas por uma correspondente mudança no valor de  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ .

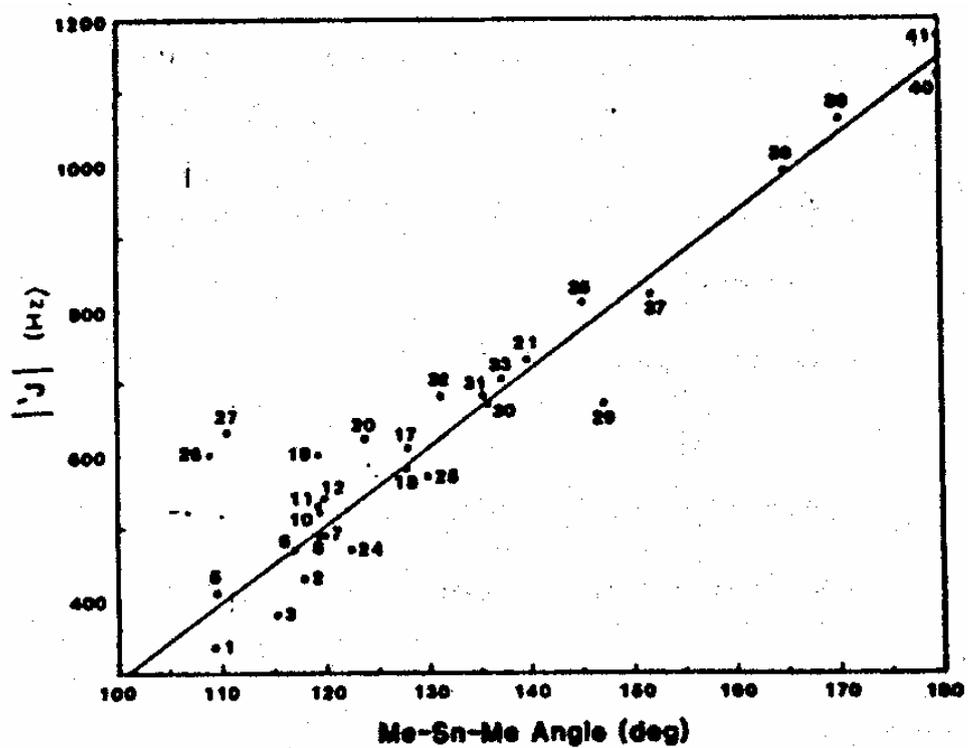


Figura 4.2. Valores de ângulos Me–Sn–Me versus  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  para compostos dimetil- e trimetilestânicos<sup>40</sup>.

Tabela 4.1. Dados de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e cristalográficos para alguns complexos de Sn(IV) extraídos da literatura

Complexo <sup>a</sup>	N.C.	$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})(\text{Hz})$	$^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})(\text{Hz})$	$\theta$ (RMN- $^1\text{H})(^\circ)$ <sup>b</sup>	$\theta$ (RMN- $^{13}\text{C})(^\circ)$ <sup>c</sup>	Raios X( $^\circ$ )
1. $[\text{MeSnCl}_2(\text{PhCH}_2)\text{SO}]$	5	72,5	568	122	126	136
2. $[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{ImSOMe})]$ <sup>d</sup>	5	91,5	888	147	155	155
3. $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{DMIT})]$	5	74,2	549	124	125	121
4. $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)]$	5	74,0	580	124	128	128
5. $[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(2,6\text{-lut-NO})_2]$	6	80,4	810	131	148	145
6. $[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{DMSO})_2]$	6	86,0	1060	139	172	172
7. $[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{py-NO})_2]$	6	93,0	1120	144	177	180
8. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{acac})_2]$	6	99,3	1175	161	182	180
9. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$	6	84,0	670	136	135	135
10. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_2]$	6	78,8	470	129	118	123
11. <i>cis</i> - $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{ox})_2]$	6	71,2	630	121	132	111
12. <i>cis</i> - $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{trop})_2]$	6	72,2	643	122	133	108
13. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{dib})]$	7	115,8	1215	–	–	–
14. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{daptsc})]$	7	115,3	1170	–	–	–

**Abreviações:** N.C. = número de coordenação; <sup>a</sup> ref.44, <sup>b</sup> calculado usando a equação  $\theta = 0,0161 (^2\text{J})^2 - 1,32 (^2\text{J}) + 133,4$ ; <sup>c</sup> calculado usando a equação  $^1\text{J} = 10,7 \theta - 778$ ; ImSOMe = 1-metil-2-(metilsulfinil)imidazol; DMIT = 4,5-dimercapto-1,3-ditio-2-tiona; 2,6-lut-NO = 2,6-dimetilpiridina-N-óxido; py-NO = piridina-N-óxido; Hox = 8-hidroxiquinolinato; Htrop = tropolona (2-hidroxi-2,4,6-cicloheptatrienona); H<sub>2</sub>dib = 2,6-diacetilpiridina bis(benzoilhidrazona); H<sub>2</sub>daptsc = 2,6-diacetilpiridina bis(tiossemicarbazona). <sup>d</sup> Além da ligação Sn–N, existe uma forte interação Sn···O.

## 4.2. Ressonância Magnética Nuclear ( $^{119}\text{Sn}$ )

O uso da espectroscopia RMN- $^{119}\text{Sn}$  na caracterização de compostos organoestânicos<sup>44</sup> teve como marco inicial a década de 70. A acumulação sistemática de dados de deslocamentos químicos,  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ), e sua tentativa de interpretação tem sido de grande importância na caracterização de compostos contendo este metal. Pode-se caracterizar um espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  pelos seguintes aspectos:

- O solvente não causa nenhum efeito no deslocamento químico, a menos que ele se coordene ao metal;
- A faixa de deslocamento químico pode variar numa faixa que vai de  $-1701$  (em  $\text{SnI}_4$ ) a  $+164$  ppm (em  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ). Em complexos observa-se uma variação entre  $-561$  a  $+25$  ppm;
- Algumas vezes, por intermédio da espectroscopia de RMN- $^{119}\text{Sn}$ , podemos detectar diferentes compostos mesmo se eles são indistinguíveis por espectroscopias de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ). Isto porque uma grande diferença de deslocamento químico é observada para uma pequena diferença de densidade eletrônica em torno do  $\text{Sn(IV)}$ ;
- O sinal é simples, usualmente um singlete, quando desacoplado do próton;
- Há um aumento do deslocamento químico para campo alto com o aumento do número de coordenação.

Observa-se que substituintes eletrorretiradores presos à esfera de coordenação do átomo de  $\text{Sn(IV)}$  causam desblindagem deste, o que faz com que o  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) se desloque para campo mais baixo, como mostrado na Tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2. Dados de deslocamento químico de  $^{119}\text{Sn}$ (ppm) para compostos do tipo  $\text{Me}_n\text{SnX}_{4-n}$ .

Composto <sup>a</sup>	X = Cl	X = Br	X = I
1. $\text{Me}_3\text{SnX}$	+164	+128	+39
2. $\text{Me}_2\text{SnX}_2$	+140	+70	- 159
3. $\text{MeSnX}_3$	+21	- 165	-
4. $\text{SnX}_4$	- 150	- 638	- 1701

$\delta$  ( $\text{Me}_4\text{Sn}$ ) = 0 ppm; <sup>a</sup> ref. 55.

Um aumento do número de coordenação do átomo de Sn(IV) de 4 para 5, 6 ou 7, usualmente é acompanhado por um aumento do  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) para campo alto como mostrado na Tabela 4.3 abaixo.

Tabela 4.3. Dados de deslocamento químico ( $\delta$ ) para compostos organoestânicos.

Composto <sup>a</sup>	$\delta$ ( $^{119}\text{Sn}$ )/ppm	Número de coordenação
1. $\text{Ph}_3\text{SnOO-}^t\text{Bu}$	-95	4
2. $\text{Me}_3\text{SnSMe}$	+85	4
3. $\text{Me}_3\text{Sn(ox)}$	-192	5
4. $\text{Me}_2\text{SnCl(ox)}$	+25	5
5. $\text{Me}_2\text{Sn(acac)}_2$	-365	6
6. $\text{Me}_2\text{Sn(ox)}_2$	-237	6
7. $[\text{Me}_2\text{Sn(dib)}]$	-437	7
8. $[\text{Ph}_2\text{Sn(daptsc)}]$	-393	7
9. $[\text{Me}_2\text{Sn(dapstsc)}]$	-453	7

Abreviações: Hox = 8-hidroxiquinolina;  $\text{H}_2\text{acac}$  = acetilacetona;  $\text{H}_2\text{dib}$  = 2,6-diacetilpiridina bis(benzoilhidrazona);  $\text{H}_2\text{daptsc}$  = 2,6-diacetilpiridina bis(tiossemicarbazona); <sup>a</sup> ref. 44.

### 4.3. Resultados e discussões

#### 4.3.1- Dados de RMN $^1\text{H}$

Foram obtidos os espectros de RMN- $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  para as tiossemicarbazonas derivadas da 2-hidroxiacetofenona ( $\text{H}_2\text{hacm}$  e  $\text{H}_2\text{hacmm}$ ), da 2-acetilpiridina ( $\text{Hacpm}$ ) e da 2,6-diacetilpiridina ( $\text{H}_2\text{dapm}$ ). Esses ligantes, usualmente, se coordenam a sítios metálicos de maneira *O,N,S*-tridentada, *N,N,S*-tridentada e *N,N,N,S,S*-pentadentada, levando à formação, respectivamente, de complexos penta-, hexa- e hepta-coordenados, quando Sn(IV) é o sítio coordenante. As estruturas dos ligantes são mostradas na Figura 4.3 e os valores de deslocamento químico,  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ), para os ligantes livres e para alguns de seus complexos organoestânicos estão mostrados na Tabela 4.4. Os

espectros dos ligantes H<sub>2</sub>hacm e Hacpm estão mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente.

Os valores dos  $\delta$  (<sup>1</sup>H) encontrados para os prótons <sup>2</sup>N–H nos ligantes livres aumentam na ordem H<sub>2</sub>hacmm, H<sub>2</sub>hacm < Hacpm, H<sub>2</sub>dapm, indicando que os prótons derivados da 2-hidroxiacetofenona estão mais blindados, onde conclui-se que nesses ligantes não há possibilidade do tautomerismo <sup>1</sup>N–H ↔ <sup>2</sup>N–H. A ausência desse sinal nos complexos indica que durante a complexação houve total desprotonação dos ligantes.

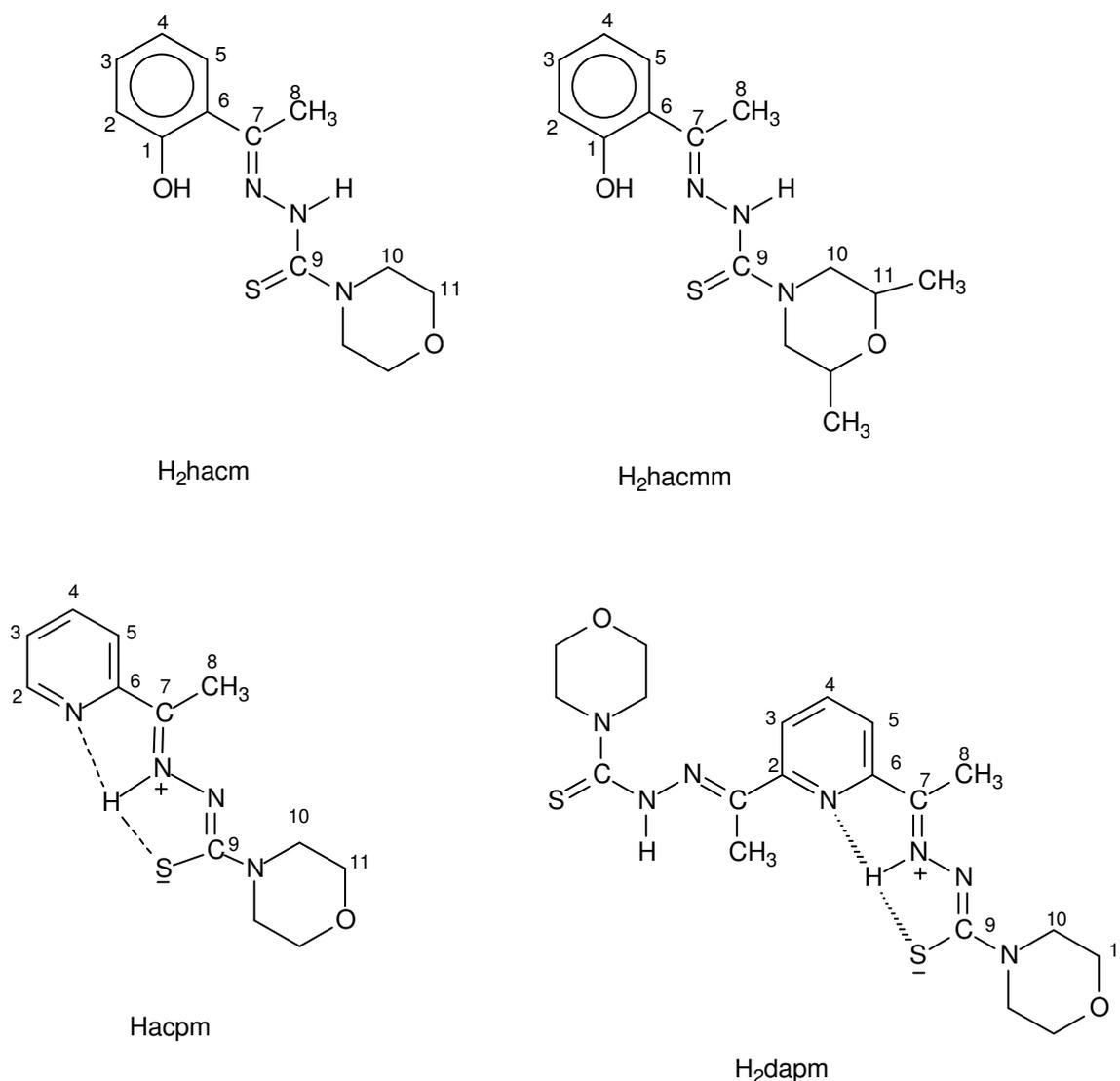


Figura 4.3. Estruturas das tiosemicarbazonas preparadas com a numeração dos átomos de carbono.

Comparando os deslocamentos químicos dos prótons <sup>8</sup>C–H dos ligantes livres com os dos complexos, nota-se que somente no ligante pentadentado

(H<sub>2</sub>dapm) esses prótons sofrem deslocamento para campo mais alto, ou seja, com a complexação esses prótons ficaram mais protegidos.

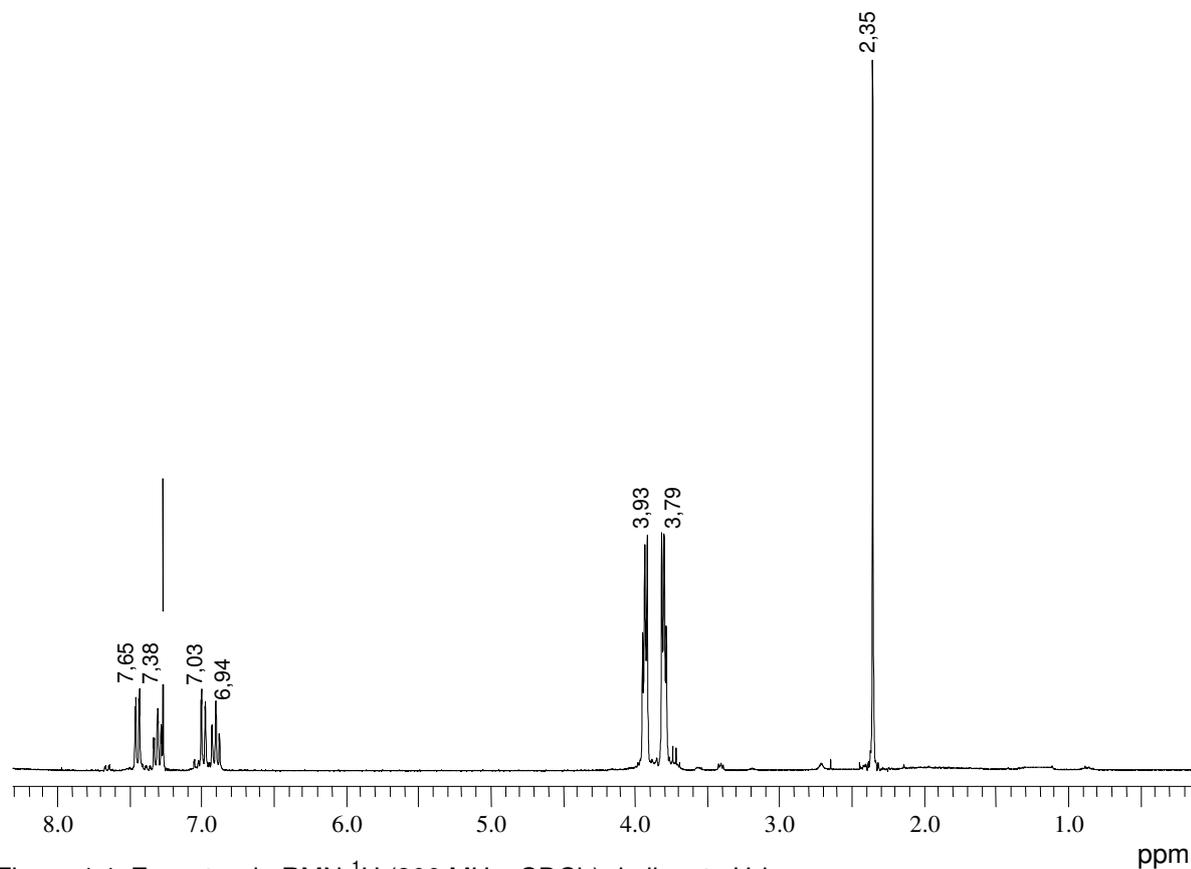


Figura 4.4. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do ligante H<sub>2</sub>hacm.

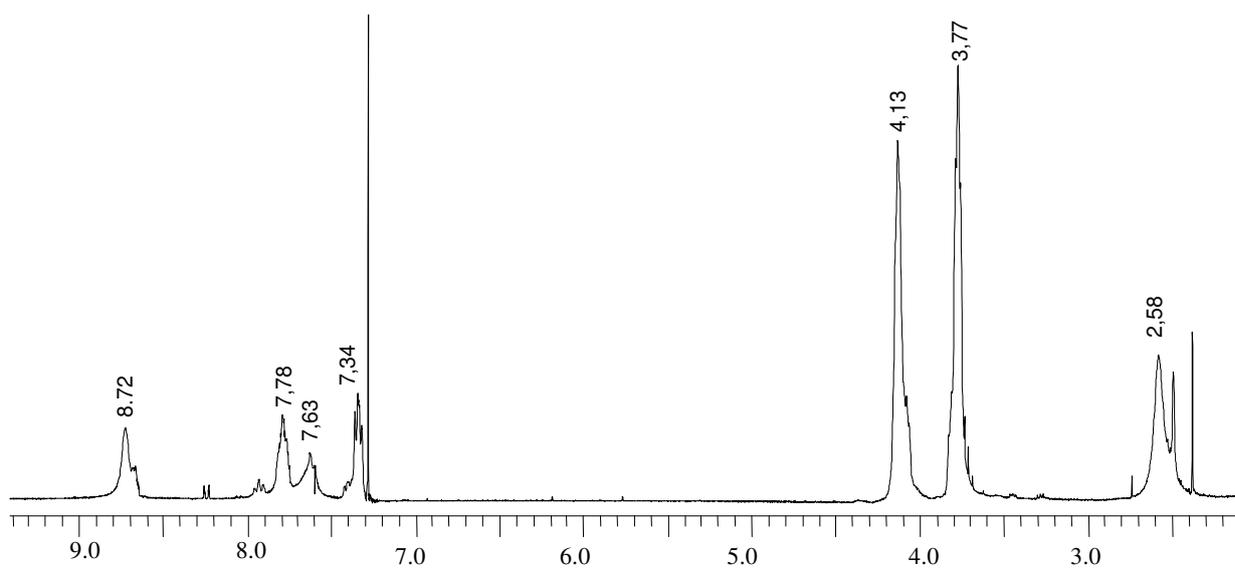


Figura 4.5. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do ligante Hacpm.

ppm

Os prótons  $^{11}\text{C-H}$  presentes no anel morfolínico estão mais desprotegidos do que os prótons  $^{10}\text{C-H}$  por estarem sob a influência direta de um átomo de oxigênio. Com a complexação estes prótons sofreram, no geral, um pequeno deslocamento para campo mais alto, indicando que nos complexos eles estão mais blindados. Os prótons do anel morfolínico não sofrem significantes deslocamentos com a complexação, pois estes anéis estão longe da esfera de coordenação do átomo de Sn (IV). Nos complexos penta-coordenados **2** e **4**, derivados da 2-hidroxiacetofenona, os prótons  $^2\text{C-H}$  ficaram mais desprotegidos enquanto os prótons  $^3\text{C-H}$  e  $^4\text{C-H}$  ficaram mais protegidos. Já nos complexos hexa-coordenados **6-9**, somente os prótons  $^2\text{C-H}$  ficaram mais protegidos. Nos complexos hexa-coordenados o nitrogênio é um dos átomos formadores do anel aromático, atraindo, por efeito indutivo, carga eletrônica de todo o anel, fazendo com que o átomo de carbono 2 fique mais protegido, desprotegendo os demais, o que não ocorre com os complexos penta-coordenados, onde o oxigênio não faz parte do anel aromático. De acordo com o observado em outros complexos hepta-coordenados<sup>26</sup>, nos complexos **11** e **12** hepta-coordenados, o próton  $^4\text{C-H}$  é desblindado enquanto os prótons  $^3\text{C-H}$  e  $^5\text{C-H}$  são blindados comparados com o ligante livre. Já os prótons Sn-CH<sub>3</sub> estão mais blindados do que os prótons do complexo **7** hexa-coordenado, provavelmente devido ao maior caráter-s das ligações Sn-C nestes complexos com maior número de coordenação. O valor do deslocamento químico de 1,23 ppm observado<sup>45</sup> para o diorganoestânico precursor Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> indica que a complexação leva à blindagem desses prótons. A seguir são mostrados os espectros RMN-<sup>1</sup>H para o complexo hepta-coordenado [Ph<sub>2</sub>Sn(hacmm)] e para o complexo penta-coordenado [MeSnCl(dapm)].

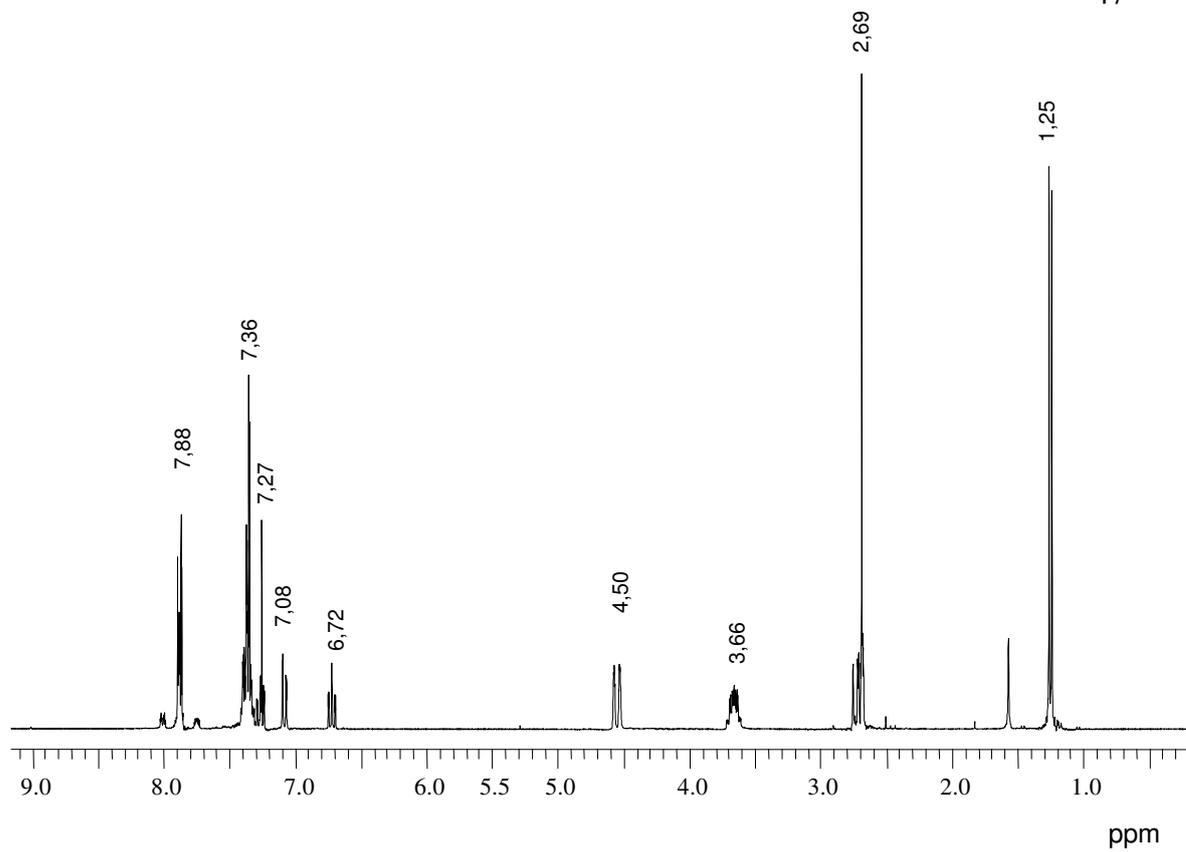


Figura 4.6. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$ .

