

## Resultados e discussão II

### $H_3L2$ e seus complexos homobimetálicos de zinco(II) e heterobimetálicos do tipo ferro(III)cobre(II) e ferro(III)zinco(II)

#### 5.1

##### Caracterização do ligante não-simétrico

##### *N*-isonicotinoil-2-hidroxi-3-[[*(*2-hidroxibenzil)*(*2-piridilmetil)amino]-metil]-5-metilbenzaldeído hidrazona ( $H_3L2$ )

O ligante não-simétrico ( $H_3L2$ ) foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia vibracional e eletrônica, análise termogravimétrica e ressonância magnética nuclear de  $^1H$ . Em um trabalho anterior, este composto teve ainda a sua estrutura determinada pela técnica de difração de raios X em monocristal. Os dados decorrentes dessas análises serão discutidos a seguir, com exceção do CHN, cujos resultados já foram abordados na parte experimental do trabalho, e da estrutura determinada por difração de raios X, cujos detalhes foram apresentados previamente [80]. Na Figura 5.1, podemos observar a estrutura do ligante  $H_3L2$ .

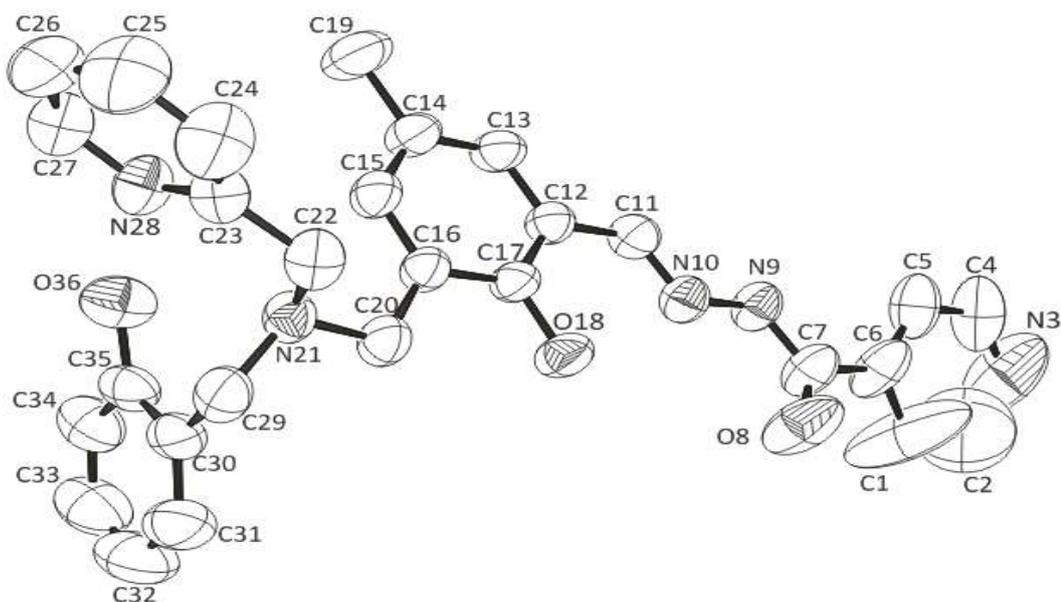


Figura 5.1 - ORTEP para o ligante binucleante  $H_3L2$ , de fórmula molecular  $C_{28}H_{27}N_5O_3$ .

### 5.1.1

#### Espectroscopia vibracional

O espectro de infravermelho do ligante  $H_3L2$  junto com os espectros dos seus precursores Hbpamff e INH, podem ser observados na Figura 5.2. Já o espectro de Raman do Ligante  $H_3L2$  foi apresentado na figura 5.3. A seguir, uma listagem de todas as absorções referentes a esse ligante (F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; o, ombro):

- Infravermelho

#### Hbpamff:

**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).

**$H_3L2$ :** 3413 (m), 3352 (o), 3209 (m), 3049 (m), 2918 (m), 2877 (f), 1687 (F), 1618 (m), 1591 (F), 1554 (F), 1490 (m), 1469 (m), 1436 (m), 1408 (m), 1365 (m), 1321 (o), 1282 (F), 1250 (F), 1229 (o), 1170 (o), 1152 (m), 1123 (f), 1096 (f), 1067 (f), 1040 (f), 1001(f), 979 (f), 952 (f), 900 (f), 884 (o), 860 (f), 841 (f), 761 (F), 682 (m), 636 (f), 613 (o), 573 (f), 542 (f), 485 (f), 470 (f)  $cm^{-1}$ .

- Raman

**$H_3L2$ :** 3080 (f), 2916 (f), 2855 (f), 1668 (f), 1618 (m), 1594 (F), 1557 (f), 1468 (f), 1379 (f), 1318 (f), 1285 (m), 1228 (f), 1155 (f), 1184 (f), 996 (f), 972 (f) , 892 (f), 844 (f), 771 (f), 724 (f), 568 (f), 459 (f)  $cm^{-1}$ .

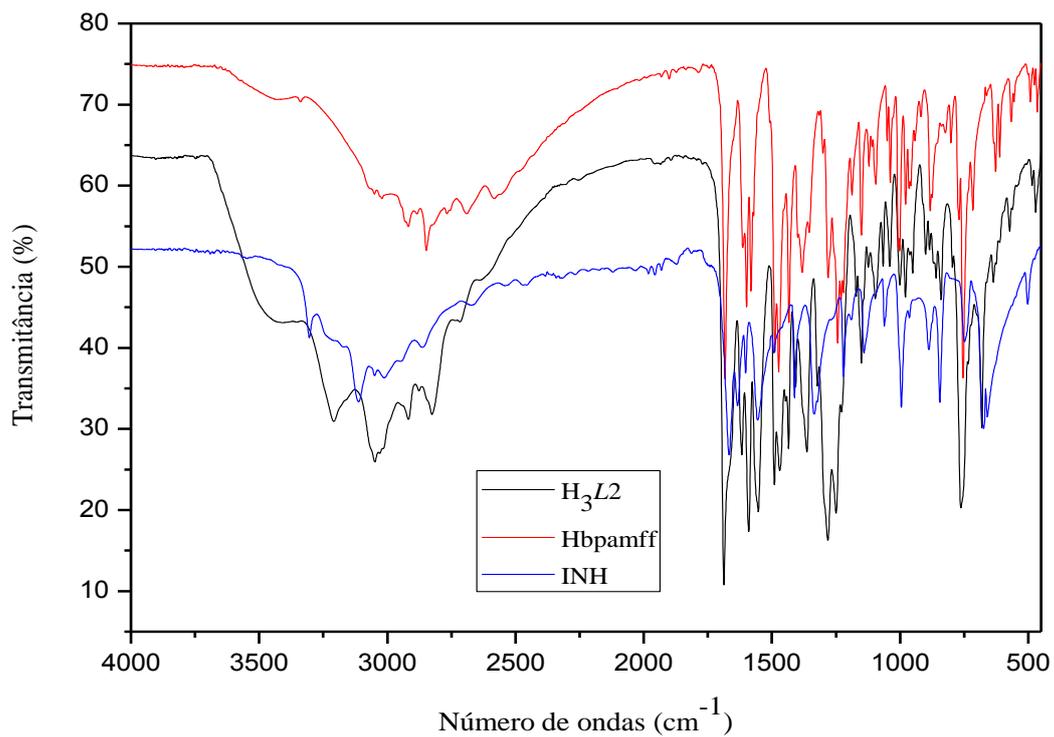


Figura 5.2 - Espectro de infravermelho do ligante H<sub>3</sub>L2 e de seus precursores Hbpamff e INH (amostragem: pastilha de KBr).

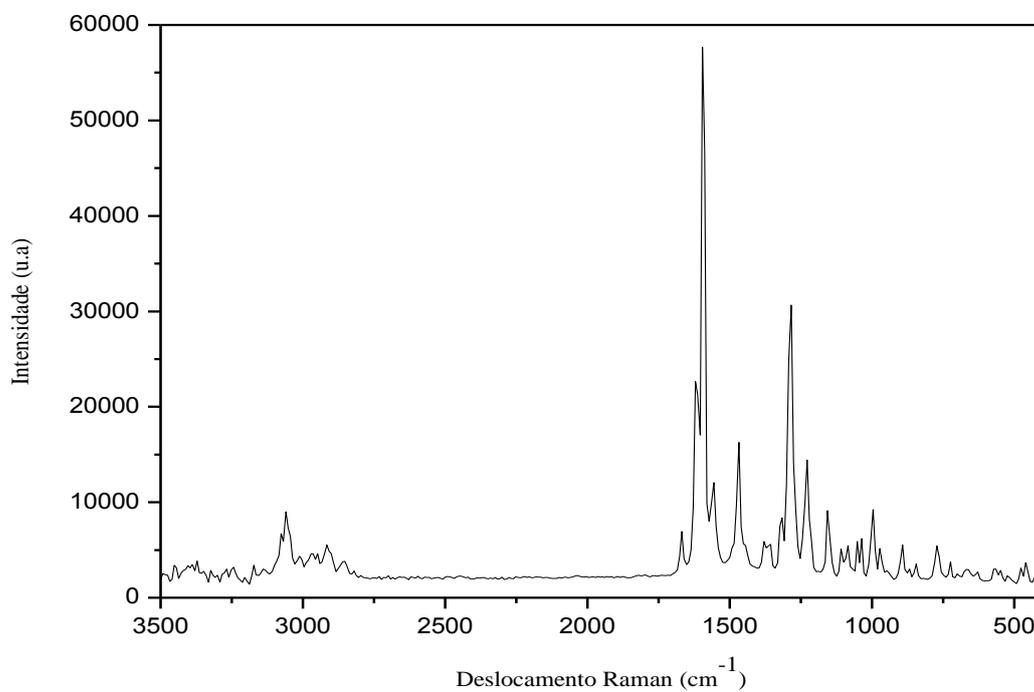


Figura 5.3 - Espectro Raman do ligante H<sub>3</sub>L2.

O ligante  $H_3L2$  possui um espectro muito similar ao análogo  $H_3L1$ , com pequenas diferenças. As frequências associadas às vibrações de estiramento O–H (do grupamento fenólico do braço) e N–H (amida) aparecem, no espectro de infravermelho, em  $3413$  e  $3209\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Essas bandas encontram-se ausente no espectro Raman. A frequência associada ao estiramento O–H do grupamento fenólico do anel central foi observada no espectro de infravermelho em  $2918\text{ cm}^{-1}$  como uma banda de média intensidade. O fato de esta banda ter sido identificada numa frequência menor pode ser atribuído à ligação de hidrogênio intramolecular envolvendo esta parte da molécula que foi proposta na discussão cristalográfica realizada em um trabalho anterior.

As bandas resultantes da interação entre a deformação angular de C–O–H e o estiramento C–O dos grupos fenólicos foram observadas no espectro de infravermelho de  $H_3L2$  em  $1365\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Já no espectro Raman, esses modos vibracionais não puderam ser claramente identificados. Como o ligante  $H_3L2$  apresenta dois grupos fenol não equivalentes acredita-se que as bandas referentes a este grupamento estejam superpostas, já que não foram observadas bandas duplicadas nas frequências associadas às vibrações deste grupo.

Os espectros do ligante  $H_3L2$  mostram, ainda, as vibrações associadas ao grupamento amida, denominadas como bandas de amida I, II e III. No infravermelho, essas três vibrações aparecem como bandas finas e intensas em  $1687\text{ cm}^{-1}$  (amida I),  $1554\text{ cm}^{-1}$  (amida II) e  $1282\text{ cm}^{-1}$  (amida III) [68, 74]. A banda relacionada à deformação axial do grupo carbonílico (amida I) não pode ser identificada com segurança no espectro Raman do ligante  $H_3L2$ . Já a banda de amida II foi observada em  $1557\text{ cm}^{-1}$ . Por fim, a absorção resultante da mistura de vibrações envolvendo os grupamentos OCN e N–H, conhecida como banda de amida III, foi identificada em  $1285\text{ cm}^{-1}$  no Raman [68, 69].

A absorção de média intensidade observada em  $1618\text{ cm}^{-1}$ , tanto no espectro de infravermelho como no Raman, encontra-se associada à vibração de estiramento C=N da imina. Esta banda, ausente nos espectros dos precursores, é um indicativo da formação do ligante.

Na faixa entre 2950 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ , encontramos bandas, em sua maioria de fraca intensidade, características de estiramentos assimétricos e simétricos dos grupamentos metila e metileno presentes na estrutura de  $\text{H}_3\text{L2}$  [68, 69].

Por fim, é importante destacar as bandas intensas relacionadas aos estiramentos  $\text{C}=\text{C}$  dos anéis aromáticos que aparecem próximas a 1590  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro de infravermelho, esta vibração aparece em 1591  $\text{cm}^{-1}$  e, no Raman, em 1594  $\text{cm}^{-1}$  [68].

### 5.1.2

#### Análise termogravimétrica

As etapas de decomposição do ligante  $\text{H}_3\text{L2}$  correspondentes, bem como a massa por mol de composto perdida em cada uma delas e as possíveis atribuições são apresentadas na Tabela 5.1. A curva termogravimétrica do ligante  $\text{H}_3\text{L2}$  pode ser observada na Figura 5.4.

