

## 4

### Resultados e discussão I

#### **H<sub>3</sub>L1 e seus complexos homobimetálicos de zinco(II)**

##### 4.1

##### **Caracterização do ligante simétrico**

##### **N,N'-diisonicotinoil-2-hidroxi-5-metilsoftaldeído hidrazona (H<sub>3</sub>L1)**

O ligante simétrico (H<sub>3</sub>L1) foi caracterizado pelo seu ponto de fusão, análise elementar, espectroscopia vibracional e eletrônica, análise termogravimétrica e ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, além dos experimentos bidimensionais HSQC e HMBC. Os dados decorrentes dessas análises serão discutidos a seguir, com exceção do CHN, cujos resultados já foram abordados na parte experimental.

##### 4.1.1

##### **Espectroscopia vibracional**

O espectro de infravermelho do ligante H<sub>3</sub>L1 junto com os espectros dos seus precursores Hdfmp e INH, pode ser observado na Figura 4.1. Já o espectro de Raman do Ligante H<sub>3</sub>L1 foi apresentado na figura 4.2. A seguir, uma listagem completa de todas as absorções referentes desses compostos (F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; o, ombro):

- Infravermelho

**Hdfmp:** 3346 (o), 3026 (o), 2922 (f), 2870 (f), 2739 (o), 1823 (f), 1682 (F), 1667 (F), 1603 (m), 1459 (m), 1404 (f), 1334 (f), 1302 (m), 1259 (m), 1216 (m), 1158 (f), 1023 (f), 962 (m), 889 (m), 806 (f), 748 (m), 717 (f), 624 (m), 561 (f), 547 (f), 474 (f).

**INH:** 3304 (m), 3213 (o), 3175 (o), 3112 (m), 3049 (f), 3012 (f), 2946 (o), 2863(f), 1667 (F), 1634 (m), 1602 (m), 1555 (F), 1491 (f), 1412 (m), 1335 (m), 1220 (m), 1141 (f), 1061 (f), 995 (m), 887 (f), 845 (m), 748 (f), 675 (F), 660(m), 502 (f).

**H<sub>3</sub>LI**: 3535 (o), 3465 (o), 3415 (m), 3180 (m), 3050 (o), 3020 (o), 2999 (o), 2921 (o), 2845 (o), 1676 (F), 1618 (m), 1591 (m), 1553 (F), 1498 (f), 1454 (m), 1413 (m), 1368 (m), 1342 (m), 1301 (F), 1277 (F), 1226 (f), 1150 (m), 1088 (o), 1069 (m), 1051 (o), 1001(f), 966 (f), 944 (f), 901 (f), 877 (o), 850 (f), 813 (o), 799 (f), 757 (f), 686 (m), 660 (o), 624 (o), 591 (f), 565 (f), 535 (f), 504 (f), 472 (f) cm<sup>-1</sup>.

- Raman

**H<sub>3</sub>LI**: 3480 (f), 3431 (f), 3072 (f), 1688 (f), 1619 (o), 1593 (F), 1494 (f), 1453 (f), 1369 (f), 1343 (f), 1279 (F), 1229 (f), 1149 (f), 1068 (f), 1003 (f), 967 (f), 904 (f), 800 (f), 664 (f), 584 (f), 468 (f), 347 (f) cm<sup>-1</sup>.

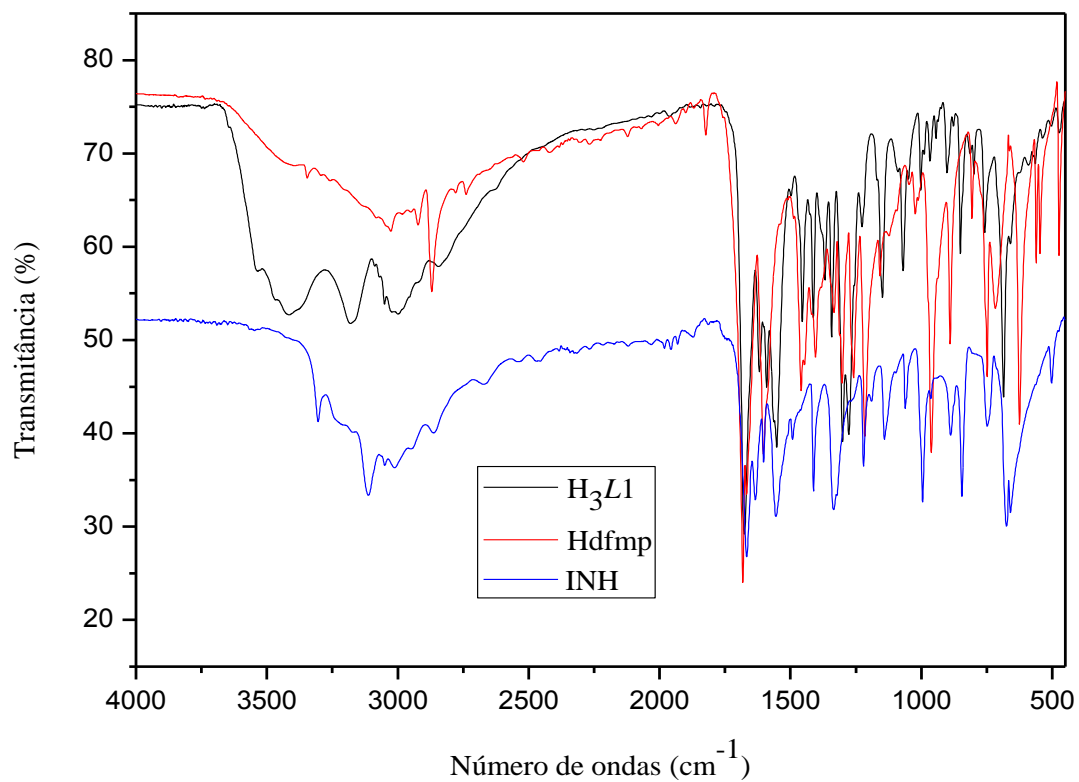


Figura 4.1 - Espectro de infravermelho do ligante  $\text{H}_3\text{L1}$  e de seus precursores Hdfmp e INH (amostragem: pastilha de KBr).

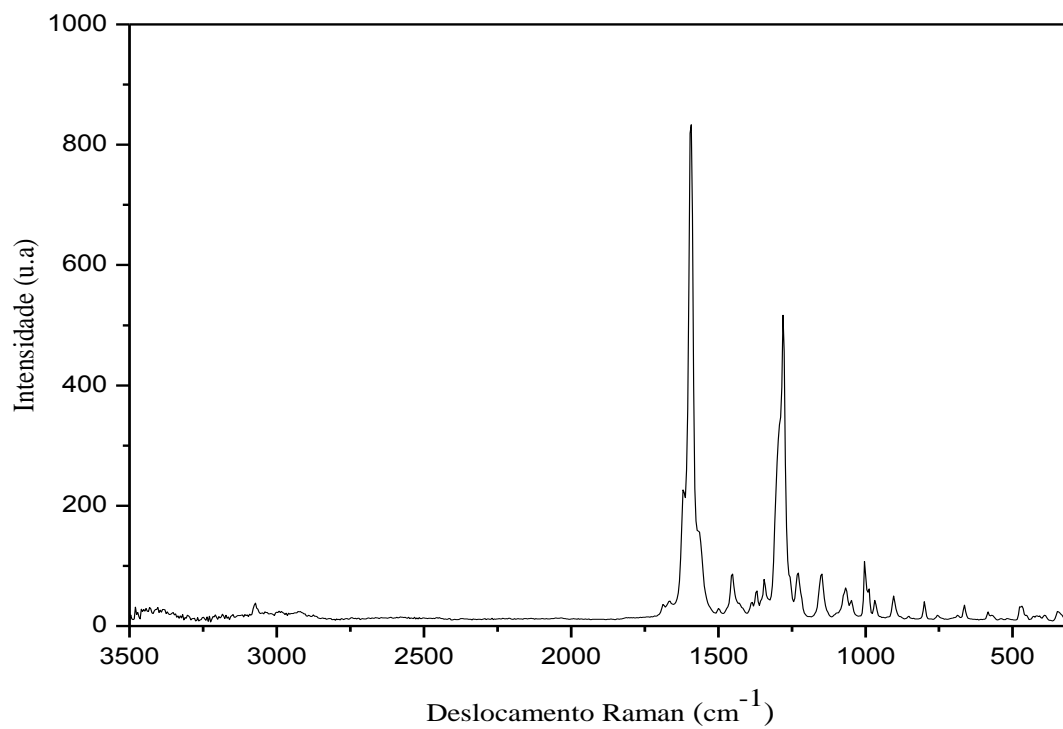


Figura 4.2. Espectro Raman do ligante  $\text{H}_3\text{L1}$ .

O surgimento e o desaparecimento de algumas bandas podem evidenciar a formação do ligante  $H_3LI$ . Assim, o aparecimento das absorções observadas em 1618 e 1619  $cm^{-1}$ , nos espectros de infravermelho e Raman, respectivamente, que são associadas à vibração de estiramento  $C=N$  da imina e que estão ausentes nos espectros dos precursores, é um forte indicativo da formação do ligante. Além disso, é importante destacar a ausência, nos espectros vibracionais do ligante, da banda intensa em 1682  $cm^{-1}$ , característica do grupamento aldeído do precursor Hdfmp. Com a formação do ligante este grupamento deixa de existir dando lugar ao grupo imina [68, 69].

As frequências associadas ao grupo fenólico ocorrem em diferentes regiões do espectro. As vibrações decorrentes desse grupamento são influenciadas pelo alto grau de polaridade da hidroxila, que pode induzir a interação com outras moléculas ou espécies polares (ligação de hidrogênio intermolecular) ou, ainda, com outras partes da própria molécula, através de ligações de H intramoleculares. Assim, somente no estado de vapor e em soluções diluídas em solventes não polares é que se torna possível verificar a absorção referente ao estiramento  $O-H$  livre, que ocorre na região de 3700-3500  $cm^{-1}$ . A frequência associada à vibração de deformação axial  $O-H$  no espectro de infravermelho do ligante  $H_3LI$  foi observada em 3465  $cm^{-1}$ . Essa vibração evidencia a presença de uma ligação de H intramolecular envolvendo a hidroxila, que, segundo a literatura, desloca a absorção para a região 3570-3450  $cm^{-1}$ , a qual aparece como uma banda fraca [68].

As bandas resultantes da interação entre a deformação angular de  $C-O-H$  e o estiramento  $C-O$  do fenol são observadas normalmente entre 1420-1330  $cm^{-1}$  e entre 1310-1180  $cm^{-1}$ . Esses modos vibracionais foram atribuídos no espectro IV de  $H_3LI$  em 1368  $cm^{-1}$  e em 1277  $cm^{-1}$  respectivamente. Já no espectro Raman, esses modos vibracionais foram observados em 1369  $cm^{-1}$  e 1279  $cm^{-1}$  [68, 69].

As absorções referentes ao grupo carbonil, juntamente com os modos vibracionais  $N-H$ , são suficientes para caracterizar com razoável certeza o grupo amida. Amidas secundárias normalmente apresentam apenas uma absorção referente ao estiramento  $N-H$ . A absorção observada no espectro IV em 3180  $cm^{-1}$  encontra-se associada ao modo de deformação axial  $N-H$ , influenciada pela presença de ligações de hidrogênio. Segundo a literatura, esse modo vibracional é encontrado na região 3180- 3140  $cm^{-1}$  e aparece como uma banda de média intensidade. No espectro Raman, não foram observadas bandas nessa região. Amidas secundárias também

absorvem, porém de maneira mais amena, próximo a  $3080\text{ cm}^{-1}$  e esta absorção também está relacionada ao modo vibracional NH. Essa banda foi observada no espectro de Raman do ligante em  $3072\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, não podemos afirmar a relação desta banda observada no Raman com o grupamento amida, visto que bandas de deformação axial C–H de aromáticos ocorrem entre  $3100$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  [68, 69].