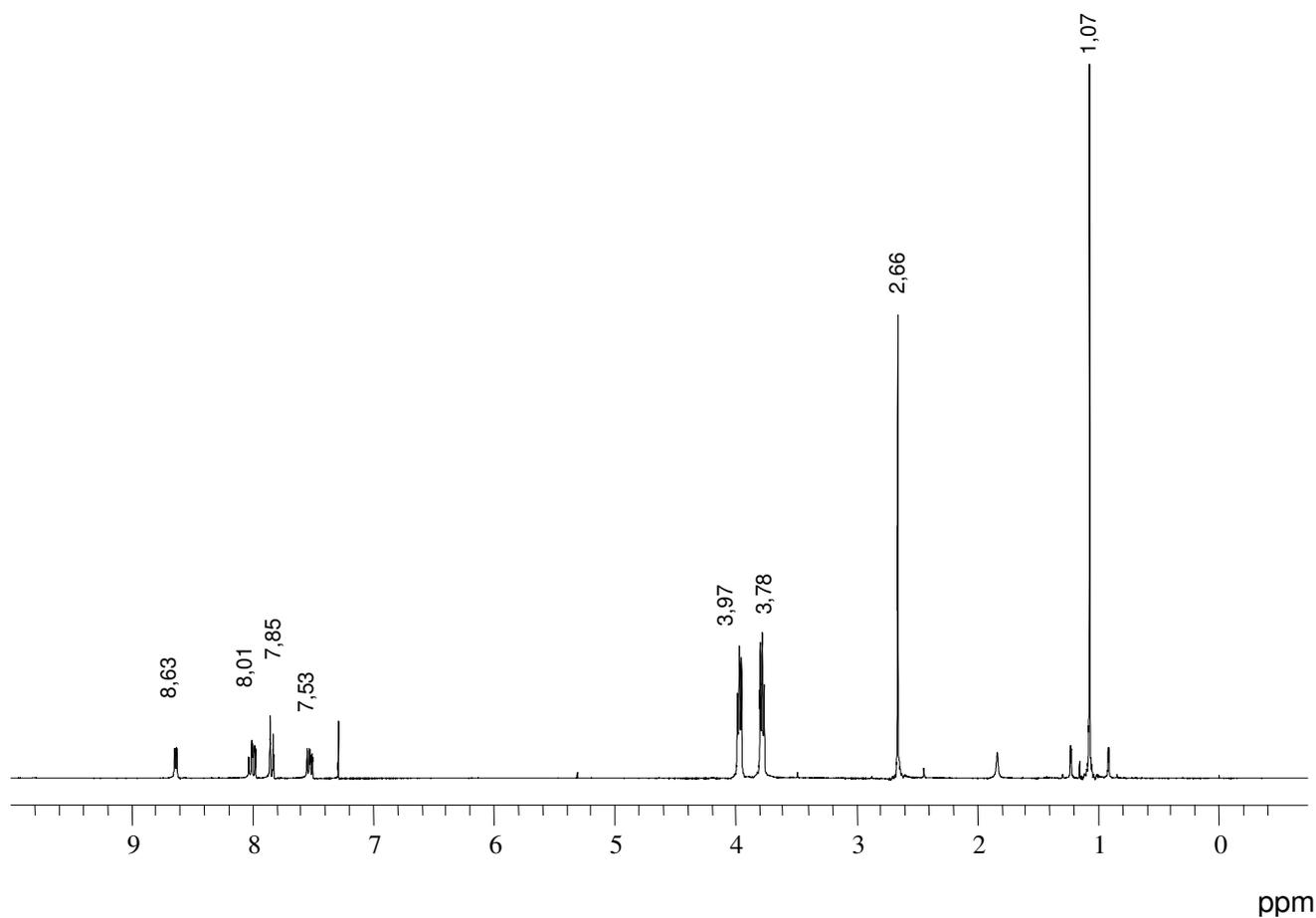


Figura 4.7. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$ .

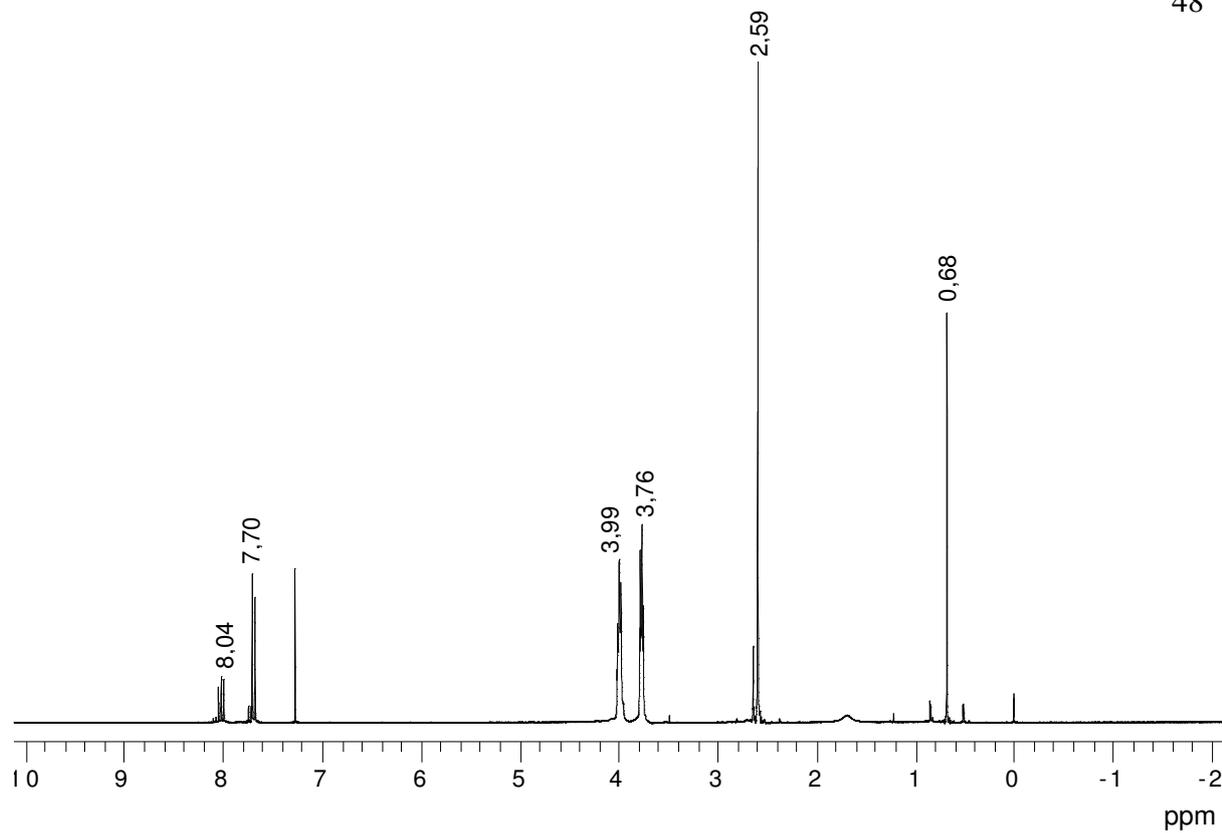


Figura 4.8. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{MeSnCl}(\text{dapm})]$ .

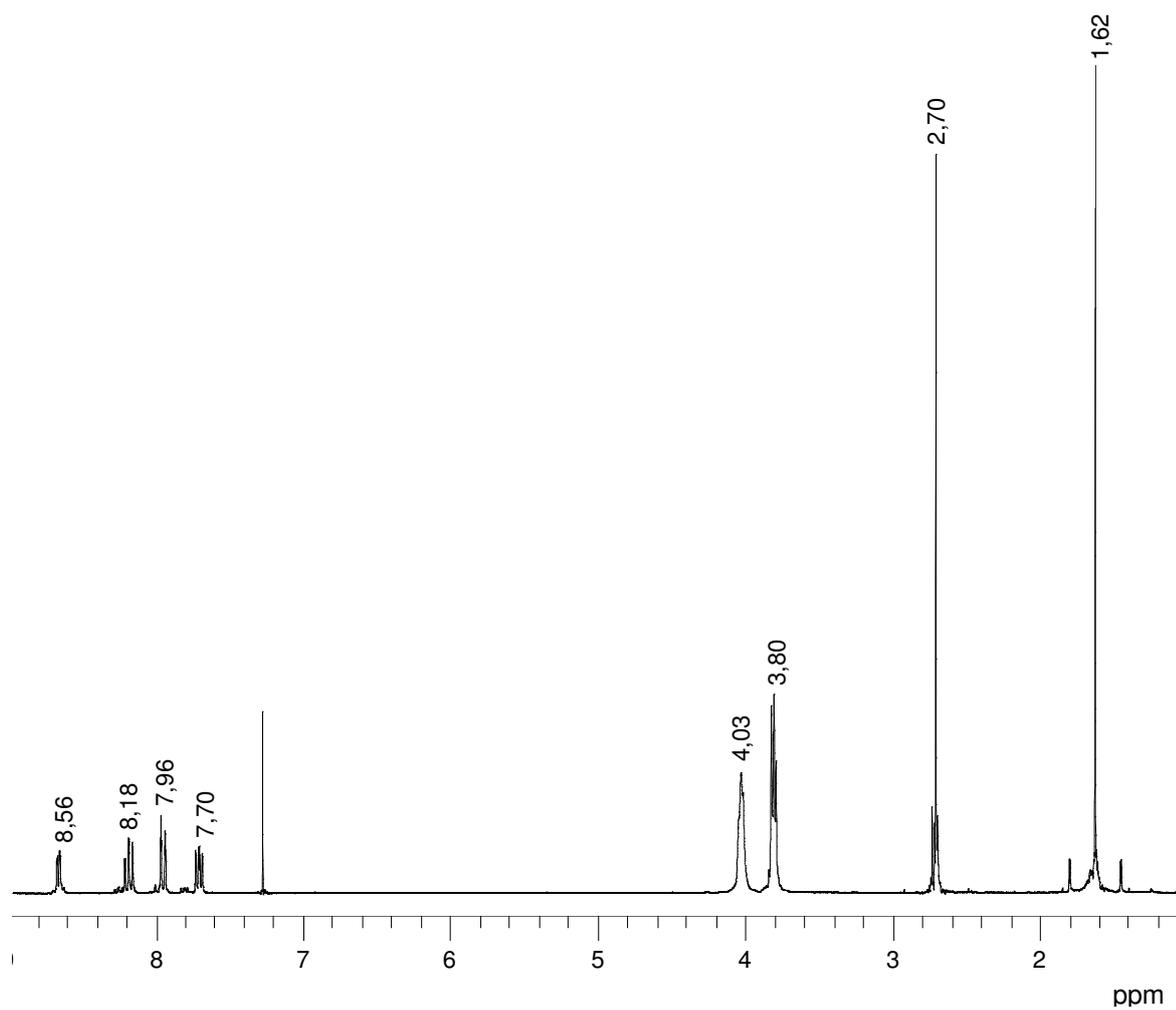


Figura 4.9. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{MeSnCl}_2(\text{acpm})]$ .

Tabela 4.4. Dados de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , em ppm) para os ligantes  $\text{H}_2\text{hacm}$ ,  $\text{Hacpm}$ ,  $\text{H}_2\text{dapm}$  e alguns de seus complexos organoestânicos.

Composto	N.C.	$^2\text{NH}(1)$	$^2\text{CH}(1)$	$^3\text{CH}(1)$	$^4\text{CH}(1)$	$^5\text{CH}(1)$	$^8\text{CH}(3,6)$	$^{10}\text{CH}(4)$	$^{11}\text{CH}(4)$	Sn-CH(3,6)
1. $\text{H}_2\text{hacm}$ <sup>a</sup>	–	10,38 s	7,03 d	7,38 t	6,94 t	7,65 d	2,35 s	3,79 t	3,93 t	–
2. $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$ <sup>b</sup>	5	–	7,08 d	7,28 t	6,72 t	–	2,55 s	3,76 m	3,87 m	–
3. $\text{H}_2\text{hacmm}$ <sup>c</sup>	–	9,14 s	6,88 d	7,49 t	6,94 t	7,64 d	2,35 s	4,4 d; 2,9 t	3,73 m	–
4. $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$ <sup>d</sup>	5	–	7,08 d	7,27 t	6,72 t	–	2,69 s	4,5 d; 2,7 t	3,66 m	–
5. $\text{Hacpm}$	–	14,97 s	8,72 d	7,78 t	7,63 t	7,34 d	2,58 s	3,77 t	4,13 t	–
6. $[\text{MeSnCl}_2(\text{acpm})]$	6	–	8,65 d	8,18 t	7,96 d	7,70 t	2,70 s	3,80 t	4,03 t	1,62 s
7. $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$	6	–	8,63 d	8,01 t	7,85 t	7,53 d	2,66 s	3,78 t	3,97 t	1,07 s
8. $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$	6	–	7,75 d	8,02 t	7,85 t	7,56 d	2,66 s	3,78 t	4,02 t	–
9. $[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$	6	–	–	8,44 d	7,66 m	7,21 m	2,66 s	3,80 t	4,02 t	–
10. $\text{H}_2\text{dapm}$	–	15,35 s	–	8,19 d	7,91 t	8,19 d	2,80 s	3,76 t	4,06 t	–
11. $[\text{MeSnCl}(\text{dapm})]$	7	–	–	7,70 d	8,04 t	7,70 d	2,59 s	3,76 t	3,99 t	0,68 s
12. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$	7	–	–	7,66 d	7,98 t	7,66 d	2,55 s	3,76 t	4,03 t	0,86 s
13. $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$	7	–	–	7,66 d	7,99 t	7,66 d	2,54 s	3,75 t	4,05 t	–

Abreviações: s = singlete, d = duplete, t = tripleto, m = multiplete; <sup>a</sup>  $\delta(\text{OH}) = 13,26$ ; <sup>b</sup>  $\delta(\text{Sn-Ph}) = 7,36 \text{ m}, 7,88 \text{ m}$ ; <sup>c</sup>  $\delta(\text{OH}) = 11,90$ , <sup>c</sup>  $\delta(\text{CH}_3\text{-morfolina}) = 1,23 \text{ d}$ ; <sup>d</sup>  $\delta(\text{CH}_3\text{-morfolina}) = 1,25 \text{ d}$ ,  $\delta(\text{Sn-Ph}) = 7,36 \text{ m}, 7,88 \text{ m}$ .

A Tabela 4.5 mostra os valores das constantes de acoplamento  ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$  e  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$  para alguns complexos estudados neste trabalho e extraídos da literatura para comparação. Os valores dessas constantes aumentam com o aumento do número de coordenação, pois nesse sentido as ligações Me–Sn–Me aumentam sua apolaridade e passam a ser detentoras de maior caráter-s, assim as tiossemicarbazonas *O,N,S*-, *N,N,S*- e *S,N,N,N,S*-doadoras se complexam ao centro metálico por intermédio de orbitais moleculares contendo o menor caráter-s possível, pois segundo a regra de BENT, *átomos coordenantes eletronegativos preferem se ligar a orbitais contendo o menor caráter-s*<sup>47</sup>.

A substituição dos valores de  ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$  e  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$  (Tabela 4.5) nas equações 1 (pág. 37) e 2 (pág. 39), respectivamente, nos levou a obtenção dos ângulos Me–Sn–Me iguais a 122°, 128° e 153° 139° para os complexos  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}_1)]$  e  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$ , onde  $\text{H}_2\text{L}_1$  é o ligante salicilaldeído N(4)-morfolinatossemicarbazona e Hacpm o ligante acetilpiridina N(4)-morfolinatossemicarbazona, respectivamente. Esses valores estão em razoável concordância com os ângulos observados para complexos organoestânicos penta-coordenados de geometria bipirâmide trigonal (BPT) e complexos hexa-coordenados *trans*-distorcidos. O ângulo calculado em solução para o complexo  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$  foi igual a 153°, uma diferença de 14° do valor encontrado utilizando-se RMN-<sup>13</sup>C em solução.

Tabela 4.5. Constantes de acoplamento (Hz)  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$  e ângulos C–Sn–C para alguns complexos organoestânicos.

Complexo	N.C.	$^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$	$^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$	C–Sn–C(°)
1. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}_1)]^a$	5	72	597	122 <sup>g</sup> ; 128 <sup>h</sup>
2. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{DAP4P})]^b$	5	73	–	123 <sup>g</sup> ; 122,5(13) <sup>h</sup>
3. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}_2)]^c$	5	70	628	133 <sup>g</sup> , 132 <sup>h</sup> , 127,5(1) <sup>i</sup>
4. $[\text{MeSnCl}_2(\text{acpm})]^d$	6	107	–	–
5. $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{AP4P})]^e$	6	96	–	151 <sup>g</sup> ; 145,09(18) <sup>i</sup>
6. $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]^d$	6	95	713	153 <sup>g</sup> ; 139 <sup>h</sup>
7. $[\text{MeSnCl}(\text{dapm})]^d$	7	102	–	–
8. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{acpm})]^d$	7	114	–	–
9. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{daptsc})]^f$	7	115	1170	–

Abreviações: N.C. = número de coordenação;  $\text{H}_2\text{L}_1$  = salicilaldeído N(4)-morfolina tiossemicarbazona;  $\text{H}_2\text{DAP4P}$  = 2-Hidroxiacetofenona N(4)-feniltiossemicarbazona;  $\text{H}_2\text{L}_2$  = Salicilaldeído (tiossemicarbazona); HAP4P = 2-Acetilpiridina N(4)-feniltiossemicarbazona; <sup>a</sup> Ref. [34]; <sup>b</sup> Ref. [58]; <sup>c</sup> Ref. [34]; <sup>d</sup> Este trabalho; <sup>e</sup> Ref. [49]; <sup>f</sup> Ref. [44]; <sup>g</sup> Calculado usando a equação:  $\theta = 0,0161 (^2J)^2 - 1,32 (^2J) + 133,4$ ; <sup>h</sup> Calculado usando a equação:  $^1J = 10,7 \theta - 778$ ; <sup>i</sup> Obtido por difração de raios X.

### 4.3.2 – Dados de RMN $^{13}\text{C}$

Os deslocamentos químicos mais relevantes obtidos a partir dos espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  dos ligantes  $\text{H}_2\text{hacm}$ ,  $\text{H}_2\text{acmm}$ ,  $\text{Hacpm}$  e  $\text{H}_2\text{dapm}$  e de alguns de seus complexos organoestânicos estão mostrados na Tabela 4.6. Os espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  dos ligantes  $\text{H}_2\text{hacm}$ ,  $\text{H}_2\text{acmm}$  e de seus complexos com o organoestânico  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  estão mostrados nas Figuras 4.10 a 4.13, respectivamente. A Figura 4.16 mostra o espectro do complexo hexa-coordenado  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$  e as Figuras 4.14 e 4.15 mostram os espectros dos complexos hepta-coordenados  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$  e  $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$ , respectivamente. Nas três séries de compostos (ver tabela 4.4), são os átomos de  $^{13}\text{C}$  que se encontram mais blindados em relação aos ligantes livres, indicando que esta blindagem é devida à modificação

tiona–tiol do grupo  $^9\text{C}-\text{S}$  aumentando a ordem de ligação  $^2\text{N}-^9\text{C}$  com a desprotonação do ligante. Esta blindagem não aparece de maneira pronunciada nos complexos hexa-coordenados **6** e **7**, provavelmente devido ao fato de o ligante Hacpm apresentar-se na formas *E*, *E'* e *Z* em solução de  $\text{CDCl}_3$  (ver artigo na página 117). Em todos os complexos, os átomos de  $^7\text{C}$  aparecem mais blindados do que nos ligantes livres.

Com relação aos átomos de carbono do anel morfolínico, os núcleos  $\text{N}-^{10}\text{C}$  estão mais blindados do que os núcleos  $\text{N}-^{11}\text{C}$ , provavelmente devido ao efeito indutivo causado pelo átomo de Sn (IV) o qual puxa densidade eletrônica do anel morfolínico. Com relação à classe de complexos penta-coordenados, somente o sinal do  $^6\text{C}$  desloca-se para campo mais alto, ou seja, aparece mais protegido, enquanto que os demais ficam mais desblindados com a complexação.

Nos complexos hexa- e hepta-coordenados os sinais referentes aos átomos de  $^3\text{C}$  e  $^6\text{C}$  aparecem deslocados para campo alto, enquanto o sinal do  $^4\text{C}$  aparece em campo mais baixo. Esse comportamento é esperado para anéis piridina coordenados<sup>50</sup>. Por outro lado, os átomos de carbono do anel morfolina,  $^{10}\text{C}/^{11}\text{C}$ , aparecem mais blindados após a complexação, sendo que este efeito é mais pronunciado nos átomos de carbono  $\text{N}-^{10}\text{C}$ .

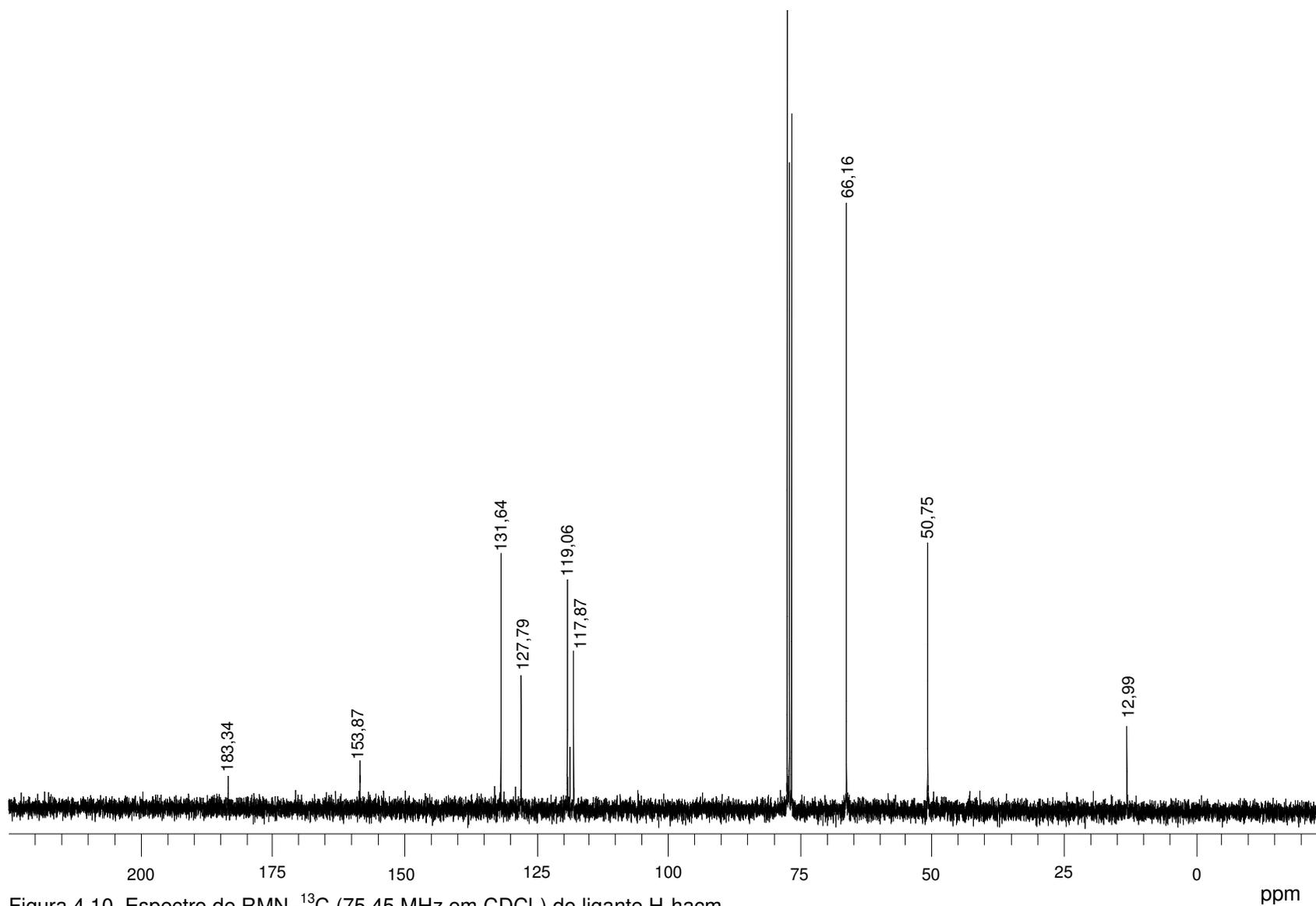


Figura 4.10. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (75,45 MHz em  $\text{CDCl}_3$ ) do ligante  $\text{H}_2\text{hacm}$ .