Tabela 5.1 - Análise termogravimétrica do ligante  $\text{H}_3\text{L2}$

<b>Etapa</b>	<b><math>\Delta T</math> (°C)</b>	<b>Perda</b>	<b>Massa Exp. (Calc.)</b>	<b>Atribuições (fragmentos)</b>
<b>1</b>	200-395	46,77%	225,2	-
<b>2</b>	395-800	19,61%	94,4	-

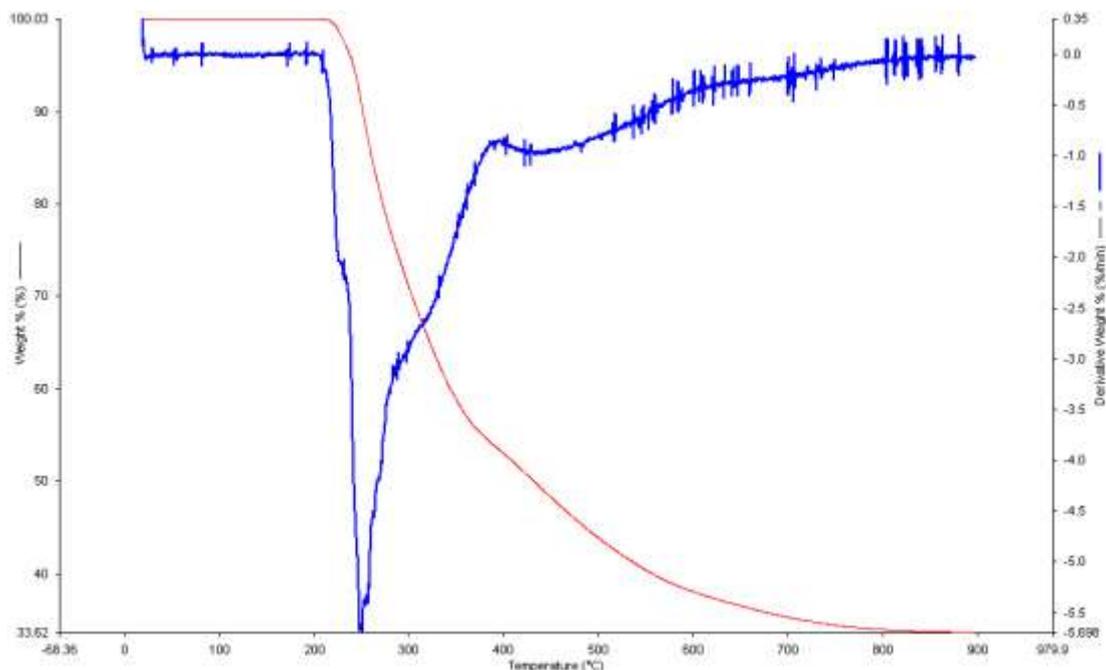


Figura 5.4 - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do ligante  $H_3L2$ . Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento:  $10,00\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

O processo de decomposição térmica do ligante  $H_3L2$  ocorreu em duas etapas. A primeira delas inicia-se logo após a fusão da amostra, a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , e, assim, conclui-se que  $H_3L2$  é termicamente menos estável que  $H_3L1$ , cuja decomposição propriamente dita só começa a partir dos  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Essa primeira etapa, que acaba em  $395\text{ }^\circ\text{C}$ , é bastante complexa e parece envolver diferentes eventos térmicos que ocorrem simultaneamente, como pode ser inferido pela natureza da curva DTG. A curva TG mostra ainda que no intervalo  $395\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$  ocorreu à segunda perda de massa, a qual foi equivalente a  $19,6\%$  da massa molar do ligante. Este percentual, correspondente a  $94,4\text{ g mol}^{-1}$  de ligante.

### 5.1.3

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

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante  $H_3L2$  foi realizado com a finalidade de complementar os dados obtidos através da análise cristalográfica, dos espectros de absorção de infravermelho e Raman e da análise elementar. A seguir, encontra-se o espectro de  $^1\text{H}$  do respectivo composto, bem como a sua estrutura, conforme determinado por DRX (Figura 5.5). Para uma melhor atribuição do espectro de

hidrogênio, foi usado um mapa de contornos 2D COSY (Homocuclear Correlation Spectroscopy), a fim de correlacionar hidrogênios geminais e vicinais ( Figura 5.6 e 5.7). Na tabela 5.2, estão listados os sinais do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e as atribuições para o ligante  $\text{H}_3\text{L}_2$ .

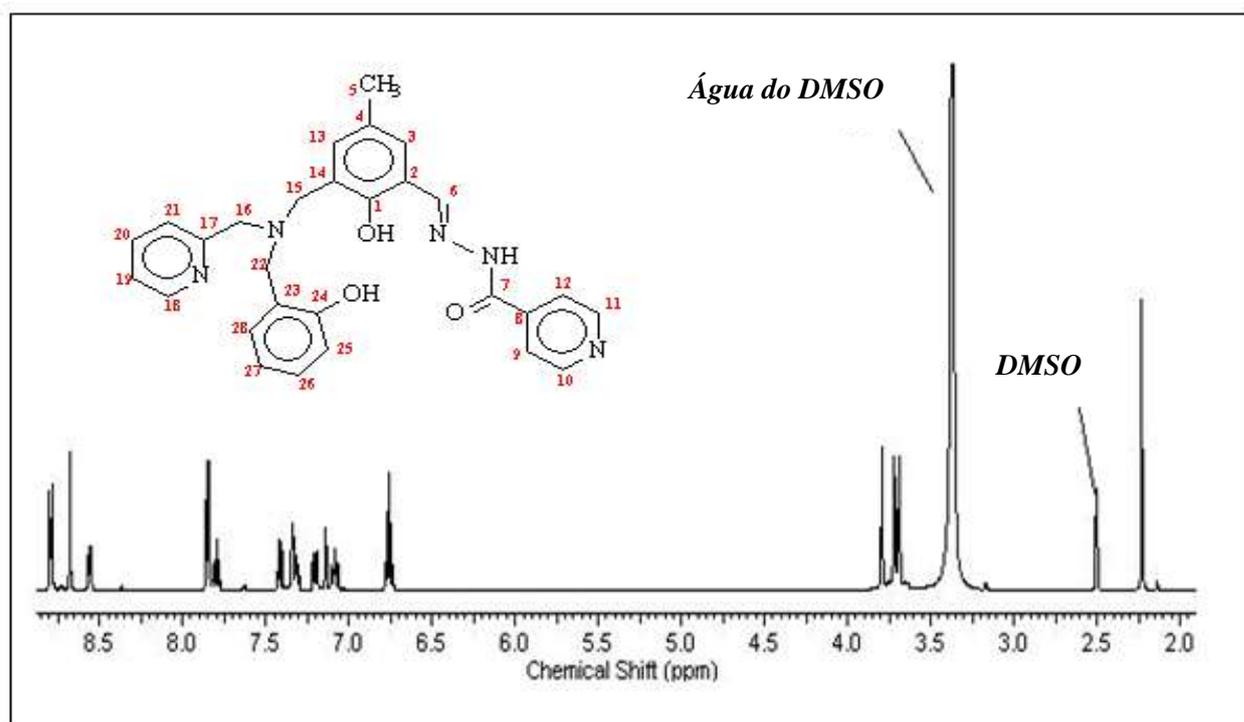


Figura 5.5 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o ligante  $\text{H}_3\text{L}_2$  em solução de  $\text{DMSO}-d_6$  à temperatura ambiente.

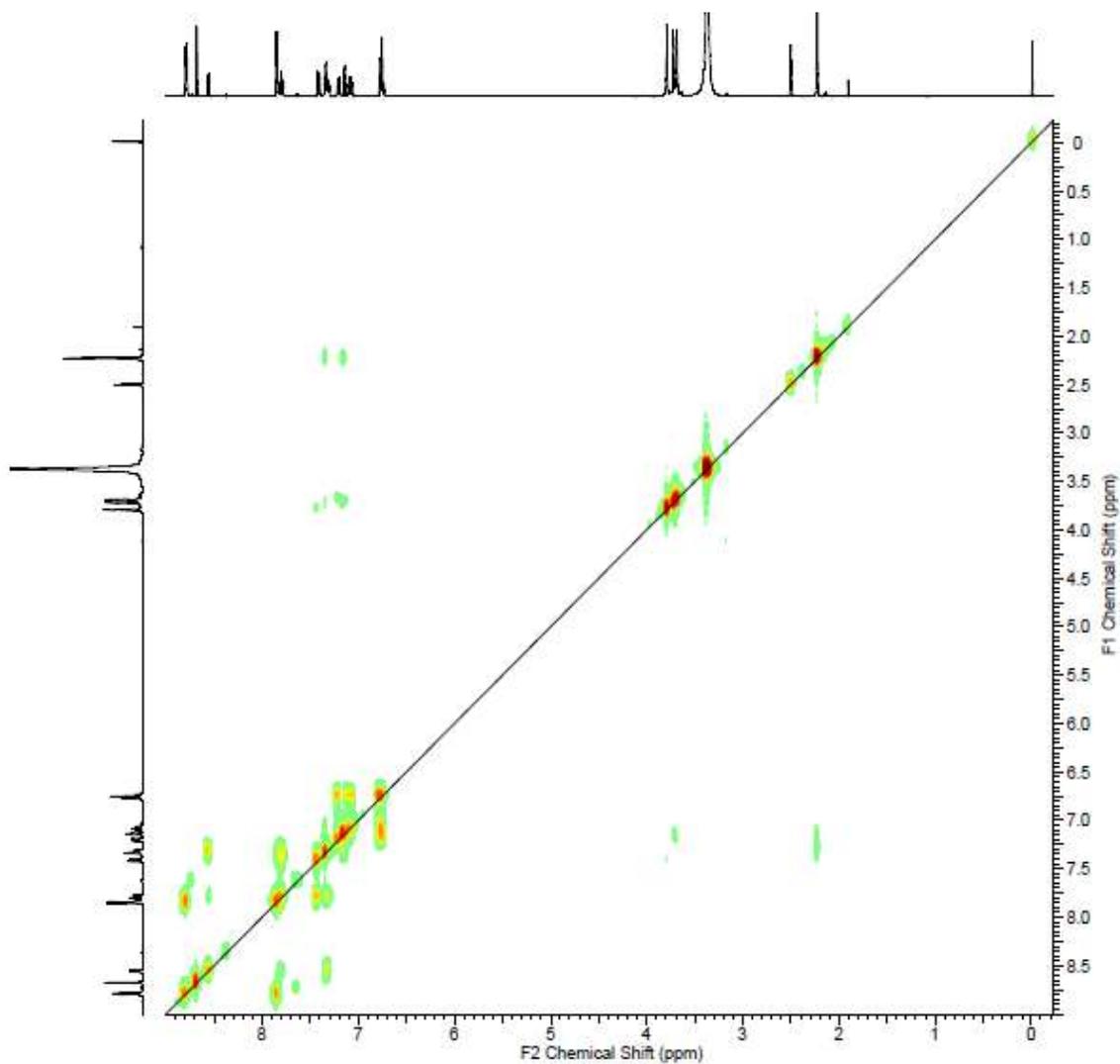


Figura 5.6 – Mapa de contornos COSY para o ligante  $H_3L2$  em solução de  $DMSO-d_6$  à temperatura ambiente.

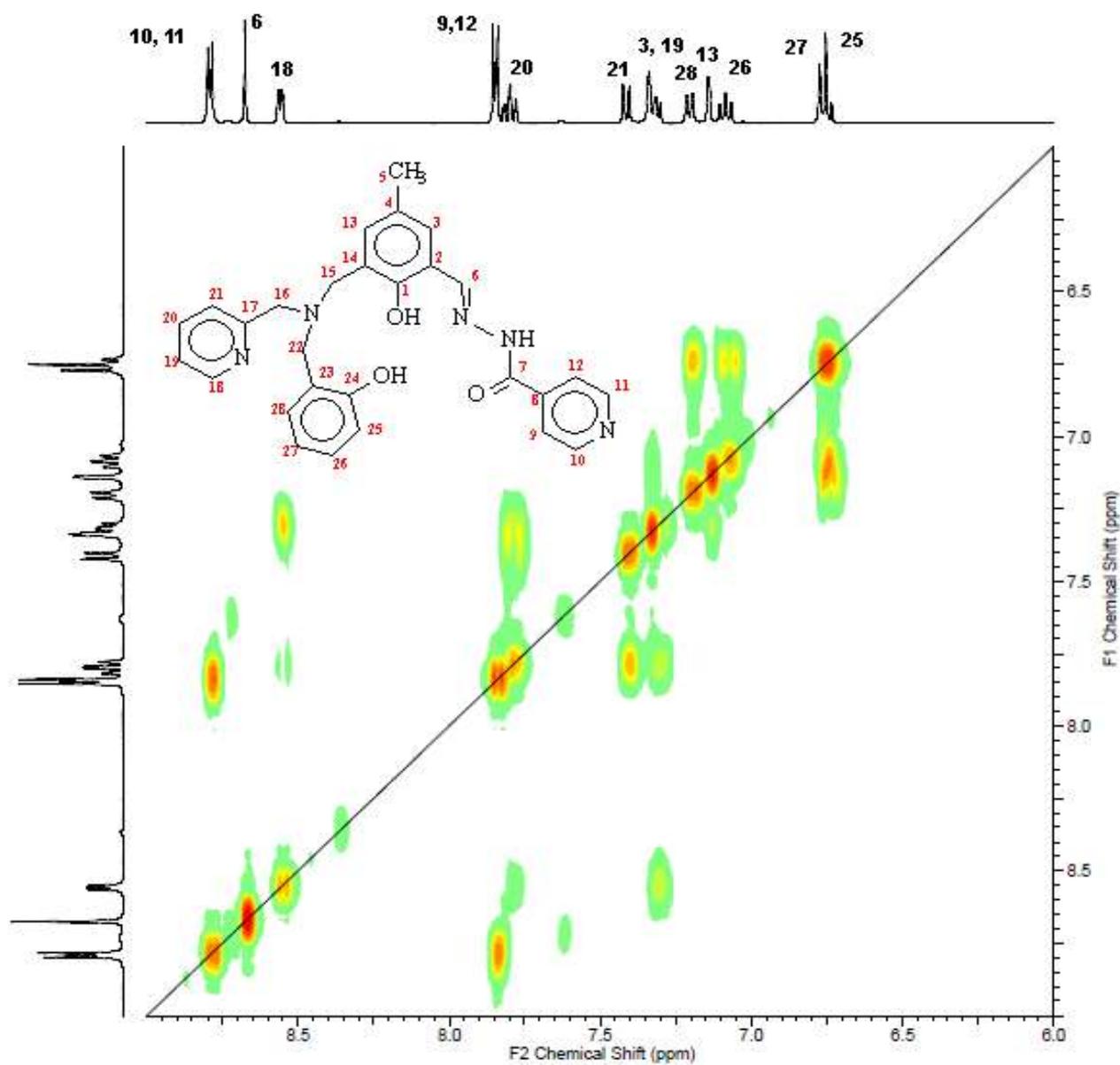


Figura 5.7 – Mapa de contornos COSY para o ligante H<sub>3</sub>L<sub>2</sub> em solução de DMSO-*d*<sub>6</sub> à temperatura ambiente, centrado na região dos deslocamentos químicos dos hidrogênios piridínicos e fenólicos.