A vibração associada à deformação axial do grupo carbonílico em amidas é comumente denominada banda de amida I e geralmente aparece com forte intensidade na região  $1680\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ , para amidas secundárias. No espectro IV de  $\text{H}_3\text{LI}$ , esta banda é observada de forma intensa em  $1676\text{ cm}^{-1}$ ; já no Raman, surge em  $1688\text{ cm}^{-1}$  como uma banda de baixa intensidade. Outra vibração bastante característica de amidas, e que é motivo de muitas controvérsias devido à sua origem, é a banda de amida II. A alternativa mais aceita atribui esta banda ao estiramento C–N, no qual esta ligação apresenta um considerável caráter de dupla em decorrência da ressonância com o grupo carbonil. Este estiramento costuma se apresentar como uma forte banda na região de  $1570\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$  e é ausente no Raman. Esta banda foi observada no espectro de infravermelho de  $\text{H}_3\text{LI}$  em  $1553\text{ cm}^{-1}$  e não foi observada no Raman. Por fim, a última banda característica de amidas, denominada de banda de amida III, normalmente aparece na região de  $1305\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  e é resultado de uma mistura de vibrações envolvendo os grupamentos O=C–N e N–H. Este modo foi observado como uma forte banda em  $1301\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho do ligante. No entanto, esta banda não foi observada no espectro Raman. Este fato pode ser atribuído ao encobrimento da banda de amida III pela absorção do estiramento C–O do fenol, que, como dito anteriormente, aparece com forte intensidade em  $1279\text{ cm}^{-1}$  [68, 69].

Na faixa entre  $3000$  e  $2840\text{ cm}^{-1}$ , normalmente encontramos as absorções correspondentes à deformação axial C–H de alcanos. Assim, no espectro de infravermelho de  $\text{H}_3\text{LI}$ , observamos ombros característicos dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo metila, pertencente ao anel central. Estas bandas não foram observadas no espectro Raman de  $\text{H}_3\text{LI}$  [68, 69].

Além disso, é importante destacar as bandas que aparecem próximas a  $1600\text{ cm}^{-1}$  relacionadas aos estiramentos C=C dos anéis aromáticos. No espectro IV, esta vibração aparece como uma banda de média intensidade em  $1591\text{ cm}^{-1}$ . Já no espectro Raman, é observada na forma de uma forte banda em  $1593\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade dessas

bandas é extremamente variável, em alguns casos elas aparecem como ombros fracos nas laterais de outras bandas, e seu reconhecimento é então mais difícil [68, 69].

#### 4.1.2

#### Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permitiu confirmar a presença de moléculas de água de hidratação sugeridas para o composto segundo a análise elementar. Na Tabela 4.1, encontram-se representadas às etapas de decomposição correspondentes, bem como a massa molar perdida em cada uma delas. A curva termogravimétrica do ligante  $H_3L1$  pode ser observada na Figura 4.3.

Tabela 4.1 - Análise termogravimétrica do ligante  $H_3L1$

<b>Etapas</b>	<b><math>\Delta T</math> (°C)</b>	<b>Perda</b>	<b>Massa Exp. (Calc.)</b>	<b>Atribuições (fragmentos)</b>
<b>1</b>	20-95	6,01 %	25,81 (27,03)	1½ H <sub>2</sub> O
<b>2</b>	300-420	54,93 %	235,91	-
<b>3</b>	420-575	6,93 %	29,76	-
<b>4</b>	575-900	6,59 %	28,28	-

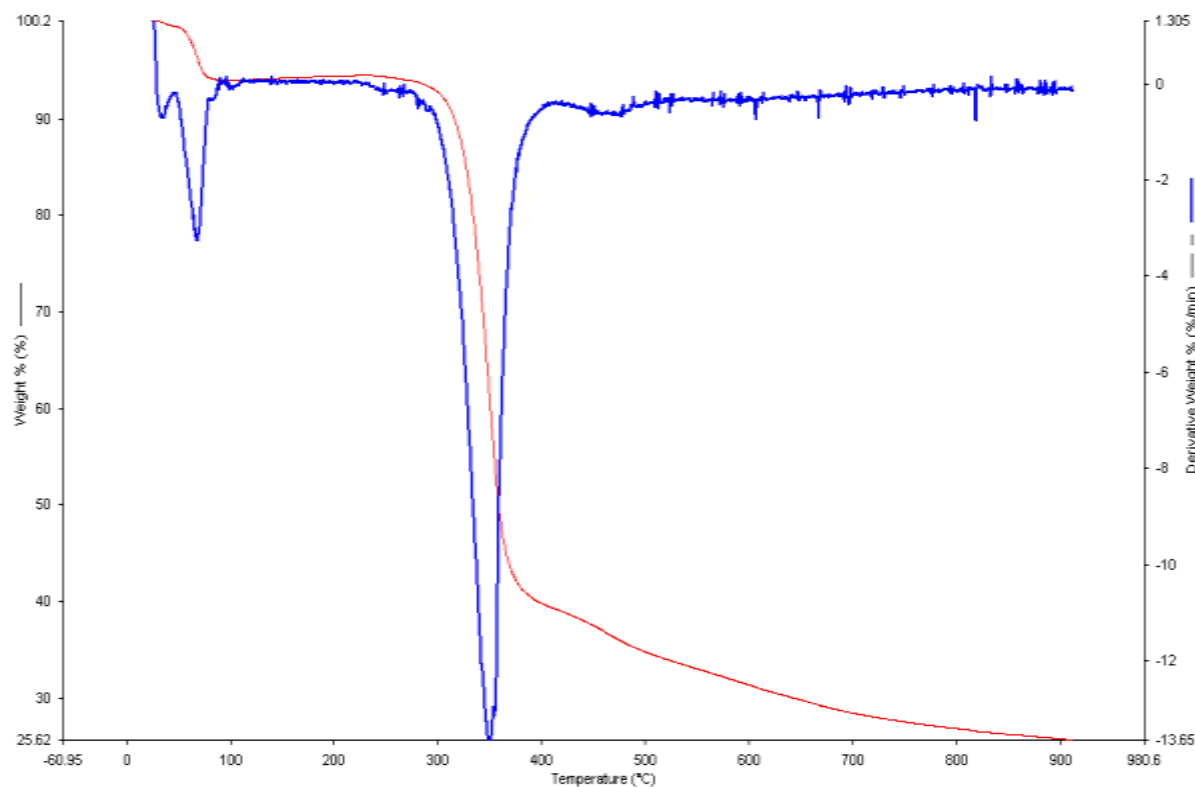


Figura 4.3 - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do ligante  $H_3L1$ . Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento:  $10,00\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

A decomposição do ligante  $H_3L1$  foi observada em quatro etapas, sendo as duas primeiras muito bem definidas. A curva TG mostra que no intervalo 20-95  $^{\circ}\text{C}$  ocorreu a primeira perda de massa, a qual foi equivalente a 6,0% da massa molar do ligante. Este percentual, correspondente a  $25,81\text{ g mol}^{-1}$  de ligante, é próximo à massa de um mol e meio de água. O fato desta massa de água ter sido perdida abaixo dos 100  $^{\circ}\text{C}$  indica que trata-se de água de hidratação.

### 4.1.3

#### Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , bem como os experimentos de HSQC e HMBC, do ligante  $\text{H}_3\text{L1}$  confirmam a estrutura sugerida através dos espectros de absorção no infravermelho e Raman, assim como pela análise elementar. As Figuras a seguir apresentam a estrutura sugerida para o compostos  $\text{H}_3\text{L1}$ , bem como os experimentos realizados nesta análise.

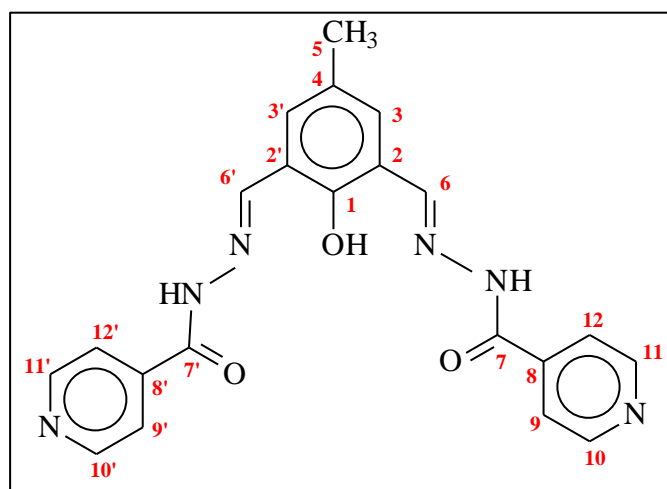


Figura 4.4 - Estrutura proposta para o ligante simétrico  $\text{H}_3\text{L1}$ .

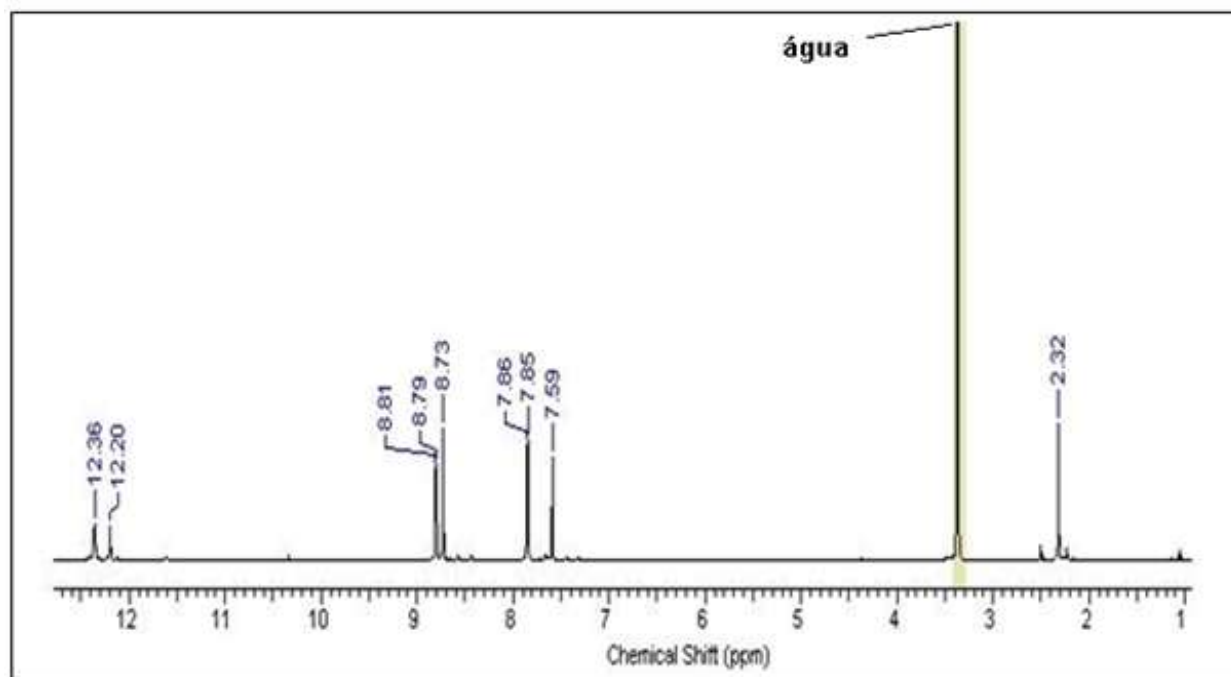


Figura 4.5 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o ligante  $\text{H}_3\text{L1}$  em solução de  $\text{DMSO}-d_6$  à temperatura ambiente.