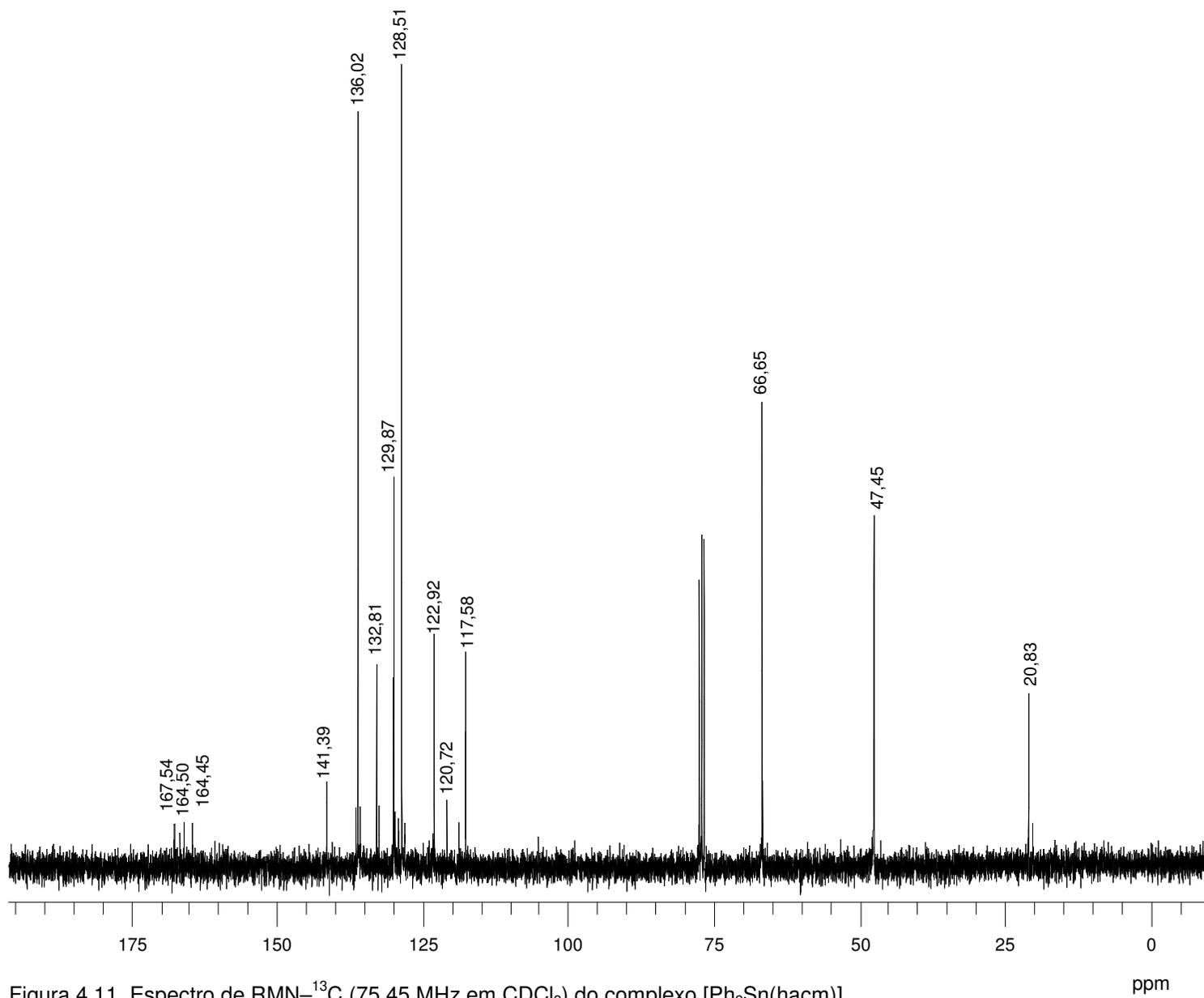
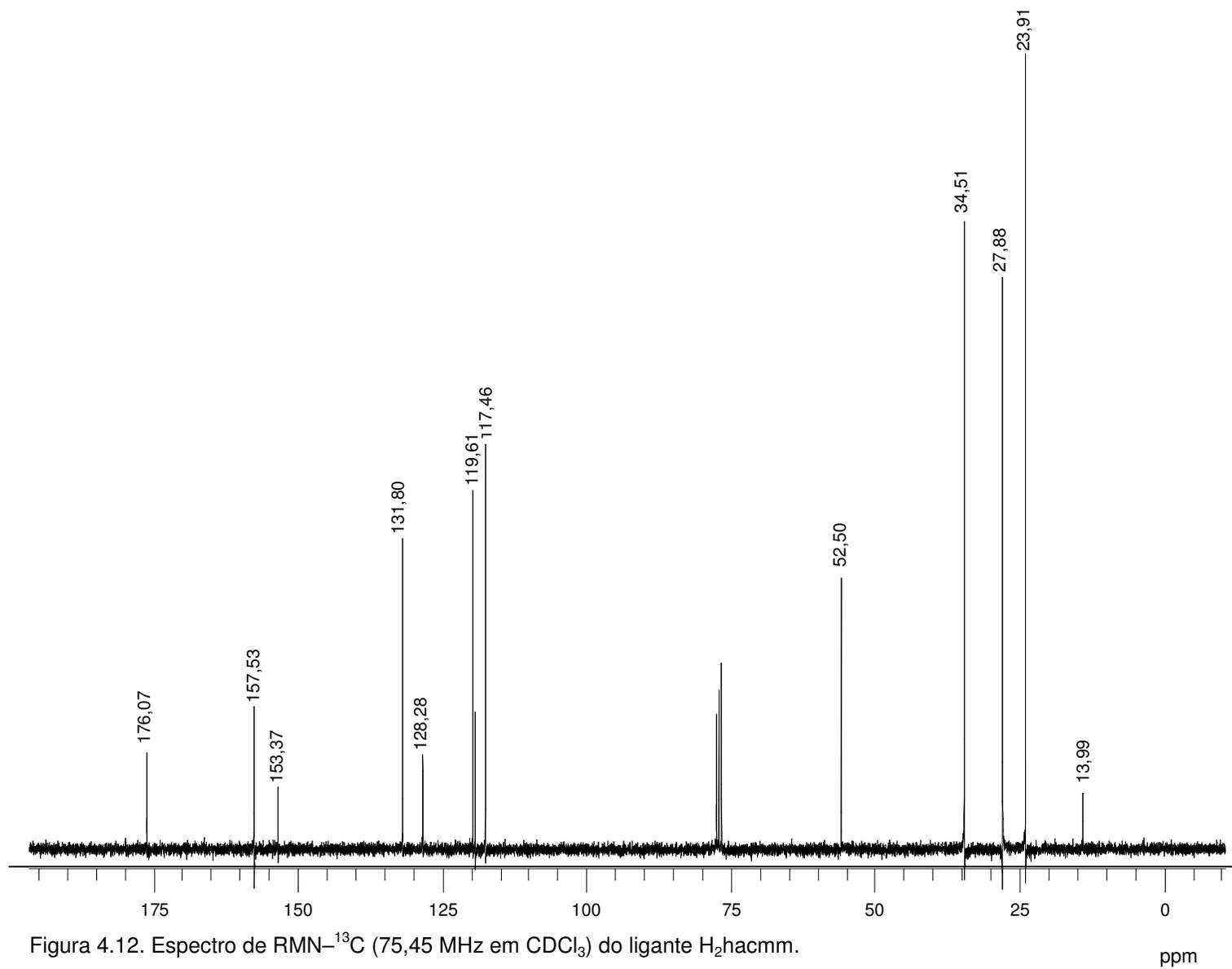


Figura 4.11. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (75,45 MHz em  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$ .



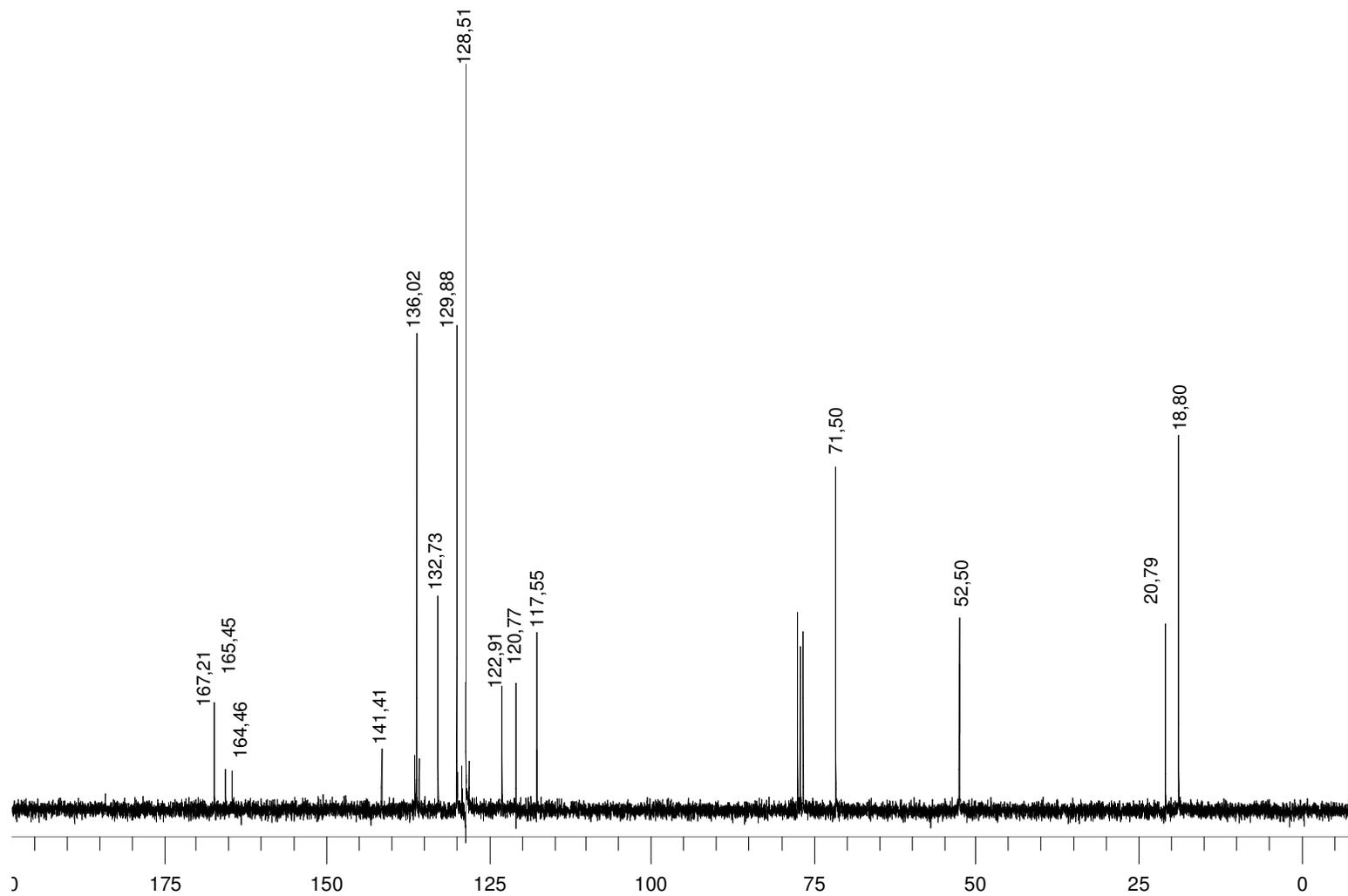


Figura 4.13. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (75,45 MHz em  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$ .

ppm

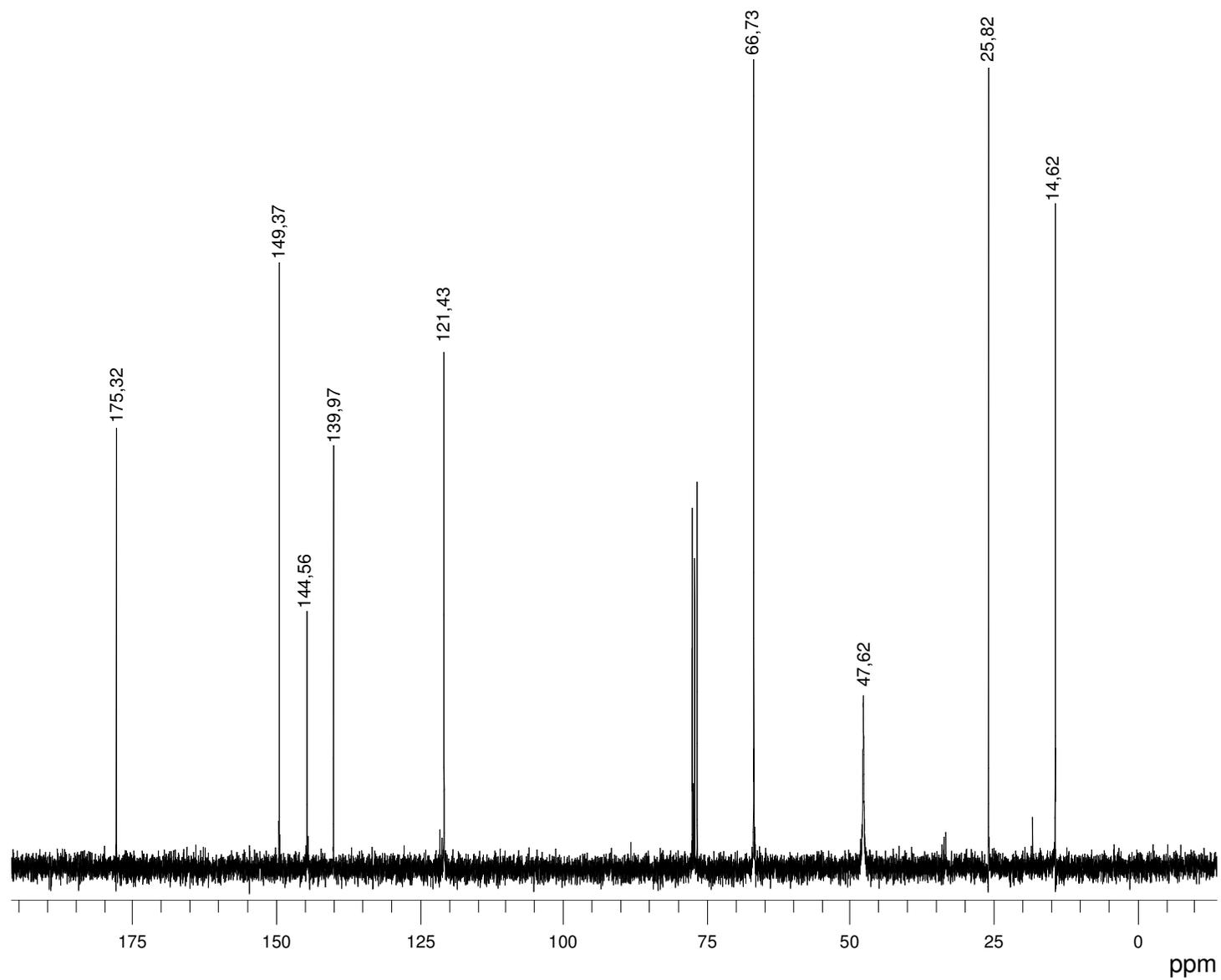


Figura 4.14. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (75,45 MHz em  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$ .

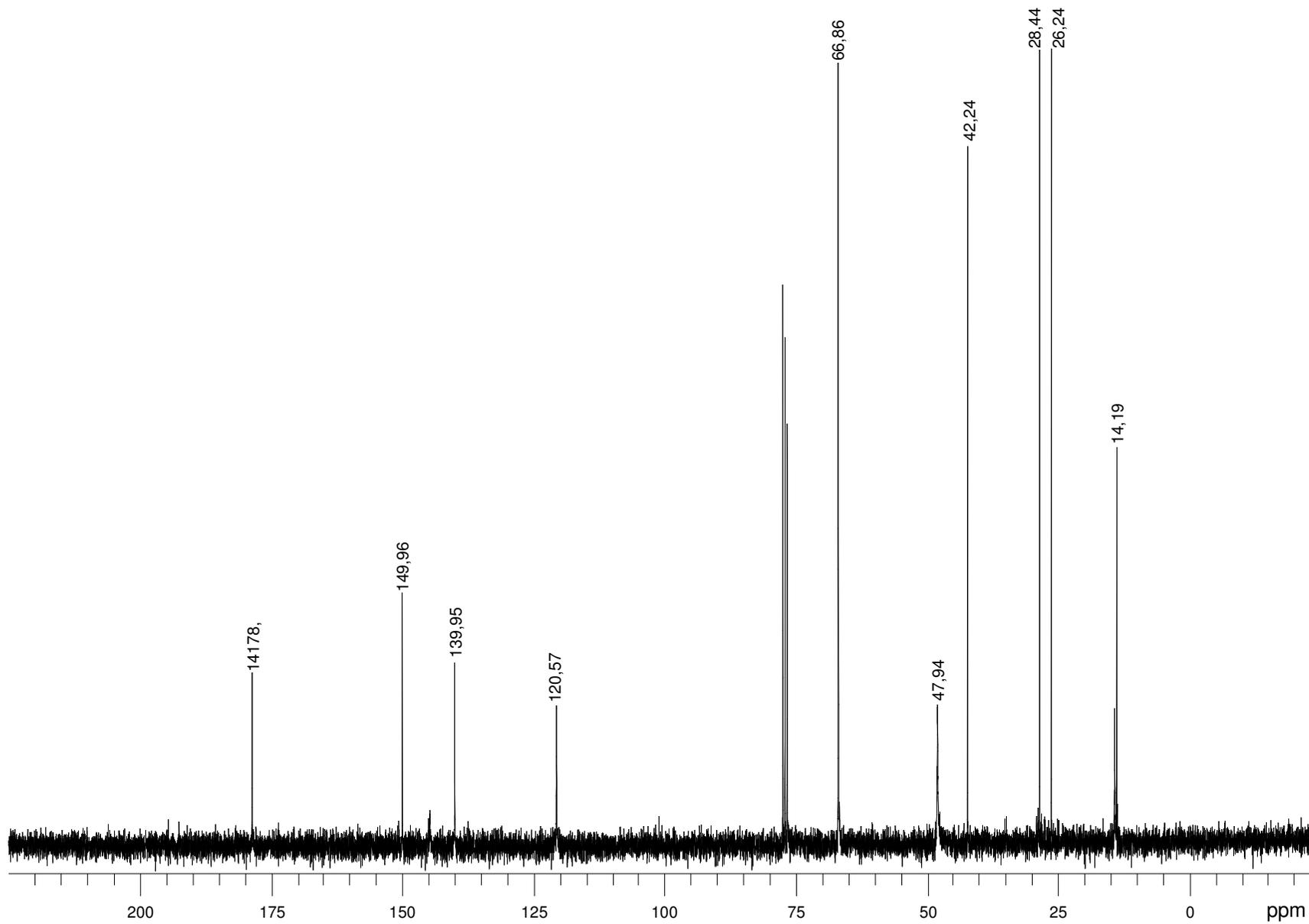


Figura 4.15. Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (75,45 MHz em  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{nBu}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$ .

Tabela 4.6. Dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , em ppm) para os ligantes  $\text{H}_2\text{hacm}$ ,  $\text{H}_2\text{acmm}$ ,  $\text{Hacpm}$ ,  $\text{H}_2\text{dapm}$  e para alguns de seus complexos organoestânicos.

Composto	N.C.	$^1\text{C}$	$^2\text{C}$	$^3\text{C}$	$^4\text{C}$	$^5\text{C}$	$^6\text{C}$	$^7\text{C}$	$^8\text{C}$	$^9\text{C}$	$^{10}\text{C}$	$^{11}\text{C}$	Sn–C
1. $\text{H}_2\text{hacm}$	–	158,36	117,87	131,64	118,57	127,79	119,06	153,87	12,99	183,34	50,75	66,16	–
2. $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})$ <sup>a</sup>	5	164,45	120,72	141,39	122,92	136,02	117,58	164,50	20,83	167,54	47,45	66,65	129,87
3. $\text{H}_2\text{hacmm}$ <sup>b</sup>	–	157,53	117,48	131,80	119,21	128,28	119,62	153,37	13,99	176,07	34,51	52,90	–
4. $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$ <sup>c</sup>	5	165,45	120,77	141,41	122,91	136,02	117,55	164,46	20,79	167,21	52,50	71,50	129,88
5. $\text{Hacpm}$	–	–	150,20	124,60	137,34	120,89	148,58	137,96	13,83	172,50	52,24	66,71	–
6. $[\text{MeSnCl}_2(\text{acpm})]$	6	–	144,15	123,31	143,84	125,14	144,15	143,84	14,86	172,65	48,00	66,32	17,40
7. $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$	6	–	146,06	123,31	139,19	125,15	151,46	148,71	16,18	172,42	47,48	66,52	17,55
8. $\text{H}_2\text{dapm}$	–	–	153,06	121,80	138,62	121,80	153,06	148,00	13,76	185,65	52,24	66,72	–
9. $[\text{MeSnCl}(\text{dapm})]$	7	–	146,55	121,43	140,94	121,43	146,55	142,62	14,62	175,32	47,15	66,53	24,83
10. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$	7	–	144,56	121,43	139,97	121,43	144,56	149,37	14,62	175,32	47,62	66,73	25,82
11. $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$ <sup>d</sup>	7	–	149,96	120,58	139,95	120,58	149,96	145,00	14,19	178,57	47,94	66,86	47,94

Abreviações: N.C. = número de coordenação; <sup>a</sup>  $\delta(\text{Sn-Ph}) = 132,81\text{--}128,51$ ; <sup>b</sup>  $\delta(\text{CH}_3\text{-morfolina}) = 23,91$  e  $\delta(\text{CH-morfolina}) = 27,88$ ; <sup>c</sup>  $\delta(\text{Sn-Ph}) = 132,73\text{--}128,51$  e  $\delta(\text{CH}_3\text{-morfolina}) = 18,80$ ; <sup>d</sup>  $\delta(\text{Sn-C-C}(42,24)\text{-C}(28,44)\text{-C}(13,75))$ .

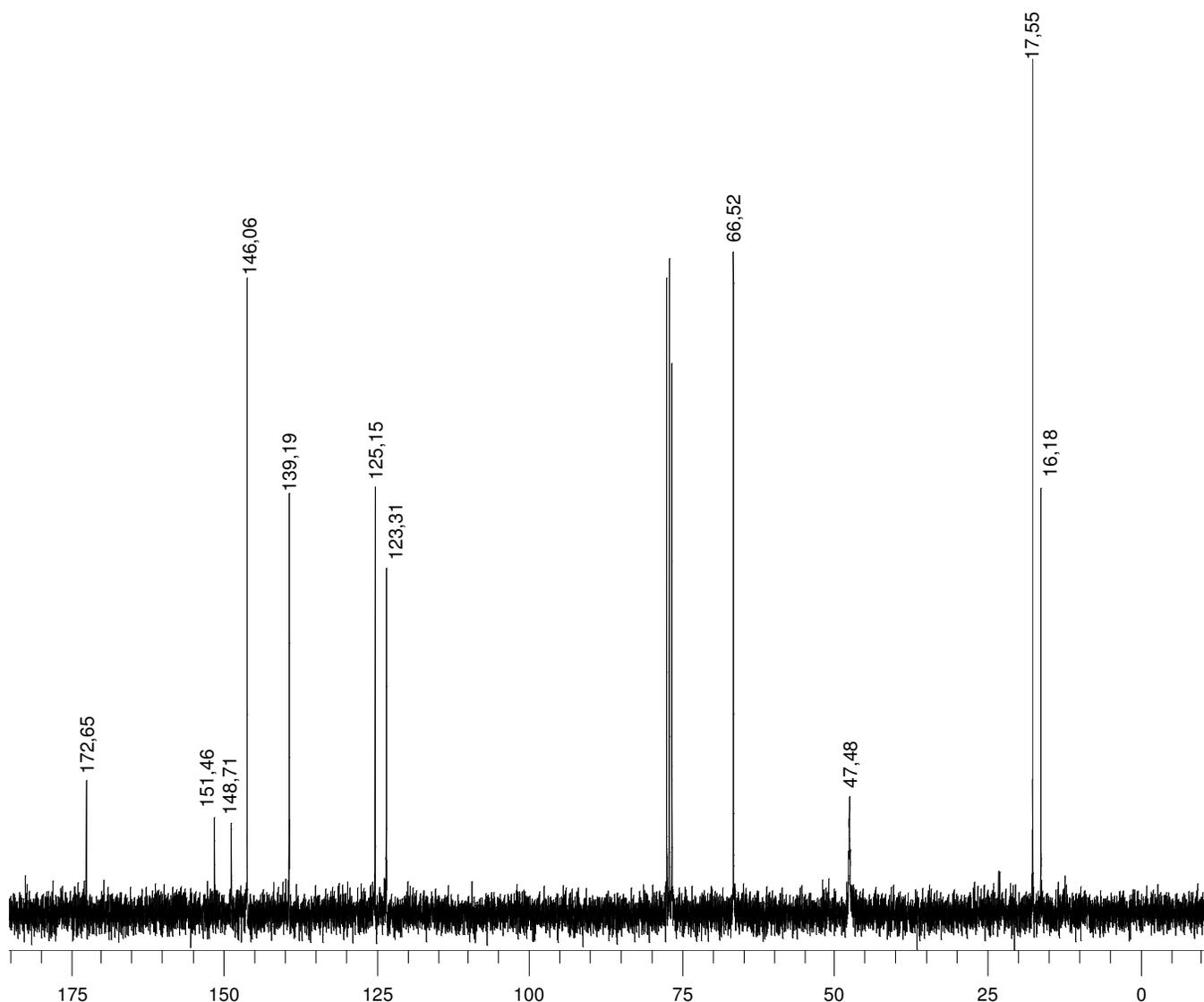


Figura 4.16. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (75,45 MHz em  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$ .