Tabela 5.2 – Dados de RMN de  $^1\text{H}$  para o ligante  $\text{H}_3\text{L}_2$ , em  $\text{DMSO}-d_6$ , à temperatura ambiente

<b>C/H</b>	<b><math>\delta^1\text{H}</math> (DMSO-<math>d_6</math>)</b>
<b>3</b>	7,34-7,30 (m, 1H) *
<b>5</b>	2,23 (s, 3H)
<b>6</b>	8,68 (s, 1H)
<b>9, 12</b>	7,85 (d, 2H, $J = 1,6$ Hz )
<b>10, 11</b>	8,80 (d, 2H, $J = 1,6$ Hz)
<b>13</b>	7,14 (s, 1H)
<b>15</b>	3,72 (s, 2H)
<b>16</b>	3,79 (s, 2H)
<b>18</b>	8,56 (d, 1H, $J = 4$ Hz)
<b>19</b>	7,34-7,30 (m, 1H)*
<b>20</b>	7,80 (triplete duplo, 1H, $J = 4$ e 8 Hz)
<b>21</b>	7,41(d, 1H, $J = 8$ Hz)
<b>22</b>	3,69 (s, 2H)
<b>25</b>	6,77-6,73 (m, 1H) *
<b>26</b>	7,08 (triplete duplo, 1H, $J = 4$ e 8 Hz)
<b>27</b>	6,77-6,73 (m, 1H) *
<b>28</b>	7,20 (d, 1H, $J = 4$ Hz)

\* Sinais sobrepostos num multiplete de integração total 2.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante  $\text{H}_3\text{L}_2$  foram observados 15 sinais para 24 átomos de hidrogênio. Os sinais referentes aos hidrogênios hidroxílico e amínico não puderam ser observados. A região correspondente aos hidrogênios dos anéis aromáticos está localizada entre 8,6 e 6,6 ppm. Assim, os sinais referentes aos hidrogênios dos anéis piridínicos são os mais desblindados e aparecem na seguinte ordem decrescente:

H10, H11, H18,H9, H12, H20, H21, H19. Os sinais dos hidrogênios fenólicos do braço aparecem na seguinte ordem decrescente: H28, H26, H25 e H27.

A região do espectro entre 4,0 e 2,0 ppm é a dos hidrogênios alifáticos, onde se observam apenas singletos. Os hidrogênios próximos à amina terciária são os mais desblindados e aparecem na seguinte ordem decrescente de deslocamento químico: H16, H15 e H22. Por fim, aparece o sinal referente aos hidrogênios metílicos, que são os mais blindados, sendo observados em 2,23 ppm [86, 87].

#### 5.1.4

#### Espectroscopia eletrônica (UV-vis)

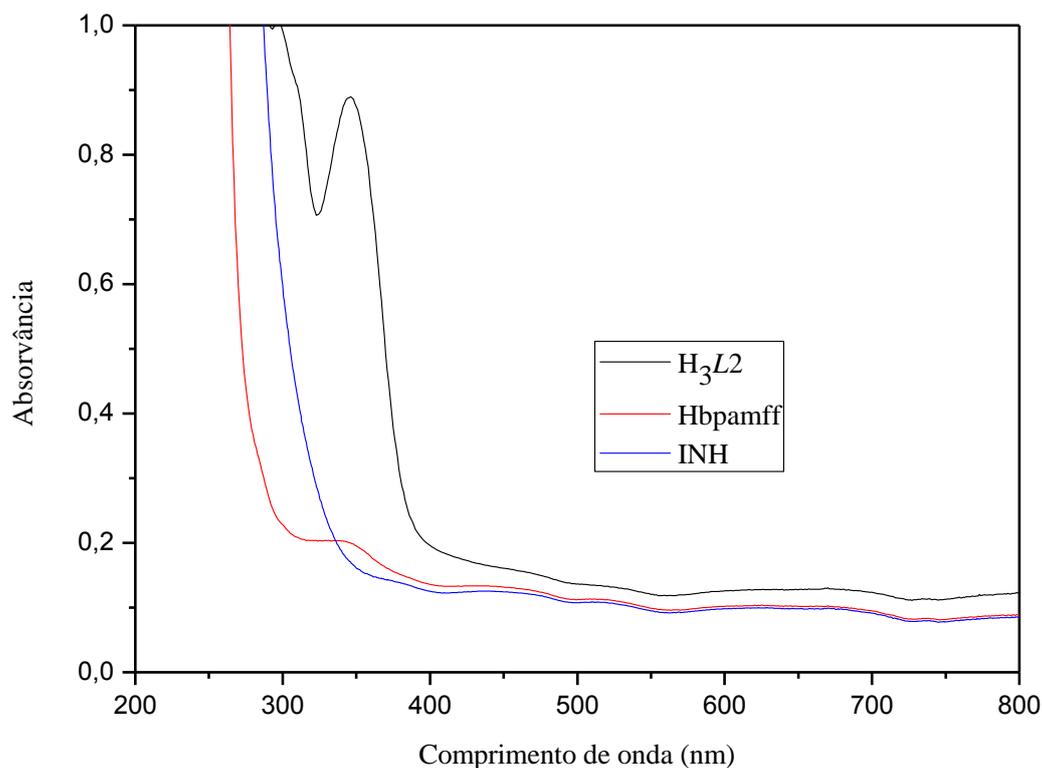


Figura 5.8 - Espectro eletrônico de H<sub>3</sub>L<sub>2</sub> em solução de DMSO, [H<sub>3</sub>L<sub>1</sub>] = 1,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>.

No espectro eletrônico do ligante H<sub>3</sub>L<sub>2</sub> foi observada , na região estudada, apenas uma banda na região de estudo (Figura 5.8). A banda de absorção observada no espectro está centrada em 347 nm, com uma absorvidade molar determinada igual a 88800 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. A absorção observada pode ser associada à transição permitida do

tipo ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) no cromóforo C=N, juntamente com a transição do tipo ( $n \rightarrow \pi^*$ ) no grupo carbonil, a qual ocorre na faixa de 340 à 440 nm [71, 72].

## 5.2

### Caracterização dos complexos binucleares de zinco(II), (3) e (4)

Os compostos de coordenação  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}2)] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (3) e  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}2)] \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (4) foram caracterizados através de análise elementar de CHN, ICP-OES, espectroscopia vibracional (IV e Raman) e eletrônica (UV-vis), e análise termogravimétrica. Em virtude da baixa solubilidade os compostos 3 e 4 não puderam ser caracterizados pela técnica de ressonância magnética nuclear. A abordagem seguida foi a mesma utilizada para o ligante  $\text{H}_3\text{LI}$ . Os dados decorrentes dessas análises serão discutidos a seguir, com exceção da análise elementar e da determinação das porcentagens de Zn, cujos resultados já foram tratados na parte experimental do trabalho.

#### 5.2.1 Espectroscopia vibracional

Os espectros de infravermelho e Raman dos compostos 3 e 4 podem ser observados nas Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12, respectivamente. Em ambos os espectros, há bandas características do ligante. Entretanto, os padrões de absorção não são idênticos para 3 e 4. No caso de 3 são observadas também bandas relacionadas à presença do íon acetato. A seguir, uma listagem completa de todas as absorções referentes a esses complexos (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 3**

Infravermelho: 3785 (o), 3434 (m), 3075 (f), 3031 (o), 3004 (f), 2924 (f), 2853 (f), 1662 (f), 1604 (F), 1564 (m), 1512 (F), 1480 (m), 1443 (m), 1370 (m), 1291 (m), 1270 (o), 1242 (o), 1225 (f), 1180 (f), 1156 (f), 1099 (f), 1036 (f), 1020 (f), 989 (f), 960 (f), 920 (f), 883 (f), 862 (f), 811 (f), 761 (f), 735 (f), 708 (f), 676 (f), 655 (f), 629 (f), 597 (f), 555 (f), 530 (f), 505 (f), 490 (o)  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman: 3490 (f), 3379 (f), 3076 (f), 2924(f), 2864 (f), 2725 (f), 1600 (m), 1561 (F), 1504 (F), 1464 (f), 1443 (f), 1361(F), 1332(f), 1268 (f), 1243 (f), 1212 (f), 1180 (f), 1153 (f), 1067 (f), 1030 (F), 988 (f), 922 (f), 778 (f), 740 (f), 668 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

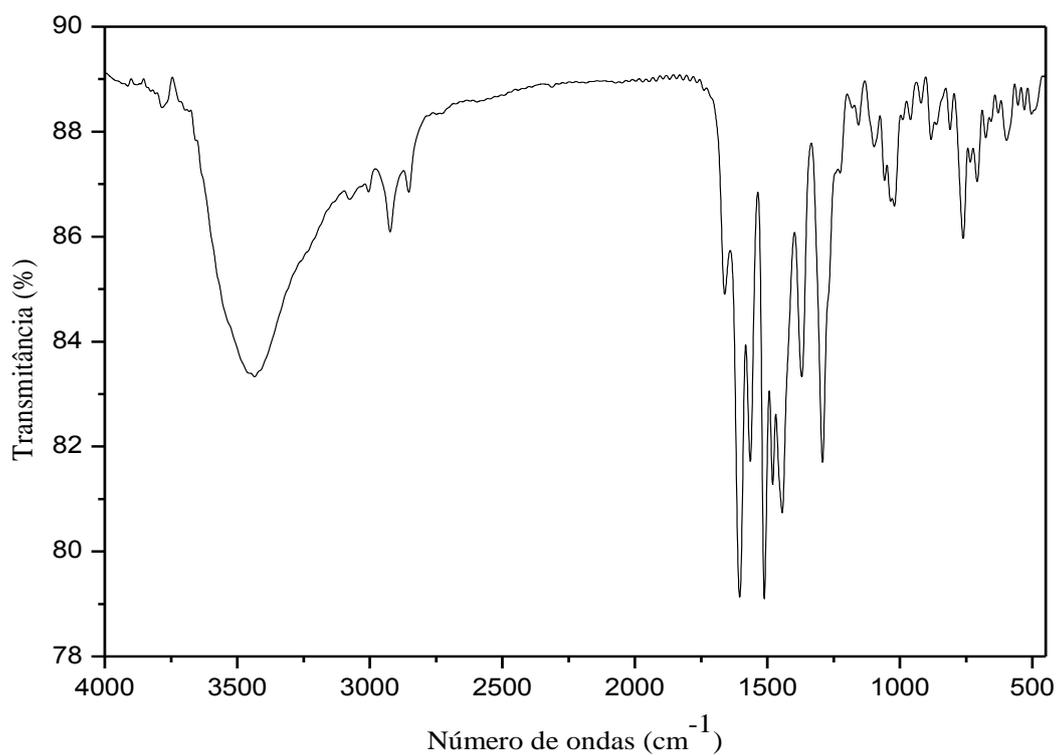
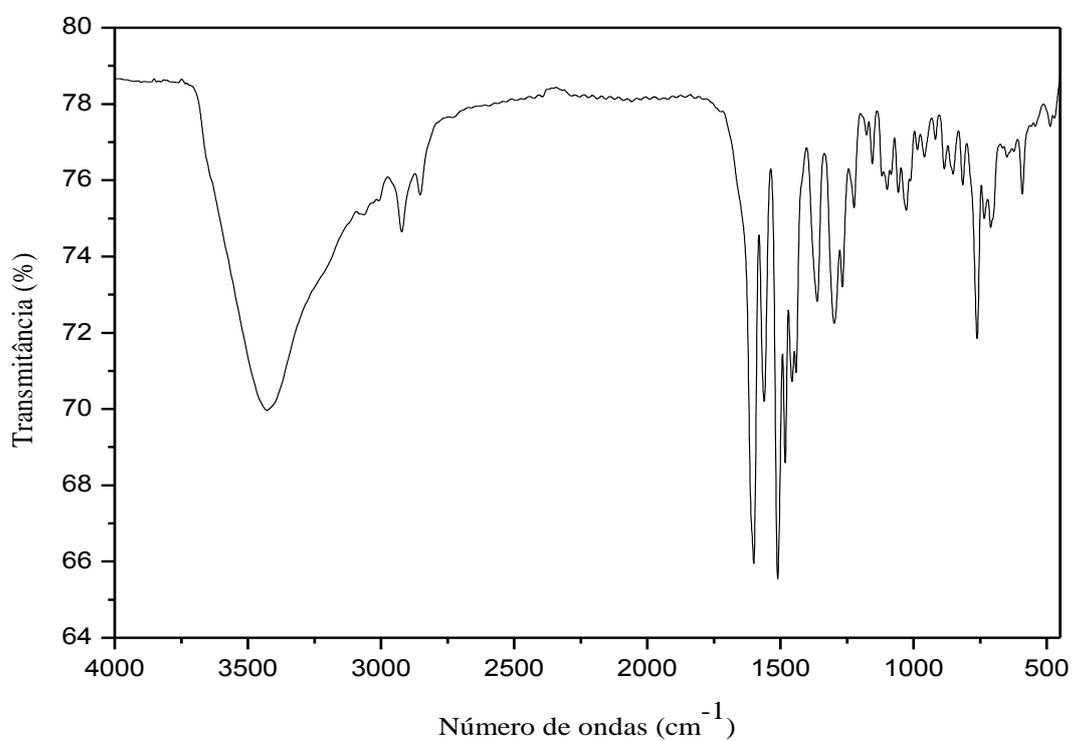
- **Composto 4**