No espectro de  $^1\text{H}$ , sete sinais são observados ao longo da janela espectral selecionada (12,5-1,00 ppm), o que corresponde a sete tipos diferentes de hidrogênio na molécula (Figura 4.5). Na região altamente desprotegida, dois singletos em 12,36 e 12,20 ppm, de integração relativa 2 e 1, respectivamente, são observados. O primeiro está relacionado com o hidrogênio ligado ao nitrogênio da amida (NH). Já o segundo é relativo ao hidrogênio fenólico (OH). A escolha de um solvente aprótico tal como DMSO- $d_6$  permitiu a detecção de tais átomos de hidrogênio permutáveis. A região aromática do espectro apresenta quatro sinais. Por um lado, dois dubletos, cada um exibindo integração 4, em 8,80 e 7,85 ppm, que correspondem aos dois tipos de hidrogênio piridínico presentes no composto. São observados também dois singletos, cada um exibindo integração 2, um a 8,73 ppm, atribuído ao hidrogênio da azometina, e outro a 7,59 ppm, relacionado aos hidrogênios ligados ao anel central. Em ambos os casos, a maioria dos núcleos desblindados estão associados aos núcleos que se encontram perto dos átomos de nitrogênio eletronegativos. Como esperado, o singlete associado com os hidrogênios grupo metila é observado numa região completamente blindada, a 2,32 ppm. Os sinais relacionados à presença de impurezas podem ser considerados desprezíveis, constituindo uma prova adicional de pureza [69].

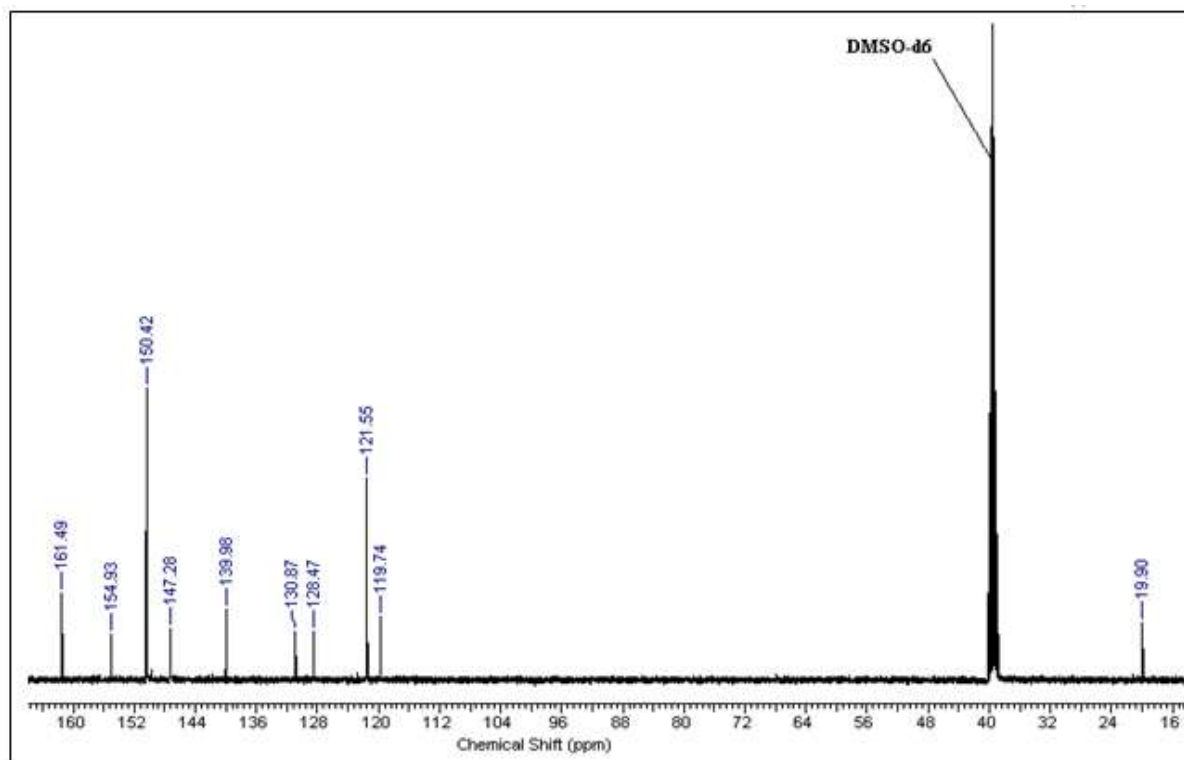


Figura 4.6 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o ligante  $\text{H}_3\text{L}1$  em solução de DMSO- $d_6$  à temperatura ambiente.

O espectro de  $^{13}\text{C}$  de  $\text{H}_3\text{L1}$  (Figura 4.6) exibe o número esperado de dez sinais para um total de vinte e um núcleos, muitos dos quais são relacionados por simetria, como também foi observado no espectro de  $^1\text{H}$ . A fim de caracterizar os carbonos hidrogenados C3 / C3', C5, C6 / C6', C9 / C9' e C12 / C12', além de C10 / C10' e C11 / C11', um experimento  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HSQC foi realizado. Os átomos de carbono que não contêm hidrogênio, com a exceção dos carbonílicos, são mais difíceis de atribuir.

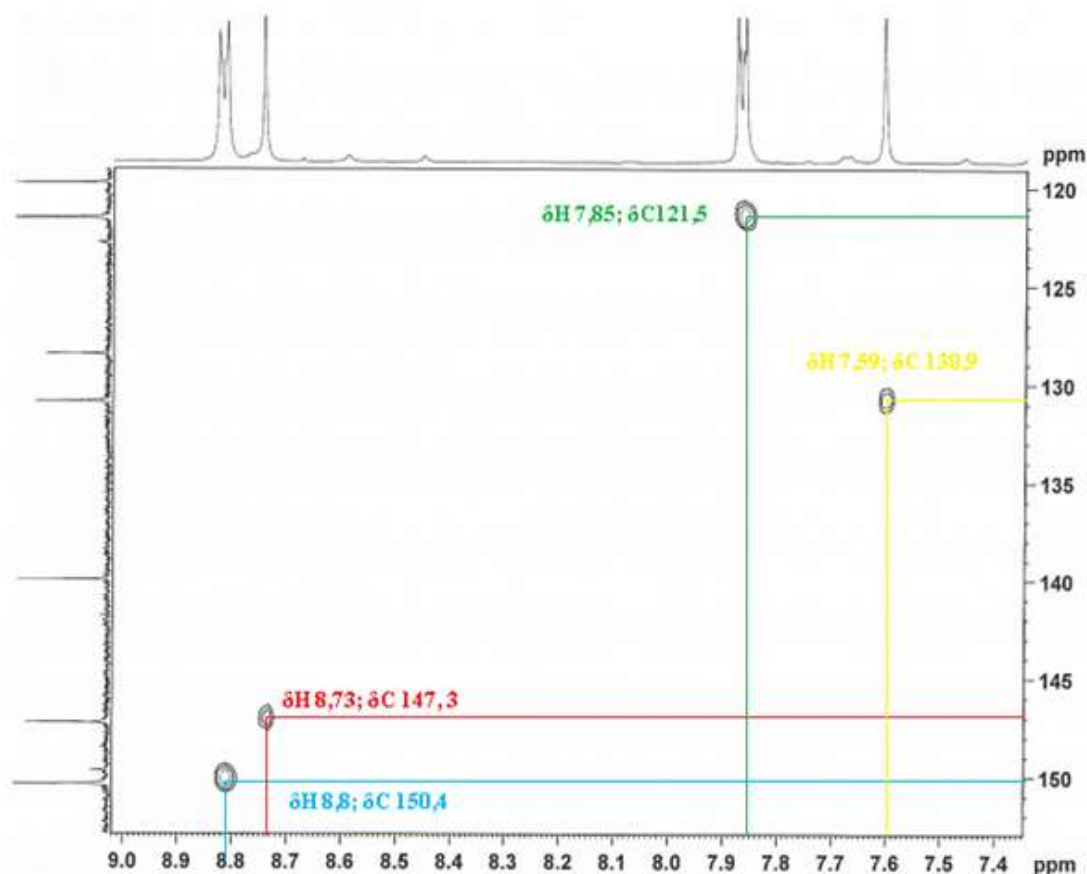


Figura 4.7 - HSQC para o ligante  $\text{H}_3\text{L1}$  em solução de  $\text{DMSO}-d_6$  à temperatura ambiente.

O experimento HSQC, cujo mapa de contornos é apresentado na Figura 4.7, revela que os hidrogênios com sinal em  $\delta_{\text{H}}$  7,59, que correspondem aos núcleos equivalentes H3 e H3' estão ligados ao carbono que apresenta deslocamento químico  $\delta_{\text{C}}$  130,9 (C3 e C3'). Já o sinal em  $\delta_{\text{H}}$  7,85, que corresponde aos hidrogênios H9, H9', H12, H12', também equivalentes, está associado aos carbonos C9, C9', C12, C12', cujo sinal encontra-se a  $\delta_{\text{C}}$  121,5. Os sinais em  $\delta_{\text{H}}$  8,73 (H6, H6') e  $\delta_{\text{H}}$  8,80 (H10, H10', H11, H11') correspondem aos carbonos cujos sinais são  $\delta_{\text{C}}$  147,3 (C6 e C6') e  $\delta_{\text{C}}$  150,4 (C10, C10' e C11, C11'), respectivamente [69, 70].

Determinados os sinais dos carbonos hidrogenados com o auxílio da técnica de HSQC, resta definir os sinais dos carbonos não hidrogenados. Para isso, foi realizado o experimento  $^1\text{H}\times^{13}\text{C}$  HMBC (Figura 4.8) que envolve os acoplamentos  $^nJ_{\text{C,H}}$  (com  $n \geq 2$ ), os quais são dependentes das distâncias e dos ângulos de ligação entre os núcleos envolvidos. Em geral, as intensidades relativas dos sinais no espectro podem ser diretamente relacionadas com as magnitudes das constantes de acoplamento [70].

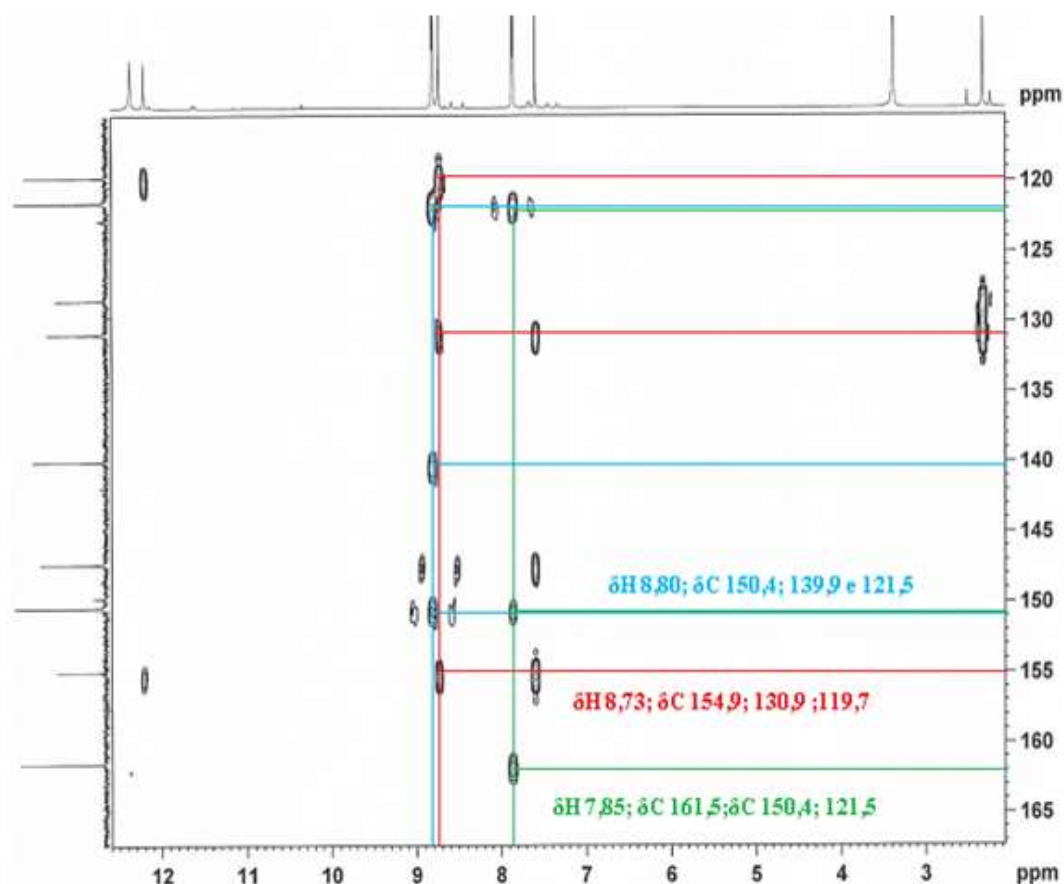


Figura 4.8 - HMBC para o ligante  $\text{H}_3\text{L}1$  em solução de  $\text{DMSO}-d_6$  à temperatura ambiente.