#### 4.4.3 – Dados de RMN $^{119}\text{Sn}$

Os dados de deslocamento químico de RMN- $^{119}\text{Sn}$ ,  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ), obtidos para alguns dos complexos estudados neste trabalho – bem como para alguns extraídos da literatura para efeito de comparação – estão mostrados na Tabela 4.4. Os valores de  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) encontrados para os complexos **4** (–265 ppm), **9** (–317 ppm) e **14** (–453 ppm), nos quais o número de coordenação dos centros metálicos de Sn (IV) varia de cinco a sete, aumentam nessa ordem. Essa tendência pode

ser explicada devido à maior proteção dos sítios de Sn (IV) com o aumento do número de coordenação. Essa proteção (blindagem) surge quando os átomos de Sn (IV) utilizam seus orbitais 5d no processo de hibridação, isto é, hibridação  $sp^3d$  nos complexos penta-coordenados, hibridação  $sp^3d^2$  nos complexos hexa-coordenados e hibridação  $sp^3d^3$  nos hepta-coordenados. Este comportamento pode ser observado também para os complexos metilados **1**, **2**, **6**, **7** e **12**.

Comparando os  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) dos complexos **1** (–92 ppm) e **2** (–204 ppm), observamos que o átomo de Sn (IV) coordenado ao ligante bidentado  $\text{dmtc}^{1-}$  está mais blindado que o átomo de Sn (IV) ligado ao complexante também bidentado  $\text{ox}^{1-}$ , visto que, no primeiro a coordenação se dá via átomos de enxofre e nitrogênio e, no segundo, via átomos de oxigênio e nitrogênio. Esta diferença acontece porque os átomos de enxofre são melhores eletrodoadores do que os átomos de oxigênio e nitrogênio, blindando melhor o átomo de enxofre. Esse mesmo comportamento pode ser observado nos complexos **9** (–317 ppm) e **10** (–245 ppm).

Quando comparamos os deslocamentos químicos dos complexos **6** (–197 ppm) e **9** (–317 ppm), bem como os dos complexos **1** (–92 ppm) e **10** (–245 ppm), observamos que a substituição dos grupos metila por grupos fenila provoca blindagem dos sítios metálicos de Sn (IV). Este comportamento pode ser mais bem compreendido utilizando a regra de BENT que diz: “*átomos eletronegativos preferem se coordenar a orbitais com menor caráter-s enquanto átomos eletropositivos preferem se coordenar a orbitais com maior caráter-s*”<sup>47</sup>. O leitor deve observar que nos complexos **9** e **10** os grupos fenila estão ligados ao Sn (IV) por intermédio de átomos de carbono híbridos  $sp^2$  – de caráter mais eletronegativo que os átomos de carbono  $sp^3$  dos grupos metila – fazendo com que esses sítios de Sn(IV) permaneçam mais protegidos. Observe que os deslocamentos químicos encontrados para os complexos **14** (–453 ppm) e **15** (–630 ppm) estão em acordo com regra de BENT. Isto se evidencia mais ainda quando comparamos o complexo **11** (–516 ppm) com o complexo **12** (–395 ppm).

Na série de complexos hexa-coordenados obtida encontramos uma pequena distorção nos complexos **6** (–197 ppm) e **8** (–180 ppm), que apresentaram

deslocamentos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  menores que os penta-coordenados. Uma possível explicação seria a presença do grupo metil no complexo **6** e *n*-butil no complexo **8** cujas ligações estabelecidas com o átomo de estanho apresentam um maior caráter s, comparado ao grupo fenil (complexos penta-coordenados **3** e **4**), provocam desproteção do átomo de estanho.

Tabela 4.7. Dados de deslocamento químico  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) para alguns complexos organoestânicos.

Complexo	$\delta$ ( $^{119}\text{Sn}$ )/ppm	N.C.
1. $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{ox})]^a$	-92	5
2. $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{dmtc})]^a$	-204	5
3. $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]^b$	-264	5
4. $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]^b$	-265	5
5. $[\text{MeSnCl}_2(\text{acpm})]^b$	-335	6
6. $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]^b$	-197	6
7. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{ox})_2]^a$	-237	6
8. $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]^b$	-180	6
9. $[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]^b$	-317	6
10. $[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\text{ox})]^a$	-245	6
11. $[\text{MeSnCl}(\text{dapm})]^b$	-516	7
12. $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{dapm})]^b$	-395	7
13. $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dapm})]^b$	-373	7
14. $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{daptsc})]^c$	-453	7
15. $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{NO}_3)_2(\text{Ph}_3\text{PO})]^c$	-630	7

Abreviações: N.C. = número de coordenação, Hox = 8-hidroxiquinolina, Hdmtc = dimetilditiocarbamato, H<sub>2</sub>DAPTSC = 2,6-diacetilpiridina bis(tiossemicarbazona), <sup>a</sup> ref. [44], <sup>b</sup> este trabalho, <sup>c</sup> ref. [44].

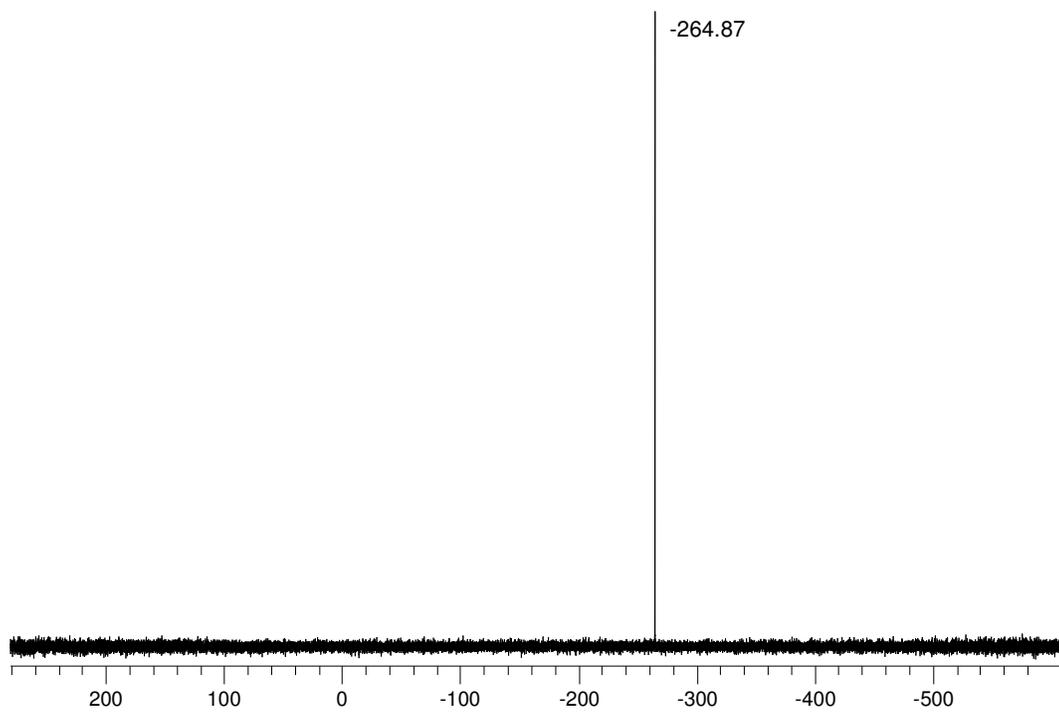


Figura 4.17. Espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  (111,9 MHz em  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$ .

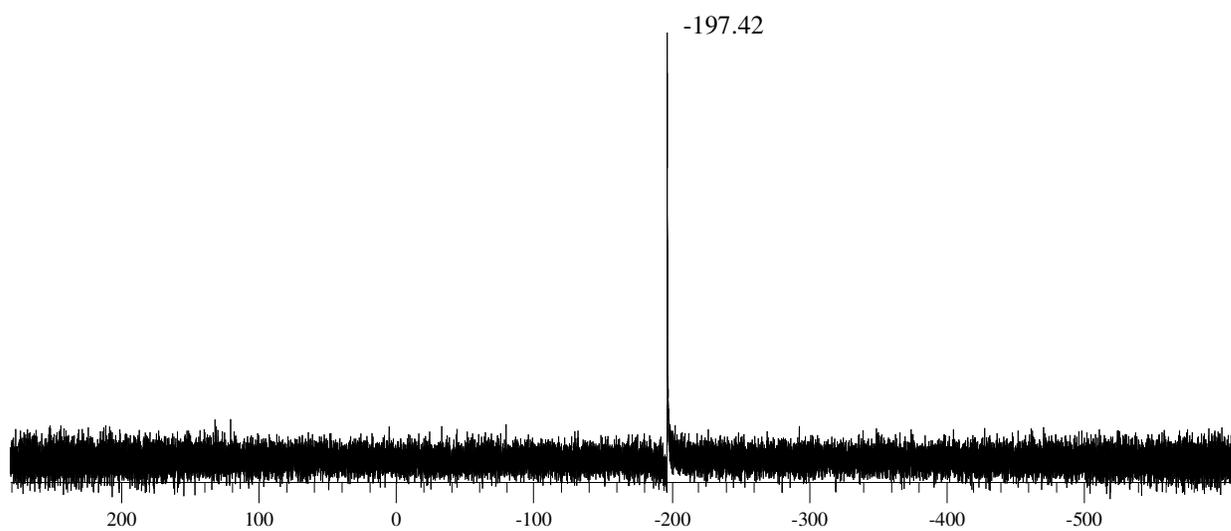


Figura 4.18. Espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  (111,9 MHz em  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$ .

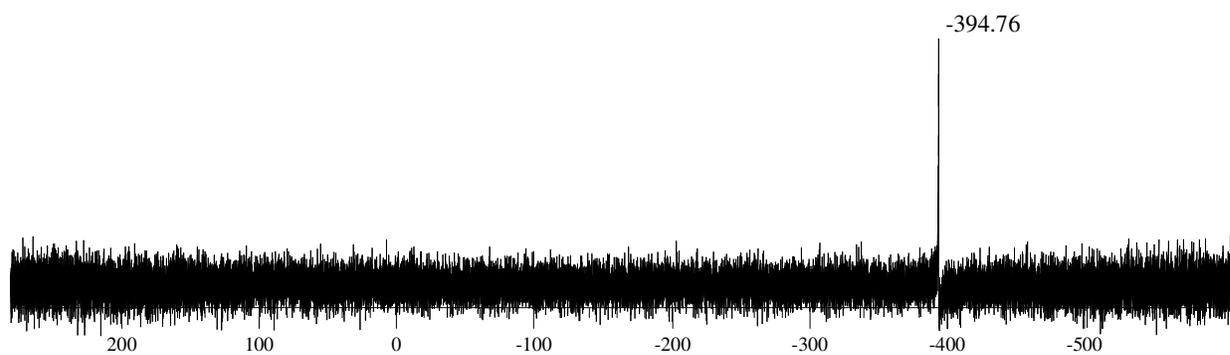


Figura 4.19. Espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  (111,9 MHz em  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$ .

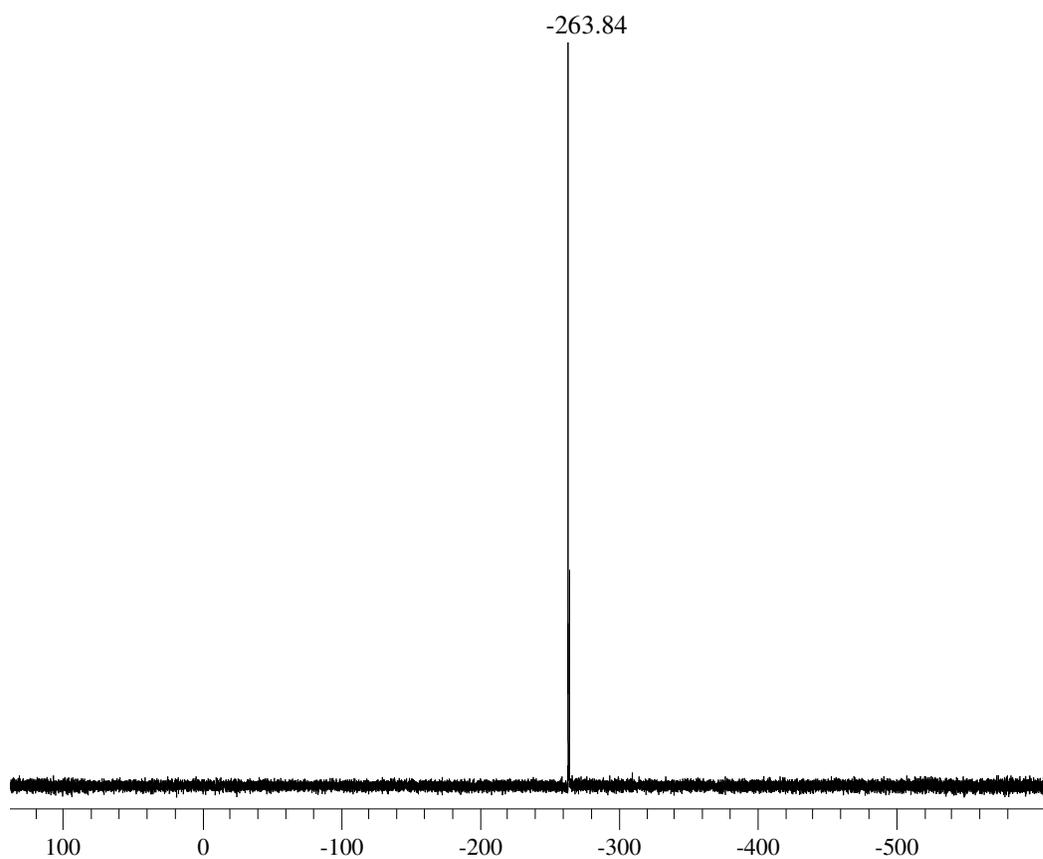


Figura 4.20. Espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  (111,9 MHz em  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$ .

## 5. ESPECTROSCÓPIA MÖSSBAUER

### 5.1. Fundamentos da Técnica<sup>54</sup>

A espectroscopia Mössbauer pode ser melhor descrita como ressonância nuclear de raios- $\gamma$ , ou seja, quando um núcleo é irradiado com raios- $\gamma$  e a energia dessa radiação é equivalente a uma transição nuclear, ocorre absorção, como nas outras técnicas espectroscópicas. Diferentemente da ressonância magnética nuclear (RMN), não é necessária a aplicação de um campo magnético externo. A absorção de radiação pode causar uma transição nuclear, por exemplo, de um estado com spin nuclear  $I = 1/2$  para outro, com  $I = 3/2$ , uma transição proibida por spin. Como é o núcleo atômico que está sendo examinado, elétrons presentes em orbitais  $\sigma$  podem interferir na energia de ressonância, uma vez que possuem uma probabilidade finita de se encontrarem lá. Dessa forma a espectroscopia nuclear também fornece informações com relação ao ambiente químico do elemento em estudo.

Uma das principais dificuldades experimentais desta técnica espectroscópica se deve à faixa de energia na qual ela opera (energias necessárias para levar a cabo transições nucleares). Para transições entre níveis eletrônicos (aqueles cuja energia freqüentemente está associada à radiação visível ou ultravioleta) podemos desprezar o recuo sofrido pelo absorvedor, o átomo ou molécula irradiada, e pela fonte emissora, pois a conversão da energia irradiante em energia cinética é desprezível neste caso.

O recuo dessas espécies é semelhante ao recuo de uma arma de fogo quando disparada, uma conseqüência da conservação do momento, e se manifesta através da ativação de modos vibracionais ou translacionais, por exemplo. Se um fóton é expelido com um determinado momento, por esse princípio o emissor deve assumir um momento de igual magnitude em direção oposta, e a energia necessária para esse movimento é descontada da energia do fóton. Sendo  $R$  a

energia do recuo,  $E_T$  a diferença entre os níveis responsáveis pela emissão do fóton e  $E_\gamma$  a energia do fóton, temos:

$$E_\gamma = E_T - R \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Para a faixa de energia dos raios- $\gamma$ , o recuo das espécies absorvedora e emissora não é mais desprezível, e esta diferença de energia reduz a sobreposição das freqüências de radiação emitidas e aquelas necessárias para realizar a transição.

Outra dificuldade encontrada nesta técnica espectroscópica é o alargamento Doppler, ou seja, a alteração na freqüência emitida por uma fonte causada pelo movimento desta. Se em um dado momento um átomo emissor possui liberdade de movimento, o efeito Doppler irá causar um alargamento na faixa de freqüências emitidas, e esse alargamento será tanto maior quanto maiores forem a velocidade da fonte e a freqüência da radiação.

A espectroscopia Mössbauer deve este nome por causa de Rodolph Mössbauer, físico alemão que descobriu o “efeito Mössbauer”. Este efeito consiste na alteração da espécie absorvedora com a redução da temperatura. A temperaturas consideravelmente baixas (como 78 K, temperatura alcançada por nitrogênio líquido) a espécie absorvedora passa a não ser mais apenas a molécula ou átomo isolado. A matriz como um todo (um cristal da substância, por exemplo) passa a se comportar como absorvedor, para efeitos de conversão da energia do fóton absorvido em modos vibracionais, por exemplo.

O mesmo efeito é observado para a substância emissora. Por exemplo, na espectroscopia Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  (também designada freqüentemente de  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  para indicar que a fonte emissora contém um isótopo instável do estanho, que decai emitindo radiação- $\gamma$ ) a fonte emissora é em geral um estanato, como  $\text{CaSnO}_3$ . À temperatura ambiente cada unidade  $\text{SnO}_3^{2-}$  sofre o recuo decorrente da emissão, porém a temperaturas reduzidas todo o cristal de  $\text{CaSnO}_3$  passa a sofrer o recuo, o que resulta também numa menor velocidade. A temperaturas menores as energias translacional e vibracional da fonte também diminuem, e o alargamento Doppler se reduz drasticamente.

Nessas condições a velocidade do recuo (inversamente proporcional à massa) é relativamente pequena, e a diminuição da energia do fóton emitido também é pequena o suficiente para que a sobreposição entre as frequências emitidas e aquelas capazes de realizar transições seja capaz de oferecer um espectro de absorção. Por outro lado, como o alargamento Doppler é menor, são obtidos espectros mais definidos e com picos de absorção mais estreitos. Por essas razões os espectros Mössbauer são geralmente obtidos com amostras sólidas, e ambas a baixas temperaturas.

## 5.2. Parâmetros Espectroscópicos

A energia emitida pela fonte na espectroscopia Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  é decorrente do decaimento do isótopo  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $I = 3/2$ ). A energia do fóton emitido é fixa, porém pode se modular utilizando-se o efeito Doppler, ou seja, colocando-se a fonte em algum dispositivo mecânico capaz de movimentá-la com diferentes velocidades em relação à amostra. A variação de energia é dada pela equação 2, a seguir:

$$\Delta E_s = \frac{v_o}{c} E_\gamma \cos \theta \quad (\text{Eq.5.2})$$

onde  $\Delta E_s$  é a variação da energia emitida,  $v_o$  é a velocidade da fonte,  $c$  é a velocidade da luz.  $E_\gamma$  é a energia emitida e  $\theta$  é o ângulo da direção do movimento em relação à direção fonte-amostra (para movimento na mesma direção  $\theta = 0^\circ$  e  $\cos \theta = 1$ ).

Existem alguns fatores que afetam a energia necessária para que a amostra absorva os raios- $\gamma$  irradiados durante os experimentos além dos já mencionados. Na realidade, o alargamento Doppler e os recuos da fonte e do absorvedor têm uma influência muito maior na intensidade da energia absorvida (absorvância) do que na sua frequência. Cada amostra submetida a um experimento de absorção de raios- $\gamma$  responderá conforme o ambiente que se encontra o elemento estudado, conforme:

- a) o ambiente eletrônico;
- b) as interações quadrupolares;

c) as interações magnéticas.

As interações magnéticas são relevantes em amostras paramagnéticas, como aquelas de ferro. Este efeito, portanto, não é relevante para a maioria dos espectros Mössbauer de estanho e não será discutido. Os outros itens, porém, são capazes de refletir no espectro aspecto eletrônico da amostra, podendo indicar tanto a densidade eletrônica quanto à simetria de sua distribuição.

### 5.3. Desvio Isomérico ( $\delta$ )

Para se estimar a interferência do ambiente eletrônico na absorção de raios- $\gamma$ , podemos considerar o núcleo absorvedor como sendo aproximadamente esférico, de raio  $R$ , com uma carga uniformemente distribuída por seu volume. Ignorando-se efeitos relativísticos, os únicos elétrons capazes de interagir diretamente com o núcleo são aqueles localizados em orbitais  $s$ , uma vez que estatisticamente possuem uma densidade não nula no núcleo atômico. Podemos considerar a densidade eletrônica  $s$  no núcleo sendo  $\psi_s^2(0)$ .

Comparando-se a diferença entre a atração eletrostática dos elétrons  $s$  por um núcleo pontual e outro núcleo de raio  $R$  temos a equação 3, abaixo:

$$\delta E = K [\psi_s^2(0)] R^2 \quad (\text{Eq. 5.3})$$

onde  $\delta E$  é a diferença de atração eletrostática e  $K$  é uma constante nuclear.  $\delta E$  corresponde à alteração na energia de um nível quântico nuclear provocada pela interferência dos elétrons  $s$ . Levando-se em conta que uma transição se dá entre dois níveis nucleares, temos que a energia da transição será igual à diferença de energia entre os níveis. A partir da equação 3, temos:

$$\delta E_e - \delta E_f = K [\psi_s^2(0)] (R_e^2 - R_f^2) \quad (\text{Eq. 5.4})$$

onde os índices  $e$  e  $f$  demonstram os estados excitados e fundamental, respectivamente.

Se levarmos em conta também que tanto os núcleos de estanho presentes na fonte quanto na amostra estão cobertos (e penetrados) por densidade eletrônica  $s$ ,

faz-se necessária a comparação entre os níveis energéticos de ambos tipos de núcleo. Para dois núcleos distintos de estanho, os níveis quânticos nucleares são os mesmos; desta forma  $R_e$  e  $R_f$  são invariáveis para um mesmo isótopo (para o Mössbauer de estanho,  $^{119}\text{Sn}$ ); a diferença entre os núcleos reside no ambiente eletrônico. Partindo-se da equação anterior:

$$\delta = K (R_e^2 - R_f^2) \{ [\psi_s^2(0)]_a - [\Psi_s^2(0)]_b \} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

onde  $\delta$  é a diferença entre as energias de transição da amostra (representada pelo índice  $a$ ) e da fonte (representada pelo índice  $b$ ). Algumas aproximações razoáveis podem ser feitas, de modo a simplificar a equação 5, como, por exemplo, considerar que a diferença entre  $R_e$  e  $R_f$  é muito pequena, e padronizar a fonte emissora para a espectroscopia (para estanho se utilizam  $\text{CaSnO}_3$  ou  $\text{BaSnO}_3$ ), obtendo-se a equação 6:

$$\delta = K' \frac{\delta R}{R} [\Psi_s^2(0) - C] \quad (\text{Eq. 5.6})$$

onde  $C$  é uma constante característica da fonte,  $\delta R/R$  significa a variação relativa do raio nuclear durante a transição e, assim como  $K'$ , é uma constante para um dado núcleo.

O valor de  $\delta$  é comumente chamado de desvio isomérico, e (conforme se demonstrou) é diretamente proporcional à densidade eletrônica  $s$  do núcleo. A densidade  $s$ , no entanto, pode ser afetado por elétrons presentes em outros orbitais. Para compostos de  $^{57}\text{Fe}$ , por exemplo, quanto maior a população de elétrons  $d$ , menor a população  $s$  que efetivamente interage com o núcleo. Este fenômeno é semelhante (porém diferente em sua natureza) à blindagem descrita por Slater. Por outro lado, o sentido do desvio isomérico de características atômicas; se a constante  $\delta R/R$  é positiva (como para  $^{119}\text{Sn}$ ), um aumento na densidade eletrônica no núcleo causa um aumento no valor de  $\delta$ ; o efeito oposto é observado para  $^{57}\text{Fe}$ .

A Tabela 5.1 mostra algumas séries de organoestânicos do tipo  $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$  ( $\text{R} = \text{Me}, ^n\text{Bu}, \text{Ph}$  e  $n = 2, 3$ ), onde o aumento na eletronegatividade do halogênio ligado

ao estanho produz uma redução do caráter *s*, e conseqüentemente, diminuição do desvio isomérico. A forte natureza eletroatraente do grupo fenila (Ph) ligado ao estanho é refletida nos valores de  $\delta$ , os quais são usualmente menores que os análogos alquilestânicos.

Tabela 5.1. Dados de desvios isoméricos (mm/s) para haletos organoestânicos.