Infravermelho: 3429 (m), 3064 (o), 3008 (o), 2923 (f), 2853 (f), 2730 (o), 1601 (F), 1562 (m), 1510 (F), 1482 (m), 1459 (m), 1363 (m), 1298 (m), 1268 (f), 1225 (f), 1177 (f), 1155 (o), 1116 (f), 1100 (f), 1086 (o), 1057 (f), 1029 (f), 985 (f), 960 (f), 919 (f), 884 (f), 852 (f), 815 (f), 762 (m), 734 (f), 709 (f), 648 (f), 623 (o), 592 (f), 543 (o), 487 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman: 3396 (f), 3348 (f), 3064 (f), 2928 (f), 2861 (f), 1612 (m), 1600 (m), 1560 (F), 1500 (F), 1464 (f), 1440 (f), 1400 (f), 1374 (F), 1358 (F), 1336 (m), 1268 (f), 1208 (f), 1175 (f), 1154(f), 1065(f), 1025 (F), 984 (f), 920 (f), 850 (f), 780 (f), 740 (f), 710 (f), 668 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 5. 3 - Principais bandas de IV e Raman experimental para  $\text{H}_3\text{L}1$ , compostos 3 e 4

Banda ( IV/ Raman) $\text{cm}^{-1}$	$\text{H}_3\text{L}2$	Composto 3	Composto 4
$\nu(\text{O-H})_{\text{fenol}}$	3413 / -	-	-
$\delta(\text{C-O-H})_{\text{fenol}}$	1365 / -	-	-
$\nu(\text{C-O})_{\text{fenol}}$	1250 / -	1225 / -	1225 / -
$\nu(\text{N-H})_{\text{amida}}$	3209 / -	-	-
$\nu(\text{C=O})_{\text{amida I}}$	1687 / -	-	-
$\nu(\text{C-O})_{\text{forma enólica}}$	-	1370 / 1361	1363/1358
$\nu(\text{N=C-O})_{\text{forma enólica}}$	-	1512 / 1504	1510/1500
$\nu(\text{O-H})_{\text{ponte}}$	-	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	-	1604 / 1600	-
$\nu_{\text{a}}(\text{COO}^-)$	-	1443 / 1443	-
$\nu(\text{Cl-O})_{\text{perclorato}}$			

Figura 5.9 - Espectro de infravermelho do composto **3** (amostragem: pastilha de KBr).Figura 5.10 - Espectro de infravermelho do composto **4** (amostragem: pastilha de KBr).

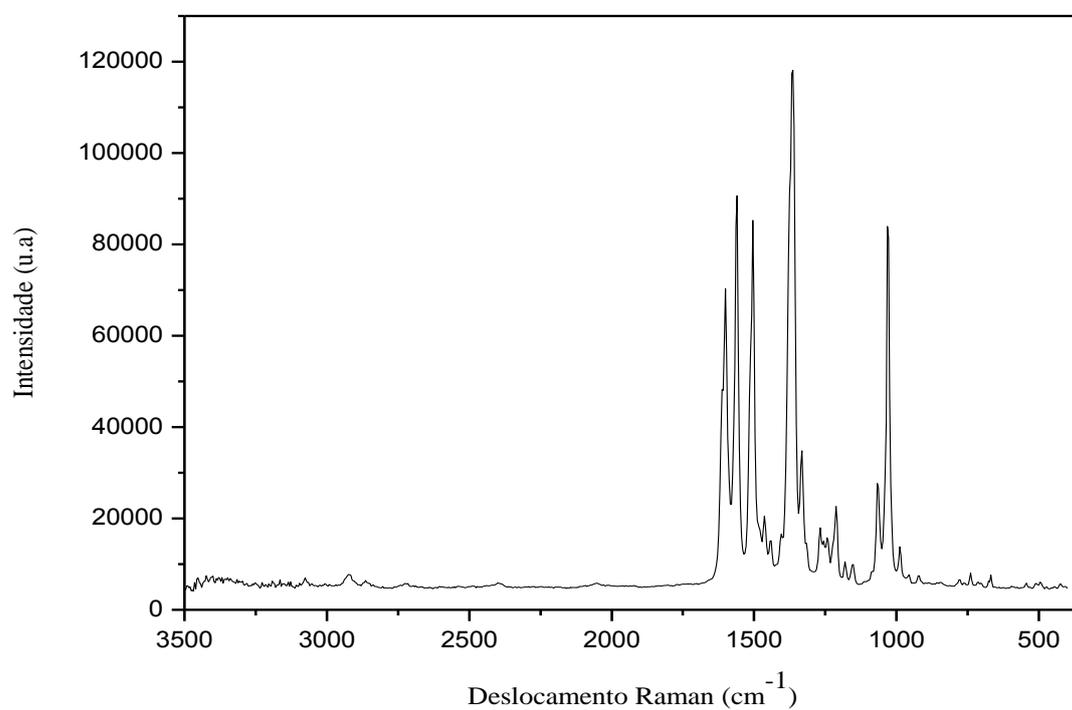


Figura 5.11 - Espectro Raman do composto 3.

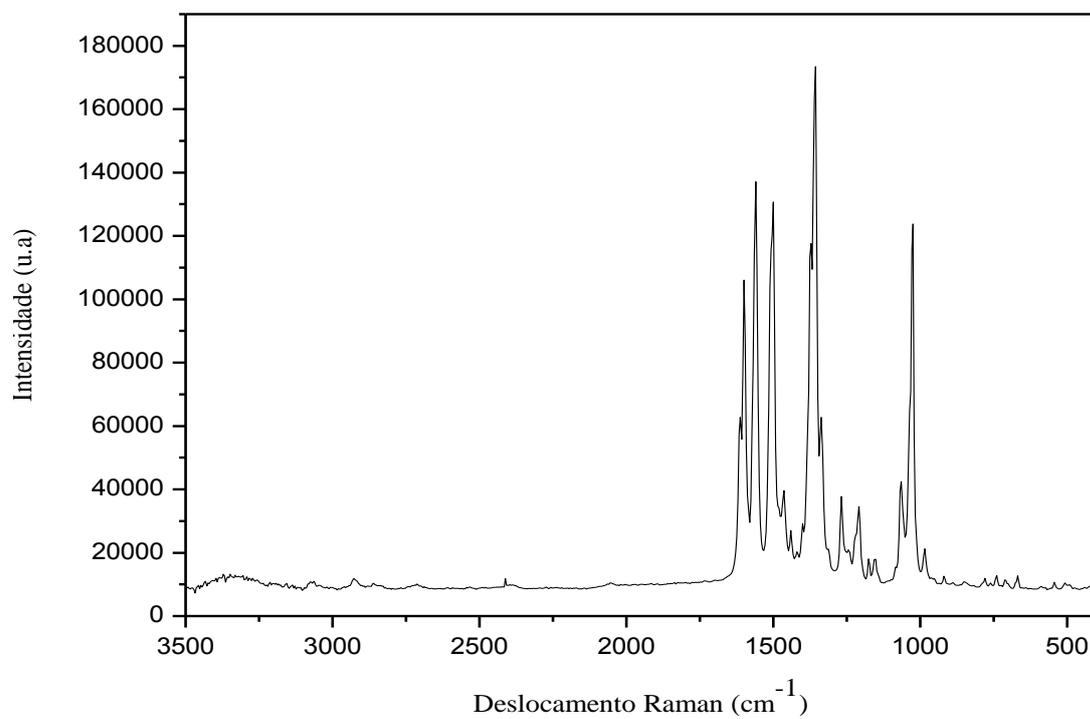


Figura 5.12 - Espectro Raman do composto 4.

A espectroscopia vibracional permitiu investigar o modo de coordenação do ligante  $H_3L2$ . Assim, o desaparecimento, no espectro de ambos os complexos, da banda de estiramento N–H que estava presente no espectro de infravermelho do ligante em  $3209\text{ cm}^{-1}$ , é um indicativo de que a coordenação ocorreu na forma enólica, ou seja, com o ligante totalmente desprotonado. Portanto, a absorção referente ao estiramento da ligação C–O enólica, a qual possui caráter mais próximo ao de uma ligação simples após a coordenação, é muito característica em ambos os compostos, aparecendo como uma banda de média intensidade nos espectros de infravermelho, em  $1370$  e  $1363\text{ cm}^{-1}$  para **3** e **4**, 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  $1361$  e  $1358\text{ cm}^{-1}$  para **3** e **4**, respectivamente. Já no ligante  $H_3L2$  foi observada, no espectro de infravermelho, uma banda de média intensidade situada em  $1365\text{ cm}^{-1}$ , porém essa absorção foi associada à deformação angular  $\delta(C-O-H)$  dos grupamentos fenólicos presente na molécula do ligante [68,73].

Outro fato útil para comprovar a coordenação enólica é o surgimento de bandas de forte intensidade na região de  $1515$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , nos espectros de infravermelho e Raman de ambos os complexos. Essas absorções são comuns em complexos com ligantes enolizados e estão associadas à vibração de estiramento N=C–O. Nos espectros de infravermelho dos compostos **3** e **4**, foram observadas bandas de forte intensidade, referente a este estiramento, em  $1512$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Já nos espectros Raman, esta absorção foi observada em  $1504\text{ cm}^{-1}$  para **3** e em  $1500\text{ cm}^{-1}$  para **4** [73]. É importante ressaltar que essas bandas não foram observadas nos espectros de infravermelho e Raman do ligante  $H_3L2$  livre, o que reforça ainda mais a coordenação do ligante na forma enólica.

A vibração associada ao estiramento C=N da função imina foi observada em  $1618\text{ cm}^{-1}$  em ambos os espectros do ligante. Já nos complexos, essa frequência foi deslocada para valores menores, e apareceu nos espectros de infravermelho como uma banda intensa em  $1604\text{ cm}^{-1}$  (**3**) e em  $1601\text{ cm}^{-1}$  (**4**). Nos espectros Raman esta absorção também foi observada e apareceu como uma banda de média intensidade em  $1600\text{ cm}^{-1}$  para ambos os complexos [68,74, 75].

A banda de forte intensidade associada ao estiramento C–O dos grupamentos fenólicos foi observada no espectro de infravermelho do ligante  $H_3L2$  em  $1250\text{ cm}^{-1}$ , porém em ambos os complexos essa banda se vê deslocada para frequências menores, diminuindo também a sua intensidade. Em **3** e **4**, essa absorção foi observada nos espectros de infravermelho em  $1225\text{ cm}^{-1}$ . Já nos espectros Raman, esta banda não foi identificada com segurança [68,69,73,75].

Assim como nos compostos **1** e **2**, a principal diferença entre os complexos **3** e **4** está relacionada ao tipo de ponte exógena presente em cada estrutura. Com isso, os espectros vibracionais do composto **3** foram comparados não só com os espectros do composto **4**, mas também com os espectros de complexos binucleares de zinco que possuíam suas estruturas determinadas por difração de raios X, e onde o carboxilato apresentava-se em diferentes formas de coordenação [81, 82].

Assim, no complexo **3**, as frequências no espectro de infravermelho em,  $1604$  e  $1443\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta$  aproximadamente  $160\text{ cm}^{-1}$ ) estão associadas aos estiramentos assimétrico e simétrico do carboxilato [ $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_s(\text{COO}^-)$ ], respectivamente, e são um indicativo ao modo de coordenação na forma bidentada em ponte. Assim como no composto **1**, acredita-se que a frequência associada ao estiramento assimétrico do ânion carboxilato esteja encoberta pela forte banda associada ao grupamento imínico em  $1604\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho e em  $1600\text{ cm}^{-1}$  no Raman [75,81, 82].