De acordo com as correlações que aparecem no mapa de contornos HMBC, podemos observar que o hidrogênio com sinal em  $\delta_{\text{H}}$  8,80 ( $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_{10}'$ ,  $\text{H}_{11}$ ,  $\text{H}_{11}'$ ) possui correlações com os carbonos que apresentam sinais a:  $\delta_{\text{C}}$  150,4; 139,9 e 121,5. A primeira corresponde aos carbonos ao quais os hidrogênios estão ligados  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{10}'$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{11}'$ , a terceira aos carbonos equivalentes  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_9'$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{12}'$  e a segunda é relativa ao  $\text{C}_8$ , cuja distância está em três ligações [70].

Os hidrogênios com sinal em  $\delta_H$  8,73 (H6, H6') também apresentam três correlações:  $\delta_C$  154,9; 130,9 e em 119,7. O segundo sinal está relacionado ao carbono que apresenta deslocamento químico  $\delta_C$  130,9 (C3 e C3'). Com isso, os dois outros sinais estão relacionados aos carbonos C1 e C2, C2'. Como C1 está ligado ao átomo de oxigênio e consequentemente é mais desprotegido que C2, C2', podemos concluir que o sinal em  $\delta_C$  154,9 é referente ao C1 e o outro sinal em  $\delta_C$  119,7, aos carbonos C2 e C2'.

O sinal em  $\delta_H$  7,85 referente aos hidrogênios equivalentes H9, H9', H12, H12' apresenta três correlações, em que uma delas ( $\delta_C$  121,5) refere-se aos carbonos cujos hidrogênios estão diretamente ligados, ou seja, C9, C9', C12, C12'. A outra correlação é referente ao sinal em  $\delta_C$  150,4, que foi associado aos carbonos equivalentes C10, C10' e C11, C11', e que são vizinhos de C9, C9' e de C12, C12' respectivamente. Já a terceira correlação refere-se aos carbonos da carbonila, que são os mais desprotegidos e apresentam sinal em  $\delta_C$  161,5 (C7 e C7') [69, 70].

#### 4.1.4

##### Espectroscopia eletrônica (UV-vis)

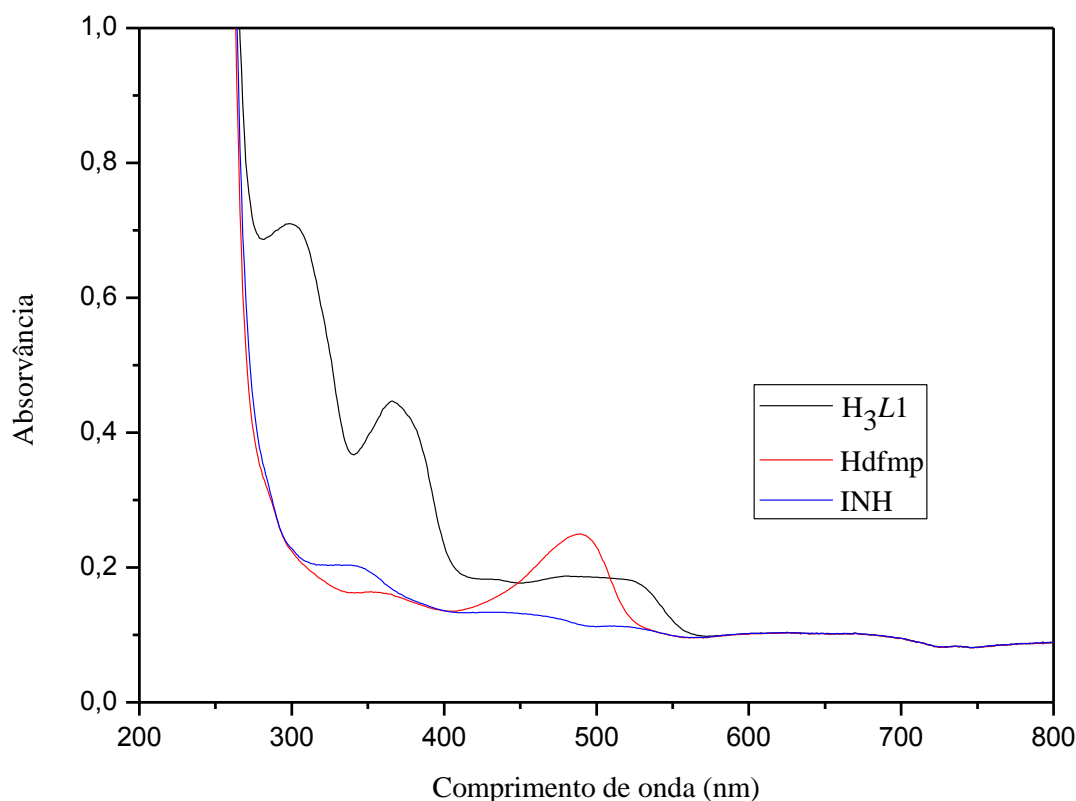


Figura 4.9 - Espectro eletrônico de  $H_3L1$  em solução de DMSO,  $[H_3L1] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

O espectro eletrônico do ligante  $H_3LI$  apresentou três bandas de absorção largas na faixa 270-550 nm (Figura 4.9). A primeira banda está centrada em 292 nm e apresenta uma absorvidade molar aparente ( $\epsilon$ ) de  $78900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A segunda banda de absorção observada no espectro encontra-se centrada a 358 nm, com absorvidade molar aparente calculada em  $46900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A terceira banda, a mais larga de todas e possivelmente composta, apresenta absorvância máxima a 485 nm, com absorvidade molar aparente de  $16300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Devido a restrições que controlam a intensidade das transições eletrônicas (regras de seleção baseadas na simetria da espécie), somente quatro tipos de transição são permitidas em compostos orgânicos. São elas: as transições dos elétrons de orbitais moleculares ligantes para orbitais moleculares antiligantes de mesma simetria ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) e ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) e a de elétrons não-ligantes para orbitais moleculares antiligantes ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) e ( $n \rightarrow \pi^*$ ). As transições características de moléculas com insaturações são as do tipo ( $n \rightarrow \pi^*$ ), menos energéticas, e ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Diante disso, as transições eletrônicas observadas no espectro do ligante  $H_3LI$  foram associadas, em sua maioria, às transições permitidas do tipo ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), a qual ocorre no ultravioleta próximo e, algumas vezes, na região do visível com grande intensidade e com absorvidade máxima na ordem de  $10^4$ . Assim, a banda observada em 292 nm pode ser atribuída à transição do tipo ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), bem como a transição que ocorre no cromóforo  $C=N$ , observada em 358 nm. Já a banda observada em 485 nm pode ser atribuída a transição do tipo ( $n \rightarrow \pi^*$ ) no grupo carbonil. O fato de algumas bandas terem se apresentado em uma região de mais baixa frequência, ou seja, de maior comprimento de onda, pode ser atribuído ao efeito batocrômico, o qual é comum em sistemas conjugados envolvendo heteroátomos [71, 72].

## 4.2

### Caracterização dos complexos binucleares de zinco(II), (1) e (2)

Os compostos de coordenação  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{LI})]\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  (1) e  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{LI})]\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  (2) foram caracterizados por análise elementar de CHN e ICP-OES, espectroscopias vibracional e eletrônica, análise termogravimétrica e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ . Os dados decorrentes dessas análises serão discutidos a seguir, com exceção do CHN e da determinação das porcentagens de Zn por ICP-OES, cujos resultados já foram tratados na parte experimental do trabalho.

#### 4.2.1

##### Espectroscopia vibracional

Os espectros de infravermelho e Raman dos compostos **1** e **2** podem ser observados nas Figuras 4.10 4.11, 4.12, 4.13, respectivamente. Em virtude da similaridade estrutural entre esses complexos, seus espectros vibracionais são muito parecidos, apresentando bandas provenientes de vibrações características do ligante  $\text{H}_3\text{LI}$  e dos ligantes exógenos acetato e hidroxio. A seguir, uma listagem completa de todas as absorções referentes a esses complexos de coordenação (F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; o, ombro), bem como uma tabela com as principais absorções observadas no ligante e em seus respectivos compostos.

- **Composto 1**

Infravermelho ( $4000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ ): 3650 (o), 3575 (o), 3510 (o), 3434 (f), 3095 (o), 3053 (o), 3004 (o), 2924 (f), 2858 (o), 1609 (F), 1553 (m), 1514 (F), 1439 (m), 1369 (m), 1307 (f), 1260 (f), 1233 (f), 1209 (f), 1188 (f), 1156 (f), 1114 (o), 1056 (o), 1035 (f), 997 (f), 962 (f), 920 (f), 859 (f), 812 (f), 772 (f), 761 (f), 724 (f), 707 (o), 674 (f), 629 (f), 607 (f), 561 (f), 497 (f), 455 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman: 2929 (o), 2732 (o), 1611 (F), 1571 (m), 1553 (m), 1500 (F), 1439 (m), 1369 (F), 1306 (f), 1262 (m), 1208 (f), 1078 (f), 1059 (f), 1040 (o), 1028 (F), 922 (o), 761 (o), 708 (f), 491 (f), 319 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

• **Composto 2**

Infravermelho ( $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ ): 3411 (F), 3002 (o), 2925 (f), 2856 (o), 1617 (F), 1598 (F), 1545(F), 1518 (F), 1445 (f), 1419 (f), 1373 (m), 1331 (f), 1276 (f), 1230 (f), 1184 (f), 1156 (f), 1080 (o), 1061 (f), 1041 (f), 1030 (o), 993 (f), 967 (f), 922 (f), 845 (f), 826 (f), 774 (f), 757 (f), 725 (m), 704 (f), 664 (f), 607 (f), 568 (f)  $498\text{ cm}^{-1}$ .

Raman: 2934 (o), 2724 (o), 2397 (o), 1613 (m), 1600 (m), 1572 (m), 1546 (m), 1515 (m), 1500 (m), 1444 (f), 1368 (F), 1336 (f), 1277 (m), 1220 (f), 1184 (f), 1158 (f), 1076 (f), 1043 (m), 1028 (m), 992 (f), 919 (f), 666 (f), 285 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 4. 2 - Principais bandas de IV e Raman experimental para  $\text{H}_3\text{L1}$ , compostos 1 e 2

Banda ( IV/ Raman) $\text{cm}^{-1}$	$\text{H}_3\text{L1}$	Composto 1	Composto 2
$\nu(\text{O-H})_{\text{fenol}}$	3465 / 3480	-	-
$\delta(\text{C-O-H})_{\text{fenol}}$	1368 / 1369	-	-
$\nu(\text{C-O})_{\text{fenol}}$	1277 / 1279	1260 / 1262	1276 / 1277
$\nu(\text{N-H})_{\text{amida}}$	3180 /-	-	-
$\nu(\text{C=O})_{\text{amida I}}$	1676/1688	-	-
$\nu(\text{C-O})_{\text{forma enólica}}$	-	1369 / 1369	1373/1368
$\nu(\text{N=C-O})_{\text{forma enólica}}$	-	1514 /1500	1518/1515
$\nu(\text{O-H})_{\text{ponte}}$	-	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	-	1609 / 1611	-