Composto	X	Me	<sup>n</sup> Bu	Ph
R <sub>3</sub> SnX	F	1,24	1,42	1,23
	Cl	1,47	1,53	1,34
	Br	1,41	1,67	1,33
R <sub>2</sub> SnX <sub>2</sub>	F	1,31	1,42	1,28
	Cl	1,55	1,62	1,38
	Br	1,59	1,68	1,43

#### 5.4. Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ )

Além da variação de tamanho pela qual passa o núcleo atômico durante as transições provocadas pela absorção de raios- $\gamma$ , havendo variação de spin nuclear há também a variação da simetria do núcleo. Para núcleos com  $I = 0$  ou  $1/2$ , a simetria nuclear é esférica, porém quando  $I \geq 1$  há redução da simetria nuclear e, caso a simetria eletrônica seja menor que cúbica, ocorre a formação de diferentes níveis energéticos, referentes à orientação relativa do quadrupolo formado pelo núcleo e a nuvem eletrônica (Figura 5.1 mostrada a seguir).

Ou seja, uma redução na simetria da densidade eletrônica remove a degeneração dos níveis referentes às possíveis orientações de um quadrupolo. As orientações possíveis (duas para um núcleo com  $I = 3/2$ , como o <sup>119m</sup>Sn) dão origem a níveis energéticos diferentes e, conseqüentemente, a dois máximos de absorção (Figura 5.2b). A este deslocamento de banda única de absorção em compostos com densidade eletrônica simétrica se dá o nome de desdobramento quadrupolar (dada a origem do fenômeno).

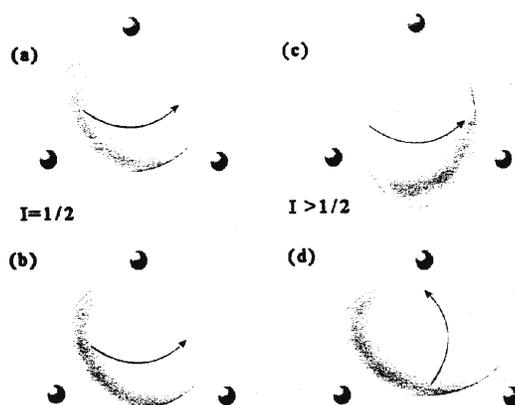


Figura 5.1. Exemplos de situações quadrupolares (c e d) ou com simetria esférica (a e b) em simetria inferior à cúbica.

O desvio isomérico referente à amostra que exibem desdobramento quadrupolar é obtido como o valor intermediário entre os máximos de absorção desdobrados (Figura 5.2b).

Para núcleos com  $I = 3/2$  o desdobramento quadrupolar é dado pela equação 5.7, abaixo:

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 Qq (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

onde  $\Delta$  é o desdobramento quadrupolar,  $Q$  é o momento quadrupolar,  $\eta$  é o parâmetro de simetria,  $e$  é a carga eletrônica ( $4,8 \times 10^{10}$  esu) e  $q$  é o gradiente do campo elétrico (ao produto  $e^2 Qq$  se dá o nome de constante de acoplamento quadrupolar).

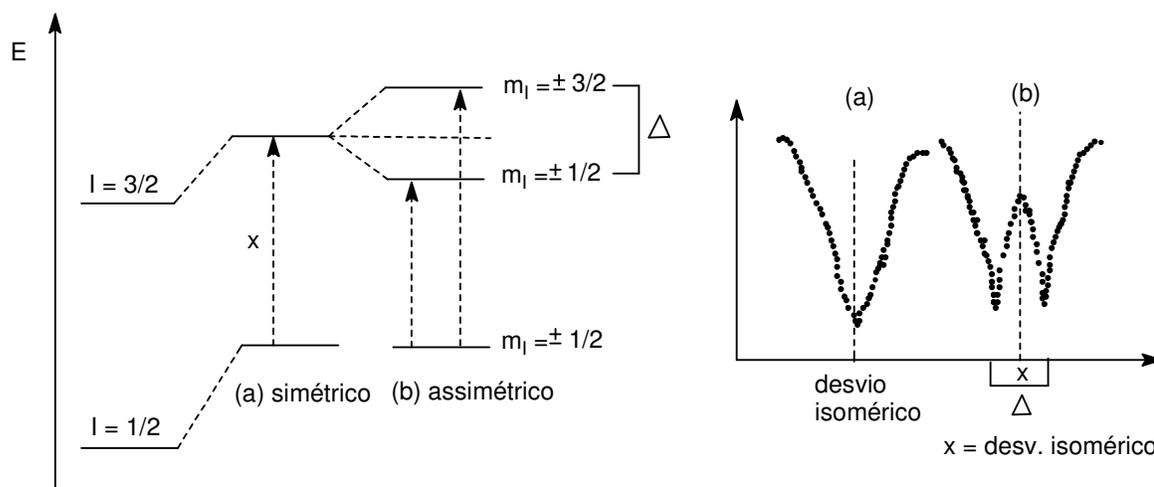


Figura 5.2. Esquema dos níveis energéticos na espectroscopia Mössbauer.

Como mencionado anteriormente, o desdobramento quadrupolar está relacionado com a assimetria na distribuição eletrônica em torno do átomo de estanho. Assim para compostos com distribuição perfeitamente simétrica, como o  $\text{SnCl}_4$ , o valor de  $\Delta$  é nulo. No entanto, à medida que a assimetria em torno do estanho aumenta, também cresce o valor do desdobramento quadrupolar. Isto é observado nos complexos octaédricos do tipo *trans*- $\text{R}_2\text{SnL}_4$  com valores de  $\Delta$ , em torno de 4 mm/s, maiores que os valores encontrados para os análogos *cis*- $\text{R}_2\text{SnL}_4$  (ver Tabela 2). Nos complexos *trans*- $\text{R-Sn-R}$  as ligações  $\text{Sn-C}$  apresentam caráter s maior do que nos análogos *cis*- $\text{R-Sn-R}$ , razão pela qual possuem maiores valores de  $\delta$ .

Tabela 5.2. Parâmetros Mössbauer para complexos organoestânicos *cis*- e *trans*-octaédricos.

Complexo	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	R–Sn–R
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> (py <sub>2</sub> CO)]	0,96	2,32	<i>cis</i>
Ph <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> (py <sub>2</sub> CO)]	0,87	1,52	<i>cis</i>
Ph <sub>2</sub> Sn(acac) <sub>2</sub> ]	0,74	2,14	<i>cis</i>
Me <sub>2</sub> Sn(ox) <sub>2</sub> ]	0,77	1,98	<i>cis</i>
Me <sub>2</sub> Sn(acac) <sub>2</sub> ]	1,16	4,02	<i>trans</i>
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> (dmsO) <sub>2</sub> ]	1,40	4,16	<i>trans</i>
Bz <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ]	1,52	4,11	<i>trans</i>
Ph <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> (dmsO) <sub>2</sub> ]	1,27	3,95	<i>trans</i>

Abreviações: py<sub>2</sub>CO = 2,2'-bis(piridil)cetona, H<sub>2</sub>acac = acetilacetona, Hox = 8-hidroxiquinolina.

## 5.5. Modelo das Cargas Pontuais

De acordo com a literatura, os resultados da espectroscopia Mössbauer de compostos contendo Sn(IV) (dentre outros) sugerem que o gradiente de campo elétrico (ou seja, uma medida da densidade eletrônica) no núcleo metálico pode ser obtido, através de uma aproximação eficiente, pela soma de contribuições individuais, uma para cada grupo ligado ao centro metálico. Uma abordagem extremamente simples (e extremamente eficiente) para esta questão é o modelo das cargas pontuais, que associa a cada ligante uma carga pontual. A magnitude desta carga é calculada de modo a se obter um gradiente de campo no núcleo que seja coerente com os valores de  $\Delta$  (desdobramento quadrupolar) observados experimentalmente.

O gradiente de campo elétrico no núcleo metálico em compostos organoestânicos é considerado principalmente como resultado de uma distribuição assimétrica dos elétrons de valência associados a ligações  $\sigma$  Sn-ligante. Atribuindo-se eixos *x*, *y* e *z* à espécie em estudo, é possível localizar cada carga e assim estimar o quanto a sua distribuição eletrônica diverge da simetria cúbica ( $\Delta$

= 0). Considerando-se os gradientes  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  (ao longo dos eixos x, y e z, respectivamente), por convenção se atribui a ordem  $V_{xx} \geq V_{yy} \geq V_{zz}$ , sendo:

$$\begin{aligned} V_{xx} &= q r^{-3}(\text{sen}^2 \theta \cos \Phi - 1) \\ V_{yy} &= q r^{-3}(3 \text{sen}^2 \theta \text{sen}^2 \Phi - 1) \\ V_{zz} &= q r^{-3}(3 \cos^2 \theta - 1) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5.8})$$

e o parâmetro de simetria,  $\eta$ , é obtido por

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (\text{Eq. 5.9})$$

A contribuição de cada carga (ligante) para o gradiente do campo elétrico se chama “desdobramento quadrupolar parcial” d.q.p. (do inglês partial quadrupole splitting, abreviado p.q.s.), e é equivalente a

$$d.p.q. = \frac{1}{2} e^2 |Q| (q r^{-3}) \quad (\text{Eq. 5.10})$$

Os valores de d.q.p. podem ser obtidos através de observações experimentais e das equações 7 e 8, e alguns valores se encontram tabelados na literatura. Para complexos diorganoestânicos octaédricos  $[R_2SnX_2 \cdot L_2]$ , onde L representa um ligante monodentado e  $L_2$  um ligante bidentado, observa-se que, em uma aproximação razoável, o valor do desdobramento quadrupolar é ditado pelos grupos orgânicos. Confrontem-se os valores de d.q.p. para grupos alquila (-1,03 mm/s), dmso (+0,01 mm/s), py (-0,10 mm/s), 1/2 phen (-0,04 mm/s), I (-0,14 mm/s) e CNS (+0,07 mm/s) – estes valores foram obtidos em relação aos halogênios F, Cl e Br, assumindo para estes d.q.p. = 0. Em suma a contribuição referente aos átomos mais eletronegativos para o desdobramento quadrupolar total não deve ultrapassar 0,4 mm/s.

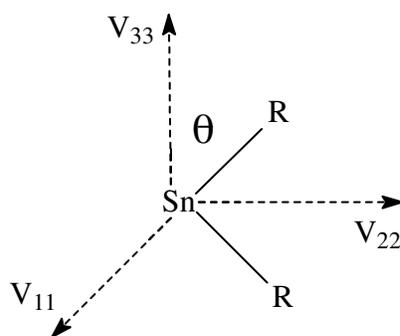


Figura 5.3. Eixos do gradiente do campo elétrico para a unidade  $R_2Sn$ .

Considerando apenas a influência dos grupos orgânicos no valor do desdobramento quadrupolar, para complexos octaédricos dimetilestânicos (Figura 5.3) é possível reescrever as equações 5.8 da seguinte forma:

$$\begin{aligned} V_{11} &= -2 \{R\} \\ V_{22} &= 2 \{R\} (3 \operatorname{sen}^2 \theta - 1) \\ V_{33} &= 2 \{R\} (3 \operatorname{cos}^2 \theta - 1) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5.11})$$

Obtendo-se o valor absoluto do desdobramento quadrupolar por:

$$|\Delta| = -4 [R] (1 - 0,75 \operatorname{sen}^2 \theta)^{1/2} \quad (\text{Eq. 5.12})$$

onde  $[R]$  é o desdobramento quadrupolar parcial na forma  $\{R\} = 1/2 e^2 Q[R]$ , na própria unidade do desdobramento quadrupolar, mm/s. Em compostos octaédricos, à quantidade  $\{R\}$  se atribuem os valores  $-1,03$  mm/s para grupos alquila e  $-0,93$  para grupos fenila.

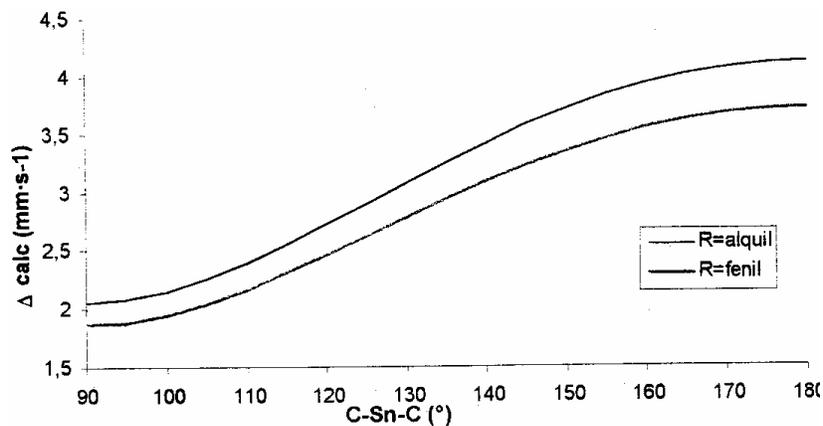


Figura 5.4. Gráfico relacionando  $\Delta$  calculado com ângulo C-Sn-C para complexos  $[R_2SnX_2 \cdot L_2]$ .

Utilizando-se a equação 5.12, é possível lançar em gráfico o ângulo C–Sn–C previsto ( $= 2\theta$ ) para o desdobramento quadrupolar calculado. Este tipo de gráfico, conforme relatos na literatura, possui uma excelente correlação com valores de  $\Delta$  experimentais e ângulos C–Sn–C obtidos por cristalografia de raios X.

A partir da Figura 4 e da equação 5.12 é possível concluir que complexos de fórmula geral  $[R_2SnX_2 \cdot L_2]$  quando possuem o grupo *cis*- $R_2Sn$  apresentam um valor de  $\Delta \cong 2,0$  mm/s e, quando possuem o grupo *trans*- $R_2Sn$  apresentam  $\Delta \cong 4,0$  mm/s. Estas hipóteses se verificam experimentalmente, não havendo registro na literatura de exceção a estas considerações.

## 5.6. Tratamento de Dados dos Espectros

Os espectros Mössbauer são obtidos como uma série de pares de valores de transmissão relativa x velocidade da fonte (mm/s). Os dados experimentais são ajustados (em geral através de planilhas eletrônicas de cálculo) como curvas lorentzianas, e este ajuste é essencial para a análise de amostras que contem mais de um componente. Um dos parâmetros utilizados para controlar a qualidade do ajuste matemático é a largura da banda à meia-altura,  $\Gamma$ , relacionada à meia-vida do estado nuclear excitado, que para o estanho deve se situar na faixa 0,80–1,20 mm/s. Para compostos que exibem desdobramento quadrupolar, é esperado que ambas as curvas apresentem a mesma largura à meia-altura, embora anisotropia no estado sólido possa causar diferenças no tempo de vida das espécies excitadas, levando a larguras de bandas diferentes.

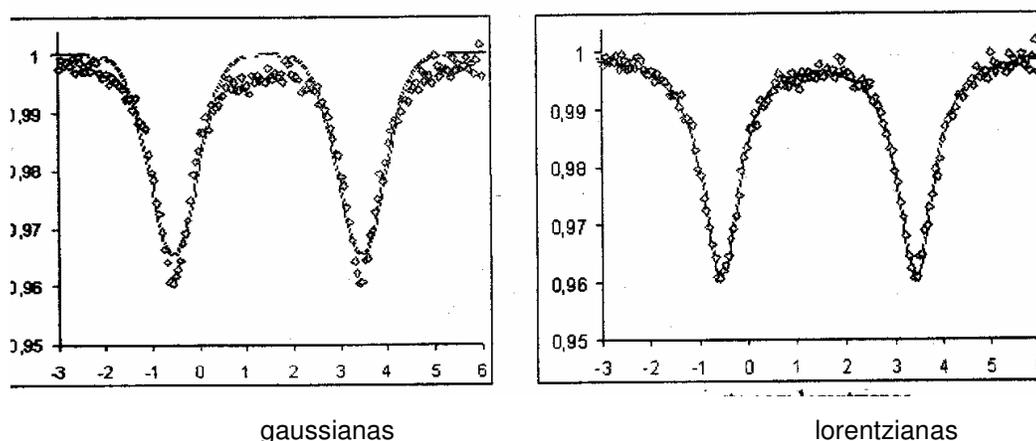


Figura 5.5. Ajustes do espectro Mössbauer do  $[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{pdon})]$  com distribuições gaussiana e lorentziana.

$$G(x) = A \cdot \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2(\Gamma)^2}\right) \quad (\text{Eq. 13}); \quad L(x) = A \frac{(\Gamma/2)}{(x-\mu)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (\text{Eq. 5.14})$$

A Figura 5.5 mostra um exemplo de um mesmo espectro Mössbauer – para o complexo  $[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{pdon})]$ , onde pdon é o ligante 1,10-fenantrolina-5,6-diona – ajustados com curvas que representam distribuições gaussiana ou lorentziana. As equações 13 e 14 representam as distribuições lorentziana,  $L(x)$ , e gaussiana,  $G(x)$ , onde  $A$  é a altura da curva,  $\Gamma$  a largura à meia curva e  $\mu$  a média, ou seja, o valor de  $x$  para o qual  $G(x) = A$  ou  $L(x) = A$ , conforme o caso. Como se trata de uma espectroscopia de absorção e o espectro é lançado contra a transmissão, o gráfico é construído subtraindo-se cada curva de 100% ou de 1, conforme a escala. Observando os dois ajustes é possível observar que a distribuição lorentziana representa melhor o fenômeno observado. Uma das condições para o ajuste dos espectros Mössbauer parece ser um valor de  $f(x)$  não nulo para qualquer  $x$  real; condição esta satisfeita para a distribuição lorentziana.

## 5.7. Discussão de Resultados

Foram estudados por espectroscopia Mössbauer dois dos complexos penta-coordenados (compostos **4** e **5**), três dos complexos hexa-coordenados (compostos **7**, **10** e **11**) e, apenas um dos complexos hepta-coordenados (composto **12**). Estes resultados estão mostrados na Tabela 5.3, juntamente com outros extraídos da literatura para comparação. As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 ilustram os espectros de Mössbauer dos compostos **4**, **11** e **12**, respectivamente.

Os valores dos desvios isoméricos ( $\delta$ ) para os complexos **4**, **5**, **7**, **10**, **11** e **12** (preparados por nós) são menores que aqueles encontrados para os ácidos livres:  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  (1,54 mm/s),  ${}^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  (1,63 mm/s) e  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (1,48 mm/s). Esta diminuição nos valores de  $\delta$  com a complexação é resultado do maior envolvimento dos orbitais 5d do metal para efetuar ligações reduzindo a densidade eletrônica 5s do núcleo metálico devido sua reibridização. Isto pode ser constado pelos menores valores dos desvios isoméricos dos complexos **1–6** (hibridação  $\text{sp}^3\text{d}$ ) comparados aos dos complexos **7–11** (hibridação  $\text{sp}^3\text{d}^2$ ). A literatura<sup>55</sup> relata que os isômeros octaédricos *trans*- $\text{R}_2\text{SnL}_4$ , onde L é um ligante monodentado, contêm um maior caráter s (cerca de 50%) nas ligações Sn–C do que os *cis*- $\text{R}_2\text{SnL}_4$  que possuem apenas 20% desse caráter. Os valores de  $\delta$  para a maioria dos compostos organoestânicos caem aproximadamente dentro do intervalo de  $-0,50$  a  $+2,70$  mm/s.

Nos complexos **7**, **10** e **11**, o ligante permanece o mesmo, mas os grupos orgânicos aparecem na ordem Me (1,33 mm/s),  ${}^n\text{Bu}$  (1,57 mm/s) e Ph (1,28 mm/s), respectivamente. O fato de estes valores de desdobramento quadrupolar seguirem a seqüência  $\text{Ph} < \text{Me} < {}^n\text{Bu}$ , obedece a uma ordem crescente de caráter eletrodoador desses grupos orgânicos. Novamente, um semelhante efeito como no caso acima, é observado para os complexos, **1** (1,18 mm/s), **3** (1,31 mm/s), **4** (1,10 mm/s) e **5** (1,10 mm/s). Semelhantes resultados são também observados nos complexos **12–16** hepta-coordenados (Tabela 5.4).

Os valores dos desdobramentos quadrupolares ( $\Delta$ ) não são suficientes por si só para caracterizarmos complexos tetra-, penta-, hexa- e hepta-coordenados.

Todavia, este parâmetro Mössbauer tem sido muito útil para distinguirmos as configurações *cis*-, *trans*-[R<sub>2</sub>SnL<sub>4</sub>] octaédricas das configurações bipiramidal trigonal [R<sub>2</sub>SnL<sub>3</sub>] (Tabela 5.2). O leitor pode constatar pelos valores de  $\Delta$  encontrados na Tabela 5.4 que os complexos penta-coordenados (compostos **1–6**) apresentam valores entre 1,88–2,62 mm/s e os complexos hexa-coordenados (compostos **7–11**) valores entre 3,07–3,60 mm/s. Os menores valores para os primeiros sugerem que os complexos penta-coordenados possuem uma simetria eletrônica em torno dos sítios de Sn(IV) maior que aquela encontrada para os complexos hexa-coordenados. Por outro lado, esta simetria é semelhante para os complexos hexa- e hepta-coordenados (Tabela 5.4).

Os espectros de Mössbauer <sup>119m</sup>Sn para os complexos [Ph<sub>2</sub>Sn(hacm)], [Ph<sub>2</sub>Sn(acpm)] e [<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Sn(dapm)] estão mostrados nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8, respectivamente.

**Tabela 5.3. Previsão de ângulos C–Sn–C (°) para complexos de Sn(IV) a partir da espectroscopia Mössbauer.**

Compound	N.C.	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	d.q.p. (mm/s)	C–Sn–C(exp.)	C–Sn–C(calc.)
1. [Me <sub>2</sub> Sn((DAP4P))] <sup>a</sup>	5	1,18	2,41	–0,88	122,4	126,4
2. [Me <sub>2</sub> Sn(L)] <sup>b</sup>	5	1,27	2,43	–0,84	127,5	127,1
3. [ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(DAP4P)] <sup>a</sup>	5	1,31	2,62	–0,84	134,0	133,7
4. [Ph <sub>2</sub> Sn(hacpm)] <sup>c</sup>	5	1,10	1,88	–0,72	119,4	113,8
5. [Ph <sub>2</sub> Sn(hacpmm)] <sup>c</sup>	5	1,10	1,93	–0,74	118,9	115,8
6. [Ph <sub>2</sub> Sn(L)] <sup>b</sup>	5	1,30	2,30	–0,84	127,0	129,8
7. [Me <sub>2</sub> SnCl(acpm)] <sup>c</sup>	6	1,33	3,26	–	–	156,2 <sup>h</sup>
8. [Me <sub>2</sub> SnCl(AP4P)] <sup>a</sup>	6	1,38	3,35	–0,93	149,1	147,0
9. [Me <sub>2</sub> SnBr(AP4P)] <sup>a</sup>	6	1,42	3,40	–0,98	144,2	148,9
10. [ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> SnCl(acpm)] <sup>c</sup>	6	1,57	3,60	–	–	158,3 <sup>h</sup>
11. [Ph <sub>2</sub> SnCl(acpm)] <sup>c</sup>	6	1,28	3,07	–0,81	157,4	137,1
12. [ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(dapm)] <sup>c</sup>	7	1,38	3,37	–0,85	171,9	163,3
13. [ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(2,6Achexim)] <sup>d</sup>	7	1,38	3,40	–0,86	171,6	165,7
14. [ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(dappt)]·(Me <sub>2</sub> CO) <sub>0,5</sub> <sup>e</sup>	7	1,43	3,51	–0,89	168,1	180,0
15. [Ph <sub>2</sub> Sn(DAPTSC)]·2DMF <sup>f</sup>	7	1,22	2,84	–0,72	166,9	158,2
16. [Ph <sub>2</sub> Sn(Hdaptsc)]Cl <sup>g</sup>	7	1,21	3,13	–0,79	167,9	159,9

Abreviação: N.C. = número de coordenação; d.q.p. = desdobramento quadrupolar parcial; H<sub>2</sub>L = salicilaldeidotiossemicarbazona; H<sub>2</sub>DAP4P = 2-hidroxiacetofenona-N(4)-feniltiossemicarbazona; H<sub>2</sub>2,6Ahexim = 2,6-diacetilpiridina bis(3-hexametileneiminiltiossemicarbazona); H<sub>2</sub>dappt = 2,6-diacetilpiridina bis(4-feniltiossemicarbazona); H<sub>2</sub>daptsc = 2,6-diacetilpiridina bis(tiossemicarbazona); <sup>a</sup> ref. 56; <sup>b</sup> ref. 34; <sup>c</sup> este trabalho; <sup>d</sup> ref. 57; <sup>e</sup> ref. 58; <sup>f</sup> ref. 52; <sup>g</sup> ref. 44; <sup>h</sup> calculado usando a equação  $|\Delta| = -4 [R] (1 - 0,75 \sin^2 \theta)^{1/2}$  e [alquil] = -0,95 mm/s.

Foi proposta uma bem sucedida correlação entre  $\Delta$  e o ângulo  $\theta$  para uma série de complexos diorganoestânicos<sup>60</sup>, correlação esta apresentada pela equação 12

$$|\Delta| = -4 [R] (1 - 0,75 \text{ sen}^2 \theta)^{1/2} \quad (\text{Eq. 5.12})$$

onde  $\theta$  é o ângulo C–Sn–C e  $[R]$  é o desdobramento quadrupolar parcial (d.q.p.) dos grupos R alquila ou fenila. A equação 12 tem sido satisfatoriamente usada para caracterizar complexos diorganoestânicos penta-, hexa- e hepta-coordenados utilizando valores apropriados de  $[R]$  (d.q.p.) para cada número de coordenação.