As frequências associadas à deformação angular das águas (coordenadas ou de hidratação) não foram observadas nos espectros de infravermelho e Raman de **3** e **4**. Este fato pode ser atribuído ao encobrimento da banda de deformação angular da água, de baixa intensidade e comumente encontrada na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , pela absorção associada ao estiramento C=N do grupo imínico, que aparece com forte intensidade próximo a  $1600\text{ cm}^{-1}$  em ambos os compostos [68,75].

Assim, propõe-se que, tanto em **3** quanto em **4**, o ligante binucleante  $H_3L2$  coordene-se de forma completamente desprotonada ( $L2^{3-}$ ) a dois íons zinco(II). Um dos íons  $\text{Zn}^{+2}$  estaria coordenado aos nitrogênios amínico e ao nitrogênio piridínico originário do hbpa. O envolvimento deste nitrogênio na esfera de coordenação foi proposto baseado em dados da literatura referentes a complexos em que o hbpa foi

utilizado na síntese dos ligantes [86, 87, 88]. Os outros átomos envolvidos na coordenação são os oxigênios de ambos os grupamentos fenólicos e o oxigênio da ponte exógena. Já o outro íon zinco(II) estaria coordenado ao nitrogênio imínico e aos oxigênios enólico, fenólico e ao oxigênio da ponte  $\mu$ -hidroxo ou acetato. O átomo de oxigênio fenólico central atuaria como ponte endógena entre os metais e cada um dos complexos teria, por sua vez, uma ponte exógena acetato ou  $\mu$ -hidroxo, o que garantiria a neutralidade elétrica das espécies [86, 87, 88].

### 5.2.2

#### 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 5.4 e 5.5, estão descritas as etapas de decomposição correspondentes, bem como a massa perdida, por mol de complexo, em cada uma delas. As Figuras 5.13 e 5.14 representam as curvas termogravimétricas dos compostos **3** e **4**, respectivamente.

Tabela 5.4 - Análise Termogravimétrica do composto **3**

<b>Etapa</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	1,4%	9,73 (9,01)	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O
<b>2</b>	100 - 520	57,9%	402,7	-
<b>3</b>	520 - 700	18,9%	140,3	-
<b>Resíduo estável</b>	700	21,8%	151,6 (162,8)	2 ZnO

Tabela 5.5 - Análise Termogravimétrica do composto 4

<b>Etapa</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	3,72%	24,9 (27,03)	1½ H <sub>2</sub> O
<b>2</b>	100 - 500	52,7%	354	-
<b>3</b>	500 - 700	18,5%	124	-
<b>Resíduo estável</b>	700	25%	167,8(162,8)	2 ZnO

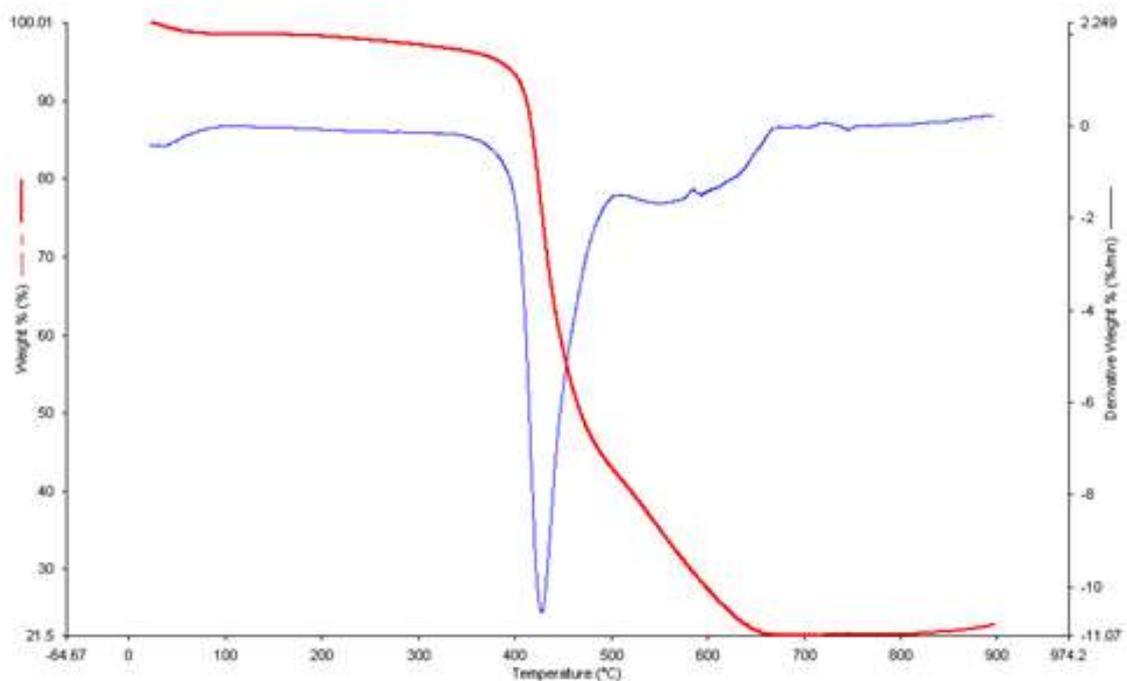


Figura 5.13 - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do composto **3**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento:  $10,00\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

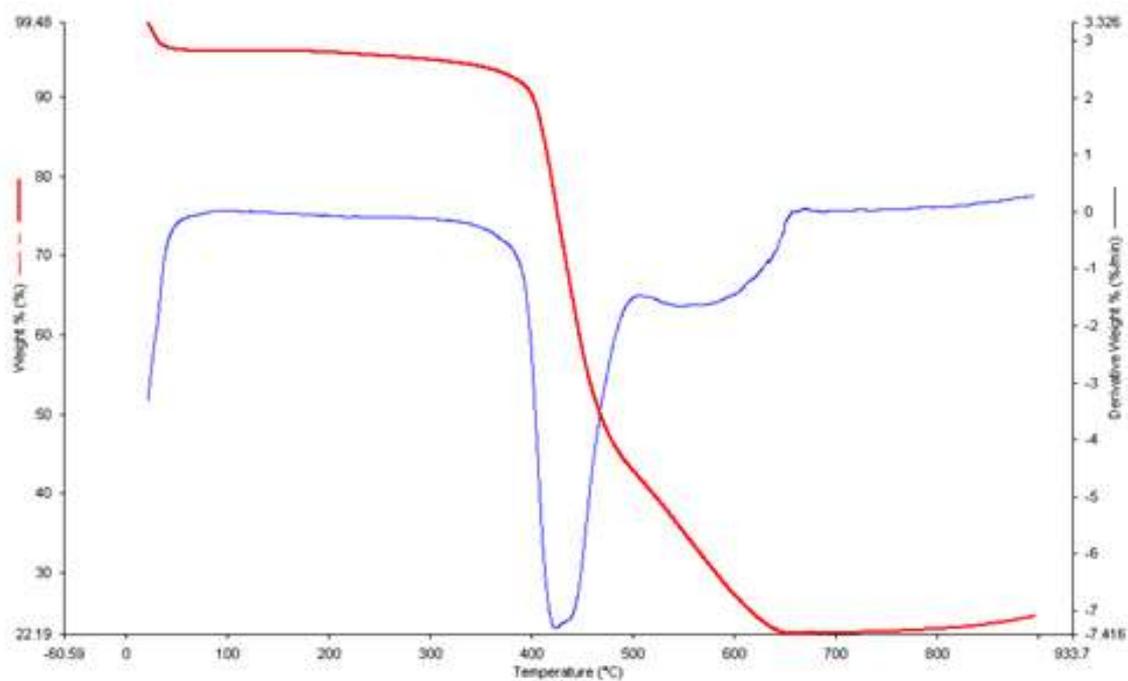


Figura 5.14 - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do composto **4**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento:  $10,00\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

O processo de decomposição de ambos os compostos ocorreu em três etapas e em 700 °C resultou num resíduo estável, o qual, em ambos os casos, foi atribuído a dois equivalentes de ZnO. A curva TG para o composto **3** mostra que a primeira etapa de decomposição ocorreu no intervalo 20-100 °C, onde houve uma perda de massa de 1,4%, que corresponde a 9,73 g mol<sup>-1</sup> de complexo, valor este próximo à massa de ½ molécula de água (9,01 g). Isto significa que o complexo perde ½ molécula de água de hidratação. Na segunda etapa, entre 100-520 °C houve perda de massa de 57,9%, o que corresponde a 402,7 g mol<sup>-1</sup> do complexo. Na terceira etapa, entre 520 – 700 °C houve perda de massa de 18,9%, o que corresponde a 140,3 g mol<sup>-1</sup> de complexo.

Na primeira etapa da decomposição de **4**, ocorrida na faixa de 20-100 °C houve uma perda de massa de 3,72%, correspondente a 24,9 g mol<sup>-1</sup> de complexo. Este valor pode ser atribuído à massa de 1½ moléculas de água de hidratação (27,03 g). Já na segunda etapa, observada entre 100-500 °C, houve perda de massa de 52,7%, que corresponde a 354 g mol<sup>-1</sup> de complexo. Na terceira etapa, aferida na faixa 500-700 °C, houve perda de massa de 18,5 %, correspondente a 124 g mol<sup>-1</sup> do complexo.

Assim, em ambos os complexos (**3** e **4**) nós teríamos os íons zinco(II) coordenados a cinco átomos doadores, o que atribuiria a estes íons numero de coordenação igual a cinco, tendo a pirâmide de base quadrada como provável geometria adotada [81,85]. A Figura 5.15 apresenta as estruturas propostas para estes compostos.

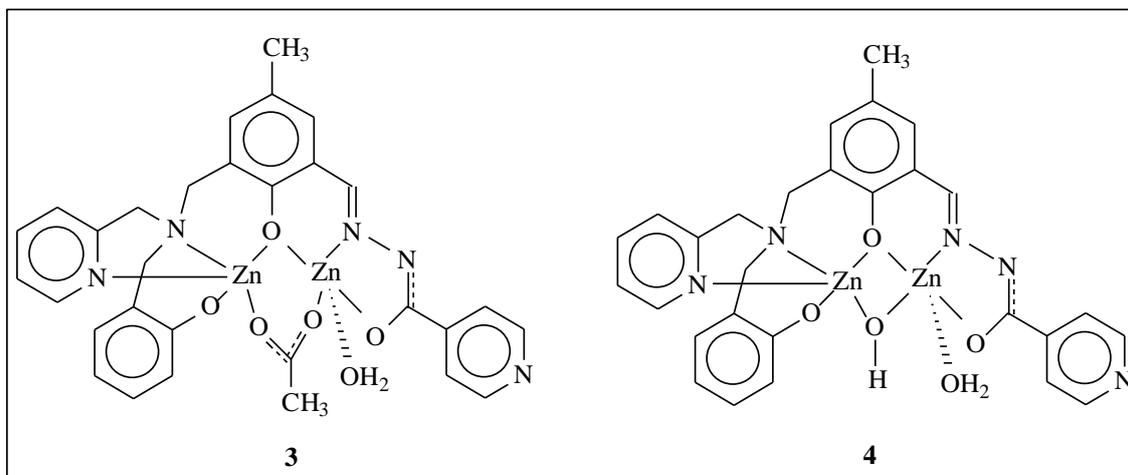


Figura 5.15 – Estrutura para os compostos **3** e **4**.