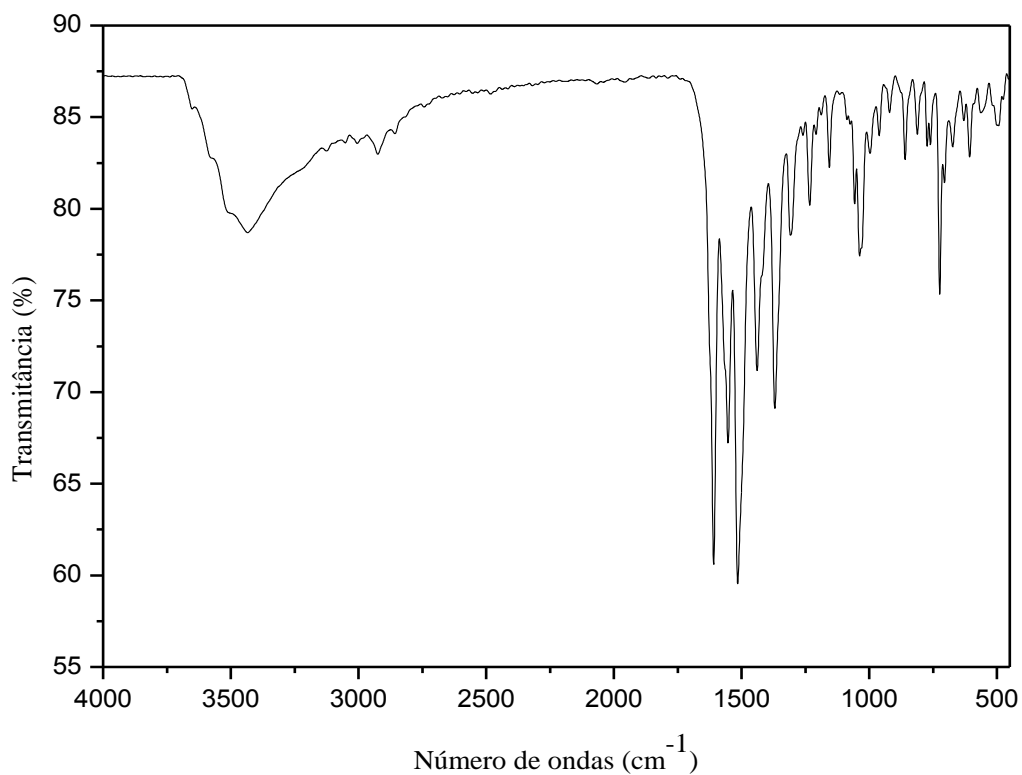


Figura 4.10 - Espectro de infravermelho do composto **1** na região (4000-450) cm<sup>-1</sup> (amostragem: pastilha de KBr).

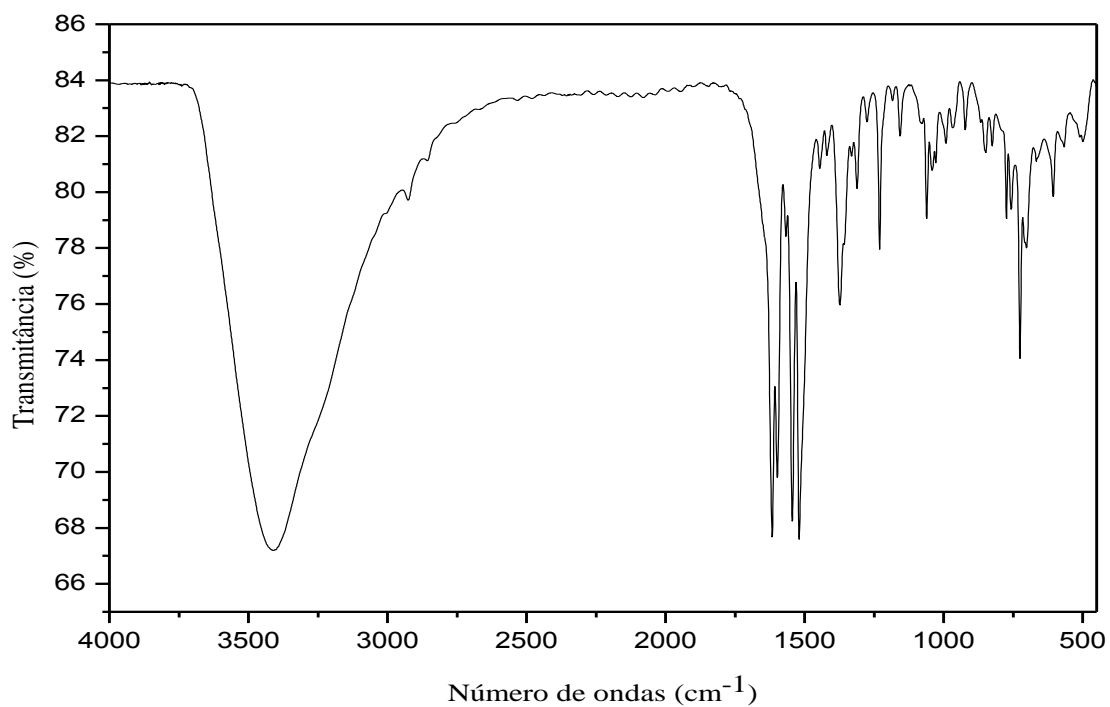


Figura 4.11 - Espectro de infravermelho do composto **2** na região (4000-450) cm<sup>-1</sup> (amostragem: pastilha de KBr).



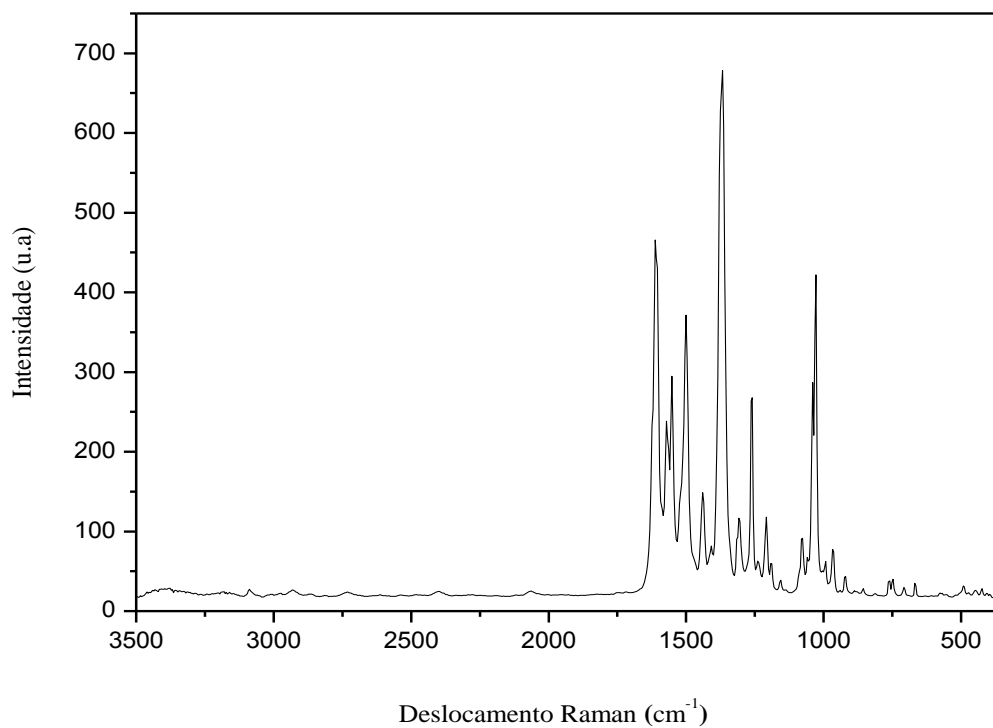


Figura 4.12 - Espectro Raman do composto 1.

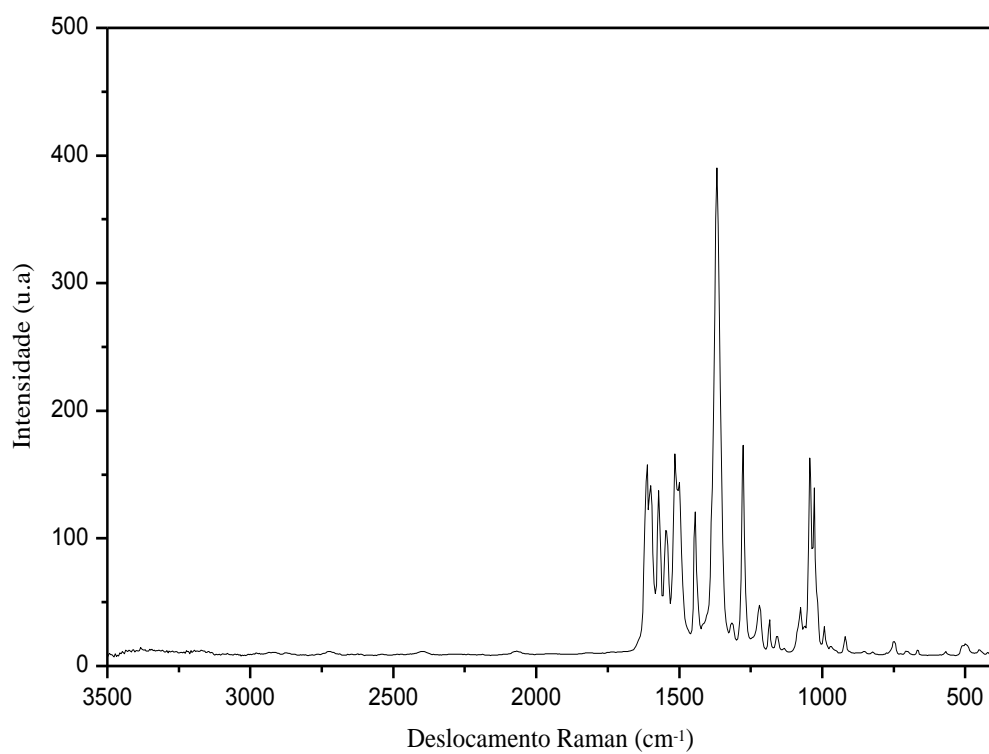


Figura 4.13 - Espectro Raman do composto 2.

As amostras foram analisadas por espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman) para investigar principalmente o modo de coordenação dos íons metálicos ao ligante  $H_3LI$ . Na faixa do espectro estudada, a energia absorvida pela amostra pode ocasionar diferentes modos vibracionais, dependendo do tipo de ligação ou grupo funcional presente [69].

O desaparecimento da banda de estiramento N–H, presente no espectro de infravermelho do ligante livre em  $3180\text{ cm}^{-1}$ , em ambos os complexos é um indicativo que a coordenação ocorreu na forma enólica das hidrazonas, ou seja, com o ligante totalmente desprotonado [68, 69].

Assim, a absorção referente ao estiramento da ligação C–O enólica, a qual possui caráter mais próximo ao de uma ligação simples após a coordenação do ligante, é muito característica em ambos os compostos, aparecendo como uma banda fina de média intensidade nos espectros de infravermelho, em  $1369$  e  $1373\text{ cm}^{-1}$  para **1** e **2**, respectivamente. A confirmação da enolização do ligante pode ser obtida pelo aparecimento nos espectros Raman, para ambos os complexos, de uma banda de forte intensidade em  $1369$  e  $1368\text{ cm}^{-1}$  para **1** e **2**, respectivamente. No ligante, foram observadas bandas, de média e de fraca intensidade, nesta mesma região do espectro, as quais foram associadas à deformação angular do grupamento fenólico presente no anel central  $\delta(C-O-H)$  [68, 69].

Outro fato útil para comprovar a coordenação enólica em ambos os complexos é o surgimento de bandas em torno de  $1515\text{ cm}^{-1}$ , nos espectros de infravermelho e Raman de ambos compostos. Essas absorções estão associadas à vibração de estiramento  $N=C-O$  e são comuns em complexos com ligantes enolizados. Nos espectros de infravermelho para os compostos **1** e **2**, foram observadas bandas de forte intensidade, referente a este estiramento, em  $1514$  e  $1518\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Já nos espectros Raman, esta absorção foi observada, para **1**, em  $1500\text{ cm}^{-1}$ , e em  $1515\text{ cm}^{-1}$  para **2**. É importante ressaltar que essas bandas não foram observadas nos espectros IV e Raman do ligante, o que reforça ainda mais a coordenação do ligante na sua forma enólica [68, 69, 73].