Considerando os complexos **1** (2,41 mm/s), **2** (2,43 mm/s) e **3** (2,62 mm/s) e usando os valores de  $\theta$  e  $\Delta$ , o d.q.p. para cada complexo pode ser calculado. Assim, a equação 12 nos permite calcular o valor de  $-0,85$  mm/s (média aritmética entre os valores  $-0,88$ ,  $-0,84$  e  $-0,84$  mm/s). Agora, considerando os complexos **4** (1,88 mm/s), **5** (1,93 mm/s) e **6** (2,30 mm/s), encontramos o d.q.p. igual a  $-0,77$  mm/s (média aritmética entre dos valores  $-0,72$ ,  $-0,74$  e  $-0,84$  mm/s).

De maneira semelhante, os complexos **8–9**; **10–11**; **12–14** e **15–16** nos forneceram os valores de d.q.p. iguais a  $-0,95$ ,  $-0,81$  e  $-0,87$  e  $-0,75$  mm/s, respectivamente. Utilizando o valor de  $-0,95$  mm/s para o grupo [alquila] calculamos os ângulos  $\theta$  (C–Sn–C) para os complexos **7** e **10**; os valores encontrados foram  $156,2^\circ$  e  $158,3^\circ$ , respectivamente. Esses valores são condizentes com complexos octaédricos *trans* distorcidos.

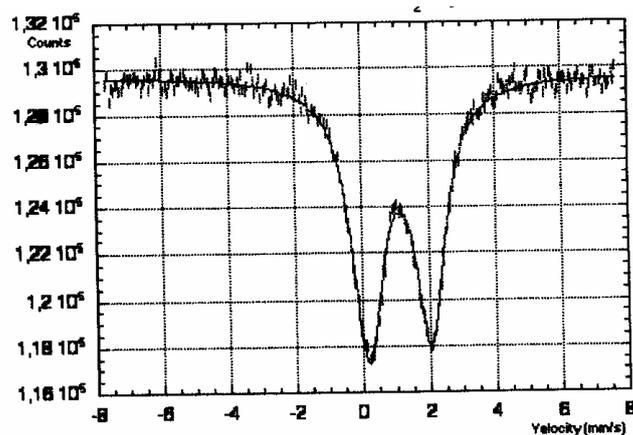


Figura 5.6. Espectro Mössbauer de  $^{119m}\text{Sn}$  para o do complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{acpm})]$  (4).

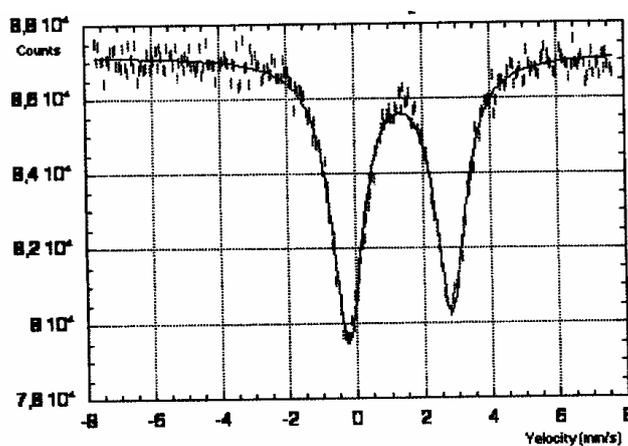


Figura 5.7. Espectro Mössbauer de  $^{119m}\text{Sn}$  para o complexo  $[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$  (11).

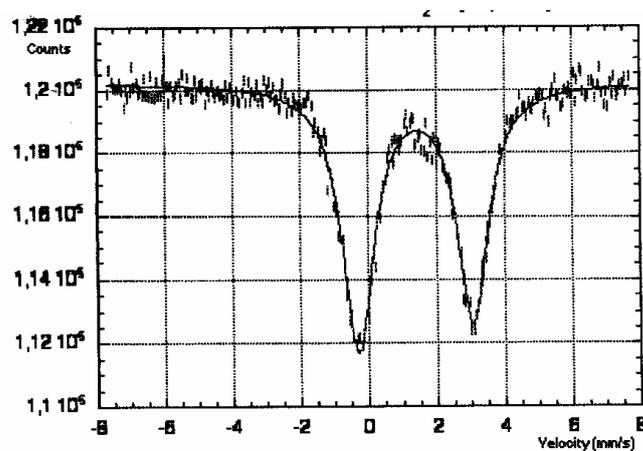


Figura 5.8. Espectro Mössbauer de  $^{119m}\text{Sn}$  para o complexo  $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$  (12).

## CAPÍTULO 6

### ANÁLISE TÉRMICA

#### 6.1. Termogravimetria (TG)

##### 6.1.1. Aspectos Gerais

A termogravimetria (TG) é uma técnica em que a perda ou ganho da massa de uma amostra é determinado em função da temperatura<sup>61</sup>.

São comumente utilizados três modos de termogravimetria: a termogravimetria isotérmica, onde a massa da amostra é registrada em função do tempo a uma temperatura constante; a termogravimetria modular, onde uma massa fixa de amostra é aquecida a cada série de aumento de temperatura e a termogravimetria dinâmica, para uma amostra aquecida desde a temperatura ambiente, cuja temperatura é mudada preferencialmente a uma razão linear.

O resultado da mudança de massa em função da temperatura gera uma curva que fornece informações acerca da estabilidade térmica e composição da amostra inicial e final, a estabilidade térmica e composição de qualquer composto intermediário que pode ser formado e a composição de um resíduo qualquer.

Em uma análise térmica selecionamos as temperaturas de início e término da decomposição, bem como o incremento de temperatura por período de tempo. Um simples estágio de reação gera a seguinte curva de TG:

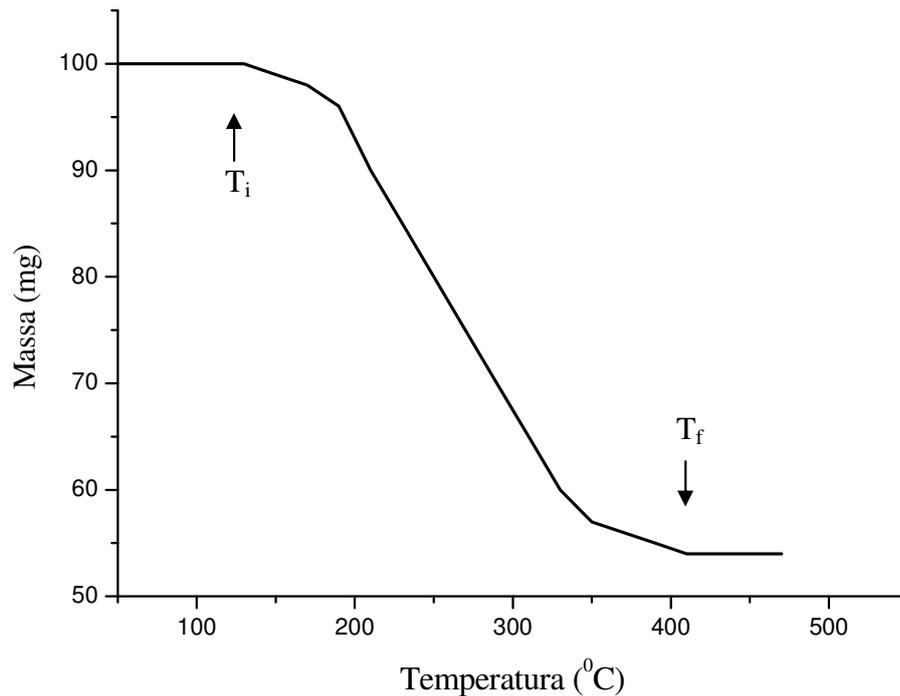


Figura 6.1. Exemplo de curva TG observada para uma decomposição térmica em uma etapa.

Talvez a primeira termobalança seja a descrita por NERNST e RIESENFELD e usada por Nernst, uma microbalança de torção de quartzo, equipada com um forno elétrico, no estudo da perda de massa do aquecimento de minerais, como por exemplo, a zircônia. O japonês HONDA foi aparentemente o primeiro a usar o termo termobalança para um instrumento descrito por ele em 1915. A Escola Francesa de Termogravimetria iniciou com Urbain em 1912, quando ele modificou os dois pratos de balança analítica para uma rude termobalança. Estes são seguidos pelo trabalho de GUICHARD (1923), VALLET (1936), CHEVENARD (1936), DURVAL (1950) e muitos outros. A primeira termobalança comercial nos Estados Unidos, o qual levou novo trabalho em TG, foi descrito por MAUER em 1954, embora o Laboratório Eletrônico de Niágara possuía um semelhante instrumento disponível no início de 1949. Os aspectos modernos da termogravimetria iniciaram tardiamente com o trabalho de Durval em 1950 que usou a termobalança para produzir um incremento na análise gravimétrica. Termobalanças com alta qualidade, precisão e comercialmente acessível tornaram-se largamente utilizadas a partir de 1960.

### **6.1.2. Alguns fatores que afetam a curva termogravimétrica**

Vários fatores podem afetar a precisão dos resultados experimentais. Basicamente, os fatores que podem influenciar a curva de mudança de massa da amostra se enquadram em duas categorias: fatores instrumentais e características da amostra. Os fatores Instrumentais que interferem na curva termogravimétrica são: incrementos de temperatura no aquecimento do forno, registro ou velocidade de mapeamento, atmosfera do forno, geometria do suporte da amostra e forno, sensibilidade do mecanismo de armazenamento de dados e a composição do recipiente da amostra<sup>61</sup>.

Dependendo de como se encontra a amostra, pode-se obter diferentes resultados em uma análise térmica. As características da amostra que influenciam na curva termogravimétrica são: quantidade da amostra, solubilidade dos gases envolvidos na amostra, tamanho das partículas, reação no aquecimento, acondicionamento da amostra, natureza da amostra, bem como a condutividade térmica.

### **6.1.3. Aplicações da Análise térmica**

A análise térmica possui larga aplicabilidade, sendo descritas em vários livros e artigos. Por meio dessa técnica pode-se estudar: a decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas, bem como polímeros; a corrosão de metais em várias atmosferas em temperaturas elevadas; as reações que ocorrem em estado sólido; o aquecimento e calcinação de minerais; a destilação e evaporação de líquidos; a pirólise de carvão, petróleo e madeira; a determinação de umidade, volatilidade e teor de cinzas; a razão de evaporação e sublimação<sup>61</sup>.

Temos vários estudos envolvendo a decomposição térmica de um largo número de complexos metálicos de derivados de alquila de ácidos xantílico e ditiocarbâmico<sup>60</sup>. Além da técnica de TG são utilizadas outras técnicas de TA (termo-análise). Os compostos investigados incluem complexos de níquel(II) alquil xantanatos, cobre(II) ditiocarbamatos, dialoestanho(IV) bis-dietilditiocarbamatos, bis(dietilcarbamato) difenil estanho(IV), tetrakis-(dietil-

carbamato) estanho (IV) e bis (dietilcarbamato) estanho (IV). A decomposição térmica de vários complexos de xantina com Co(II), Cu(II) e Cd(II) usando técnicas de termo-análise é um dos exemplos de uso da termoanálise.

A decomposição térmica da bis(dietilditiocarbamato) difenil estanho(IV) em atmosfera inerte foi estudada. Onde, pôde-se observar que a decomposição térmica se processava em dois estágios consecutivos. A perda do ligante ditiocarbamato e dos grupos fenil aconteciam dentro de uma faixa de temperatura compreendida entre 483 – 653 K levando à formação de sulfeto de estanho(II) como resíduo. Puderam concluir que a estabilidade do radical fenil como um intermediário reativo juntamente com a ligação unidentada do ligante ditiocarbamato influenciam drasticamente no modo de decomposição térmica do complexo<sup>62</sup>.

## 6.2. Termogravimetria derivada (DTG)

Em uma termogravimetria convencional, a massa (m) da amostra é continuamente registrada em função da temperatura (T), ou tempo (t),  $M = f(T \text{ ou } t)$ .

As medidas quantitativas das mudanças de massa são possíveis por determinação da distância, no eixo indicativo de massa da curva, entre os dois pontos de interesse ou entre dois níveis horizontais de massa. Em uma termogravimetria derivativa, a derivada da mudança de massa com o respectivo tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função do tempo (t) ou da temperatura (T), ou

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t)$$

Em outros casos, a derivativa da mudança de massa com a respectiva temperatura. Pode-se comparar a curva convencional de TG com a curva derivativa da massa, DTG. A curva da DTG complementa a análise da curva TG pois, por meio da análise da DTG pode-se observar o pico máximo de temperatura onde ocorreu a perda máxima de massa da amostra<sup>60</sup>.

### 6.3. Discussão dos Resultados

Foi possível utilizar a termogravimetria em todos os complexos obtidos, sendo utilizados aproximadamente 7,00 mg de material em cada análise. Para o complexo  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{acpm})]$  obtivemos a seguinte curva:

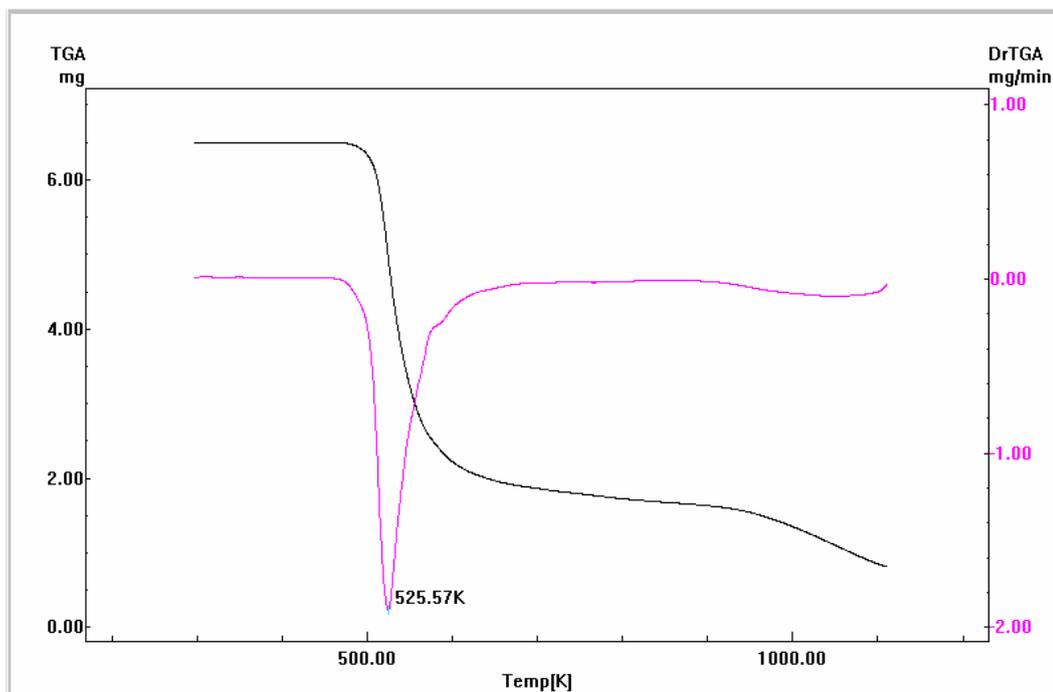


Figura 6.2. Curva TG/DTG obtida para o complexo  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$ .

Observa-se que a decomposição térmica do composto ocorreu em duas etapas, levando à decomposição de 86,62% do material inicial. Provavelmente na primeira etapa de decomposição tenha saído grupos de átomos referentes ao ligante, principalmente os que não fazem parte do sítio coordenante. Na segunda etapa provavelmente é atribuída à saída de fragmentos pertencentes ao  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  utilizado na complexação.

Para o complexo  $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$  foi obtida a curva termogravimétrica, mostrada na figura 6.3. Ao analisarmos a correspondente curva, detectamos uma grande perda de massa entre 511,98 – 1039,43 K equivalendo a aproximadamente 60,6% de perda de massa. Analisando a DTG observa-se que a maior porcentagem de perda foi em 590,35 K. Em uma segunda etapa de decomposição temos uma temperatura máxima de decomposição em 803,20 K. Para os demais complexos foram obtidos os seguintes dados de acordo com a tabela mostrada a seguir.

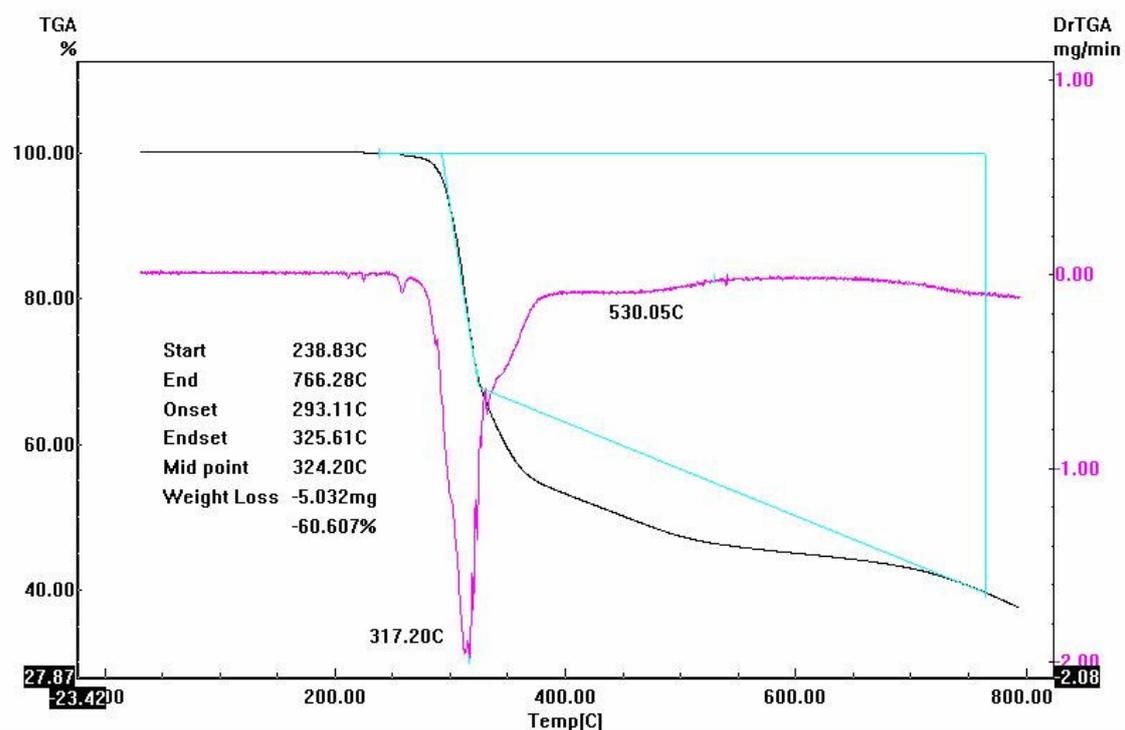


Figura 6.3. Curva TG/DTG obtida para o complexo [ $n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dapm})$ ].

Tabela 6.1. Dados referentes às perdas de massa dos complexos obtidos.

Complexo	N.C.	Faixa de temperatura (K)	Temperatura máxima da DTG (K)	Porcentagem de perda de massa
1. [ $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{dapm})$ ]	7	469,69 – 524,66	513,76	2,33
		589,54 – 1093,37	622,52	57,29
2. [ $\text{MeSnCl}(\text{dapm})$ ]	7	449,08 – 492,24 571,52 – 709,92	601,08	60,0
3. [ $n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dapm})$ ]	7	511,98 – 1039,43	590,35	60,61
4. [ $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{dapm})$ ]	7	407,84 – 442,52	427,85	3,52
		445,39 – 484,76	454,82	11,38
		495,28 – 994,01	535,66	52,45
		965,63 – 1107,84	1032,29	9,98
5. [ $\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})$ ]	6	467,28 – 820,38	521,60	74,25
		909,04 – 1108,08		12,37
6. [ $\text{MeSnCl}_2(\text{acpm})$ ]	6	503,99 – 615,45	567,02	52,10
		625,07 – 821,89	575,84	13,92
		848,53 – 1104,59		13,17

7. [ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> SnCl(acpm)]	6	326,84 – 419,82 428,17 – 662,81 762,53 – 1050,08	497,74	4,11 82,20 8,67
8. [Ph <sub>2</sub> SnCl(acpm)]	6	492,98 – 675,73 774,00 – 1111,46	609,59 636,32	62,17 14,38
9. [Ph <sub>2</sub> Sn(hacmm)]	5	431,25 – 481,25 497,20 – 808,14 875,33 – 1090,53	462,22 532,49 988,38	18,63 56,70 16,53
10. [Ph <sub>2</sub> Sn(hacm)]	5	524,80 – 673,25 688,29 – 1067,81	610,26 643,57	65,07 5,62

Fazendo-se uma análise comparativa dos resultados obtidos para os complexos, vemos que o complexo [Ph<sub>2</sub>Sn(hacm)] (**10**) é o que possui maior estabilidade térmica, onde a decomposição térmica ocorre em duas etapas, sendo que a primeira etapa inicia-se em aproximadamente 524 K, maior temperatura observada na série para o início da decomposição.

No complexo [<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>SnCl(acpm)] (**7**) pode-se atribuir a pequena perda de massa à água que deve estar presente no complexo.

Partindo da composição percentual do complexo [Ph<sub>2</sub>Sn(hacm)] (**10**), onde temos 22,33% de Sn e 5,95% de S, dando um total de 28,28% desses elementos e compararmos à porcentagem de perda de massa do complexo obtida (que foi de 70,69%), vemos que a porcentagem em massa 29,31% que restou é aproximadamente igual à porcentagem de Sn e S contida na amostra, com um erro percentual aproximado de 3%. Isto indica que o resíduo formado no processo de decomposição é o sulfeto de estanho (II).

Analisando-se a decomposição do complexo [Ph<sub>2</sub>Sn(hacmm)] (**9**), tem-se uma decomposição total de 70,685% do material, sobrando 29,315%. Como temos uma composição centesimal de 21,22% de Sn e 5,66% de S no complexo, totalizando 26,88%, um dos compostos resultantes da reação de decomposição proposto também é o sulfeto de estanho(II), pois encontramos um erro aproximado de 9%, o que pode ser algum outro composto formado pela decomposição, o que justifica as bandas fracas que aparecem entre 3000 – 2000 cm<sup>-1</sup> no espectro de IV.

A decomposição térmica do complexo hexa-coordenado [Ph<sub>2</sub>SnCl(acpm)] (**8**) levou à formação de 23,45% de resíduo. Este valor é bem próximo da

porcentagem de enxofre e estanho contido no complexo (26,09%), o que nos indica que ocorreu também formação de sulfeto de estanho(II).

No complexo heptacoordenado  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$  (**4**) ocorreu decomposição de 73,81% do complexo, restando 26,19%. Como as porcentagens de enxofre e estanho no complexo são iguais a 8,90% e 16,47% respectivamente, totalizando 25,37%, ocorreu também formação de sulfeto de estanho (II). O erro calculado para essa suposição é de 3%. Alguns resíduos da decomposição térmica dos complexos foram coletados para se fazer análise de IV, objetivando facilitar a identificação do produto da decomposição térmica. Para o complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$ , obtivemos o seguinte espectro IV.

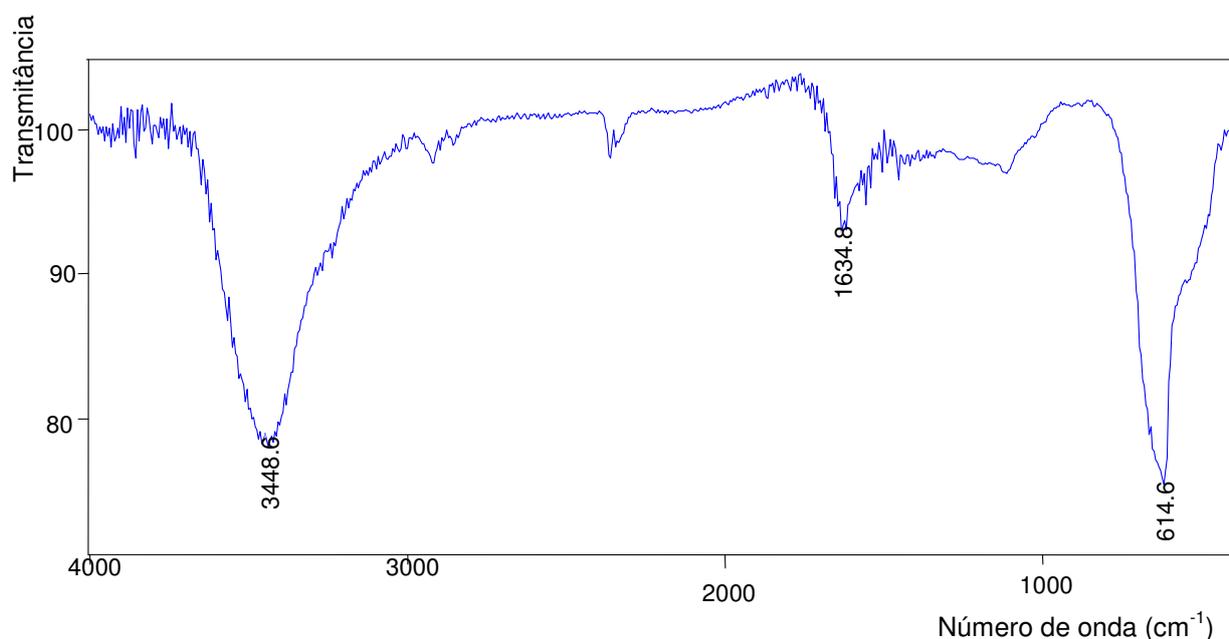


Figura 6.4. Espectro IV obtido para o resíduo da decomposição térmica do complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$  (**10**), corrido em KBr.