## 5.2.3

## Espectroscopia eletrônica (UV-vis)

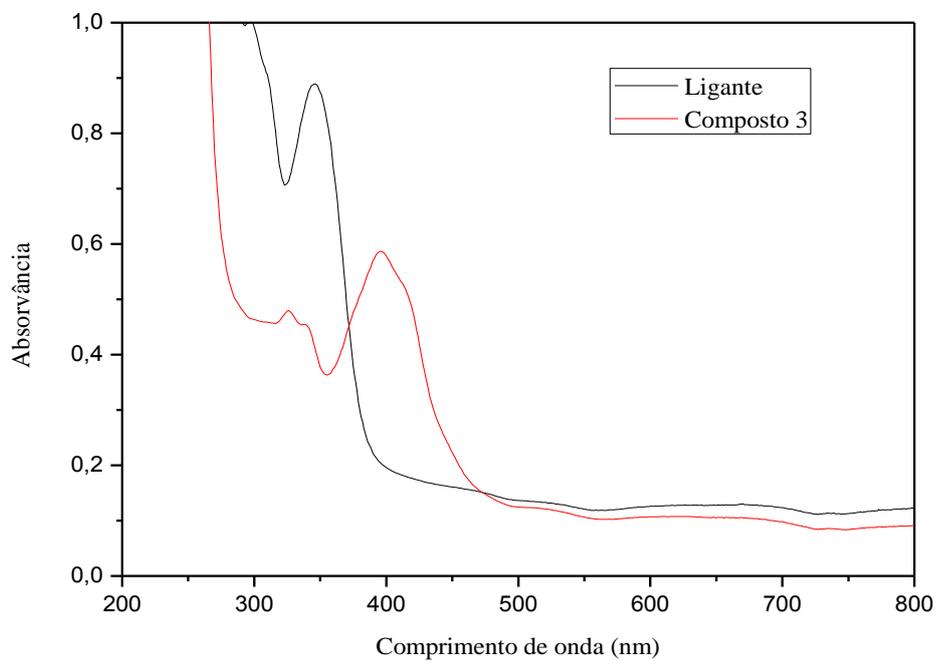


Figura 5.16 - Espectro eletrônico do composto **3** em solução de DMSO, [composto **3**] =  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

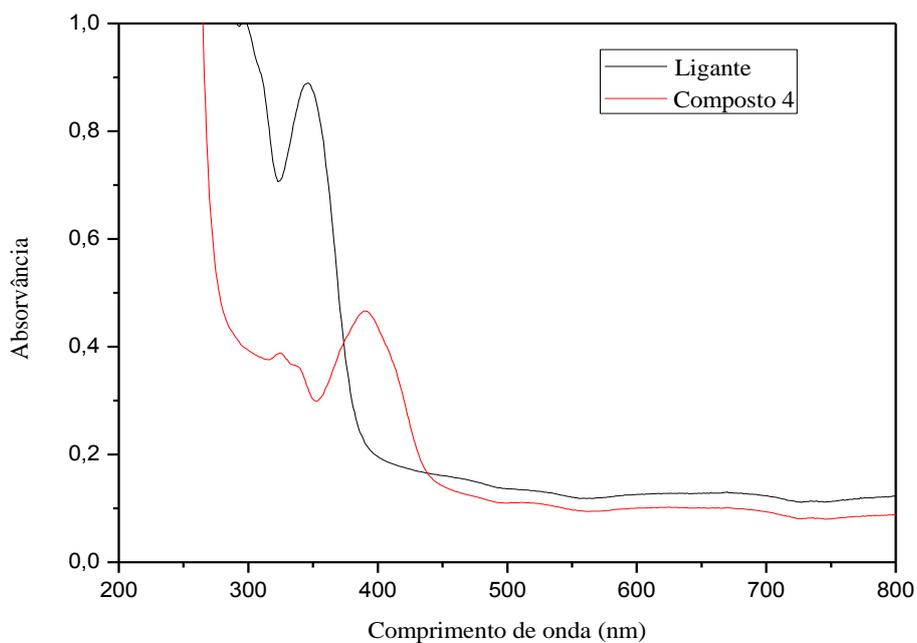


Figura 5.17 - Espectro eletrônico do composto **4** em solução de DMSO, [composto **4**] =  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam os espectros de absorção na região do UV-vis para os complexos metálicos **3** e **4**, respectivamente. As bandas de absorção observadas nos espectros desses compostos estão principalmente associadas a transições internas do ligante, fato que também foi observado nos espectros dos compostos **1** e **2**. Outro tipo de absorção que deve ser levado em consideração está relacionado à transferência de carga do tipo metal  $\rightarrow$  ligante (TCML), visto que transições do tipo  $d-d$  não ocorrem para o íon  $Zn^{2+}$ , de configuração eletrônica  $[Ar] 3d^{10}$  [85].

Os espectros de ambos os compostos apresentaram bandas com máximos em comprimentos de onda muito semelhantes, porém com intensidades distintas. Para **3**, a primeira banda observada foi centrada em 326 nm e apresenta uma absorvidade molar ( $\epsilon$ ) de  $23950 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A segunda banda tem seu máximo em 339 nm e possui absorvidade molar de  $22650 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A terceira banda centra-se em 396 nm e apresentou uma absorvidade molar de  $29300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

No composto **4**, a primeira banda observada centra-se em 324 nm e apresenta uma absorvidade molar ( $\epsilon$ ) de  $17600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A segunda banda tem máximo em 366 nm com absorvidade molar de  $18300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A terceira e última banda observada encontra-se em 389 nm e possui absorvidade molar de  $23350 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

A ocorrência das absorções observadas nos espectros de ambos os complexos apresentarem um valor de absorvidade molar mais elevado do que o seu respectivo ligante, indica a ocorrência de absorções associadas a transferências de carga do tipo metal  $\rightarrow$  ligante [71]. Os coeficientes de absorção molar da espécie  $\mu$ -acetato são maiores que os da espécie  $\mu$ -hidróxido, fato este já observado nos espectros de **1** e **2**.

### 5.3

#### Caracterização dos complexos heterobinucleares de FeCu (5) e FeZn (6)

Os compostos de coordenação  $[\text{FeCu}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{L2})]\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (5) e  $[\text{FeZn}(\mu\text{-OH})(\text{L2})]\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (6) foram caracterizados através de análise elementar de CHN, ICP-OES, espectroscopia vibracional (IV e Raman) e eletrônica, assim como análise termogravimétrica. Os dados decorrentes dessas análises serão discutidos a seguir, com exceção daqueles de análise elementar e determinação das porcentagens dos metais, cujos resultados já foram tratados na parte experimental do trabalho.

#### 5.3.1

##### Espectroscopia vibracional

Os espectros de infravermelho e Raman dos compostos 5 e 6 podem ser observados nas Figuras 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21, respectivamente. Em todos os espectros, são observadas as bandas características do ligante. A seguir, uma listagem completa de todas as absorções referentes a esses complexos (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 5**

Infravermelho: 3429 (m), 3016 (o), 2921 (o), 2857 (o), 2299 (o), 1605 (F), 1547 (m), 1509 (F), 1441 (f), 1362 (m), 1301 (o), 1262 (f), 1234 (f), 1176 (f), 1115 (F), 1061 (m), 1004 (o), 959 (o), 927 (f), 866 (f), 812 (o), 760 (m), 713 (f), 623 (f), 535 (o)  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman: 1607 (F), 1567 (m), 1552 (m), 1510 (F), 1447 (f), 1377 (F), 1263 (f), 1216 (f), 1060 (m), 1033 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Composto 6**

Infravermelho: 3417 (m), 2917, 1599 (F), 1566 (F), 1500 (F), 1453 (m), 1444 (m), 1358 (m), 1290 (m), 1270 (m), 1234 (f), 1180 (f), 1115 (F), 1090 (F), 1024 (o), 968 (o), 919 (f), 881 (f), 849 (f), 759 (m), 699 (o), 628 (f), 594 (o), 518 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman: 1596 (m), 1564 (m), 1501 (F), 1447 (m), 1386 (m), 1332 (f), 1282 (m), 1214 (f), 1044 (m), 628 (f), 611(m)  $\text{cm}^{-1}$ .

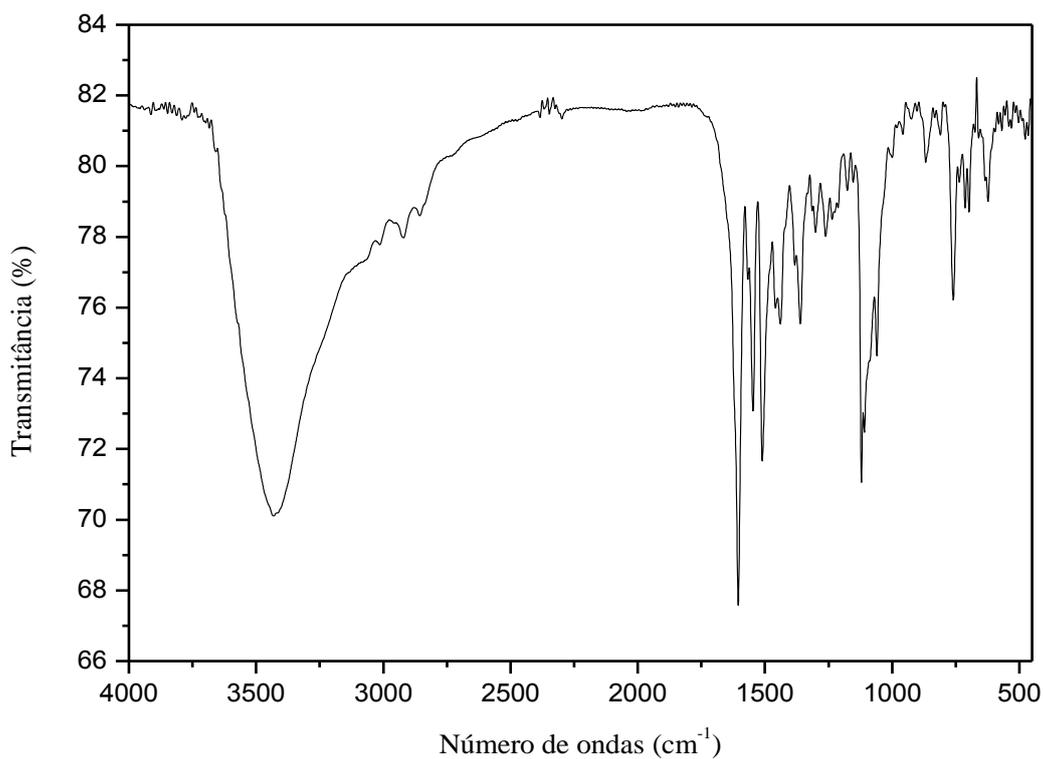


Figura 5.18 - Espectro de infravermelho do composto **5** (amostragem: pastilha de KBr).

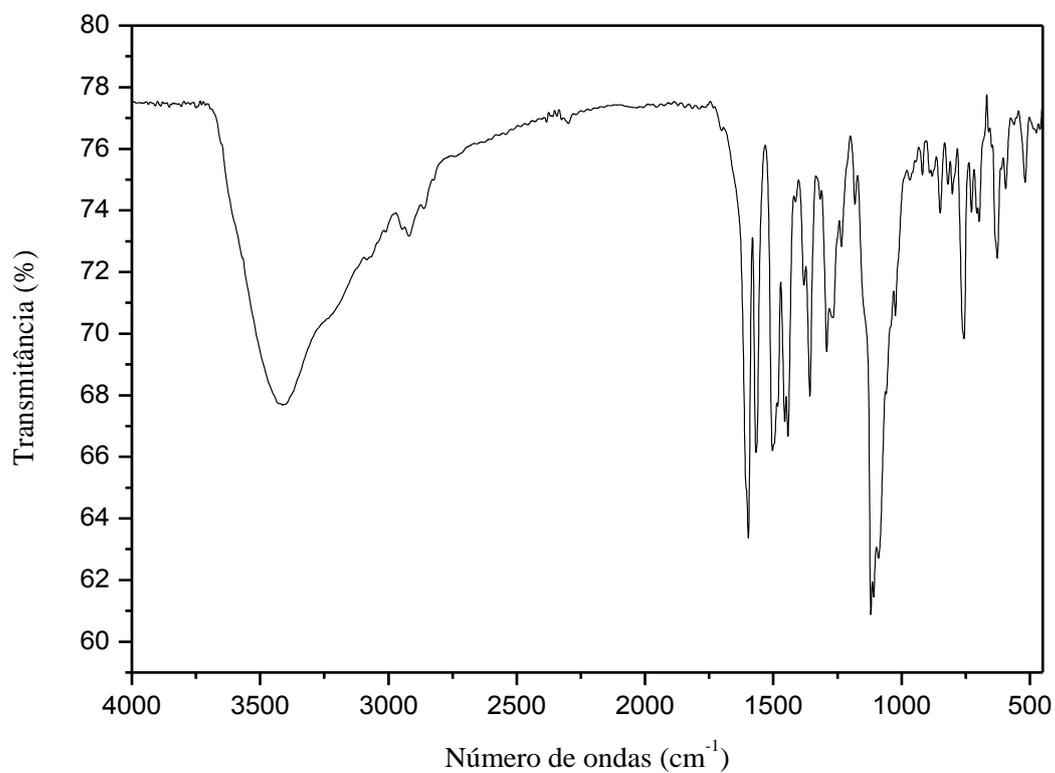


Figura 5.19 - Espectro de infravermelho do composto **6** (amostragem: pastilha de KBr).

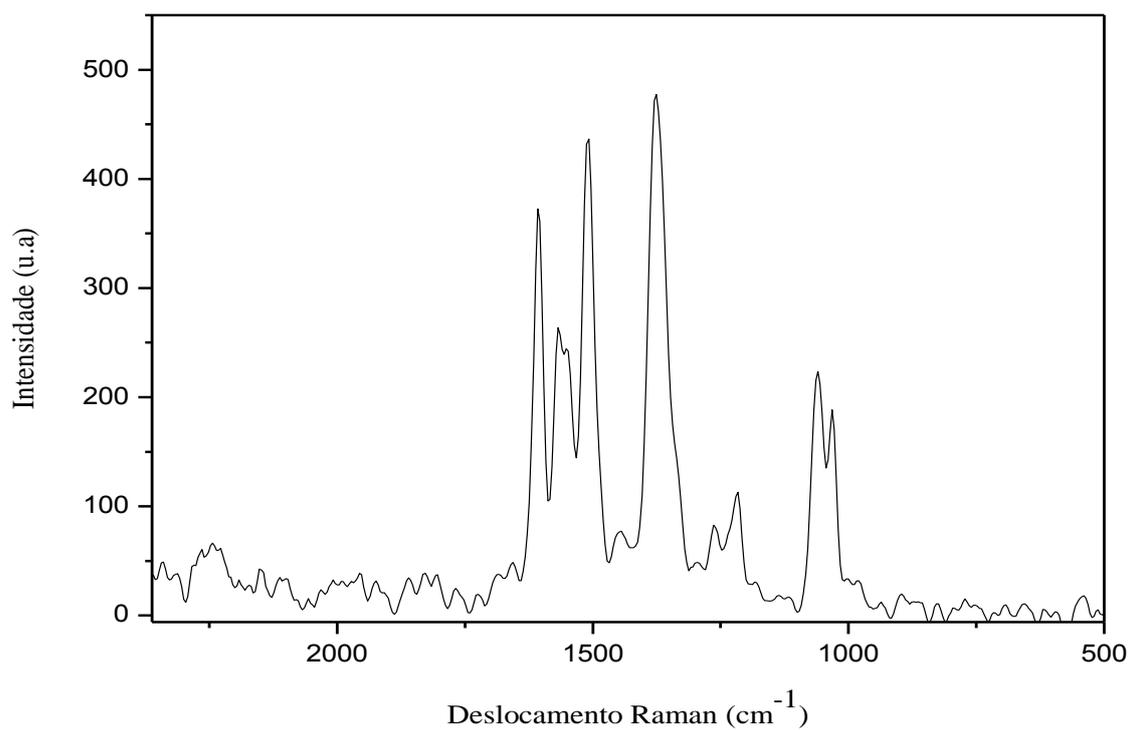


Figura 5.20 - Espectro Raman do composto 5.