A vibração associada ao estiramento  $C=N$  da função imina foi observada no espectro de infravermelho do ligante em  $1618\text{ cm}^{-1}$  e em  $1619\text{ cm}^{-1}$  no Raman. Já nos espectros de infravermelho dos complexos essa frequência foi deslocada para valores um pouco menores, aparecendo como uma banda fina e intensa em  $1609\text{ cm}^{-1}$  (**1**) e

1617  $\text{cm}^{-1}$  (**2**). Nos espectros Raman, esta absorção também foi observada em valores menores do que no ligante, como uma banda de forte e média intensidade, respectivamente, em 1611  $\text{cm}^{-1}$  (**1**) e 1613  $\text{cm}^{-1}$  (**2**) [68, 69, 74].

Nos espectros IV de ambos os complexos, são observadas bandas na região de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , que podem estar associadas aos estiramentos O–H das moléculas de água, coordenadas ou presentes no retículo cristalino. Nesta mesma faixa do espectro, também podemos encontrar bandas associadas à deformação axial do O–H fenólico. No entanto, outros fatos reforçam a proposta da desprotonação deste grupamento e a sua participação na coordenação [68, 69]. Neste sentido, a banda de forte intensidade associada ao  $\nu(\text{C–O})_{\text{fenol}}$ , observada nos espectros de infravermelho e Raman do ligante em 1277  $\text{cm}^{-1}$  e 1279  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, se vê deslocada e com menor intensidade em ambos os compostos. No complexo **1**, essa absorção foi observada, nos espectros de infravermelho e Raman, em 1260  $\text{cm}^{-1}$  e 1262  $\text{cm}^{-1}$ . Já para **2**, essas bandas ocorrem em 1276  $\text{cm}^{-1}$  e 1277  $\text{cm}^{-1}$ . Sendo assim, estes fatos corroboram o envolvimento do grupo fenólico na esfera de coordenação dos complexos [68, 69].

Finalmente, é importante destacar a principal diferença entre os espectros de **1** e **2**, que diz respeito às absorções relacionadas às pontes exógenas de acetato e hidroxio. Uma importante região a ser analisada está compreendida entre 1700  $\text{cm}^{-1}$  e 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Essa faixa fornece importantes informações sobre o modo de coordenação dos íons carboxilato. Tal correlação é realizada calculando-se a diferença entre os estiramentos assimétrico e simétrico da espécie [ $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ]. Para a investigação dessa região, o espectro vibracional do composto **1** foi comparado com espectros de complexos binucleares de zinco que possuíam o ânion carboxilato em suas estruturas, determinadas por difração de raios X, e onde esse ânion apresentava diferentes formas de coordenação. Além disso, para uma melhor atribuição, os espectros IV do acetato de zinco e do oxiacetato básico de zinco [ $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ ] também foram utilizados na comparação [68, 69, 75].

Quando o carboxilato se coordena de maneira monodentada, o  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  se desloca para frequências maiores e o  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , para frequências menores, o que aumenta o valor de  $\Delta$ . Já quando o carboxilato se coordena de forma bidentada seja na forma quelato ou em ponte, o  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  é deslocado para energias menores e o  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , para maiores, reduzindo o valor de  $\Delta$  (Figura 4.14) [75, 76, 77, 78, 79, 80, 81].

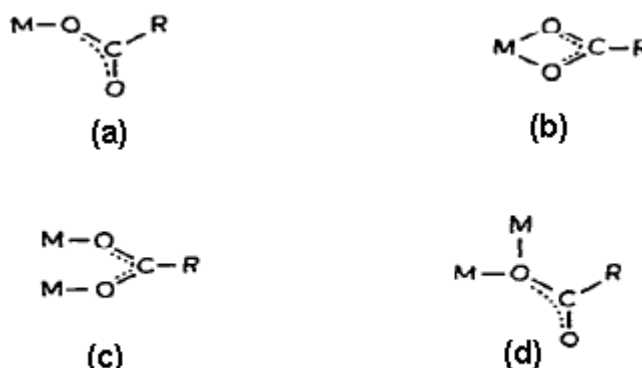


Figura 4.14 - Modos de coordenação do íon carboxilato a um ou dois metais; (a) monodentado; (b) bidentado (quelato); (c) bidentado (em ponte); (d) monodentado (em ponte).

Nos complexos binucleares de zinco que possuíam o ânion carboxilato coordenado na forma monodentada foram encontrados valores de  $\Delta$  próximos à  $200\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO})^- = 1609\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})^- = 1411\text{ cm}^{-1}$ ). Já onde o modo de coordenação do carboxilato foi bidentado (quelato) os valores de  $\Delta$  encontrados são inferiores a  $100\text{ cm}^{-1}$  e na forma bidentada em ponte os valores de  $\Delta$  são próximos à  $160\text{ cm}^{-1}$ .

Para uma melhor atribuição foi feita uma comparação entre os espectros (Infravermelho e Raman) dos compostos **1** e **2**, relacionando bandas presentes em **1** e ausentes em **2** afim de identificar os estiramentos associados ao grupo carboxilato em **1** e à presença da ponte  $\mu$ -hidroxo em **2**.

No complexo **1**, acredita-se que a frequência associada ao estiramento assimétrico do ânion carboxilato seja encoberta ou até mesmo coincidente com a forte banda associada ao grupamento imínico em  $1609\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho e em  $1611\text{ cm}^{-1}$  no Raman. Já a frequência associada ao estiramento simétrico foi observada em  $1439\text{ cm}^{-1}$  em ambos os espectros, resultando em um  $\Delta$  próximo a  $170\text{ cm}^{-1}$ . Desta forma, o valor do  $\Delta$  calculado dá um indicativo do modo de coordenação do carboxilato bidentado em ponte [75, 81, 82]. Já a frequência associada ao  $\nu(\text{O-H})$  da ponte  $\mu$ -hidroxo presente no composto **2** que normalmente é encontrada próximo a  $3625\text{ cm}^{-1}$  foi encoberta pela intensa e alargada banda, no espectro de infravermelho, associada aos estiramentos O-H das moléculas de água presentes na estrutura do composto. No espectro de Raman de **2** a vibração associada a ponte  $\mu$ -hidroxo também não pode ser observada.

Assim, propõe-se que, em ambos os compostos, o ligante binucleante  $H_3LI$  coordene-se de forma completamente desprotonada ( $LI^{3-}$ ) a dois íons zinco(II), os quais estariam ligados aos nitrogênios imínicos e aos oxigênios enólicos. O oxigênio fenólico, desprotonado, atuaria como ponte endógena entre os metais. Cada um dos complexos teria, por sua vez, uma ponte exógena acetato ou hidroxó, o que garantiria a neutralidade elétrica das espécies.

### 4.2.2

#### Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permitiu confirmar a presença de moléculas de água de coordenação e hidratação, sugerida pela análise elementar, em cada um dos compostos. Nas Tabelas 4.3 e 4.4, estão descritas as etapas de decomposição correspondentes, bem como a massa perdida, por mol de complexo, em cada uma delas. As Figuras 4.15 e 4.16 representam as curvas termogravimétricas dos complexos **1** e **2**, respectivamente.

Tabela 4.3 - Análise termogravimétrica do composto **1**.

<b>Etapas</b>	<b><math>\Delta T</math> (°C)</b>	<b>Perda/Resíduo</b>	<b>Massa Exp. (Calc.)</b>	<b>Atribuições (fragmentos)</b>
<b>1</b>	20 - 100	4,8%	30,9 (36,0)	2 H <sub>2</sub> O
<b>2</b>	100 - 300	2,4%	15,4 (18,0)	1 H <sub>2</sub> O
<b>3</b>	300-540	54,7%	351,9	-
<b>4</b>	540 - 900	11,8%	75,9	-
<b>Resíduo estável</b>	900	26,3%	169,2 (162,8)	2 ZnO

Tabela 4.4 - Análise termogravimétrica do composto **2**.

<b>Etapas</b>	<b><math>\Delta T</math> (°C)</b>	<b>Perda/Resíduo</b>	<b>Massa Exp. (Calc.)</b>	<b>Atribuições (fragmentos)</b>
<b>1</b>	20 - 80	25,2 %	187,8 (180,2)	10 H <sub>2</sub> O
<b>2</b>	80 – 380	2,2%	16,4 (18,02)	H <sub>2</sub> O
<b>3</b>	380 – 520	44,1 %	328,7	-
<b>4</b>	520 - 900	6,93 %	51,6	-
<b>Resíduo estável</b>	900	21,6%	161,0 (162,8)	2 ZnO

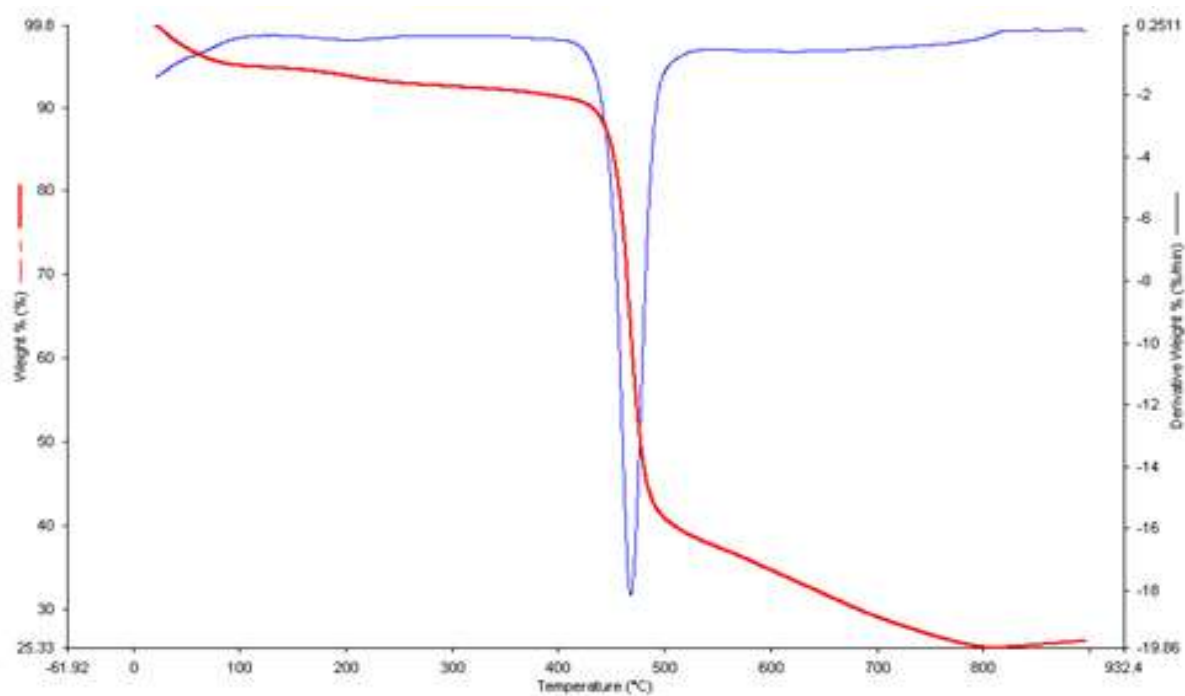


Figura 4.15 - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do composto **1**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento: 10,00 °C min<sup>-1</sup>.