Para os demais resíduos analisados, obtivemos um resultado parecido, como podemos observar a seguir. A banda de absorção em  $614 \text{ cm}^{-1}$  pode supostamente ser atribuída ao estiramento da ligação  $\nu(\text{Sn}-\text{S})$ , pois pela análise dos resíduos, vimos que a porcentagem residual corresponde ao sulfeto de estanho(II) no complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$  (**10**) cuja estrutura de raios X fora determinada. Com os resíduos oriundos da análise térmica dos demais complexos obtivemos espectros IV análogos, logo em todas as decomposições

ocorreu formação de sulfeto de estanho (II), alguns com a formação de outros compostos, visto que a porcentagem de material após a decomposição era maior que a porcentagem de Sn e S contida na amostra. Como a análise térmica ocorreu em uma faixa de temperatura entre 293,15 – 1133,15 K, isto pode indicar que a amostra foi contaminada na preparação das pastilhas de KBr, aparecendo então as bandas entre 1500 – 3100  $\text{cm}^{-1}$  referentes à ligação C–H, visto que estas ligações não são tão estáveis a ponto de suportar a temperatura máxima que fora submetido o composto. Apesar de não se tratar de um complexo com tiossemicarbazona, os resultados encontrados na literatura<sup>62</sup> são análogos aos encontrados aqui, ou seja, nos complexos envolvendo organoestânicos com compostos contendo ligações Sn–S, como é o caso das tiossemicarbazonas e dos tiocarbamatos, ocorre a formação de sulfeto de estanho(II) como resíduo da decomposição.

A seguir é mostrado o espectro IV do resíduo da decomposição térmica do complexo  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$  (**5**).

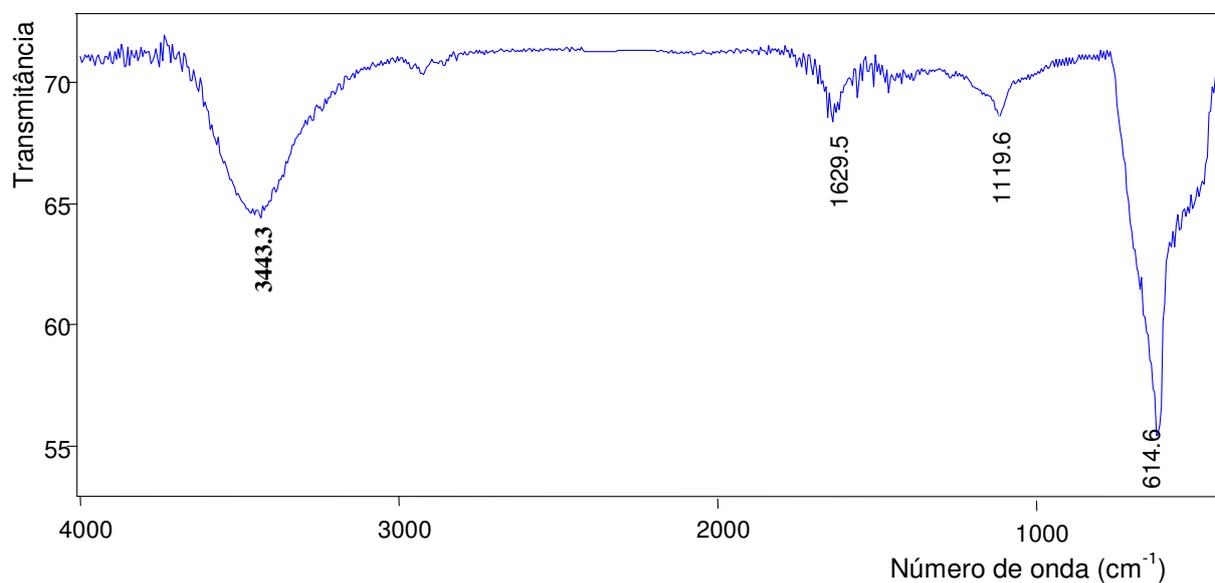


Figura 6.5. Espectro IV obtido para o resíduo da decomposição térmica do complexo  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$  corrido em KBr.

Como se pode observar, praticamente temos a mesma feição espectral, levando a concluir que o produto da decomposição térmica dos complexos obtidos é o mesmo.

## CAPÍTULO 7

### DIFRAÇÃO DE RAIOS X

#### 7.1. Considerações Gerais

De uma maneira geral, pode-se afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino decorrem da sua estrutura cristalina<sup>63</sup>. A estrutura cristalina pode ser definida como um sistema composto de um conjunto de átomos idênticos ou não, chamados de base, organizados tridimensionalmente em um arranjo periódico. A técnica mais comum para determinação destas estruturas é a difração de raios X.

Esta técnica consiste no método mais usado e menos ambíguo para a determinação precisa das posições dos átomos em moléculas e sólidos<sup>63</sup>, principalmente quando nos referimos a compostos inorgânicos, cuja variedade de ligações é maior, comparada aos compostos orgânicos. Sendo assim, é de grande importância para um químico inorgânico ter informações referentes às distâncias entre átomos, bem como os ângulos das ligações para inferir a natureza das mesmas.

O método para determinação da estrutura por difração de raios X em monocristais é limitado, devido ao fato de requerer amostras bem formadas com dimensão na ordem de 0,1 a 1,0 mm (1 a 10 Å). Este método de caracterização desenvolveu-se a partir de 1912 quando LAUE<sup>63</sup> observou que a difração, que é um fenômeno característico do movimento ondulatório, é observada quando o cristal, composto de espaçamento periódico de átomos, age como uma grade de espalhamento de raios X, cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza que as distâncias interatômicas e periódicas do cristal. Estas observações foram realizadas utilizando-se sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>), as quais aplicadas convenientemente, LAUE resolveu as estruturas da blenda (ZnS) e do cloreto de sódio (NaCl).

A partir da década de 60 ocorreu um grande salto no estudo de estruturas cristalinas por meio da difração de raios X, com a construção de difratômetros automáticos, aumentando-se com isto a capacidade para se medir uma maior

quantidade de número de intensidades de feixes difratados com grande precisão, além do uso de computadores com maior capacidade para executar cálculos na resolução das estruturas.

Por meio desta técnica, são medidos os feixes difratados por planos imaginários no retículo cristalino. A existência de feixe difratado, só em certas direções privilegiadas do espaço é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina e a bem conhecida Lei de Bragg relaciona o ângulo da difração com a distância interplanar de uma família de planos reticulares (hkl).

Foram publicados dados referentes a determinação estrutural dos complexos octaédricos  $[\text{MeSn}(\text{Ahexim})\text{Cl}_2]$  e  $[\text{PhSn}(\text{Ahexim})\text{Cl}_2]$ , onde HAhexim é o ligante tridentado 2-acetilpiridina (3-hexametileminiltiossemicarbazona). Por meio dos resultados obtidos constatou-se que a substituição do grupo metila pelo grupo fenila levou a uma modificação no empacotamento cristalino na molécula no cristal. No complexo metilado, de sistema cristalino monoclinico, observa-se uma disposição paralela das moléculas no eixo cristalográfico *a*, o que não ocorre com o complexo fenilado. Isto ocorreu devido o grupo fenila ser mais volumoso, gerando uma estrutura ortorômbica<sup>39</sup>.

## 7.2. Análises por Difração de Raios X em Monocristais

Foram obtidas neste trabalho, as resoluções estruturais, por difração de raios X de dois ligantes orgânicos, um contendo dois hidrogênios ácidos, a 2-hidroxiacetofenona N(4)-morfolinatiossemicarbazona,  $\text{H}_2\text{hacm}$ , e um outro contendo apenas um hidrogênio, a 2-acetilpiridina N(4)-2,6-dimetilmorfolinatiossemicarbazona,  $\text{Hacpmm}$ . As estruturas ORTEP dos ligantes mencionados podem ser vistas nas Figura 7.1 e 7.2, respectivamente, enquanto os dados cristalográficos na Tabela 7.1. Os principais comprimentos e ângulos de ligação são encontrados na Tabelas 7.2.

O primeiro ligante derivado da 2-hidroxiacetofenona apresenta um hidrogênio fenólico que participa de uma ligação de hidrogênio intramolecular,  $\text{O}(1)\cdots\text{H}\cdots\text{N}(1)$ , originando um anel de seis membros. Já o segundo hidrogênio, aparece ligado ao nitrogênio imínico,  $\text{N}(2)$ , fazendo com que o grupo S–O se apresente na forma tiocarbonila (Figura 7.1).

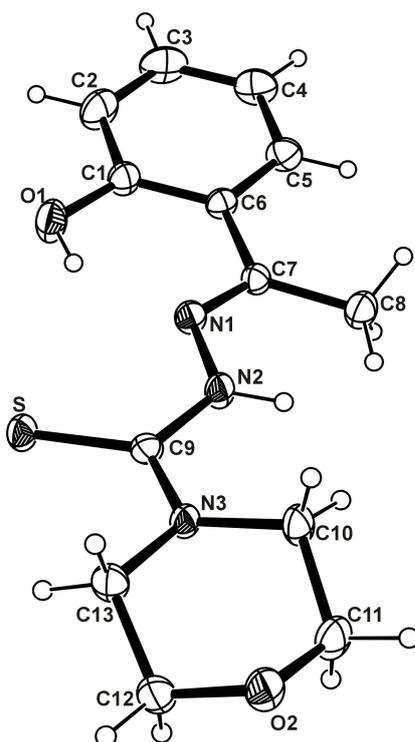


Figura 7.1. Vista ORTEP da estrutura molecular do ligante H<sub>2</sub>hacm.

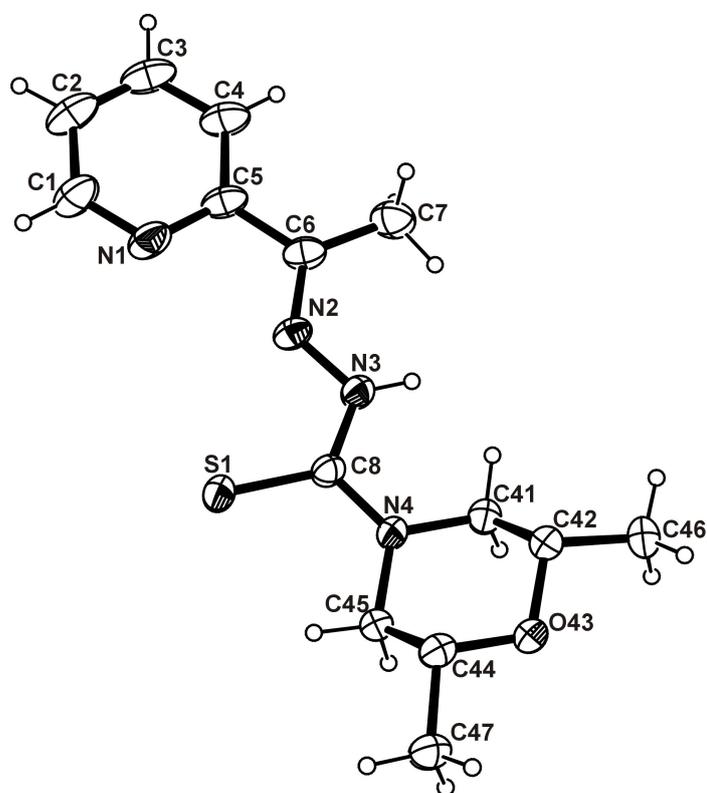


Figura 7.2. Vista ORTEP da estrutura molecular do ligante Hacpmm.

Tabela 7.1. Dados cristalográficos para as tiossemicarbazonas H<sub>2</sub>hacm e Hacpmm.

	H <sub>2</sub> hacm	Hacpmm
Fórmula empírica	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S
Massa molecular	279,36	290,38
Temperatura (K)	296 (2)	293(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
Dimensões do cristal (mm)	0,30 x 0,26 x 0,08	0,34 x 0,22 x 0,12
a (Å)	7,5144(4)	11,8638(4)
b (Å)	8,8779(4)	14,3924(5)
c (Å)	10,5567(6)	9,7207(3)
α (°)	95,832(3)	90
β (°)	107,326(3)	107,9610(10)
γ (°)	91,236(3)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	667,83	1578,19
Z	2	4
Densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	1,389	1,222
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	0,244	0,207
F(000)	296	616
Faixa dos índices	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -12 ≤ l ≤ 14	-15 ≤ h ≤ 14 -18 ≤ k ≤ 17 -6 ≤ l ≤ 12
Reflexões coletadas	8894	17137
Reflexões independentes, R(int)	8894; 0,0330	3352; 0,0256
Correção de absorção (max e min)	0,9807 e 0,9303	1,00 e 0,894607
Reflexões/restrições/parâmetros	8894/0/173	3352/0/181
S	1,066	1,132
Índices R finais [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0593 wR <sub>2</sub> = 0,1874	R <sub>1</sub> = 0,0546 wR <sub>2</sub> = 0,1845

O ligante derivado da 2-acetilpiridina (Hacpm) apresenta-se na forma isomérica *E'*, no qual o átomo de hidrogênio N(3)–H está envolvido em ligação de hidrogênio intramolecular (ver artigo anexado). Os espectros de infravermelho dos ligantes livres H<sub>2</sub>hacm e Hacpmm mostraram absorções  $\nu(\text{N-H})$  em 3227 e 3243 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, em acordo com os resultados cristalográficos. Fazendo uma comparação entre os comprimentos de ligação e ângulos entre as duas moléculas, podemos concluir que as discrepâncias nos ângulos são maiores que aquelas encontradas nos comprimentos. Isto se deve muito provavelmente ao modo de empacotamento molecular escolhido por cada molécula.

Tabela 7.2. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para H<sub>2</sub>hacm e Hacpmm.

H <sub>2</sub> hacm		Hacpmm	
<i>Comprimentos</i>			
C(6)–C(7)	1,4721(16)	C(5)–C(6)	1,472(4)
C(7)–C(8)	1,5019(17)	C(6)–C(7)	1,484(4)
C(7)–N(1)	1,2869(16)	C(6)–N(2)	1,306(3)
N(1)–N(2)	1,3738(14)	N(2)–N(3)	1,347(3)
N(2)–C(9)	1,3703(16)	N(3)–C(8)	1,342(3)
C(9)–N(3)	1,3477(15)	C(8)–N(4)	1,353(3)
C(9)–S	1,6705(12)	C(8)–S(1)	1,710(2)
C(1)–O(1)	1,3547(16)	C(5)–N(1)	1,340(4)
<i>Ângulos</i>			
C(1)–C(6)–C(7)	122,00(12)	N(1)–C(5)–C(6)	116,0(2)
C(6)–C(7)–N(1)	115,76(11)	C(5)–C(6)–N(2)	114,9(2)
C(6)–C(7)–C(8)	119,95(11)	C(5)–C(6)–C(7)	124,2(2)
C(7)–N(1)–N(2)	118,53(10)	C(6)–N(2)–N(3)	124,2(2)
N(1)–N(2)–C(9)	120,06(10)	N(2)–N(3)–C(8)	112,1(2)
N(2)–C(9)–S	120,63(9)	N(3)–C(8)–S(1)	124,27(17)
S–C(9)–N(3)	124,73(9)	S(1)–C(8)–N(4)	121,65(17)
C(11)–O(2)–C(12)	107,98(11)	C(42)–O(43)–C(44)	111,68(17)

Da série de complexos organoestânicos penta-coordenados estudados foram resolvidas duas estruturas por difração de raios X, a do complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$  e a do complexo  $[\text{Ph}_2(\text{Hacmm})]$ . As determinações estruturais de ambos revelaram estruturas moleculares similares com a ocorrência de complexos de Sn (IV) penta-coordenados de geometria bipirâmide trigonal (BPT). No poliedro de coordenação dos dois compostos, os dois grupos fenila e o átomo de N(1) imínico ocupam posições equatoriais da bipirâmide, enquanto os átomos de O(1) e S ocupam as posições axiais.

Como em outros complexos diorganoestânicos penta-coordenados contendo tiossemicarbazonas tridentadas<sup>38</sup>, a principal distorção da geometria BPT vem de imposições estereoquímicas do ligante, o qual reduz o ângulo O(1)–Sn–S do valor ideal de  $180^\circ$  para os valores de  $155,24(11)^\circ$  em  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$  e para  $156,63(7)^\circ$  em  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$ . Os valores dos ângulos N(1)–Sn–C(21) iguais a  $131,72(16)$  e  $126,88(10)^\circ$  para os complexos acima, também contribuem para a distorção.

As distâncias de ligação dupla N(1)=C(7) =  $1,2869(16)$  e S=C(9) =  $1,6705(12)$  Å encontradas no ligante livre  $\text{H}_2\text{hacm}$  têm seus valores aumentados para  $1,311(6)$  e  $1,749(5)$  Å, respectivamente, enquanto a ligação simples N(2)–C(9) =  $1,3703(16)$  tem seu valor reduzido para  $1,302(7)$  Å, isto é uma consequência direta da desprotonação do ligante  $\text{H}_2\text{hacm}$  no processo de formação do complexo. Com a complexação, o ângulo N(1)–C(7)–C(6) =  $115,76^\circ$  teve seu valor aumentado para  $123,0(4)^\circ$ , enquanto o ângulo N(1)–N(2)–C(9) =  $120,06(10)^\circ$  teve seu valor reduzido para  $117,7(4)^\circ$ . Por outro lado, o ângulo C(1)–C(6)–C(7) =  $122,00(12)^\circ$  sofreu pouca variação; no complexo  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$  foi encontrado um valor de  $123,6(4)^\circ$ .

Complexos semelhantes aos aqui apresentados foram observados em  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{DAP4P})]$  e  $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{DAP4P})]$ , onde  $\text{H}_2\text{DAP4P}$  é o ligante O,N,O-tridentado 2-hidroxiacetofenona N(4)–feniltiossemicarbazona<sup>58</sup>. Os comprimentos e ângulos de ligação encontrados nestes penta-coordenados complexos são bastante próximos aos observados em  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacm})]$  e  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{hacmm})]$ . Comparações entre os comprimentos e ângulos de ligação nos nossos complexos é desnecessária por razões óbvias, mas caso o leitor opte por fazê-las, deve consultar a Tabela 7.3.

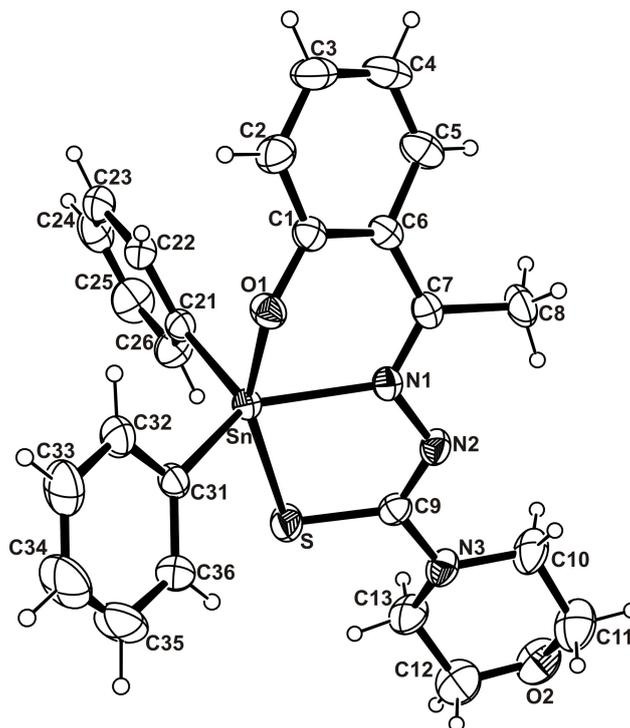


Figura 7.3. Vista ORTEP da estrutura molecular do complexo [Ph<sub>2</sub>Sn(Hacm)].

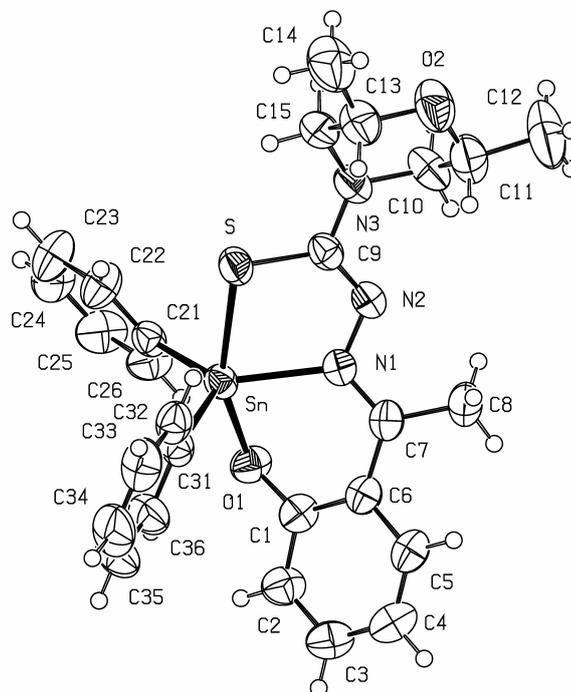


Figura 7.4. Vista ORTEP da estrutura molecular do complexo [Ph<sub>2</sub>Sn(Hacmm)].

Tabela 7.3. Dados cristalográficos para os complexos penta-coordenados [Ph<sub>2</sub>Sn(hacm)] e [Ph<sub>2</sub>Sn(hacmm)].

	Ph <sub>2</sub> Sn(hacm)]	Ph <sub>2</sub> Sn(hacmm)]
Fórmula empírica	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SSn	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SSn
Massa molecular	250,23	578,28
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2/c	P-1
Dimensões do cristal (mm)	0,118 x 0,052 x 0,48	0,26 x 0,07 x 0,05
a (Å)	28,4972(11)	9,2245(2)
b (Å)	9,3728(3)	12,4717(3)
c (Å)	21,8321(7)	13,3330(3)
α (°)	90	108,2560(10)
β (°)	123,223(2)	104,7610(10)
γ (°)	90	103,0010(10)
Volume (Å <sup>3</sup> )	4878,2(3)	1328,77(5)
Z	8	2
Densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	1,498	1,445
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	1,159	1,068
F(000)	2224	588
Faixa dos índices	-34 ≤ h ≤ 34 -11 ≤ k ≤ 6 -26 ≤ l ≤ 26	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17
Reflexões coletadas	22575	30821
Reflexões independentes	4630 [R(int) = 0,383]	6105 [R(int) = 0,0520]
Correção de absorção (max e min)	1,00 e 0,856968	0,689 e 0,676
Reflexões/restrições/parâmetros	4630/0/289	6105/0/311
S	1,104	1,060
Índices R finais [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0583 wR <sub>2</sub> = 0,1033	R <sub>1</sub> = 0,0372 wR <sub>2</sub> = 0,0868

Tabela 7.4. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para os complexos penta-coordenados [Ph<sub>2</sub>Sn(hacm)] e [Ph<sub>2</sub>Sn(hacmm)].

	[Ph <sub>2</sub> Sn(hacm)]	[Ph <sub>2</sub> Sn(hacmm)].
Comprimentos		
Sn–C(21)	2,137 (5)	2,140(3)
Sn–C(31)	2,140 (5)	2,136(3)
Sn–N(1)	2,228 (4)	2,213(2)
Sn–O(1)	2,069 (3)	2,063(2)
Sn–S	2,5138 (14)	2,5229(8)
C(1)–O(1)	1,350 (6)	1,338(4)
C(7)–N(1)	1,311(6)	1,315(4)
N(1)–N(2)	1,376 (6)	1,385(3)
N(2)–C(9)	1,302 (7)	1,306(4)
C(9)–N(3)	1,358 (6)	1,364(6)
C(9)–S	1,749(5)	1,750(3)
Ângulos		
C(21)–Sn–C(31)	119.39 (18)	118,93(11)
C(21)–Sn–N(1)	131.72 (16)	126,88(10)
C(31)–Sn–N(1)	108.62 (16)	114,18(10)
O(1)–Sn–S	155.24 (11)	156,63(7)
O(1)–Sn–N(1)	80.96 (14)	81,24(9)
N(1)–Sn–S	77,60(11)	77,60(11)
C(21)–Sn–O(1)	87.63 (17)	91,31(10)
C(31)–Sn–O(1)	97.84 (17)	97,05(1)
C(21)–Sn–S	97,46(15)	96,05(8)
C(31)–Sn–S	100,60(14)	98,69(10)
C(9)–Sn–S	96,19(18)	95,67(11)
C(7)–N(1)–Sn	124,2(3)	124,5(2)
N(2)–N(1)–Sn	122,1(3)	120,13(18)

Da série de compostos octaédricos preparados somente o complexo  $[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$  foi estudado por difração de raios X. A determinação estrutural revelou que o complexo adota um empacotamento contendo moléculas neutras e discretas onde o átomo de Sn (IV) adota uma geometria octaédrica distorcida na qual o ligante tiossemicarbazona e o átomo de Cl estão no mesmo plano e os grupos fenilas em posições *trans* quase perpendiculares a esse plano. Comprimentos de ligação e ângulos selecionados são encontrados na Tabela 7.6 e uma vista ORTEP da molécula pode ser vista na Figura 7.4. Um complexo semelhante ao nosso foi observado em  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{AP4P})]^{49}$ , onde HAP4P é o ligante 2-acetilpiridina N(4)-feniltiossemicarbazona. Este complexo cristaliza-se no grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$  no qual as interações entre o Sn (IV) e o ligante  $\text{AP4P}^{-1}$  são diferentes daquelas similares interações entre o Sn (IV) e  $\text{acpm}^{-1}$  encontradas no complexo  $[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$  (ver tabela 7.5). As distâncias de ligação  $\text{Sn}-\text{N}(1) = 2,560(3)$ ,  $\text{Sn}-\text{N}(2) = 2,351(2)$  e  $\text{Sn}-\text{Cl} = 2,6772(9)$  Å são maiores, ao passo que as distâncias  $\text{Sn}-\text{C}(1) = 2,120(4)$ ,  $\text{Sn}-\text{C}(2) = 2,124(4)$  e  $\text{Sn}-\text{Cl} = 2,4728(8)$  são menores. As primeiras discrepâncias indicam que as interações entre  $\text{Ph}_2\text{SnCl}^+/\text{acpm}^{-1}$  são mais fortes do que as interações entre  $\text{Me}_2\text{SnCl}^+/\text{AP4P}^{-1}$ , indicando um maior caráter ácido de  $\text{Ph}_2\text{SnCl}^+$  em relação a  $\text{Me}_2\text{SnCl}^+$ . Já as outras discrepâncias podem ser compreendidas pela regra de BENT que diz: *Grupos mais eletronegativos “preferem” orbitais híbridos contendo menos caráter-s e substituintes mais eletropositivos “preferem” orbitais híbridos contendo mais caráter-s*<sup>47</sup>. Assim, o aumento da eletronegatividade do átomo de carbono fenílico ligado ao Sn (IV), diminui o caráter-s da ligação aumentando o seu comprimento. Isto está em acordo com o maior valor de 1,38 mm/s para o desvio isomérico encontrado para  $[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{AP4P})]$  comparado com o valor de 1,28 mm/s observado no complexo  $[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\text{acpm})]$ .

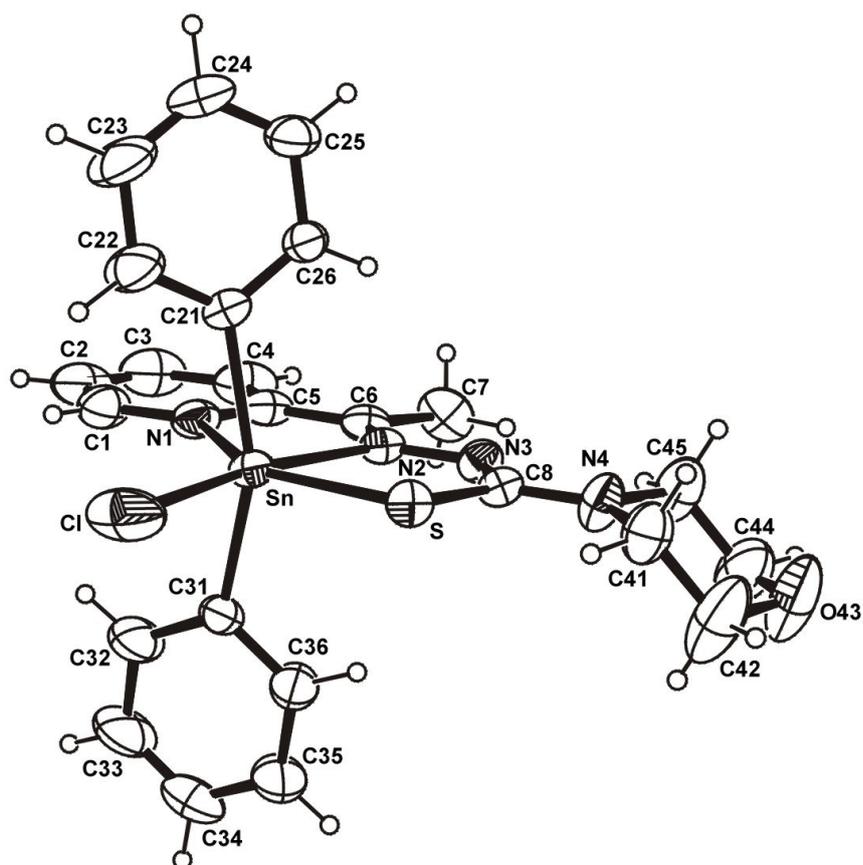


Figura 7.5. Vista ORTEP da estrutura molecular do complexo [Ph<sub>2</sub>SnCl(acpm)].

Tabela 7.5. Dados cristalográficos para o complexo [Ph<sub>2</sub>SnCl(acpm)].

	[Ph <sub>2</sub> SnCl(acpm)].
Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>4</sub> OSSn
Massa molecular	157,68
Temperatura (K)	293 (2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensões do cristal (mm)	0,24 x 0,16 x 0,11
a (Å)	9,4321(19)
b (Å)	9,767(2)
c (Å)	13,549(3)
α (°)	84,90(3)
β (°)	82,64(3)
γ (°)	83,29(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1226,0(4)
Z	2
Densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	1,549
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	1,260
F(000)	576
Faixa dos índices	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -18 ≤ l ≤ 18
Reflexões coletadas	18821
Reflexões independentes	5869 [R(int) = 0,0187]
Correção de absorção (max e min)	1,00 e 0,7519
Reflexões/restrições/parâmetros	5869/0/289
S	1,070
Índices R finais [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0356 wR <sub>2</sub> = 0,0980

Tabela 7.6. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo [Ph<sub>2</sub>SnCl(acpm)].

Comprimentos		Ângulos	
Sn–C(21)	2,149(3)	C(21)–Sn–C(31)	157,42(13)
Sn–C(31)	2,151(3)	N(1)–Sn–N(2)	68,06(10)
Sn–N(1)	2,474(3)	N(1)–Sn–S	144,50(8)
Sn–N(2)	2,310(3)	N(1)–Sn–Cl	124,05(10)
Sn–S	2,5090(11)	N(1)–Sn–C(21)	80,96(11)
Sn–Cl	2,5557(13)	N(2)–Sn–S	76,48(7)
C(5)–C(6)	1,468(5)	N(2)–Sn–Cl	167,59(8)
N(2)–N(3)	1,374(4)	C(21)–Sn–Cl	89,79(9)
C(6)–N(2)	1,295(4)	N(2)–Sn–C(21)	95,27(11)
C(8)–N(3)	1,322(4)	S–Sn–Cl	91,45(6)
C(8)–S	1,754(3)	S–Sn–C(21)	100,99(9)
C(1)–N	1,344(5)	C(8)–S–Sn	98,58(10)
N(4)–C(45)	1,481(5)	N(3)–N(2)–Sn	121,74(18)
C(44)–C(45)	1,393(7)	C(5)–N(1)–Sn	115,1(2)
C(44)–O(43)	1,411(8)	C(6)–N(1)–Sn	122,0(2)

Da série de compostos hepta-coordenados preparados foi resolvida por difração de raios X apenas a estrutura do complexo [*n*Bu<sub>2</sub>Sn(dapm)]. A estrutura ORTEP desse complexo está mostrada na Figura 7.6. Os dados cristalográficos podem ser encontrados na Tabela 7.7, enquanto os comprimentos e ângulos de ligação mais relevantes na Tabela 7.8.

Neste complexo, o Sn (IV) apresenta-se hepta-coordenado numa geometria de bipirâmide pentagonal (BPP), na qual os grupos *n*-bulila ocupam posições axiais enquanto o ligante ocupa as posições equatoriais, encontrando-se N,N,N,S,S-coordenado e formando quatro anéis quelatos de cinco membros quase coplanares com o anel piridínico.

Durante a formação do complexo ocorreu dupla desprotonação do ligante com a formação de duas moléculas de HCl; possibilitando a coordenação do ligante ao Sn (IV) via átomos de enxofre na forma tiolato, onde os comprimen-

tos das ligações Sn–S são praticamente as mesmas. Estes resultados foram previamente observados pelas espectroscopias no infravermelho e RMN- $^1\text{H}$ , onde constatou-se os desaparecimentos da frequência de estiramento  $\nu(\text{N–H}) = 3263 \text{ cm}^{-1}$  e do deslocamento químico  $\delta(\text{N–H}) = 15 \text{ ppm}$ , respectivamente.

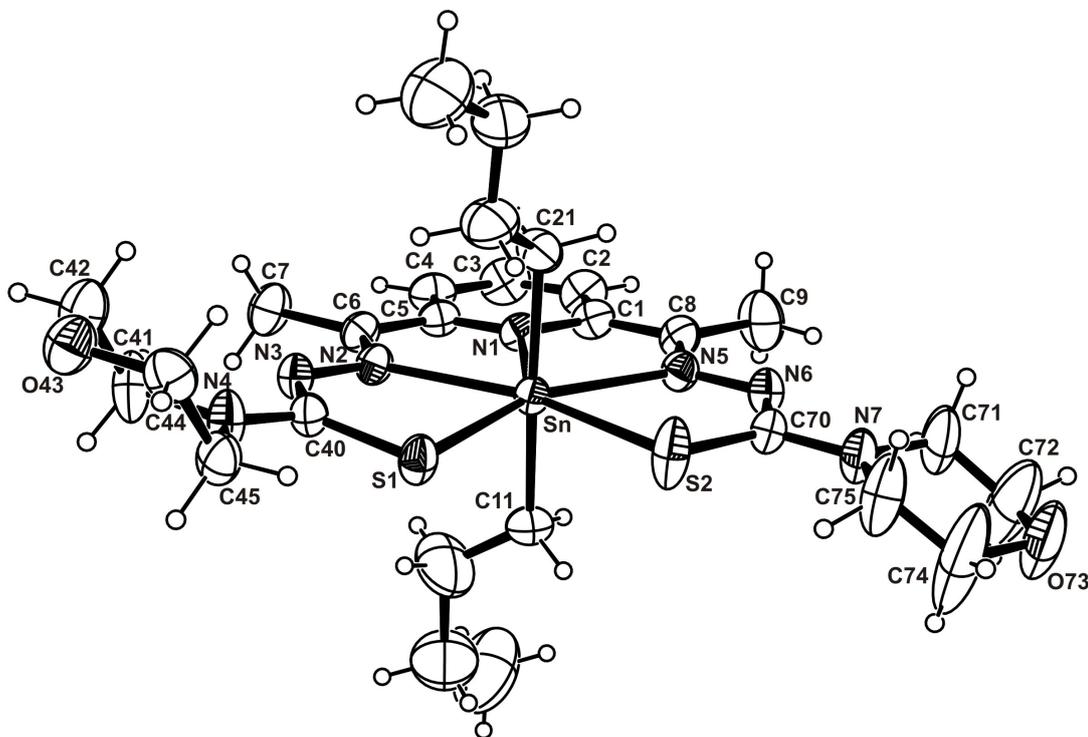


Figura 7.6. Vista ORTEP da estrutura molecular do complexo  $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dapm})]$ .

Os comprimentos de ligação Sn–S(1) = 2,6425; Sn–S(2) = 2,6348(1); Sn–N(4)<sub>py</sub> = 2,411(3); Sn–N(3) = 2,450(3) e Sn–N(5) = 2,465(3) Å e os ângulos de ligação S(1)–Sn–S(2) = 84,62(4); S(1)–Sn–N(3) = 72,05(9); N(3)–Sn–N(4) = 66,26(11); N(4)–Sn–N(5) = 66,36(11)°, encontrados para o complexo hepta-coordenado  $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dappt})](\text{Me}_2\text{CO})_{0,5}$ , onde H<sub>2</sub>dappt é o ligante 2,6-diacetilpiridina bis-(4-feniltiossemicarbazona)<sup>58</sup>, são bem próximos daqueles encontrados para o nosso complexo.

Tabela 7.7. Dados cristalográficos para o complexo [<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Sn(dapm)].

	[ <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Sn(dapm)]
Fórmula empírica	C <sub>27</sub> H <sub>43</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sn
Massa molecular	680,49
Temperatura (K)	293(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
Dimensões do cristal (mm)	0,163 x 0,126 x 0,103
a (Å)	9,9436(2)
b (Å)	17,7044(4)
c (Å)	18,0428(4)
α (°)	90
β (°)	96,4690(10)
γ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	3156,13(12)
Z	4
Densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	1,432
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	0,978
F(000)	1408
Faixa dos índices	-14 ≤ h ≤ 14 -23 ≤ k ≤ 26 -26 ≤ l ≤ 26
Reflexões coletadas	38140
Reflexões independentes	10800 [R(int) = 0,0397]
Correção de absorção (max e min)	1,00 e 0,742783
Reflexões/restrições/parâmetros	10800/0/352
S	1,018
Índices R finais [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0480 wR <sub>2</sub> = 0,1414

Tabela 7.8. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo [<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Sn(dapm)].

Comprimentos		Ângulos	
Sn–C(11)	2,145(4)	C(11)–Sn–C(21)	171,86(17)
Sn–C(21)	2,166(4)	C(11)–Sn–N(1)	86,51(14)
Sn–N(1)	2,375(3)	C(21)–Sn–N(1)	85,73(14)
Sn–N(2)	2,401(3)	C(21)–Sn–S(1)	95,37(11)
Sn–N(5)	2,432(3)	C(21)–Sn–S(2)	92,34(13)
Sn–S(1)	2,6425(9)	N(5)–Sn–S(2)	71,03(7)
Sn–S(2)	2,6348(11)	N(1)–Sn–N(2)	67,60(10)
N(2)–C(6)	1,296(4)	N(1)–Sn–S(1)	139,82(7)
N(5)–C(8)	1,303(4)	N(1)–Sn–N(5)	67,27(10)
N(3)–C(40)	1,322(4)	N(1)–Sn–S(2)	138,30(7)
N(6)–C(70)	1,315(5)	N(2)–Sn–N(5)	134,83(10)
S(1)–C(40)	1,729(3)	S(1)–Sn–S(2)	81,86(3)
S(2)–C(70)	1,719(4)	N(5)–Sn–S(1)	152,83(7)
N(3)–N(2)	1,375(4)	N(2)–Sn–S(2)	154,03(7)
N(5)–N(6)	1,372(4)	C(40)–S(1)–Sn	99,47(12)
C(6)–C(7)	1,500(5)	C(70)–S(2)–Sn	101,37(13)
C(8)–C(9)	1,482(5)	C(40)–N(3)–N(2)	116,0(3)

## 8- CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizadas tiossemicarbazonas multidentadas e sua posterior complexação com organoestânicos do tipo  $X_nSnY_{4-n}$  (sendo  $X = Me, ^nBu$  ou  $Ph$  e  $Y = Cl$ ), onde foram obtidos 10 complexos, onde pôde-se analisar as diferentes formas de coordenação dos organoestânicos, formando complexos penta-, hexa- e hepta-coordenados.

Por meio deste, pôde-se chegar as seguintes conclusões:

1. Ao analisarmos cada série de complexos obtida, vemos que o caráter ácido do organoestânico usado na complexação influencia no deslocamento químico do átomo de estanho, onde se pode observar a maior acidez para os complexos oriundos da reação do complexante com o organoestânico  $Ph_2SnCl_2$ ;

2. Todos os ligantes sofreram desprotonação, obtendo-se complexos neutros, como visto de acordo com as técnicas de caracterização utilizadas;

3. Foi utilizado mais de um tipo de reação de complexação, sendo que o método via alcóxido proporcionou um maior rendimento após recristalização, com exceção dos complexos metilados;

4. A complexação do estanho ocorreu sempre na forma tiolato, onde tínhamos um tautomerismo tienol  $\rightleftharpoons$  tiocetona em cada ligante, com exceção dos ligantes penta-coordenados utilizados;

5. Os resultados obtidos estão em pleno acordo com os encontrados na literatura para complexos parecidos;

6. Ao mudarmos o ligante utilizado na complexação, ocorre uma reibridização do átomo de estanho e conseqüente mudança em sua nuvem eletrônica, fato comprovado pelas técnicas de caracterização utilizadas;

7. De um modo geral, os complexos apresentam solubilidade limitada em alguns solventes orgânicos;

8. Os complexos obtidos sugerem posterior estudo em testes biológicos, devido à grande aplicabilidade medicinal que a classe das tiossemicarbazonas e seus complexos metálicos apresentam, sobretudo os complexos estanilados.

## CAPÍTULO 9

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. West, D. X.; Liberta, A.; Padhye, S. B.; Chikate, R. C.; Sonawane, P. B.; Kumbhar, A. S.; Yerande, R. G.; *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 123, 49.
2. Hamre, D.; Bernstein, J.; Donovan, R.; *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **1950**, 73, 275.
3. Thompson, R. L.; Minton, Jr. S. A.; Officer, J. E.; Hitchings, G. H.; *J. Immunol.*, 70, 229. Klayman, D. L.; Bartosevich, J. F.; Griffin, T. S.; Mason, C. J.; Scovill, J. P., *J. Med. Chem.*, **1979**, 22, 855.
4. Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Mason, C. J., *J. Med. Chem.*, **1979**, 22, 1367
5. Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Franchino, C. F.; *J. Med. Chem.*, **1982**, 25, 1261.
6. Thompson, R. L., Price, M. L., Minton Jr., S.A., Falco, E.A., *J. Immunol.*, 67, 483-29.
7. Bauer, D. J., *Brit. J. Exptl. Pathol.*, **1955**, 36, 105.
8. Beraldo, H.; *Quim. Nova*, **2004**, 27, 461.
9. Catom, M. P. L.; Jones, D. H.; Slack, R.; Squires, S.; Wooldridge, K. R. H.; *J. Med. Chem.*, **1965**, 8, 680.
10. Jones, D. H., Slack, R., Squires, S., Wooldridge, K. R. H., *J. Med. Chem.*, **1965**, 8, 676.
11. Bamgboye, T.T, Bamgboye, O. A., *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 133, 247-249.
12. Teoh, S.; Ang, S.; Fun, H.; Ong, C.; *J. Org. Chem.*, **1999**, 580,17.
13. Elford, H. L.; Freese, M.; Passamani, E.; Morris, H. P.; *J. Biol. Chem.*, **1970**, 245, 5528.
14. Sartorelli, A. C., *Pharmacologist*, **1967**, 9, 192.
15. Agrawal, K. C.; Lin, A. J.; Booth, B. A.; Wheatom, J. R.; Sartorelli, A. C.; *J. Med. Chem.*, **1974**, 17, 631.

16. Agrawal, K. C.; Booth, B. A.; DeNuzzo, S. M.; Sartorelli, A. C.; *J. Med. Chem.*; **1975**, *18*, 368.
17. Casas, J. S.; Rodriguez, M. C.; Russo, U.; Sanchez, A.; Sordo, J.; Vázquez, A.; Pinelli, S.; Lunghi, P.; Bonati, A.; Albertini, R.; *J. Inorg. Bioch.*, **1998**, *69*, 283.
18. Clarke, M. J., Zhu, F., Frasca, D. R., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2511.
19. Chen, J., Huang, Y., Liu, G., Afrasiabi, Z., Sinn, E., Padhye, S., Ma, Y., *Toxicol. And Applic. Pharm.*, **2004**, *197*, 40.
20. Richardson, D. R., *Crit. Rev. Onc. Hem.*, **2002**, *42*, 267.
21. Bauer, D. J., Sadler, P. W., *Chem. Abstracts*, **1966**, *65*, 2223.
22. Swearinger, J. K., West, D. X., *Trans. Met. Chem.*, **2000**, *25*, 241.
23. Mangas, M. B. P. M., *Síntese e caracterização de novos complexos organoestânicos heptacoordenados*, Universidade de Brasília, dissertação de mestrado, **1997**.
24. Iskander, M. F.; Labib, L.; Nour El-Din, M. M. Z.; Tawfil, L. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2755.
25. Singh, N. K.; Sharma, U.; Kulshreshtha, S. K. *J. Organom. Chem.* **1990**, *382*, 375.
26. Kulkarni, V. H.; Patil, B. R.; Prabhakar, B. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 17.
27. Casas, J. S.; Casrtiñeiras, A.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vásques-López, A.; Rodrigues-Argüelles, M. C.; Russo, R. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *221*, 61.
28. Sau, D. K.; Butcher, R. J.; Chaudhuri, S.; Saha, N. *Polyhedron* **2004**, *23*, 5.
29. Okhaku, N.; Nakamoto, K. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2440.
30. Fowles, G. W.; Rule, D. A.; Walton, R. A. *Spectrochim. Acta* **1969**, *25A*, 1035.
31. Nakamoto, K. *IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3a edição, p. 213. Wiley, New York, 1978.
32. Dhar, D.N.; Gupta, V. P. *Indian J. Chem.* **1971**, *9*, 818.
33. Jones, R. W.; Fay, R. C. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2599.

34. Casas, J. S.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vásquez-Lópes, A.; Castellano, E. E.; Zukerman-Schpector, J.; Rodríguez-Argüelles, M. C.; Russo, U. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *216*, 169.
35. Carine, C.; Pellizzi, C.; Tarasconi, P. *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* **1989**, 298.
36. Pellizzi, C.; Pellizzi, G.; Predieri, G. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 9.
37. Offiong E. Offiong, Sant Martelli, *Trans. Met. Chem.* **1997**, *22*, 263.
38. de Sousa, G. F., Lang, L. S., Manso, L. C. C., Deflon, V. M., Filgueiras, C. A. L., Niquet, E., *J. Mol. Struct.*, **2005**, *753*, 22.
39. Lockhart, T. P.; Manders, W. F.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 892.
40. Lockhart, T. P.; Manders, W. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7015.
41. Mcgrady, M. M.; Tobias, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1909.
42. Biddle, B. N.; Gray, J. S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 419.
43. Howard, W. F.; Crecely, R. W.; Nelson, W. H.; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2202.
44. De Sousa, G. F.; *Síntese, Caracterização e Reatividade de Organocomplexos de Estanho e Platina: Espectroscopia e Difração de Raios X*, Tese de Doutorado, **1992**.
45. Ebsworth, E. A. V., Rankin, D. W. H., Cradock, S., *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, **1987**, 2<sup>a</sup> ed., pag. 90.
46. Albert, B.; González, A. S.; Garcia, E.; Sordo, J. S.; Soirdo, J.; Castellano, E. E. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 187.
47. J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 3<sup>rd</sup> edition, New York, Harper Collins, **1983**, p. 230.
48. G.F. de Sousa, R.H.P. Francisco, M.T. do P. Gambardella, R.H. de A. Santos, A. Abras, *Polyhedron*, **2001**, *12*, 722.
49. R.H.P. Francisco, M.T. do P. Gambardella, G.F. de Sousa, A. Abras, *Acta Cryst.*, **2000**, *C56*, 187.
50. M. Careri, A. Mangia, G. Predieri, C. Vignali, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *375*, 39.
51. Otera, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *221*, 57.
52. Casas, J. S., Castineiras, A., Sánchez, A., Sordo, J., Vázquez-López, A., Rodríguez-Argüelles, M. C., Russo, U., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *221*, 61.

53. C. Carini, G. Pelizzi, P. Tarasconi, C. Pelizzi, K.C. Molloy, P.C. Waterfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 289.
54. Bonfin, J. A. S.; *Compostos Diorganoestânicos com o Ligante 1,10-Fenantrolina-5,6-Diona: Síntese, Caracterização, Estudos Teóricos e comparação com análogos Mercurados*. Tese de Mestrado, UFRJ, **2003**.
55. Omae, I.; *Organotin Chemistry*. Tokyo, Elsevier **1989**.
56. De Sousa, G. F.; Francisco, R. H. P.; Gambardella, M. T. do P.; Santos, R. H. de A.; Abras, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 722.
57. De Sousa, G. F.; West, D. X.; Brown, C. A.; Swearingen, J. K.; Valdés-Martínes, J.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S.; Hörner, M.; Bortoluzzi, A. J.; *Polyhedron* **2000**, *19*, 841.
58. De Sousa, G. F.; Deflon, V. M.; Niquet, E.; Abras, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 493.
59. Moreno, P. C.; Francisco, R. H. P.; Gambardella, M. T. do P.; De Sousa, G. F.; Abras, A.; *Acta cryst.* **1997**, *53C*, 1411.
60. Saham, T. K.; Bancroft, G. M.; *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2281.
61. Wendlandt, W. W. M., *Chemical Analysis*, vol. 19, **1986**, 3ed., A Wiley-intercience Publication, pag. 9-56, 137-188, 213-248.
62. Bratspies, G. K., Smith, J. F., Hill, J. O., Magee, R. J., *Thermochim. Acta*, **1997**, *19*, 349.
63. Sousa, E. C., *Investigações experimentais a baixas temperaturas da dinâmica de nanopartículas de ferrita de níquel utilizadas na elaboração de fluidos magnéticos*, Universidade de Brasília, dissertação de mestrado, **2003**.
64. Shriver, D. F., Atkins, P. W., *Química Inorgânica*, 3ª ed., trad. Gomes, M. A., Porto Alegre, Bookman, **2003**.

## CAPÍTULO 10

### ANEXOS

**10.1 – Artigo publicado: G. F. de Sousa *et al*, *J. Mol. Struct.*, 2005, 753, 22.**

**10.2 – Artigo submetido à publicação no *J. Mol. Struct.* em novembro de 2005**

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)