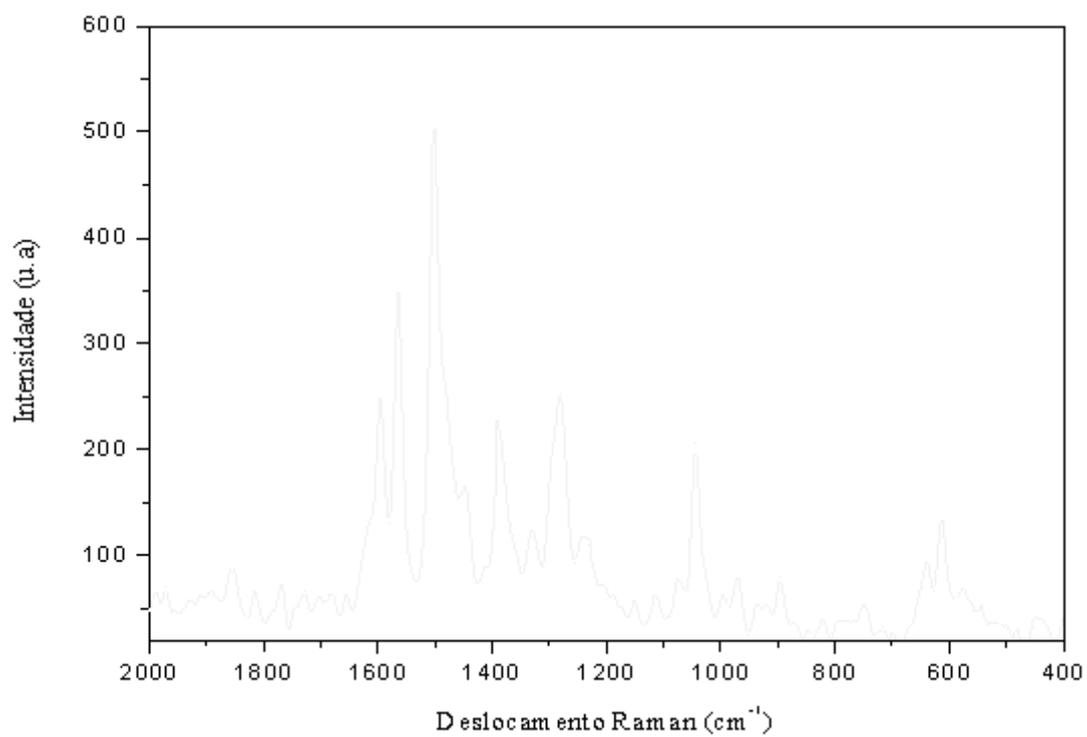


Figura 5.21 - Espectro Raman do composto 6.

Tabela 5.6- Principais bandas de IV e Raman experimental para H<sub>3</sub>L1, compostos 5 e 6

Banda ( IV/ Raman) cm <sup>-1</sup>	H <sub>3</sub> L2	Composto 5	Composto 6
$\nu(\text{O-H})_{\text{fenol}}$	3413 / -	-	-
$\delta(\text{C-O-H})_{\text{fenol}}$	1365 / -	-	-
$\nu(\text{C-O})_{\text{fenol}}$	1250 / -	1234/1216	1234//1214
$\nu(\text{N-H})_{\text{amida}}$	3209 /-	-	-
$\nu(\text{C=O})_{\text{amida I}}$	1687/-	-	-
$\nu(\text{C-O})_{\text{forma enólica}}$	-	1362/1377	1358/1386
$\nu(\text{N=C-O})_{\text{forma enólica}}$	-	1509/1510	1500/1501
$\nu(\text{O-H})_{\text{ponte}}$	-	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	-	-	-
$\nu_{\text{a}}(\text{COO}^-)$		-	-
$\nu(\text{Cl-O})_{\text{perclorato}}$		1115, 920/ 1050, -	1115, 920/ 1050, -

Por apresentarem similaridade estrutural com os compostos 3 e 4, os espectros de 5 e 6 possuem muitas bandas em comum com os espectros daqueles. Assim, o desaparecimento, em ambos os complexos, da banda de estiramento N–H que estava presente no espectro de infravermelho do ligante em 3209 cm<sup>-1</sup> também nos dá um indicativo de que a coordenação ocorre na forma enólica [68, 69].

A banda absorção referente ao estiramento da ligação C–O enólica aparece como uma banda de média intensidade nos espectros de infravermelho, em 1362 e 1358 cm<sup>-1</sup> para 5 e 6, respectivamente. Já nos espectros de Raman dos referidos complexos esta absorção aparece em intensidades distintas, apresentando-se como uma banda de forte intensidade em 1377 cm<sup>-1</sup> no composto 5 e com média intensidade em 1386 cm<sup>-1</sup> em 6.

O surgimento de bandas de forte intensidade na região de 1500 à 1515 cm<sup>-1</sup>, nos espectros de infravermelho e Raman de ambos os complexos, reforça a proposta da coordenação do ligante H<sub>3</sub>L2 na forma enólica. Nos espectros de infravermelho para os compostos 5 e 6 foram observadas bandas de forte intensidade, referente a este

estiramento, em 1509 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Já nos espectros de Raman esta absorção foi observada em 1510  $\text{cm}^{-1}$  em **5** e em 1501  $\text{cm}^{-1}$  em **6** [73].

A vibração associada ao estiramento C=N da função imina foi deslocada para valores menores nos complexos, aparecendo nos espectros de infravermelho como uma banda intensa em 1605  $\text{cm}^{-1}$  (**5**) e em 1599  $\text{cm}^{-1}$  (**6**). Nos espectros Raman esta absorção também foi observada e apareceu no composto **5** como uma banda de forte intensidade em 1607  $\text{cm}^{-1}$ . Já no composto **6**, este modo foi observado em 1596  $\text{cm}^{-1}$ , como uma banda de média intensidade [68, 69, 74].

A banda de forte intensidade, associada ao estiramento C–O dos grupamentos fenólicos se vê deslocada para frequências menores e em menor intensidade em ambos os compostos. Essa absorção foi observada, nos espectros IV, em 1234  $\text{cm}^{-1}$ , em ambos os complexos. Já nos espectros Raman, a banda foi identificada em frequências menores ainda, localizando-se em 1216  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de **5** e em 1214  $\text{cm}^{-1}$  no de **6** [68, 69].

Similarmente ao ocorrido para **3** e **4**, as frequências associadas à deformação angular das águas (coordenadas ou de hidratação) não foram observadas nos espectros de infravermelho e Raman dos compostos **5** e **6**. Outra característica interessante que foi observada tanto nos espectros de infravermelho quanto Raman, de ambos os compostos, é a presença das bandas características do íon perclorato. O íon perclorato na forma não coordenada apresenta duas bandas características. Uma na região próxima a 1100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) e outra perto de 940  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro IV de ambos os compostos, foram observadas uma banda intensa em 1115  $\text{cm}^{-1}$  e uma segunda banda próxima a 920  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro Raman desses compostos foi observada a presença de uma absorção de média intensidade próxima a 1050  $\text{cm}^{-1}$ . A segunda absorção característica do grupamento perclorato na forma de contra-íon, não foi observada no espectro de Raman dos compostos **5** e **6**. Através da comparação dos dados da literatura com as bandas observadas nos espectros dos compostos podemos confirmar a presença do perclorato na forma de contra-íon na estrutura de ambos os complexos [86, 87, 88, 89].

Portanto, propõe-se que, em ambos os compostos, o ligante binucleante  $\text{H}_3\text{L}_2$  coordene-se de forma completamente desprotonada ( $\text{L}_2^{3-}$ ) a dois íons metálicos, onde o íon Fe(III) estaria ligado ao sítio mais duro, constituído pelos nitrogênios amínico e piridínico e pelos oxigênios do grupamento fenólico (lateral e central). Já os íons Cu(II),

em **5**, e Zn(II), em **6**, estariam coordenados ao sítio mais macio, formado pelo nitrogênio imínico e pelos oxigênios enólico e fenólico (central). Este último átomo atuaria, em ambos os casos, como ponte endógena entre os metais e cada um dos complexos teria, por sua vez, uma ponte exógena do tipo  $\mu$ -hidroxo.

### 5.3.2

#### 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 5.7 e 5.8, estão descritas as etapas de decomposição correspondentes, bem como a massa perdida, por mol de complexo, em cada uma delas. As Figuras 5.22 e 5.23 representam as curvas termogravimétricas dos compostos **5** e **6**, respectivamente.

Tabela 5.7 - Análise Termogravimétrica do composto **5**

<b>Etapa</b>	<b><math>\Delta T</math> (°C)</b>	<b>Perda</b>	<b>Massa Exp. (Calc.)</b>	<b>Atribuições (fragmentos)</b>
<b>1</b>	20-100	1,4%	10,4 (9,02)	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O
<b>2</b>	100 - 330	12,9%	95,5	-
<b>3</b>	330 - 500	21,4%	158,6	-
<b>4</b>	500-760	15,9%	117,9	-
<b>5</b>	760-900	17,9%	132,7	-

Tabela 5.8 - Análise Termogravimétrica do composto 6

<b>Etapa</b>	<b><math>\Delta T</math> (°C)</b>	<b>Perda</b>	<b>Massa Exp. (Calc.)</b>	<b>Atribuições (fragmentos)</b>
<b>1</b>	20-100	1,55%	11,5(9,02)	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O
<b>2</b>	100 - 300	22,7%	168,7	-
<b>3</b>	300 - 600	43,3%	321,8	-
<b>4</b>	600-800	10,35%	76,9	-
<b>Resíduo</b>	800	22,1	164,2(161,2)	$\frac{1}{2}$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZnO

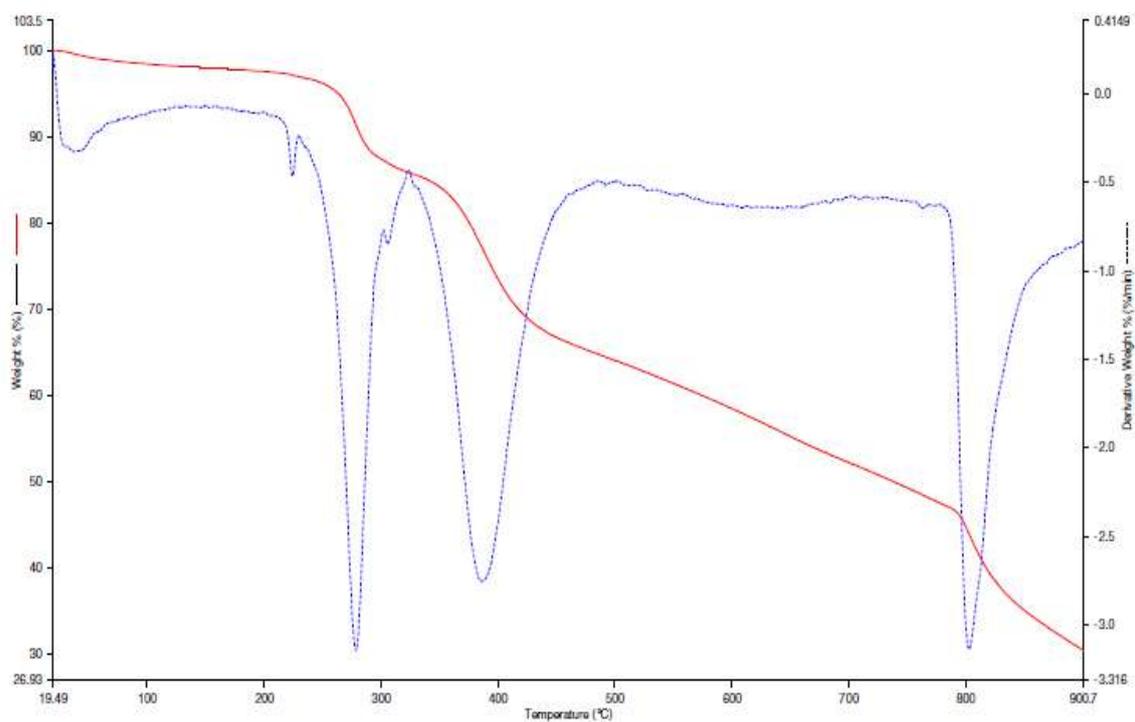


Figura 5.22 - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do composto **5**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento:  $10,00\text{ °C min}^{-1}$ .