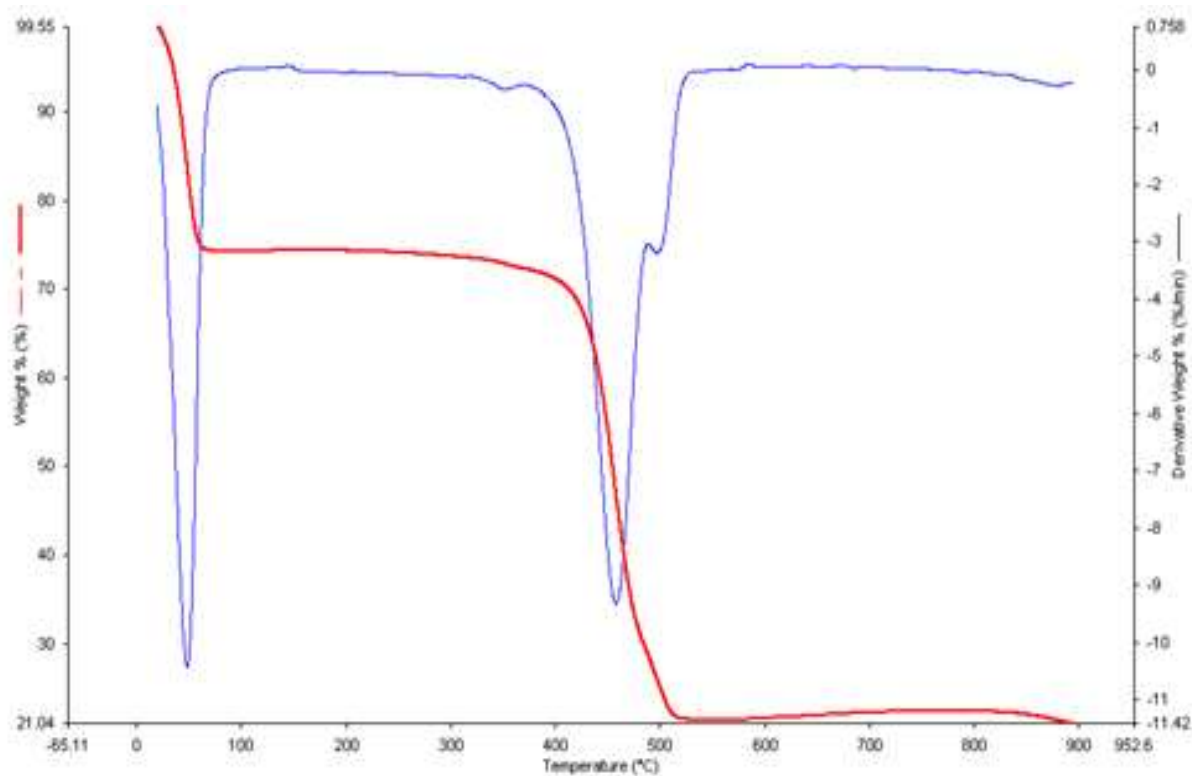


Figura 4.16 - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do composto **2**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento: 10,00 °C min<sup>-1</sup>.

O processo de decomposição do composto **1** ocorreu em quatro etapas. A curva TG mostra que, no intervalo 20-100 °C, ocorreu uma perda de massa de 4,8%, que corresponde a 30,9 g mol<sup>-1</sup> de complexo, valor este próximo à massa de 2 moléculas de água (36,0 g). Isto significa que o complexo perde 2 moléculas de água de hidratação até 100 °C. Na segunda etapa, entre 100-300 °C, houve perda de massa de 2,4%, o que corresponde a 15,4 g mol<sup>-1</sup> do complexo, possivelmente associada a água coordenada a um íon Zn(II). Na terceira etapa, entre 300-540 °C, houve perda de massa de 54,7 %, o que corresponde a 351,9 g mol<sup>-1</sup> de complexo. A última etapa da decomposição térmica de **1**, ocorreu na faixa de 540 a 900 °C, na qual foi perdida massa correspondente a 11,8 % da massa molar do complexo, resultando na formação de um resíduo estável atribuído a dois mols de ZnO.

A decomposição térmica do composto **2** foi muito similar à de **1** e também ocorreu em quatro etapas. Na primeira etapa, ocorrida na faixa de 20-80 °C houve uma perda de massa de 25,2%, correspondente a 187,8 g mol<sup>-1</sup> de complexo. Este valor pode ser atribuído à massa de dez moléculas de água de hidratação (180,2 g). Já na segunda etapa, observada entre 80-380 °C, houve perda de massa de 2,21%, que corresponde a 16,4 g mol<sup>-1</sup> de complexo e que possivelmente está associada à água coordenada a um dos íons zinco(II). Na terceira etapa, aferida na faixa de 380-520 °C, houve perda de massa de 44,1%, correspondente a 328,7 g mol<sup>-1</sup> do complexo. Por fim, na última etapa do processo, que ocorreu na faixa de 520-900 °C, houve perda de massa 6,93%, o que representa 50,41 g mol<sup>-1</sup> do complexo e que, assim como antes, resultou na formação de resíduo estável, correspondente a dois equivalentes de ZnO.

Assim, propõe-se que, em ambos os complexos, um dos íons zinco(II) estaria coordenado a cinco átomos doadores (NC=5), sendo um nitrogênio imínico e quatro oxigênios, proveniente do grupamento enólico, fenólico (ponte endógena), da ponte exógena (acetato ou hidroxio) e da água coordenada. Os arranjos geométricos mais comumente encontrados para o número de coordenação cinco são a bipirâmide trigonal e a pirâmide de base quadrada. Na literatura encontrada para compostos binucleares de zinco(II) a geometria mais observada para este número de coordenação (NC=5) foi pirâmide de base quadrada. Já o outro íon Zn<sup>+2</sup> estaria coordenado a quatro átomos doadores (NC=4), e a geometria mais comumente observada para este número de coordenação em complexos de zinco(II) é a tetraédrica. A Figura 4.17 apresenta as estruturas propostas para os compostos **1** e **2** [81, 83, 84, 85].



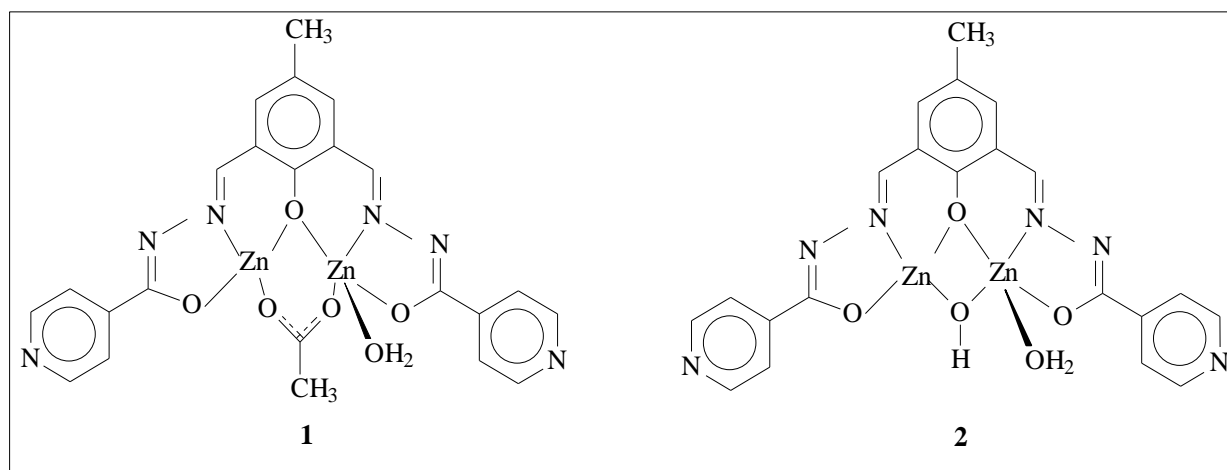


Figura 4.17 – Estrutura para os compostos 1 e 2.

### 4.2.3

#### Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$

Os espectros de RMN para os compostos **1** e **2** foram interpretados com o auxílio do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o ligante  $\text{H}_3\text{L1}$ . Assim, a estrutura sugerida através dos espectros de absorção de infravermelho e Raman e análise elementar puderam ser confirmadas. A seguir, encontram-se as estruturas propostas para os respectivos complexos com a correspondente numeração dos hidrogênios, bem como os espectros de  $^1\text{H}$  de cada um (Figuras 4.18 e 4.19).

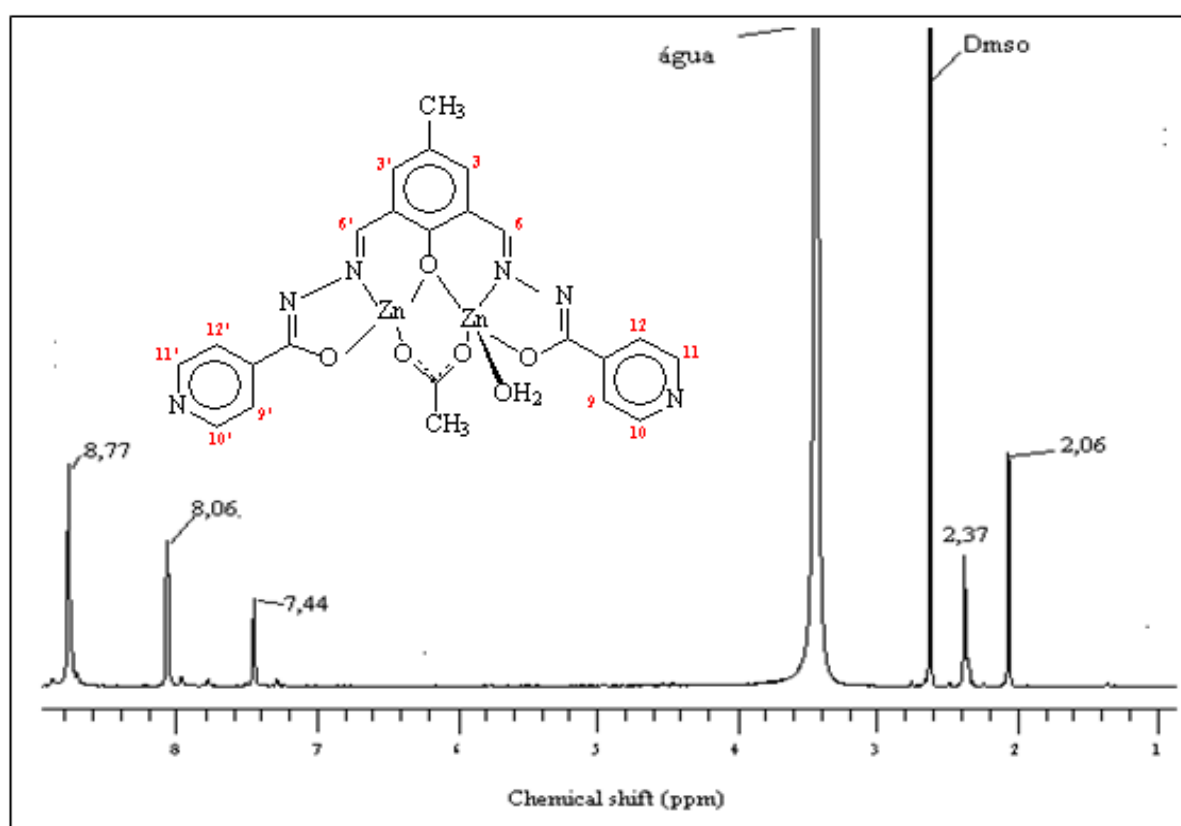


Figura 4.18- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o composto **1** em solução de  $\text{DMSO}-d_6$  à temperatura ambiente.