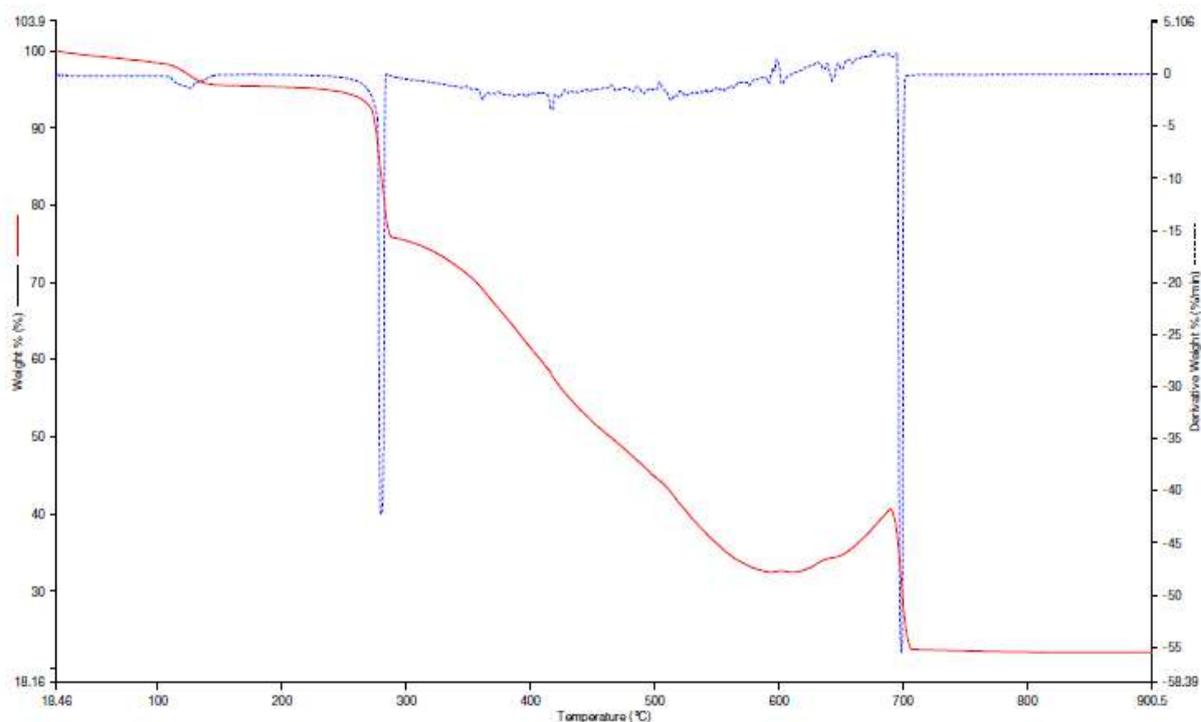


Figura 5.23 - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do composto **6**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento:  $10,00\text{ °C min}^{-1}$ .

Apesar da similaridade estrutural entre os compostos **5** e **6** o processo de decomposição dos dois ocorreu de forma bastante distinta. A decomposição termogravimétrica do composto **5** ocorreu em cinco etapas, onde, na primeira etapa desse processo (20-100 °C ), foi possível constatar a perda de massa de 1,4%, que corresponde a 10,4 g mol<sup>-1</sup> de complexo, valor este próximo à massa de ½ molécula de água (9,01 g). Devido ao intervalo de temperatura em que foi detectada essa perda, foi possível concluir que se trata da água presente na estrutura cristalina do complexo e não de uma água coordenada a um dos centros metálicos. As perdas de massa seguintes não puderam ser atribuídas a nenhuma parte integrante da molécula.

O processo de decomposição do composto **6** ocorreu de maneira mais simples que a decomposição do composto **5**. Na primeira etapa de decomposição, ocorrida na faixa de 20-100 °C, houve uma perda de massa de 1,55%, correspondente a 11,5 g mol<sup>-1</sup> de complexo. Este valor pode ser atribuído à massa de ½ H<sub>2</sub>O de água de hidratação (9,01 g). Nas etapas seguintes, as perdas de massa também não puderam ser atribuídas a nenhuma parte integrante da molécula. Ao final do processo, foi possível verificar a formação de um resíduo estável, o qual foi atribuído a uma mistura de ½Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZnO.

Assim, propõe-se que, em ambos os complexos, tanto os íons Fe<sup>3+</sup> como o íons Cu<sup>2+</sup> em **5** e Zn<sup>2+</sup> em **6**, estariam pentacoordenados. Os arranjos geométricos mais comumente encontrados para o número de coordenação cinco são a bipirâmide trigonal e a pirâmide de base quadrada. A Figura 5.24 apresenta as estruturas propostas para os compostos **5** e **6** [85].

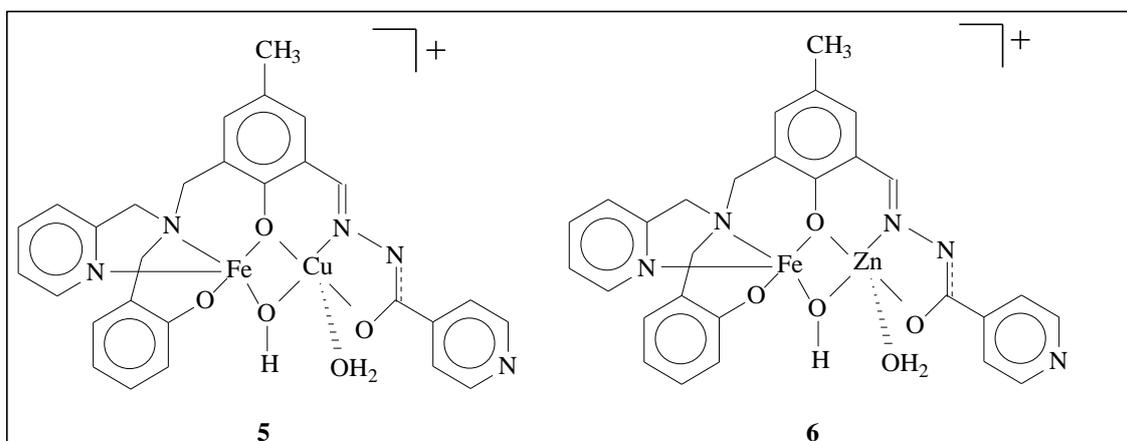


Figura 5.24 – Estrutura para os compostos **5** e **6**.

### 5.3.3

#### Espectroscopia eletrônica (UV-vis)

As Figuras 5.25 e 5.26 mostram, respectivamente, os espectros eletrônicos dos complexos **5** e **6** em solução de DMSO.

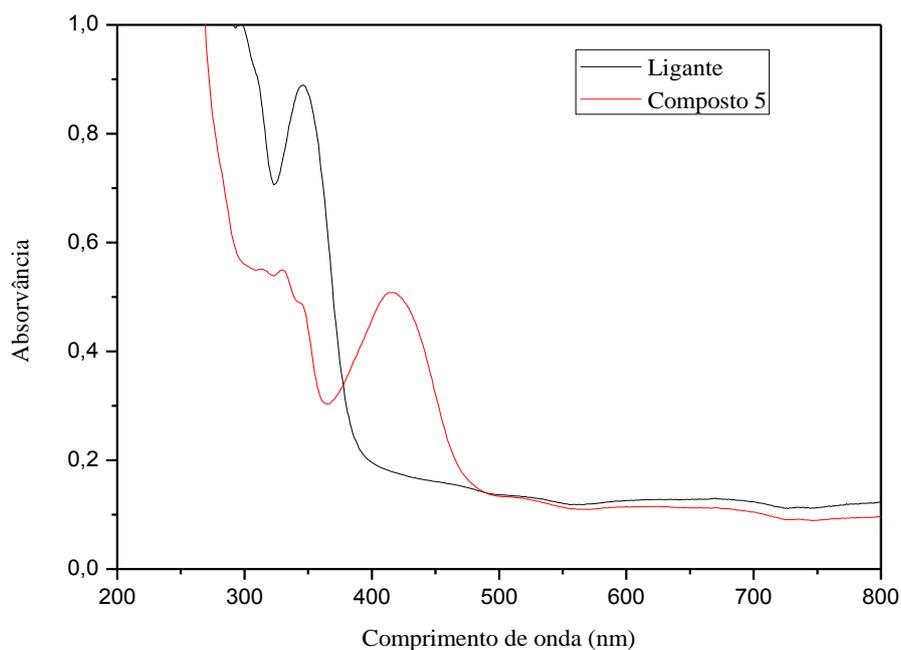


Figura 5.25 - Espectro eletrônico de **5** em solução de DMSO, [composto **5**] =  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

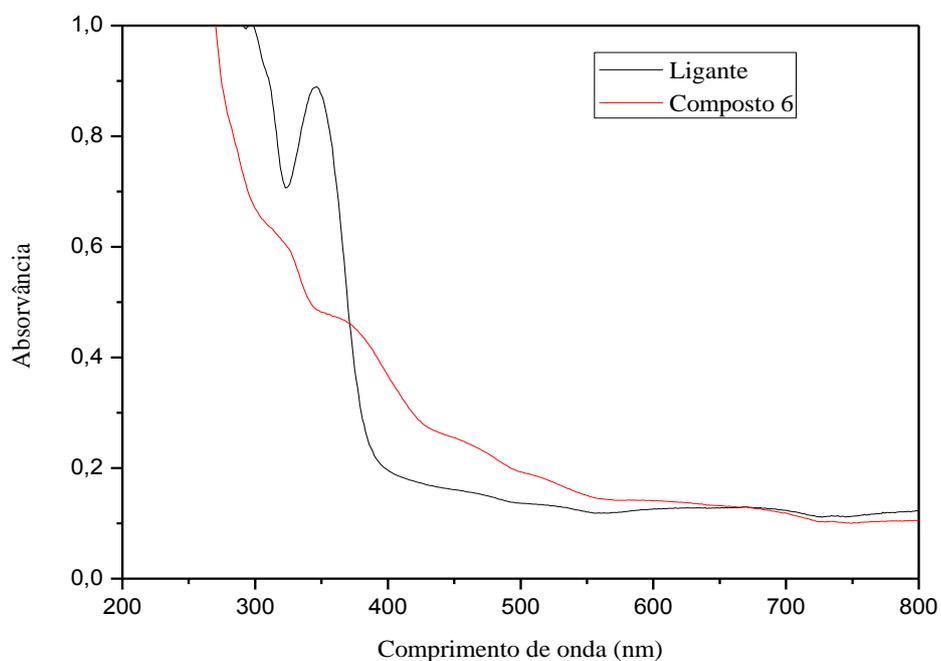


Figura 5.26 - Espectro eletrônico de **6** em solução de DMSO, [composto **6**] =  $2,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

O espectro do composto **5** apresentou quatro absorções na região de estudo. A primeira delas apresentou-se como um ombro e foi observada em 312 nm ( $\epsilon = 27500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). A segunda banda está presente em 329 nm ( $27500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Outro ombro em 346 nm ( $24200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) também foi observado. Por fim, a quarta banda do espectro centra-se em 414 nm ( $25400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

A primeira banda observada no espectro UV-vis do composto **6** está centrada em 325 nm ( $23920 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). A segunda banda, em 379 nm ( $17720 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). A terceira banda se apresentou bastante alargada, com máximo em 468 nm, e teve uma absorvidade molar de  $9440 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

A configuração eletrônica do íon  $\text{Fe}^{3+}$  é  $d^5$ . Assim, complexos deste íon com ligantes de campo fraco terão uma configuração de spin alto, com cinco elétrons desemparelhados. Assim, as transições d-d, que são proibidas pela regra de seleção de Laporte, também serão proibidas por spin e as respectivas bandas de absorção serão muito fracas. O estado de oxidação +2 é o mais estável para cobre, que neste estado tem configuração eletrônica  $d^9$ , logo tem um elétron desemparelhado. Seus compostos são geralmente coloridos, devido às transições d-d.

Complexos pentacoordenados apresentam normalmente duas categorias de geometria: piramidal de base quadrada e bipirâmide trigonal. Nos espectros eletrônicos de complexos piramidais de base quadrada são observadas uma banda de absorção mais intensa em alta energia (região visível) e uma menos intensa (ombro) em menor energia. Já os espectros de complexos bipirâmides trigonais são caracterizados por uma banda menos intensa em mais alta energia e uma outra de maior intensidade em menor energia. Assim, os espectros eletrônicos dos complexos podem fornecer informações a respeito da esfera de coordenação e da geometria da molécula. [90, 91].

Como dito anteriormente, complexos de cobre(II) e de Fe(III) possuem transições d-d proibidas por Laporte, as quais caracterizadas por baixos valores de coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ). Entretanto, bandas em maior energia, em relação à d-d, referente a transições de transferência de carga do tipo ligante  $\rightarrow$  metal (TCLM) ou metal  $\rightarrow$  ligante (TCML), podem ser observadas mais facilmente nos espectros.

Com isso, podemos atribuir as diferentes bandas observadas em ambos os espectros às transições que ocorrem no próprio ligante  $H_3L2$  envolvendo os orbitais  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ , com contribuições de transições de transferência de carga do tipo ligante  $\rightarrow$  metal (TCLM), que ocorrem na região de 310-380 nm, envolvendo os orbitais  $p\pi$  do fenolato para os orbitais  $d\sigma^*$  do íon  $Fe^{III}$  [71, 83, 90, 91].