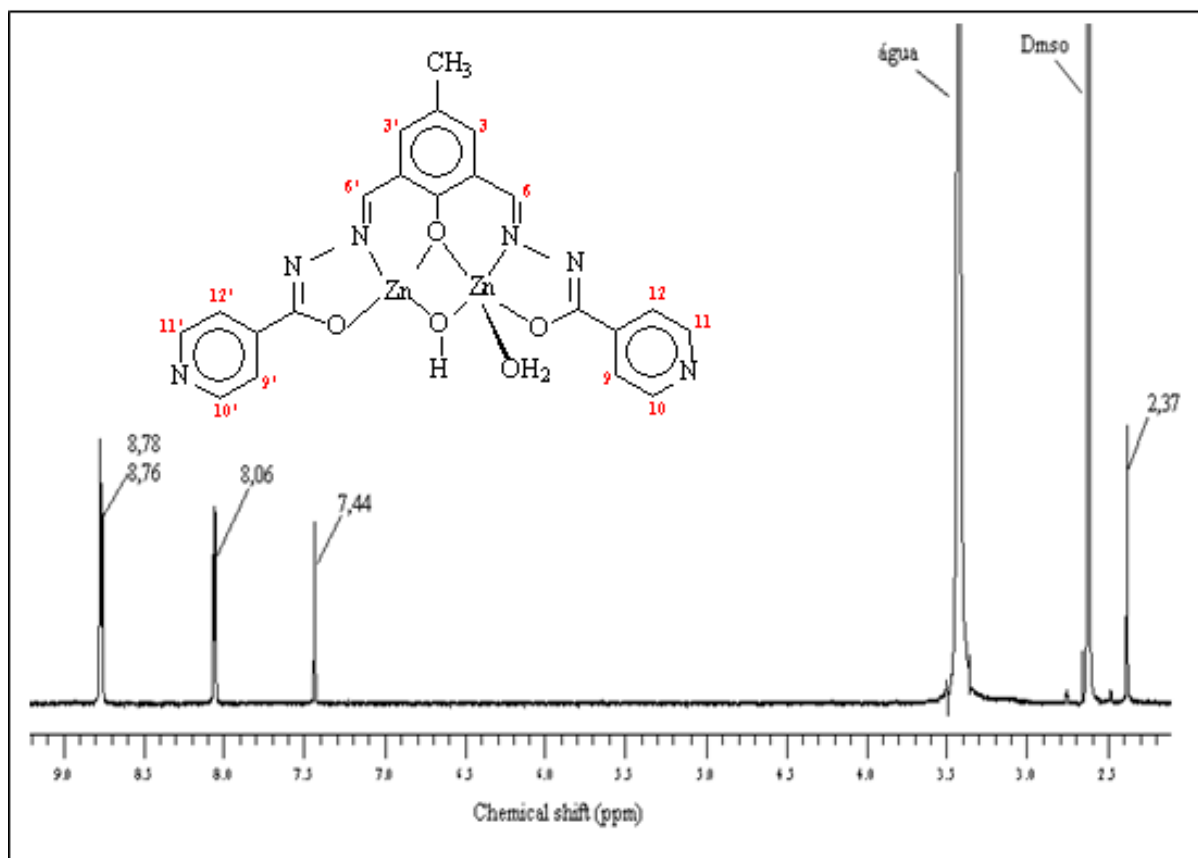


Figura 4.19 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o composto **2** em solução de  $\text{DMSO}-d_6$  à temperatura ambiente.

Em virtude da similaridade estrutural dos compostos **1** e **2** seus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  apresentam muitos sinais em comum.

Assim, no espectro de  $^1\text{H}$  do composto **1**, foram observados cinco sinais que correspondem aos diferentes tipos de hidrogênio da molécula (Figura 4.18). Na região mais desprotegida, um singleto assimétrico e relativamente largo, de integração relativa 6, foi observado a 8,77 ppm. Este sinal está relacionado aos hidrogênios das azometinas ( $\text{H}_6$  e  $\text{H}_6'$ ), assim como aos hidrogênios piridínicos  $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_{10}'$  e  $\text{H}_{11}$ ,  $\text{H}_{11}'$  mais próximos do heteroátomo (sobreposição acidental). Um dubleto, de integração relativa 4, referente ao outro tipo de hidrogênios piridínicos magneticamente equivalentes ( $\text{H}_9$ ,  $\text{H}_9'$  e  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{12}'$ ) foi atribuído ao sinal em 8,06 ppm e o valor da constante de acoplamento  $^3J$  calculada foi igual a 4,9 Hz. O sinal referente aos hidrogênios equivalentes do anel central ( $\text{H}_3$  e  $\text{H}_3'$ ) apresentou-se como um singleto de integração relativa 2 em 7,44 ppm. Já o singleto (integração relativa 3) observado em 2,37 ppm foi associado aos hidrogênios da metila ligada ao anel central e o sinal referente à metila do carboxilato ligado em ponte aos centros metálicos foi

observado em 2,06 ppm, também na forma de um singlete de integração relativa 3. Os sinais relacionados com impurezas são desprezíveis.

No espectro de  $^1\text{H}$  do composto **2** (Figura 4.19) também foram observados cinco sinais, sendo o singlete a 8,78 ppm associado aos hidrogênios das azometinas (H6 e H6'), enquanto que o dubleto em 8,76 ppm, cuja constante de acoplamento  $^3J$  é 5,9 Hz, foi atribuído aos hidrogênios equivalentes da piridina que se localizam mais próximos ao nitrogênio (H10, H10' e H11, H11'). Outro dubleto em 8,06 ppm, cuja constante de acoplamento  $^3J$  é igual a 4,9 Hz foi observado. A este dubleto foram associados os hidrogênios equivalentes H9, H9' e H12, H12'. Da mesma forma como observado no espectro do composto **1**, os sinais em 7,44 ppm e em 2,37 ppm foram associados aos hidrogênios equivalentes do anel central (H3 e H3') e aos hidrogênios da metila ligada ao anel central, respectivamente.

#### 4.2.4

#### **Espectroscopia eletrônica (UV-vis)**

O espectro eletrônico de um complexo metálico fornece uma medida das diferenças energéticas entre os orbitais moleculares (OMs) de onde se originam e para onde se destinam os elétrons excitados em cada transição eletrônica. Como os orbitais moleculares são constituídos por contribuições diferentes dos orbitais do metal e dos ligantes, algumas transições eletrônicas podem envolver a redistribuição de carga entre o metal e os ligantes (transferências de carga), e outras transições podem estar confinadas essencialmente aos OMs localizados sobre os ligantes (transições intraligante, em que há uma contribuição majoritária dos ligantes) ou sobre o metal (transições *d-d* e contribuição majoritária do centro metálico). Sendo assim, nos espectros UV-vis dos compostos de coordenação, as principais bandas observadas estão relacionadas a basicamente esses três tipos de transições eletrônicas. As bandas de transferência de carga são permitidas pelas regras de seleção de Laporte e spin e são muito intensas. Essas bandas, quando estão presentes na região do visível, encobrem as transições *d-d* e são responsáveis pelas cores intensas de alguns compostos inorgânicos. As figuras 4.20 e 4.21 apresentam os espectros eletrônicos dos compostos **1** e **2**, respectivamente [83, 84, 85]. O espectro eletrônico do ligante  $\text{H}_3\text{LI}$  foi incluído para fins de comparação (apenas das energias envolvidas).

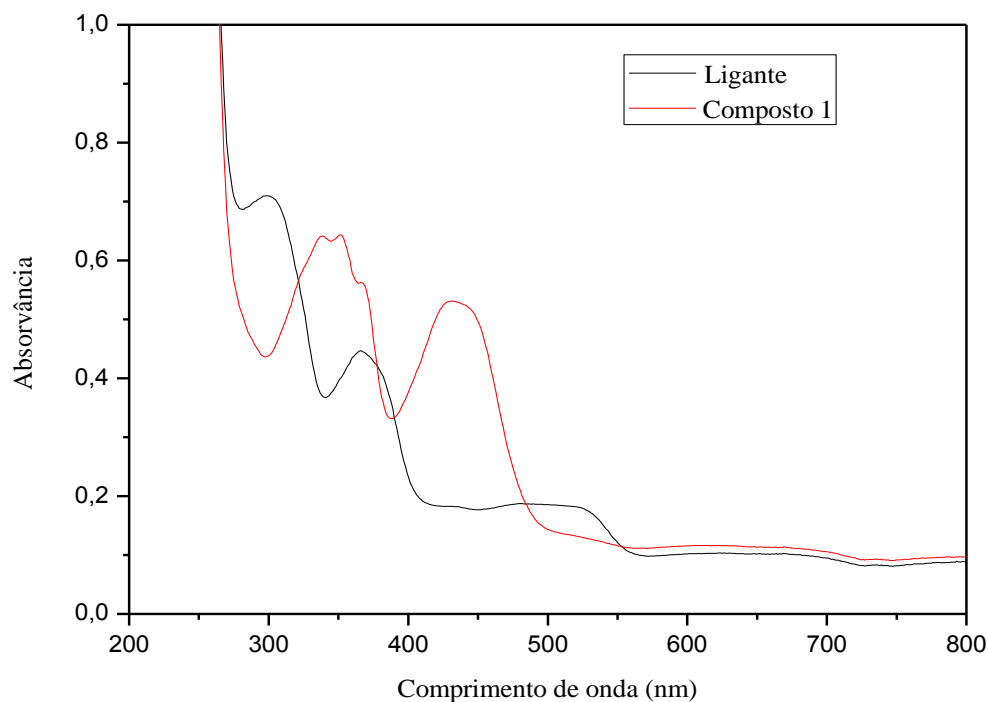


Figura 4.20 - Espectro eletrônico de **1** em solução de DMSO, [composto **1**] =  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

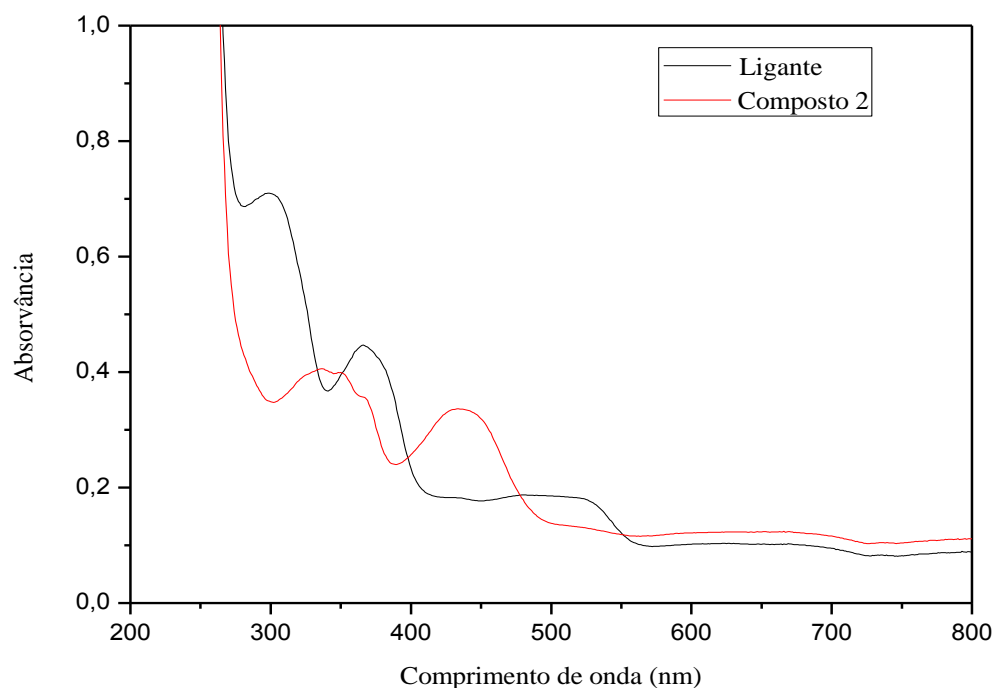


Figura 4.21 - Espectro eletrônico de **2** em solução de DMSO, [composto **2**] =  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

Os espectros eletrônicos dos compostos **1** e **2** são bastante similares, visto que são compostos com estruturas muito semelhantes. Os íons  $\text{Zn}^{2+}$  presentes em ambos os complexos possuem configuração  $d^{10}$  e, com isso, o subnível  $d$  está completo. Assim,

não é possível a ocorrência de bandas *d-d*. As principais absorções observadas em ambos os espectros são referentes às transições que ocorrem no ligante  $\text{H}_3\text{LI}$  ou ainda podem estar relacionadas à transferência de carga do metal para o ligante (TCML).

O espectro do composto **1** apresentou quatro bandas na região de estudo. A primeira banda foi observada em 337 nm e apresentou uma absorvidade molar aparente ( $\epsilon$ ) de  $32000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A segunda banda apareceu em 353 nm e teve absorvidade molar aparente também de  $32000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Um ombro em 368 nm também foi observado nesta região e apresentou uma absorvidade molar aparente de  $28050 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Por fim, a quarta e última banda observada no espectro de UV-vis do composto **1** foi em 432 nm, com uma absorvidade molar aparente calculada de  $26500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Assim como no composto **1**, também foram observadas quatro bandas de absorção no espectro de **2**. A primeira banda observada foi centrada em 334 nm e apresentou uma absorvidade molar aparente ( $\epsilon$ ) de  $20250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A segunda banda foi em 353 nm, com absorvidade molar aparente de  $19600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A terceira banda se apresentou como um braço em 369 nm e teve uma absorvidade molar aparente de  $17500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A quarta e última banda observada no espectro UV-vis do composto **2** foi em 436 nm com uma absorvidade molar aparente calculada de  $16800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .