

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese e caracterização de complexos de Pb(II) e Sn(II) com os
ligantes 2-benzoilpiridina semicarbazona e 2-benzoilpiridina-N(4)-
fenilsemicarbazona**

VINICIUS OLIVEIRA ARAUJO

Prof^a. Dra. VÂNIA DENISE SCHWADE

Março 2018

DOURADOS/MS

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

VINICIUS OLIVEIRA ARAUJO

**Síntese e caracterização de complexos de Pb(II) e Sn(II) com os
ligantes 2-benzoilpiridina semicarbazona e 2-benzoilpiridina-N(4)-
fenilsemicarbazona**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, desenvolvido na Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Vânia Denise Schwade

**Março 2018
DOURADOS/MS**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

A663S Araújo, Vinícius Oliveira
Síntese e caracterização de complexos de Pb(II) e Sn(II) com os ligantes 2-benzoilpiridina semicarbazona e 2-benzoilpiridina-N(4)-fenilsemicarbazona / Vinícius Oliveira Araújo. –2018.
96f.

Orientadora: Prof^a. Dra. Vânia Denise Schwade.
Dissertação (Mestrado em Química)–Universidade Federal da Grande Dourados, 2018.

1. Ligações químicas. 2. Orbitais moleculares. 3. Compostos químicos – Forças intermoleculares. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.



Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Síntese e caracterização de complexos de Pb(II) e Sn(II) com os ligantes 2-benzoilpiridina semicarbazona e 2-benzoilpiridina-N(4)-fenilsemicarbazona", de autoria de Vinicius Oliveira Araujo, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Vânia Denise Schwade

Profa. Dra. Vânia Denise Schwade (Orientadora-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Eliandro Faoro

Prof. Dr. Eliandro Faoro
Membro Examinador (UFGD)

Jandira Aparecida Simoneti

Profa. Dra. Jandira Aparecida Simoneti
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 06 de março de 2018.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre esteve presente nesta jornada, iluminando-me e guiando-me para o melhor caminho.

Aos meus pais e irmãos, por tudo o que fizeram por mim. Sempre se esforçando para fazer com que essa concretização fosse possível e também por apoiarem-me durante essa etapa, sempre me encorajando a vencer todos os obstáculos.

À professora Dr^a Vânia, pela orientação e dedicação concedida, por sua paciência e pela oportunidade de ter realizado pesquisas ao seu lado.

Aos professores do grupo de pós-graduação em química da UFGD, que me ensinaram, apoiaram e ajudaram com o desenvolvimento não só do projeto, mas como pessoal.

Aos amigos de graduação, Leticia Espindola, Isabela Tomitão, Juliana Rodrigues, Rafael Dias, que permaneceram comigo mesmo pós curso.

A minha parceira Delaine Queiroz, por dividir momentos inesquecíveis ao meu lado durante os últimos anos.

A Kátia Tenório, por ter me encorajado a entrar no mestrado, por me auxiliar em momentos de dificuldade tanto pessoal quanto financeiro, por ter acreditado em mim até quando eu já não acreditava, e principalmente, pela sua amizade.

Aos meus amigos, Camila Ferraz, Katia Emiko, Tainara Andrade, Emily Coelho, Ariadne Galassi, Grasielle Santana, assim como todos os demais, agradeço à ótima companhia e amizade. Sigo a minha caminhada feliz em saber que sempre terei vocês comigo.

A Cleide Menezes e sua família que estiveram sempre presentes na minha caminhada, na qual tive sua vida como espelho me encorajando para nunca desistir por maior que fossem os obstáculos.

A banca examinadora que aceitou participar da avaliação deste trabalho.

Aos órgãos fomentadores pelo suporte financeiro.

RESUMO

Embora chumbo e estanho exibam grande diversidade em suas propriedades, ambos apresentam similaridades, como a formação de compostos binários com outros elementos, com números de coordenação de 2 a 10. Pb(II) Sn(II) formam complexos estáveis com ligantes contendo átomos doadores tanto macios quanto duros. Derivados de hidrazonas, assim como semicarbazonas, possuem grande importância na química de coordenação, pois atuam como doadores de pares eletrônicos, e, com isso, formam complexos com um número expressivo de diferentes cátions metálicos, resultando em compostos que apresentam variadas características e funções. Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados dois ligantes (2-benzoilpiridina semicarbazona (**HL·HCl**) e N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona (**HL^{Ph}·HCl**)) e sete compostos de coordenação (ou oito, considerando a obtenção do composto **1** com diferentes solvatos). A partir de **HL·HCl**, foram obtidos os compostos de Pb(II): bis{(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-chumbo(II)} bis(dimetilformamida) solvato, [Pb(HL)Cl₂]₂·2DMF (**1a**); bis{(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-chumbo(II)} pentahidratado, [Pb(HL)Cl₂]₂·5H₂O (**1b**); bis{(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]nitrato-chumbo(II)} tetraidratado, [Pb(HL)(NO₃)Cl]₂·4H₂O (**2**) e bis{(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]tiocianato-chumbo(II)}, [Pb(HL)(SCN)Cl]₂ (**3**). A partir de **HL^{Ph}·HCl** foram obtidos compostos de Pb(II) e Sn(II), sendo: bis{(μ₃-cloro)(di-μ-cloro)[di-N(4)-fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-dichumbo(II)}, [Pb(HL^{Ph})Cl₂]₄ (**4**); bis{(μ₃-cloro)(di-μ-nitrato)[di-N(4)-fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-dichumbo(II)}, [Pb(HL^{Ph})(NO₃)Cl₂]₄ (**5**); bis{(μ₃-cloro)(di-μ-tiocianato)[di-N(4)-fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-dichumbo(II)}, [Pb(HL^{Ph})(SCN)Cl₂]₄ (**6**) e bis{(μ-cloro)[N(4)-fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-estanho(II)}, [Sn(HL^{Ph})Cl₂]₂ (**7**). Os ligantes e todos os compostos foram analisados por FT-IR e TG-DSC (exceto TG-DSC para **1b** e **7**). A análise por DRX em monocristal foi possível para os compostos **HL^{Ph}·HCl**, **1a**, **1b**, **2**, **4** e **7**. Medidas de DRX em pó foram realizadas para **1a**, **2** e **4**. Observou-se, por meio de DRX em monocristal, que para os compostos **1** e **2** houve formação de dímeros com ligações Cl em ponte (μ-cloro) e redes poliméricas supramoleculares via interações Pb...O e ligações de hidrogênio. O composto **4** apresentou-se em forma de tetrâmero com ligações ponte (μ-cloro) e (μ₃-cloro), formando uma rede polimérica supramolecular por meio de interações π...π e ligações de hidrogênio. O composto **7**, diferente dos compostos de Pb(II), apresenta o íon Sn(II), em que há a formação de pseudo-dímeros por meio de interações Sn...Cl (sendo essas responsáveis pelas ligações ponte (μ-cloro) e ligações de hidrogênio). Os espectros no infravermelho dos compostos de coordenação mostraram coordenação dos ligantes hidrazona de forma neutra, com pequeno deslocamento da banda de νC=O para menores frequências. Análise térmica (TG-DSC) foi realizada a fim de verificar a estequiometria e a estabilidade térmica dos compostos, demonstrando maior estabilidade para o tetrâmero **4**, e menor para o dímero **2**. Por meio da técnica de DRX em pó, com a comparação de difratogramas experimentais e simulados, foi possível observar a pureza dos compostos **1a**, **2** e **4**.

Palavras-chave: interações intermoleculares, chumbo (II), estanho (II), difração de raios X.

ABSTRACT

Although lead and tin exhibit great diversity in their properties, both elements show similarities, such as the formation of binary compounds with other elements, with coordination numbers of 2 to 10. Pb(II) and Sn(II) form stable complexes with ligands containing both soft and hard donor atoms. Hydrazone derivatives as well as semicarbazones have great importance in the coordination chemistry, because they act as donors of electron pairs, and, with this, form complexes with an expressive number of different metallic cations, resulting in compounds that show variable characteristics and functions. In this work there were synthesized and characterized two ligands (2-benzoylpyridine semicarbazone (**HL·HCl**) and *N*-4-phenyl-2-benzoylpyridine semicarbazone (**HL^{Ph}·HCl**)) and seven coordination compounds (or eight, considering the obtention of compound **1** with different solvate molecules). From **HL·HCl**, were obtained the Pb(II) compounds: bis{(μ-chloro)[phenyl-2-pyridinyl(methylene)semicarbazone]chloro-lead(II)} bis(dimethylformamide) solvate, [Pb(HL)Cl₂]₂·2DMF (**1a**); bis{(μ-chloro)[phenyl-2-pyridinyl(methylene)semicarbazone]chloro-lead(II)} pentahydrate, [Pb(HL)Cl₂]₂·5H₂O (**1b**); bis{(μ-chloro)(phenyl-2-pyridinyl(methylene)semicarbazone)nitrate-lead(II)} tetrahydrate, [Pb(HL)Cl₂]₂·4H₂O (**2**) and bis{(μ-chloro)[phenyl-2-pyridinyl(methylene)semicarbazone]thiocyanate-lead(II)}, [Pb(HL)(SCN)Cl]₂ (**3**). From **HL^{Ph}·HCl** there were obtained Pb(II) and Sn(II) compounds, being: bis{(μ₃-chloro)(di-μ-chloro)[di-N(4)-phenyl-2-pyridinyl(methylene)semicarbazone]chloro-dilead(II)}, [Pb(HL^{Ph})Cl₂]₄, (**4**); bis{(μ₃-chloro)(di-μ-nitrate)[di-N(4)-phenyl-2-pyridinyl(methylene)semicarbazone]-chloro-dilead(II)}, [Pb(HL^{Ph})(NO₃)Cl₂]₄ (**5**); bis{(μ₃-chloro)(di-μ-thiocyanate)[di-N(4)-phenyl-2-pyridinyl(methylene)semicarbazone]chloro-dilead(II)}, [Pb(HL^{Ph})(SCN)Cl₂]₄ (**6**) and bis{(μ-chloro)[N(4)-phenyl-2-pyridinyl(methylene)semicarbazone]chloro-tin(II)}, [Sn(HL^{Ph})Cl₂]₂ (**7**). The ligands and all compounds were analyzed by FT-IR and TG-DSC (except TG-DSC for **1b** and **7**). Single crystal XRD analysis was possible for compounds **HL^{Ph}·HCl**, **1a**, **1b**, **2**, **4** and **7**. Powder XRD measurements were done for **1a**, **2** and **4**. By single crystal XRD it was observed that compounds **1** and **2** formed as dimers with bridging Cl bonds (μ-chloro), and supramolecular polymeric arrangement by Pb...O and hydrogen bonds. Compound **4** has presented tetrameric form with bridging bonds (μ-chloro) and (μ₃-chloro), forming a supramolecular polymeric network through π...π interactions and hydrogen bonds. Compound **7**, differently from Pb(II) compounds, presents the Sn(II) ion, in which pseudo-dimers are formed by Sn...Cl interactions (these been responsible for bridging (μ-chloro) and hydrogen bonds). The IR spectra of the coordination compounds showed the hydrazone ligands coordinated in the neutral form, with short shift of the νC=O band to lower frequencies. Thermal analysis (TG-DSC) was done in order to verify the stoichiometry and thermal stability of the compounds, demonstrating the higher stability for the tetramer **4**, and lower for the dimer **2**. By powder XRD technique, with the comparison of the experimental and simulated diffractograms, it was possible to observe the purity of compounds **1a**, **2** and **4**.

Keywords: intermolecular interactions, lead (II), tin (II), X-ray diffraction.

SUMÁRIO

RESUMO	
ABSTRACT	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ESQUEMAS	
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Química Supramolecular	16
1.2 Hidrazonas	16
1.3 Chumbo (II) e Estanho (II)	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 2-benzoilpiridina semicarbazona (HL)	21
3.1.1 Complexos com 2-benzoilpiridina semicarbazona, HL	22
3.2 N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona (HL^{Ph})	28
3.2.1 Complexos com N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona, HL ^{Ph}	28
3.3 Complexo de Pb(II) com di-2-piridilcetona semicarbazona HL^(py)	33
3.4 Complexo de Sn(II) com ligante nitrogenado	37
4 PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1 Metodologia Sintética	39
4.1.1 Síntese de cloridrato de 2-benzoilpiridina semicarbazona, HL·HCl e cloridrato de N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona HL ^{Ph} ·HCl	39
4.1.2 Síntese dos compostos [Pb(HL)Cl(μ-Cl)] ₂ ·2DMF, (1a) [Pb(HL)Cl(μ-Cl)] ₂ ·5H ₂ O (1b), [Pb(HL)(NO ₃)(μ-Cl)] ₂ ·4H ₂ O (2), [Pb(HL)(SCN)(μ-Cl)] ₂ (3), [Pb(HL ^{Ph})Cl(μ ₃ -Cl)(μ-Cl ₂)] ₂ (4), [Pb(HL ^{Ph})Cl(μ ₃ -Cl)(μ-(NO ₃) ₂)] ₂ (5), [Pb(HL ^{Ph})Cl(μ ₃ -Cl)(μ-SCN)] ₂ (6) e [Sn(HL ^{Ph})Cl(μ-Cl)] ₂ (7)	40
4.1.2.1 Síntese do complexo <i>bis</i> {(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno) semicarbazona]cloro-chumbo(II)} solvato, [Pb(HL)Cl ₂] ₂ ·xsolv (1a) e (1b)	41
4.1.2.2 Síntese do complexo <i>bis</i> {(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno) semicarbazona]nitrato-chumbo(II)} tetraidratado, [Pb(HL)(NO ₃)Cl] ₂ ·4H ₂ O (2)	42
4.1.2.3 Síntese do complexo <i>bis</i> {(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno) semicarbazona]tiocianato-chumbo(II)}, [Pb(HL)(SCN)Cl] ₂ (3)	43
4.1.2.4 Síntese do complexo <i>bis</i> {(μ ₃ -cloro)(di-μ-cloro)[di-N(4)-fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-dichumbo(II)}, [Pb(HL ^{Ph})Cl ₂] ₄ (4)	44

4.1.2.5	Síntese do complexo <i>bis</i> {(μ_3 -cloro)(di- μ -nitrato)[di-N(4)-fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-dichumbo(II)}, [Pb(HL ^{Ph})(NO ₃)Cl ₂] ₄ (5)	44
4.1.2.6	Síntese do complexo <i>bis</i> {(μ_3 -cloro)(di- μ -tiocianato)[di-N(4)-fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-dichumbo(II)}, [Pb(HL ^{Ph})(SCN)Cl ₂] ₄ (6)	45
4.1.2.7	Síntese do complexo <i>bis</i> {(μ -cloro)(fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona)cloro-estanho(II)}, [Sn(HL ^{Ph})Cl ₂] ₂ (7)	46
4.2	Caracterizações	47
4.2.1	Difração de raios X em monocristal (DRX em monocristal)	47
4.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho (<i>FT-IR</i>)	47
4.2.3	Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial simultânea (<i>TG-DSC</i>)	47
4.2.4	Difração de raios X em pó (DRX em pó)	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Difração de raios X em monocristal (DRX) para 1a, 1b, 2, 4, e 7	48
5.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) para HL·HCl, HL ^{Ph} ·HCl e compostos 1-7	65
5.3	Análise Termogravimétrica-Calorimétrica e Exploratória Diferencial Simultânea (TG-DSC) para HL·HCl, HL ^{Ph} ·HCl e compostos 1a, 2, 3, 4, 5, 6	77
5.4	Difração de raios X em pó (DRX em pó) para 1a, 2 e 4	86
6	CONCLUSÕES	89
7	REFERÊNCIAS	91
8	ANEXOS	95
	ANEXO 1	95
	ANEXO 2	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura genérica de hidrazona [9].....	17
Figura 2. Estrutura de 2-benzoilpiridina semicarbazona (HL) [17].....	21
Figura 3. Formação de dímero de HL a partir de interações intermoleculares N-H...O. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' 0,5-x, 0,5-y, 1-z [17].....	22
Figura 4. Estrutura do complexo $\{[Cu(L)(C_2N_3)] \cdot H_2O\}_n$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' 1,5-x, 0,5+y, +z, " x, 0,5-y, 0,5+z, "" x, 0,5-y, - 0,5+z [18].....	23
Figura 5. Estrutura do complexo $[Cu(L)(NCO)]$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' 1-x, 1-y, 1-z: " 1+x, 1+y, z, "" -x, -y, 1-z [21].....	24
Figura 6. Estrutura do complexo $[Cu(bpsc)(NCS)]_n$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' 1+x, y, z; " 3-x, 1-y, -z; "" 2-x, 1-y, -z [21].	25
Figura 7. Estrutura do complexo $[Cu(L)(NCS)]_n$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' 1+x, y, z; " 2+x, y, z; "" x, 1+y, z [21].	26
Figura 8. Estrutura de $[Cu(HL)Cl_2]$. Átomos de hidrogênio aromáticos e molécula de solvente foram omitidos para fins de clareza. Operador de simetria: ' -x, -y, 1-z [20].	27
Figura 9. Estrutura de $[Zn(HL)Cl_2]$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' x, 1-y, z; " 0,5+x, 0,5+y, -z [20].....	27
Figura 10. Estrutura da N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona, (HL^{Ph}) [22].	28
Figura 11. Estrutura de $[Cu(HL^{Ph})Br_2]$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' x, 2-y, -0,5+z; " x, 2-y, 0,5+z; "" x, y, -1+z [23].	29
Figura 12. Estrutura do complexo $[Cu(HL^{Ph})Cl_2]$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' 1-x, 1-y, z; " 1-x, -y, -; "" x, 1+y, z [23].	29
Figura 13. Estrutura do complexo $[Cu(L)(OAc)_2 \cdot H_2O]$. Operadores de simetria: ' 1-x, -y; 1-z, " -1+x, y, z; "" 2-x, -y, 1-z. A molécula de água solvato e átomos de H aromáticos foram omitidos para fins de clareza[22].	30
Figura 14. Estrutura do complexo $[Ni(HL^{Ph})_2](NO_3)_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operador de simetria: -0,5+x, 0,5-y, -0,5+z [25].....	30
Figura 15. Estrutura do complexo $[Cu(HL^{Ph})(N_3)]_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' -x, 2-y, -z; " -1+x, y, z; "" 1-x, 2-y, -z; "" -1+x, y, z [23].	32
Figura 16. Estrutura do complexo $[Cu(HL^{Ph})(SCN)(H_2O)]_2 \cdot (NO_3)_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operador de simetria: ' -x, -y, -z, " -x, -y, 1-z, "" -1+x, y, -1+z, "" 1-x, -y, 1-z [23].	32
Figura 17. Interações Pb...O para o composto $[Pb(HL^{Py})(NO_3)_2]$, Átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' 1-x, 1-y, 2-z; " -1-x, 1-y, 2-z [28].	34

Figura 18. Estrutura geométrica composto $[Pb(HL^{Py})(NO_3)_2]$. Átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'1-x, 1-y, 2-z, ''-1-x, 1-y, 2-z$ [28].	34
Figura 19. Estrutura e distância (Å) das interações $Pb \cdots N$ e $\pi \cdots \pi$ para os compostos (1), (2), (3) e (4) [29].	35
Figura 20. Distâncias (Å) das interações $Pb \cdots N(R1)$ e $Pb \cdots H$ para os compostos (1), (2), (3) e (4) [29].	35
Figura 21. Estrutura do complexo $[Pb(L^{Py})(NO_3)]_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operador de simetria: $'-x, 1-y, -z, ''-x, 0,5+y, -0,5-z, ''x, 0,5-y, 0,5+z, ''''-x, -0,5+y, -0,5-z$ [29].	36
Figura 22. Estrutura do complexo $[Pb(L^{Py})SCN]_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'1-x, -0,5+y, 0,5-z; ''2-x, 0,5+y, 0,5-z; ''''1-x, 0,5+y, 0,5+z; ''''''1-x, -0,5+y, -0,5-z$ [29].	36
Figura 23. Estrutura do complexo $[Pb(L^{Py})I]_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'1-x, -y, 1-z; ''1-x, -0,5+y, 1,5-z; ''x, 0,5-y, -0,5+z; ''''1-x, -0,5+y, 1,5-z$ [29].	37
Figura 24. Estrutura do complexo $[Pb(L^{Py})Cl]_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'1-x, 1-y, 1-z; ''1-x, -1,5+y, 1,5-z; ''x, 1,5-y, -0,5+z; ''''1-x, 0,5-y, 0,5+z; ''''''1-x, 0,5+y, 1,5-z; ''''''''-x, 1-z; y, 1,5-z$ [29].	37
Figura 25. Elipsóides térmicos anisotrópicos do composto 1a . Operadores de simetria: $'-x, 1-y, 1-z; ''1-x, 1-y, 1-z$.	50
Figura 26. Interações intermoleculares presentes no complexo 1a . Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria $'-x, 1-y, 1-z; ''1-x, 1-y, 1-z$.	51
Figura 27. Projeção do poliedro de coordenação bipiramidal pentagonal distorcido complexo 1a Operadores de simetria: $'-x, 1-y, 1-z; ''1-x, 1-y, 1-z$.	51
Figura 28. Elipsóides térmicos anisotrópicos do composto 1b . Operadores de simetria: $'1+x, y, +z; ''2-x, -1-y, 1-z$.	52
Figura 29. Projeção do poliedro de coordenação do centro metálico no composto 1b . Operador de simetria: $'1-x, -y, -z; ''-x, -y, -z$.	53
Figura 30. Interações entre dímeros por meio de interações $Pb \cdots O$ e ligações ponte $Pb-Cl-Pb$ composto 1b . Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'1-x, -y, -z; ''-x, -y, -z; ''''-1+x, 1+y, -1+z$.	53
Figura 31. Elipsóides Térmicos anisotrópicos do composto 2 . Operadores de simetria: $'-x, -y, 1-z; ''-1+x, y, -1+z; ''''0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$.	55
Figura 32. Projeção do poliedro de coordenação do centro metálico no composto 2 . Operador de simetria: $''0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$.	56
Figura 33. Interações entre dímeros por meio de ligações de hidrogênio e interações $Pb \cdots O$ composto 2 . Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'-x, -y, 1-z; ''-1+x, y, -1+z; ''''0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$.	56
Figura 34. Elipsóides térmicos anisotrópicos de $HL^{Ph} \cdot HCl$. Operadores de simetria: $'x, 0,5-y, 0,5+z; ''-x, 0,5+y, 0,5-z$.	58
Figura 35. Interações intermoleculares presentes no estado sólido para $HL^{Ph} \cdot HCl$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operações de simetria $'x, 0,5-y, 0,5+z; ''-x, 0,5+y, 0,5-z$.	58

Figura 36. Elipsoides térmicos anisotrópicos para complexo 4 . Operador de simetria: '1 - x, -y, -z; 'x, 1 +y, z; "' -x, -y, -z.	60
Figura 37. Interações através de ligações de hidrogênio e $\pi \cdots \pi$ entre os anéis aromáticos presentes no composto 4	60
Figura 38. Projeção das interações $\pi \cdots \pi$ presente no composto 4 . Operadores de simetria: '1 -x, -y, -z; 'x, 1 +y, z; "' -x, -y, -z.	61
Figura 39. Projeção do poliedro de coordenação do átomo de Pb2 geometria bipiramide pentagonal distorcida, similar é observado para Pb1. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operador de simetria: ' 1 -x, -y, -z.	61
Figura 40. Elipsoides térmicos anisotrópicos para complexo 7 . Operador de simetria: '1 - x, 2 -y, -z; ' 1 -x, 0,5 +y,0,5 +z.	63
Figura 41. Geometria octaédrica distorcida 7 . Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operador de simetria: '1 - x, 2 -y, -z.	63
Figura 42. Formação de dímeros por meio de interações Pb \cdots Cl para composto 7 . Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: '1 - x, 2 -y, -z; ' 1 -x, 0,5 +y,0,5 +z.	64
Figura 43. Espectro no infravermelho de HL·HCl.	66
Figura 44. Espectro no infravermelho de HL ^{Ph} ·HCl.	67
Figura 45. Espectros no infravermelho para HL·HCl e 1a	68
Figura 46. Espectros no infravermelho para HL·HCl e 1b	69
Figura 47. Espectros no infravermelho para HL·HCl e 2	70
Figura 48. Espectros no infravermelho para HL·HCl e 3	71
Figura 49. Espectros no infravermelho para HL ^{Ph} ·HCl e 4	72
Figura 50. Espectros no infravermelho para HL ^{Ph} ·HCl e 5	73
Figura 51. Espectros no infravermelho para HL ^{Ph} ·HCl e 6	74
Figura 52. Espectros no infravermelho para HL ^{Ph} ·HCl e 7	75
Figura 53. Curvas TG-DSC para HL ^{Ph} ·HCl, obtidas em N ₂	77
Figura 54. Curvas TG-DSC para o HL·HCl, obtidas em N ₂	78
Figura 55. Curvas TG-DSC para o complexo 1a , obtidos em atmosfera N ₂	79
Figura 56. Curvas TG-DSC para complexo 2 , obtidos em atmosfera de ar.	80
Figura 57. Curvas TG-DSC para o complexo 3 . obtidos em atmosfera de ar.	81
Figura 58. Curva TG-DSC complexo 4 . obtidos em atmosfera de N ₂	82
Figura 59. Curvas TG-DSC para o complexo 5 . obtidos em atmosfera de ar.	83
Figura 60. Curvas TG-DSC para o complexo 6 . obtidos em atmosfera de ar.	84
Figura 61. Difrátogramas de raios-X em pó para o composto [Pb(HL)Cl ₂] ₂ , (1a): (a) simulado; (b) experimental.	87
Figura 62. Difrátogramas de raios X em pó para o composto [Pb(HL)(NO ₃)Cl] ₂ ·4H ₂ O, (2): (a) simulado; (b) experimental.	87
Figura 63. Difrátogramas de raios X em pó para o composto [Pb(HL ^{Ph})Cl ₂] ₄ , (4) : (a) simulado; (b) experimental.	88
Figura 64. Difrátogramas de raios X em pó para o compostos [Pb(HL ^{Ph})Cl ₂] ₄ , (4),: (a) experimental (H ₂ O/EtOH); (b) experimental (DMF).	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes em HL. [17]	22
Tabela 2. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes em {[Cu(L)(C ₂ N ₃)]·H ₂ O} _n . [18].....	23
Tabela 3. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes em [Cu(L)(μ-NCO)] ₂ (1); [Cu(L)(NCS)] _n (2); [Cu(HL)(NCS)] ₂ (3) [21].	24
Tabela 4. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes em [Ni(HL ^{Ph}) ₂](NO ₃) ₂ [25].....	31
Tabela 5. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes em [Cu(HL ^{Ph})(N ₃) ₂] [23].	32
Tabela 6. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes em Cu(HL ^{Ph})(SCN)(H ₂ O)] ₂ ·(NO ₃) ₂ [23].....	33
Tabela 7. Reagentes e solventes utilizados e sua procedência.....	39
Tabela 8. Dados da coleta de intensidades e do refinamento estrutural de [Pb(HL)Cl ₂] ₂ ·2DMF (1a), [Pb(HL)Cl ₂] ₂ ·5H ₂ O (1b) e [Pb(HL)(NO ₃)Cl] ₂ ·4H ₂ O (2), respectivamente.	48
Tabela 9. Dados da coleta de intensidades e do refinamento estrutural de HL ^{Ph} ·HCl, [Pb(HL ^{Ph})Cl ₂] ₄ (4), [Sn(HL ^{Ph})Cl ₂] ₂ (7) respectivamente.....	49
Tabela 10. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações presentes em 1a	51
Tabela 11. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes em 1a	52
Tabela 12. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações presentes em 1b	54
Tabela 13. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes composto 1b	54
Tabela 14. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes composto 2	56
Tabela 15. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações presentes em 2	57
Tabela 16. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes no composto HL ^{Ph} ·HCl.	59
Tabela 17. Distâncias (Å) e ângulos (°) presentes no composto HL ^{Ph} ·HCl.....	59
Tabela 18. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes composto 4	61
Tabela 19. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações presentes composto 4	62
Tabela 20. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes no composto 7	64
Tabela 21. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações presentes composto 7	64
Tabela 22. Comprimentos de ligação C–O e C–N (imina) (Å) para os ligantes e complexos deste trabalho.....	65
Tabela 23. Principais bandas na região do infravermelho para HL·HCl e seus complexos. Valores de números de onda em cm ⁻¹	76
Tabela 24. Principais bandas na região do infravermelho para HL ^{Ph} ·HCl e seus complexos. Valores de números de onda em cm ⁻¹	76
Tabela 25. Dados de decomposição térmica para compostos HL·HCl, HL ^{Ph} ·HCl, 1a , 2 , 3 , 4 , 5 , e 6	85

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Formas de arranjo dos ligantes na esfera de coordenação de íon Pb(II) em complexos [1].	19
Esquema 2. Síntese de cloridrato de 2-benzoilpiridina semicarbazona, HL·HCl e cloridrato de N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona HL^{Ph}·HCl	40
Esquema 3. Reações de obtenção do complexo 1. X = SCN ⁻ , OAc ⁻ , NO ₃ ⁻ ou Cl ⁻ . ..	42
Esquema 4. Reação de obtenção do complexo 2.	43
Esquema 5. Reação de obtenção do complexo 3.	43
Esquema 6. Reações de obtenção do complexo 4.	44
Esquema 7. Reações de obtenção do complexo 5.	45
Esquema 8. Reações de obtenção do complexo 6.	46
Esquema 9. Reações de obtenção do complexo 7.	46
Esquema 10. Proposta de decomposição para o complexo 1a.	79
Esquema 11. Proposta de decomposição para o complexo 2.	80
Esquema 12. Proposta de decomposição para o complexo 3.	81
Esquema 13. Proposta de decomposição para o composto 4.	82
Esquema 14. Proposta de decomposição para o complexo 5.	83
Esquema 15. Proposta de decomposição para complexo 6.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ph	Substituinte orgânico fenila
py	Piridina
T	Temperatura
°C	Graus Celsius
K	Kelvin
DMF	Dimetilformamida
Å	Ångström
α, β, γ	Ângulos cristalográficos: alfa, beta, gama
θ	Ângulo teta
λ	Comprimento de onda
ν	Estiramento
δ	Deformação angular
FT-IR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
TG-DSC	Termogravimetria-Calorimetria Exploratória Diferencial Simultânea
DRX	Difração de raios X

1. INTRODUÇÃO

1.1 Química Supramolecular

Moléculas, átomos ou íons podem reagir ou interagir entre si por meio de interações inter- e intramoleculares. Uma reação química, por definição, requer que ligações químicas sejam quebradas e/ ou formadas. Para que esse processo ocorra, a energia envolvida pode variar entre 50 e 100 kcal mol⁻¹. Já uma interação química molecular significa que as moléculas se atraem ou se repelem entre si, sem que ocorra a quebra ou formação de novas ligações químicas. Estas interações são frequentemente chamadas de interações não covalentes ou interações intermoleculares [1,2]. As energias envolvidas em tais tipos de interações são muito menores que aquelas envolvidas em processos reativos, variando usualmente entre 0,5 a 10 kcal mol⁻¹ [3]. A química supramolecular trata-se de interações fracas e reversíveis não covalentes entre moléculas. Essas forças incluem ligação de hidrogênio, coordenação de metais, forças hidrofóbicas, forças de *van der Waals*, interações π - π , interações CH- π [4]. Entre essas forças fracas, a ligação de hidrogênio tem um papel significativo na modelagem molecular para o desenvolvimento de várias arquiteturas através da engenharia de cristal [5].

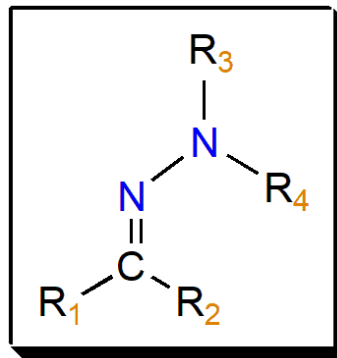
A ligação de hidrogênio é a interação não covalente entre ácidos e bases duros e tem uma contribuição importante nas interações eletrostáticas. A repulsão cambial (*Exchange repulsion*), a energia de polarização, a energia de transferência de carga, a ligação covalente e as forças de dispersão também contribuem para uma extensão diferente [6]. A energia de uma ligação de hidrogênio varia de 0,25 a 40 kcal mol⁻¹, dependendo das polaridades dos átomos doador e aceitador [7]. À medida que as ligações de hidrogênio são polares, elas são estáveis em solventes apolares na ausência de ligação de hidrogênio competitiva com o solvente [8].

1.2 Hidrazonas

Existe uma grande variedade de compostos orgânicos nitrogenados que podem atuar como ligantes e, dentre alguns deles, pode-se citar os sistemas não conjugados como *bases de Schiff* [9]; ligantes alcalóides derivados de núcleos isoquinolínicos isolados [10]; a amônia e suas variedades substituídas; ligantes com sistemas conjugados ftalocianinas e porfirinas; nitrilas; proteínas respiratórias e

enzimas; azidas, diazenos e triazenos [11]. As hidrazonas são bases de *Schiff*, provenientes da condensação de amins primárias com grupos carbonílicos ativos (de aldeídos ou cetonas), que contém o grupo azometino [12]. Estes compostos foram primeiramente sintetizadas por Hugo Schiff [13], recebendo seu nome. São pertencentes a uma classe de compostos caracterizada por conter o esqueleto $R_1R_2C=N-NR_3R_4$ (Figura 1).

Figura 1. Estrutura genérica de hidrazona [14].



Derivados de hidrazonas, tais como semicarbazonas, apresentam uma ampla gama de bioatividades. São capazes de formar bio-ligantes com estrutura modificada e complexos de metais de transição que possuem atividade biológica [15]. Para os complexos metálicos, em alguns casos, é possível modular a atividade através do desenho do ligante ou através da escolha do metal. De modo geral, pode-se dizer que as semicarbazonas agem, seja como inibidores de enzimas, através da complexação de metais endógenos (substância formada e acumulada no interior do organismo [16]) ou através de reações redox, seja através de interações com o ADN e da inibição da síntese do ADN. Além disso, alguns complexos metálicos desses ligantes apresentam a habilidade de mimetizar a ação de certas enzimas [17].

Estes complexos apresentam ligantes nitrogenados que possuem grande importância na química de coordenação, onde estes atuam como doadores de pares eletrônicos, e, com isso, formam complexos com um número expressivo de diferentes cátions metálicos, resultando em compostos que apresentam variadas características e funções [17].

1.3 Chumbo (II) e Estanho (II)

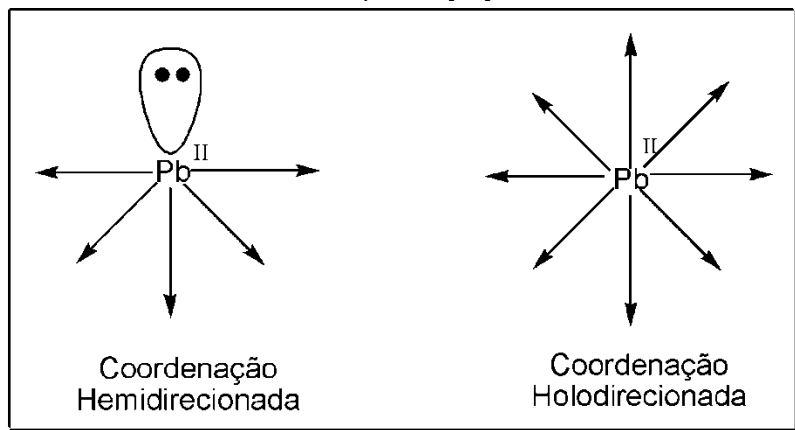
As sínteses de estruturas metálicas, organometálicas e poliméricas vem chamando a atenção não apenas pelas suas interessantes topologias moleculares, mas também por suas aplicações em materiais funcionais, troca iônica, catálise, óptica não-linear, materiais magnéticos moleculares, condutividade elétrica e armazenamento de gás [18]. Em função disto, a química de coordenação do chumbo atrai um grande interesse dos químicos inorgânicos, nomeadamente para o desenvolvimento de ligantes adequados como extratantes, agentes de tratamento de envenenamento por chumbo e sensores [19].

Os elementos chumbo e estanho fazem parte do Grupo 14 da tabela periódica. Os elementos deste grupo exibem grande similaridade em suas propriedades pois, por exemplo, formam compostos binários com outros elementos. Os metais Sn e Pb apresentam maior raio entre os elementos do grupo (característica similar ao *bloco p*), com a correspondente diminuição da energia de ionização e, por isso, formam cátions mais facilmente [3].

Como sugerido pela configuração ns^2np^2 , o estado de oxidação +4 é dominante nos compostos dos elementos do grupo 14. A principal exceção é o chumbo, para o qual o estado de oxidação mais comum é o +2, dois a menos que o máximo do grupo. Esta estabilidade relativa do estado de oxidação mais baixo é um efeito do par inerte [3], configurando aos elementos mais pesados do grupo um decréscimo na estabilidade do estado de oxidação (+IV) e um aumento na estabilidade do estado de oxidação (+II) [20].

A configuração eletrônica de Pb^{2+} , $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$, e Sn^{2+} , $[Kr]4d^{10}5s^2$, contém um par de elétrons ns^2 que pode ser estereoquimicamente ativo ou inativo em compostos de NOX 2+. Com base na disposição dos ligantes em torno do íon metálico, foi atribuída a terminologia descrita como: coordenação hemidirecionada e holodirecionada (Esquema 1), para números de coordenação de 2-10 [19]. Além disso, Pb(II) forma complexos estáveis com ligantes contendo átomos doadores tanto macios quanto duros (ou seja, com bases de Lewis duras e macias, segundo a teoria de Pearson) [20].

Esquema 1. Formas de arranjo dos ligantes na esfera de coordenação de íon $Pb(II)$ em complexos [21].



Com base ao exposto, neste trabalho buscou-se estudar a reatividade dos ligantes do tipo hidrazona (bases de Schiff) frente a íons Pb^{2+} e Sn^{2+} , bem como as condições de formação de complexos (como a influência dos solventes). Além disso, este trabalho relata os efeitos das estruturas de ligantes na organização molecular no estado sólido, analisando-se as interações intermoleculares a partir de dados de difração de raios X.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho confere o estudo da química de coordenação de Pb(II) e Sn(II) com derivados de hidrazona ($HL^n \cdot HCl$), formadas a partir da condensação de 2-benzoilpiridina e cloridratos de semicarbazidas, a partir da caracterização dos compostos obtidos por difratometria de raios X em monocristal (DRX), análise termogravimétrica (TG-DSC), espectroscopia na região do infravermelho (*FT-IR*) e difratometria de raios X em pó.

2.2 Objetivos Específicos

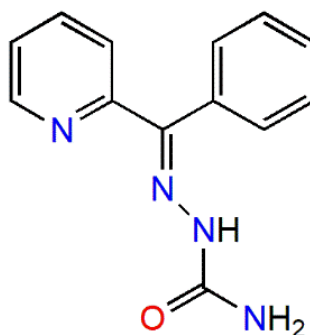
- Preparar derivados de hidrazona ($HL^n \cdot HCl$) a partir da condensação de 2-benzoilpiridina e cloridratos de semicarbazidas.
 - Sintetizar complexos de Pb(II) e Sn(II) com derivados de hidrazona ($HL^n \cdot HCl$).
 - Realizar a caracterização estrutural dos complexos obtidos por difratometria de raios X em monocristal (DRX em monocristal) e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).
 - Verificar a estequiometria e estabilidade térmica por Termogravimetria-Calorimetria Exploratória Diferencial Simultânea (*TG-DSC*).
 - Avaliar o grau de pureza por meio de difratometria de raios X em pó (DRX em pó).
-

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 2-benzoilpiridina semicarbazona (HL)

Em função da grande aplicabilidade de derivados de hidrazonas, vários trabalhos ressaltam a síntese dos mesmos. Dentre elas, destaca-se a 2-benzoilpiridina semicarbazona (HL) (Figura 2).

Figura 2. Estrutura de 2-benzoilpiridina semicarbazona (HL) [22].



Lima *et al.* reportaram a análise cristalográfica de (HL) [22]. O composto, de fórmula $C_{13}H_{12}N_4O$, cristaliza no sistema Monoclínico, grupo espacial $C2/c$, com duas moléculas independentes na unidade assimétrica. A Figura 3 representa uma das duas moléculas. A unidade assimétrica é constituída por três grupos planares: o anel fenil, o anel piridil e o grupo semicarbazona. Os ângulos diédricos entre os planos mínimos quadrados do grupo semicarbazona e o anel piridil é de $22,70^\circ$. O ângulo entre os planos mínimos quadrados através do grupo semicarbazona e o anel fenil é de $32,96^\circ$, e entre o anel fenil e o anel piridil é de $53,12^\circ$. Na estrutura cristalina, encontram-se uma ligação de hidrogênio intramolecular $N-H\cdots N_{py}$ (py é o anel piridínico), para $N22-H22\cdots N24$, e outra intermolecular $N-H\cdots O$, para $N21-H21A\cdots O2'$ (Tabela 1), formando dímeros centrossimétricos (Figura 3). Há ainda outras ligações de hidrogênio $N-H\cdots O$ que levam à formação de cadeias infinitas ao longo do eixo cristalográfico b .

Figura 3. Formação de dímero de HL a partir de interações intermoleculares N-H...O. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' $0,5-x, 0,5-y, 1-z$ [22].

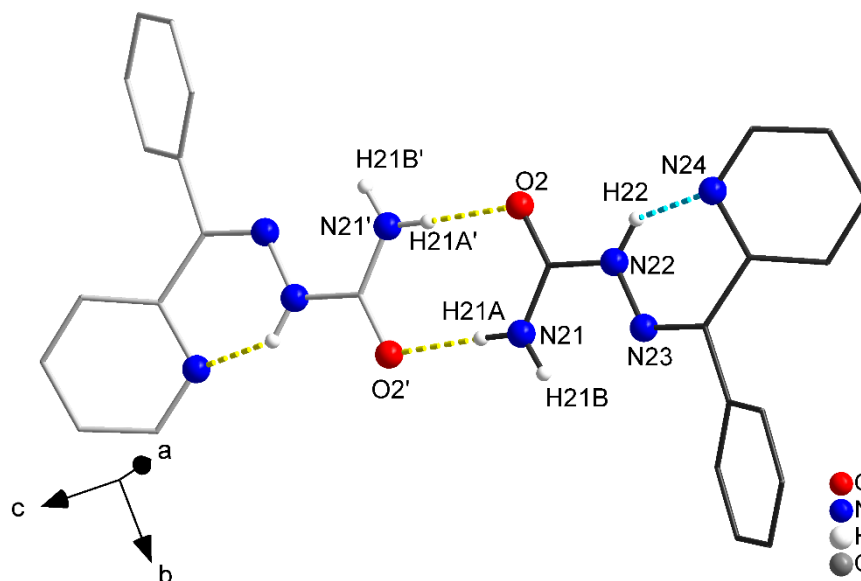


Tabela 1. Distâncias (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligações de hidrogênio presentes em HL [22].

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N11-H11A...O1'	0,86	2,17	3,029(2)	178
N11-H11B...O2''	0,86	2,33	2,917(2)	126
N21-H21...O1'	0,86	2,27	2,883(2)	128
N21-H21A...O2'''	0,86	2,15	3,005(2)	173
N12-H12...N14	0,86	2,06	2,683(2)	129
N22-H22...N24	0,86	2,10	2,712(2)	128

Operadores de simetria: ' $0,5-x, 0,5-y, 1-z$; '' $0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$; ''' $0,5-x, 0,5-y, 1-z$.

3.1.1. Complexos com 2-benzoilpiridina semicarbazona, HL

Kunnath *et al.* e Pérez-Rebolledo *et al.*, em seus trabalhos, relataram a formação de complexos com ligantes protonados (HL) e desprotonados (L^{-}) com diferentes centros metálicos, tais como Cu(II) e Zn(II) [23–26]. A complexação de átomos de Cu(II), formando um polímero de coordenação, $\{[Cu(L)(C_2N_3)] \cdot H_2O\}_n$ (Figura 4), ocorre pela coordenação do ligante desprotonado $[C_{13}H_{11}N_4O]^{-}$ (L^{-}) em forma de quelato N,N',O . Os átomos metálicos adjacentes são unidos pelos íons dicianamidas, gerando uma cadeia polimérica que se estende ao longo do eixo cristalográfico b . Os dois átomos metálicos independentes mostram uma coordenação quadrática piramidal N_4O (através de quatro átomos de nitrogênio e um

átomo de oxigênio). As duas moléculas de água independentes encontram-se desordenadas em duas posições; cada molécula de água é um doador de ligação de hidrogênio a um átomo de oxigênio carbonílico. Também é observada uma ligação de hidrogênio N–H...N fraca (Tabela 2) [23].

Figura 4. Estrutura do complexo $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{C}_2\text{N}_3)]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' $1,5-x, 0,5+y, +z$, " $x, 0,5-y, 0,5+z$, "' $x, 0,5-y, -0,5+z$ [23].

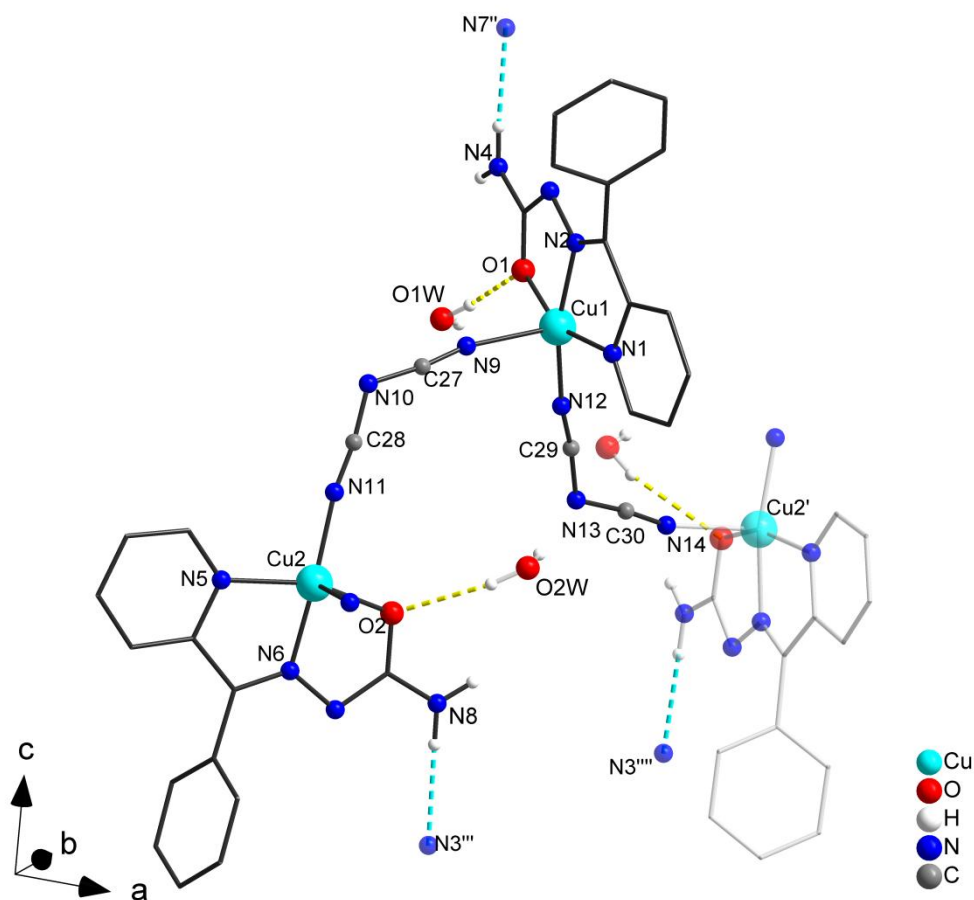


Tabela 2. Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações de hidrogênio presentes em $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{C}_2\text{N}_3)]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ [23].

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N4–H42...N7''	0,88	2,13	3,006(5)	176
N8–H82...N3'''	0,88	2,15	3,025(5)	179
O1W–H1W1...O1	0,84	2,05	2,88(2)	169
O2W–H2W1...O2	0,84	2,34	3,151(19)	161

Operadores de simetria: " $x, 0,5-y, 0,5+z$; "' $x, 0,5-y, -0,5+z$.

Kunnath *et al.* obtiveram compostos de cobre (II) com semicarbazona e tiocianato (SCN^-) ou cianato (NCO^-). Os pseudo-halogenetos (íons tiocianato e

cianato) produziram complexos de cobre com diferentes topologias, tais como: $[\text{Cu}(\text{L})(\mu\text{-NCO})]_2$ (1); $[\text{Cu}(\text{L})(\text{NCS})]_n$ (2); $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_2]$ (3). Como demonstrado na Figura 5, para o composto $[\text{Cu}(\text{L})(\mu\text{-NCO})]_2$ (1) é possível observar o ligante 2-benzoilpiridina semicarbazona em sua forma desprotonada (L^-) atuando como um quelante tridentado N,N',O com o íon $\text{Cu}(\text{II})$ [26]. Diferente de $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{C}_2\text{N}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [23], o íon isotiocianato é responsável por fazer ponte ($\mu\text{-NCO}^-$) por meio de interação $\text{Cu1} \cdots \text{N5}'$ (2,623(2) Å) e ligação covalente Cu1-N5 (1,9918(16) Å) entre os dois centros metálicos, atribuindo, então, a coordenação de geometria piramidal quadrática. Os dímeros adjacentes estão conectados por meio de ligação de hidrogênio envolvendo o grupo amina $\text{N4-H41} \cdots \text{N3}''$ (Tabela 3), fazendo a cadeia pseudo-polimérica estender-se na direção do eixo cristalográfico c . [26].

Figura 5. Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{L})(\text{NCO})]$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' $1-x, 1-y, 1-z$; " $1+x, 1+y, z$; "' $-x, -y, 1-z$ [26].

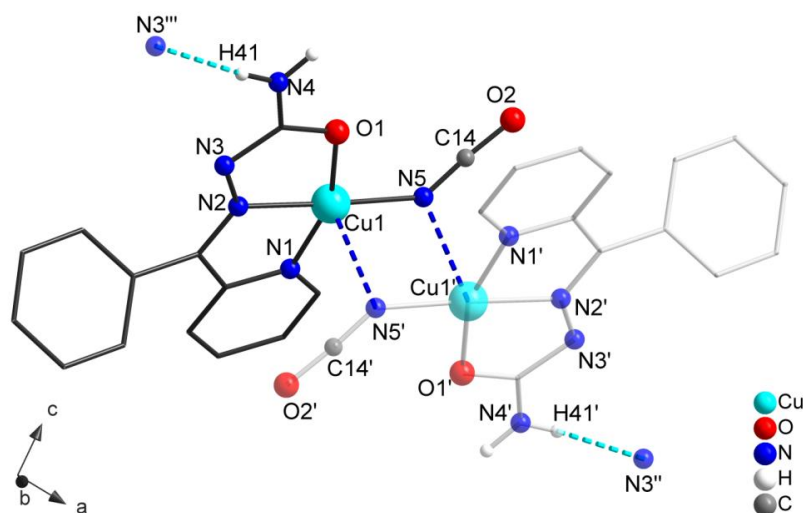


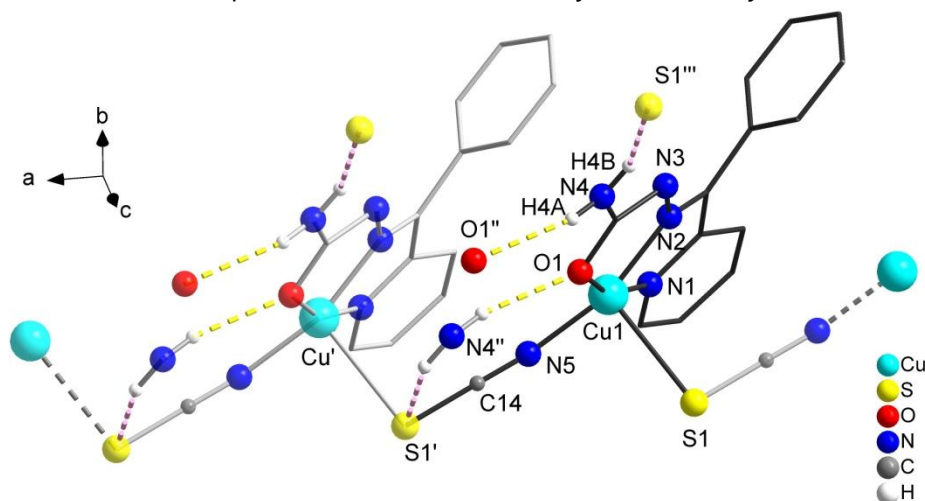
Tabela 3. Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações de hidrogênio presentes em $[\text{Cu}(\text{L})(\mu\text{-NCO})]_2$ (1); $[\text{Cu}(\text{L})(\text{NCS})]_n$ (2); $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_2]$ (3) [26].

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
$[\text{Cu}(\text{L})(\mu\text{-NCO})]_2$ (1)	$\text{N4-H41} \cdots \text{N3}''$	0,796(17)	2,243(18)	3,038(4)	177(3)
$[\text{Cu}(\text{L})(\text{NCS})]_n$ (2)	$\text{N4-H4B} \cdots \text{S1}''$	0,836(18)	2,86(3)	3,496(3)	134(3)
	$\text{N4-H4A} \cdots \text{O1}''$	0,821(18)	2,199(19)	3,003(3)	166(3)
$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_2]$ (3)	$\text{N3-H3} \cdots \text{S2}''$	0,820(17)	2,504(18)	3,2784(19)	158(2)
	$\text{N4}'\text{-H4A}' \cdots \text{O1}$	0,841(17)	2,181(19)	2,992(2)	162(3)
	$\text{N4-H4B} \cdots \text{S2}''$	0,828(18)	2,76(2)	3,452(2)	142(3)

Operadores de simetria: (1) "' $-x, -y, -z+1$. (2) "' $2-x, 1-y, -z$; " $3-x, 1-y, -z$. (3) ' $1+x, y, z$; " $2+x, y, z$.

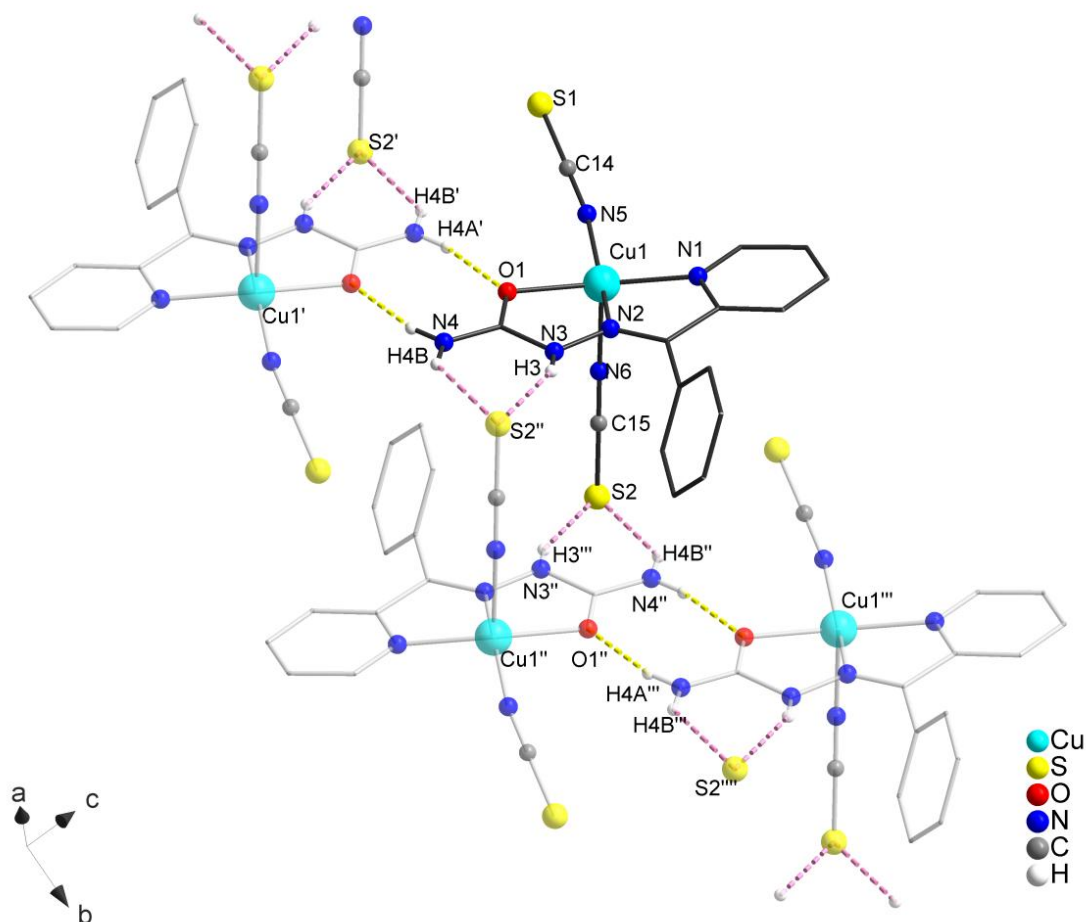
No composto $[\text{Cu}(\text{L})(\text{NCS})]_n$ (2) (Figura 6), o ligante apresenta o mesmo comportamento que o composto 1, em sua forma desprotonada (L^-), complexando de modo tridentado N,N',O com o íon $\text{Cu}(\text{II})$. Diferente do composto $[\text{Cu}(\text{L})(\mu\text{-NCO})]_2$ (1), o SCN^- atua como ligante ambidentado entre os centros metálicos, levando a propagação em ziguezague ao longo do eixo cristalográfico a ($\text{Cu1-S1} = 2,7121(8)$ Å), reforçado por meio de interações $\text{N4-H4A}\cdots\text{O1}''$ e $\text{N4-H4B}\cdots\text{S1}'''$ (Tabela 3) [26].

Figura 6. Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{L})(\text{NCS})]_n$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'' 1+x, y, z$; $''' 3-x, 1-y, -z$; $'''' 2-x, 1-y, -z$ [26].



O composto $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_2]$ (3) (Figura 7) apresentou novamente a tendência da coordenação do ligante com o metal por meio dos átomos N,N',O . Diferente dos compostos 1 e 2, no composto 3 o ligante hidrazona encontra-se em sua forma neutra (HL), o que permite a formação de interação $\text{N3-H3}\cdots\text{S2}''$ (Tabela 3). Diferentemente do composto 2, neste caso o íon tiocianato está coordenado ao centro metálico pelo átomo de enxofre, porém para o composto 3 este coordena-se por meio do átomo de nitrogênio (Cu1-N6). A cadeia pseudo-polimérica se estende ao longo eixo cristalográfico b por meio de interações $\text{N3-H3}\cdots\text{S2}''$, $\text{N4-H4B}\cdots\text{S2}''$ e $\text{N4'-H4A'}\cdots\text{O1}$ (Tabela 3) [26].

Figura 7. Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_2]$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' $1+x, y, z$;' $2+x, y, z$;' $'' x, 1+y, z$ [26].



Pérez-Rebolledo *et al.* trazem dois complexos utilizando o mesmo ligante, porém mantendo sua forma neutra HL com dois diferentes centros metálicos: Cu(II) e Zn(II). Nos complexos $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot 0,25\text{MeOH}$ (Figura 8) e $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ (Figura 9), os íons cobre (II) e zinco (II) apresentam número de coordenação cinco, coordenados a uma semicarbazona neutra (HL), atuando como um ligante tridentado através do nitrogênio da piridina, nitrogênio da imina e oxigênio da carbonila (N, N', O). Dois íons cloreto ocupam as posições de coordenação restantes. Para ambos os complexos, os cristais apresentam maior estabilidade em função das ligações intermoleculares $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ [com distâncias de 2,4136(10) Å em $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ e 2,4098(12) Å em $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$], e também interações $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ [com distâncias $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ de 2,338(3) Å em $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]$, e 2,280(3) Å em $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$] [25].

Figura 8. Estrutura de $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot 0,25\text{MeOH}$. Átomos de hidrogênio aromáticos e molécula de solvente foram omitidos para fins de clareza. Operador de simetria: $' - x, -y, 1-z$ [25].

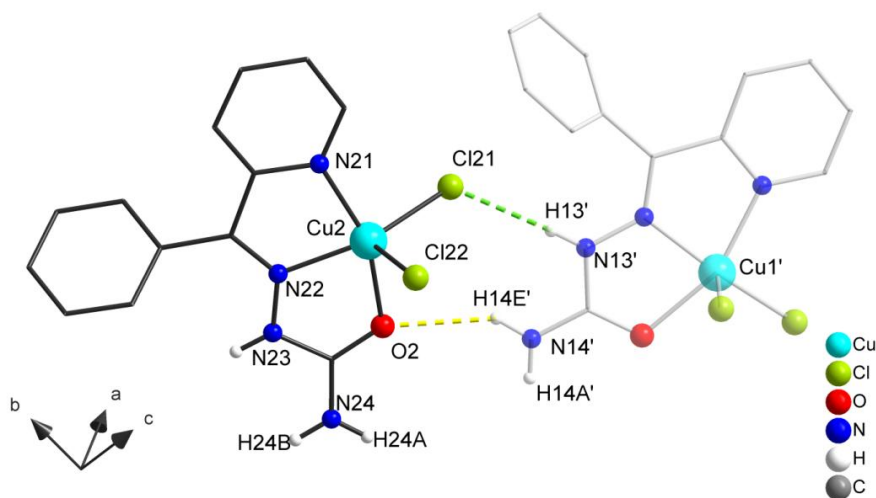
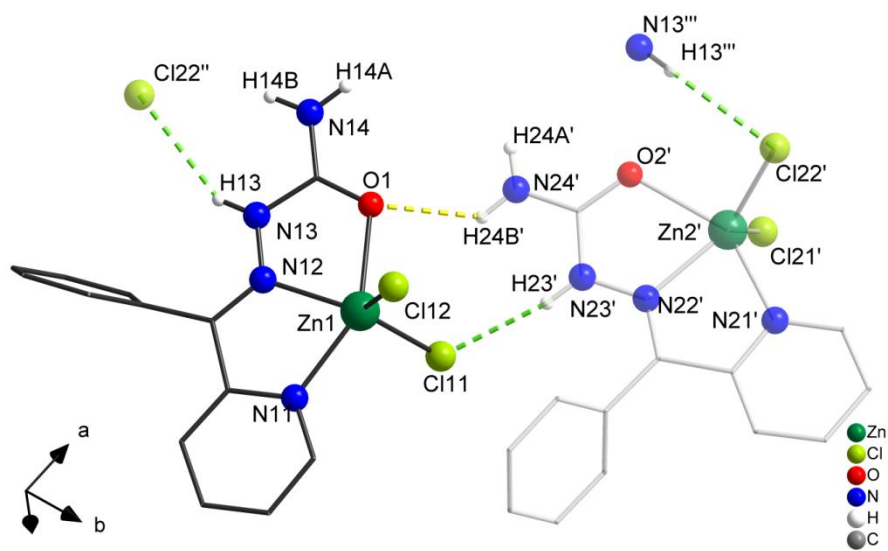


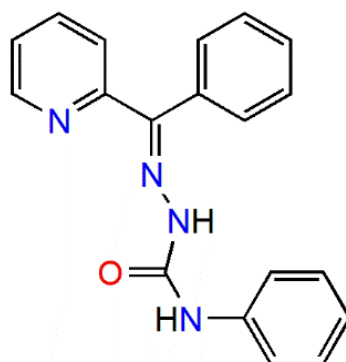
Figura 9. Estrutura de $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $' x, 1-y, z$; $'' 0,5+x, 0,5+y, -z$ [25].



3.2 *N*-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona (HL^{Ph})

A *N*-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona, HL^{Ph}, trata-se de uma semicarbazona assim como a 2-benzoilpiridina semicarbazona, porém o HL^{Ph} apresenta um grupo fenil em sua composição (Figura 10) [27].

Figura 10. Estrutura da *N*-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona (HL^{Ph}) [27].



Trabalhos como de Patel *et al.*, Kurup *et al.* e Aiswarya *et al.* reportam síntese e caracterização de complexos a partir deste ligante [27–30], porém não foi encontrada análise cristalográfica deste na literatura. O ligante foi reportado como um ligante tridentado coordenado por meio dos átomos *N,N',O*, de forma neutra [27–30].

3.2.1 Complexos com *N*-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona, HL^{Ph}

Patel *et al.* trazem, em seu trabalho, a síntese de dois complexos para Cu(II) com HL, [Cu(HL^{Ph})X₂] (X = Cl, Br). Para o complexo [Cu(HL^{Ph})Br₂] (Figura 11), é realizada a síntese com brometo de cobre (II) e, para o complexo [Cu(HL^{Ph})Cl₂] (Figura 12), com cloreto de cobre (II). O ligante atua como quelato tridentado *N,N',O*, apresentando, o complexo, número de coordenação 5. A geometria é quadrática piramidal, apresentando dois íons haleto que ocupam as posições de coordenação restantes. Para ambos os complexos, os cristais apresentam maior estabilidade em função das ligações intermoleculares N–H...X (X = Br ou Cl), sendo N4–H4N...Br2'' igual a 2,35(4) Å e N3–H3N...Br2'' de 2,92(4) Å para o complexo [Cu(HL^{Ph})Br₂], e N4–H4N...Cl2' 2,42(7) Å e N3–H3N...Cl2' 2,53(8) Å para o complexo [Cu(HL^{Ph})Cl₂] [28]. Apesar de os autores não descreverem, há interação Cu...Cl com distância de 3,546(3) Å (menor, portanto, do que a soma dos raios de *van der Waals* de Cu e Cl = 3,8 Å) [31], formando uma cadeia pseudo polimérica.

Figura 11. Estrutura de $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Br}_2]$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'x, 2-y, -0,5+z$; $''x, 2-y, 0,5+z$; $'''x, y, -1+z$ [28].

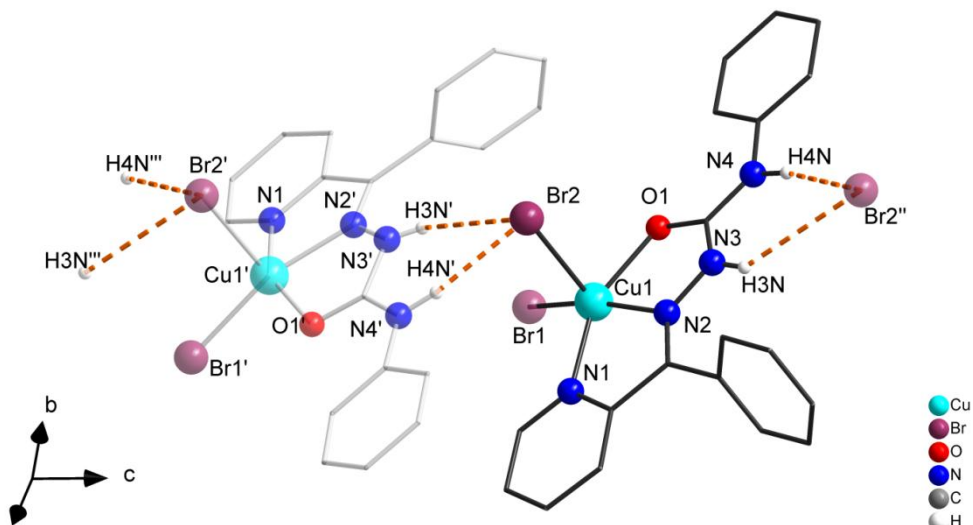
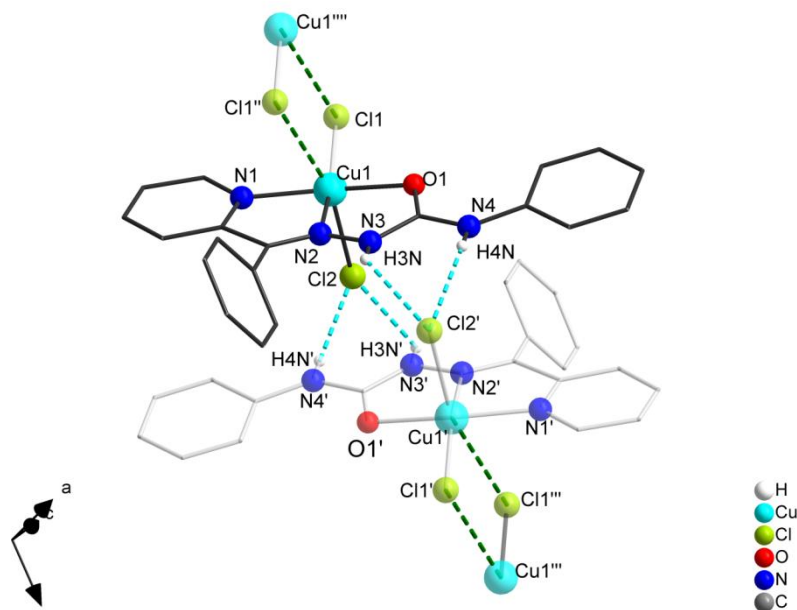


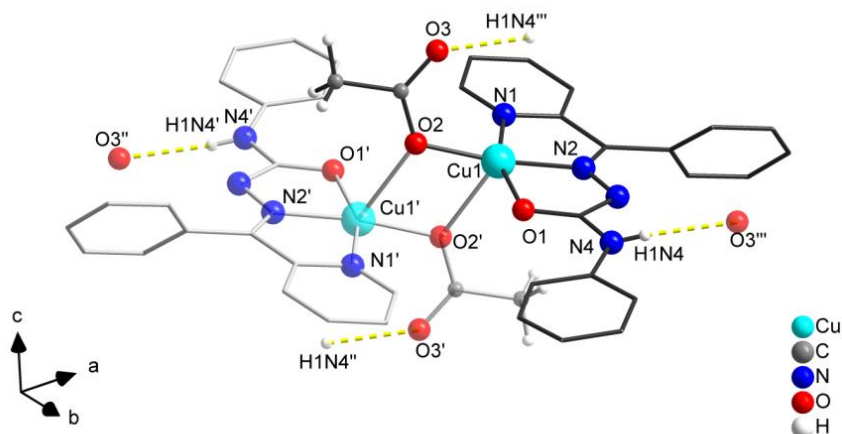
Figura 12. Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'1-x, 1-y, z$; $''1-x, -y, -$; $'''x, 1+y, z$ [28].



Kurup *et al.* relataram o ligante *N*-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona atuando como ligante quelato tridentado *N,N',O* na formação do composto $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Ph}})(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Para sua síntese foi utilizado acetato de cobre (II) dihidratado, o que confere ao complexo, coordenação não somente do ligante, como também pelo átomo de O do acetato, apresentando número de coordenação 5 (geometria quadrática piramidal), formando cadeias através de interações entre os dímeros.

Estas interações correspondem a ligações de hidrogênio N4–(H1N4)···O3''', com distância de 2,10(6) Å, conforme Figura 13 [27].

Figura 13. Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{L})(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Operadores de simetria: ' $1-x, -y, 1-z$, '' $-1+x, y, z$, ''' $2-x, -y, 1-z$. A molécula de água solvato e átomos de H aromáticos foram omitidos para fins de clareza [27].



Aiswarya *et al.*, por sua vez, apresentaram a obtenção de um complexo catiônico de Ni(II) contendo duas moléculas de ligante neutro coordenadas. No composto $[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{Ph}})_2](\text{NO}_3)_2$ (Figura 14), os ligantes atuam como quelato tridentado, apresentando número de coordenação 6 (octaédrico). Um íon nitrato interage indiretamente com o ligante, em um tipo de coordenação de esfera externa, através de ligações de hidrogênio N–H···O (Tabela 4) [30].

Figura 14. Estrutura do complexo $[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{Ph}})_2](\text{NO}_3)_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operador de simetria: $-0,5+x, 0,5-y, -0,5+z$ [30].

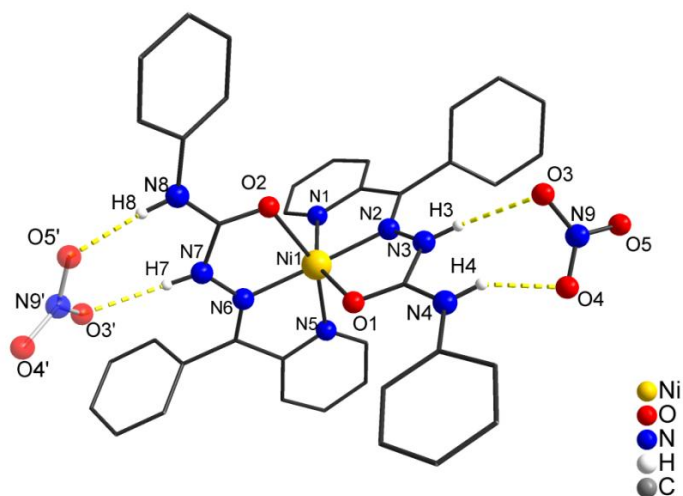


Tabela 4. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes em $[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{Ph}})_2](\text{NO}_3)_2$ [30].

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H3...O3	0,88	2,14	2,983 (4)	162
N4-H4...O4	0,88	2,11	2,869 (5)	145
N7-H7...O3'	0,88	2,11	2,955 (4)	162
N8-H8...O5'	0,88	2,01	2,819 (4)	152

Operador de simetria: $' -0,5+x, 0,5-y, -0,5+z$.

Patel, em seu trabalho, relata o ligante HL^{Ph} atuando como ligante tridentado com o íon metálico $\text{Cu}(\text{II})$, nos complexos $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{N}_3)]_2$ (1) e $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (2). No complexo (1) (Figura 15) entre os íons $\text{Cu}(\text{II})$ observou-se a azida atuando como ligante ponte, atribuindo aos centros metálicos número de coordenação 5, estrutura trigonal bipiramidal. A formação da cadeia polimérica entre os dímeros se estende pelo eixo cristalográfico c através de ligação de hidrogênio $\text{N4-H4N}\cdots\text{N10}''$ e $\text{N11}''''-\text{H11N}''''\cdots\text{N3}$ (Tabela 5). No composto (2) (Figura 16) o metal encontra-se coordenado com o ligante hidrazona, um íon tiocianato e uma molécula de água, conferindo o número de coordenação 5, estrutura piramidal quadrática. A cadeia polimérica se estende no eixo cristalográfico c através de interações de ligação de hidrogênio, sendo atribuída em função da presença do íon NO_3^- que interage por meio de seus átomos de oxigênio O111 e O222 com hidrogênios presentes no ligante, $\text{N3-H3N}\cdots\text{O111}'$, $\text{N4-H4N}\cdots\text{O222}'$ (Tabela 6) e com um hidrogênio de uma molécula de água de outra unidade monomérica $\text{O2-H101}\cdots\text{O222}''$ (Tabela 6); neste caso, o átomo de oxigênio O222 atua como ponte por meio de interações entre duas unidades monoméricas [28].

Figura 15. Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{N}_3)]_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'-x, 2-y, -z$; $''-1+x, y, z$; $'''1-x, 2-y, -z$; $''''-1+x, y, z$ [28].

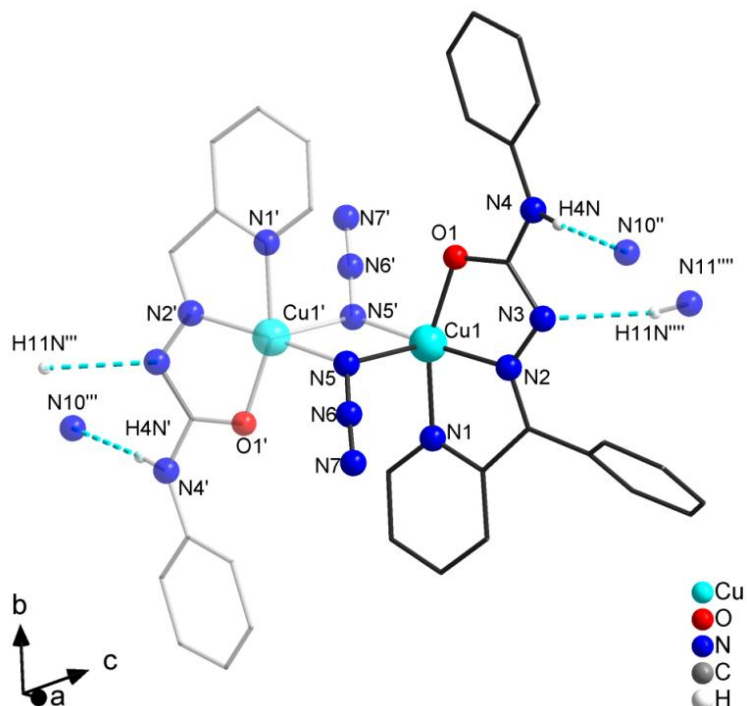


Tabela 5. Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações de hidrogênio presentes em $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{N}_3)]_2$ [28].

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N4-H4N...N10'''	0,88(3)	2,09(3)	2,969(5)	175(3)
N11''''-H11N''''...N3	0,81(3)	2,39(3)	3,185(5)	166(2)

Operadores de simetria: $'''1-x, 2-y, -z$, $''''-1+x, y, z$.

Figura 16. Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'-x, -y, -z$; $''-x, -y, 1-z$; $'''-1+x, y, -1+z$; $''''1-x, -y, 1-z$ [28].

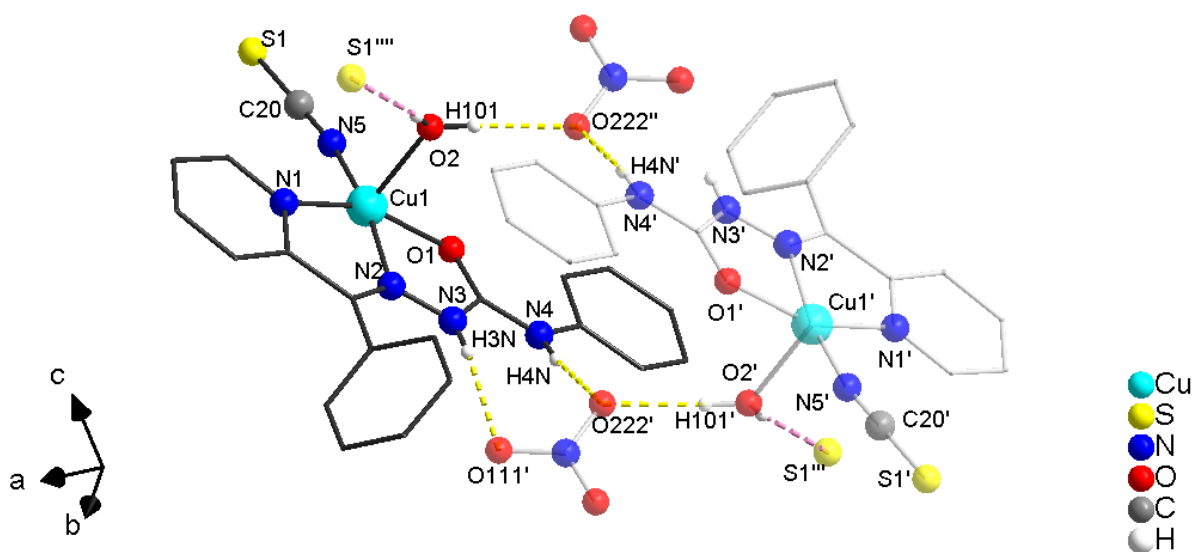


Tabela 6. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes em Cu(HL^{Ph})(SCN)(H₂O)₂(NO₃)₂ [28].

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H3N...O111'	0,75(2)	2,05(2)	2,784(2)	167(3)
N4-H4N...O222'	0,77(2)	2,06(2)	2,819(2)	167(2)
O2-H101...O222''	0,81(3)	1,93(3)	2,730(2)	174(3)
O2-H102...S1'''	0,81(2)	2,54(2)	3,3417(18)	170(3)

Operadores de simetria: ' -x, -y, -z; '' -x, -y, 1 -z; ''' 1 -x, -y, 1 -z.

3.1.3 Complexo de Pb(II) com di-2-piridilcetona semicarbazona, HL^(py)

Battaglia *et al.* obtiveram, em seu trabalho, o composto *bis*(nitrato-O,O')-(di-2-piridilcetonasemicarbazona-N,N',O)chumbo(II), [Pb(HL^{py})(NO₃)₂]. A síntese constituiu-se na neutralização do cloridrato de 2-piridilcetonasemicarbazida (pH 6-7), para posterior adição do sal nitrato de chumbo (II) na reação. O trabalho apresenta o chumbo coordenando-se com um ligante como quelato tridentado (N,N',O), e a dois íons de nitrato, descrevendo um número de coordenação sete para o íon metálico (os autores descrevem o composto como apresentando um poliedro não regular). Porém, observa-se que o íon metálico apresenta interações Pb...O (distância de 3,160(5) Å) [31] (Figura 17), estendendo a coordenação de sete para nove, dando origem a um poliedro que pode ser melhor descrito como dodecaedro distorcido monoencapuzado (Figura 18) [32]. Estas interações fazem com que os monômeros se conectem formando uma cadeia *pseudo*-polimérica em direção ao eixo cristalográfico *a* [33].

Figura 17. Interações Pb...O para o composto $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{py}})(\text{NO}_3)_2]$. Átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' $1-x, 1-y, 2-z$; '' $-1-x, 1-y, 2-z$ [33].

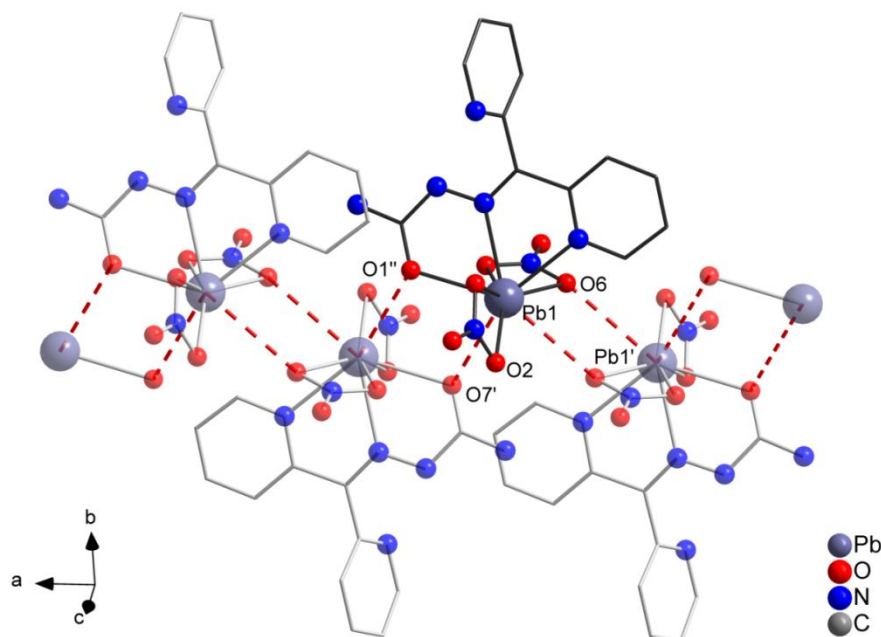
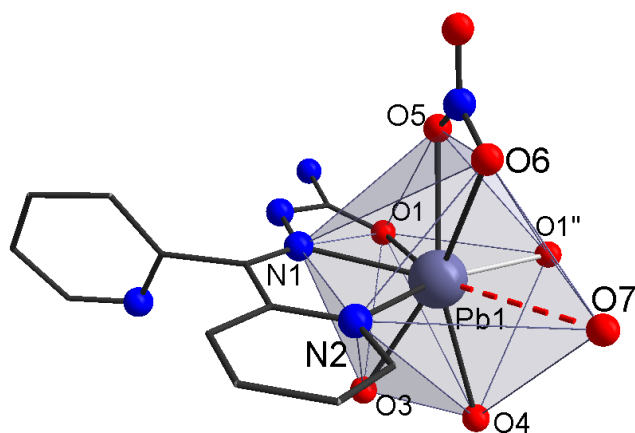


Figura 18. Poliedro de coordenação do Pb no composto $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{py}})(\text{NO}_3)_2]$. Átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' $1-x, 1-y, 2-z$; '' $-1-x, 1-y, 2-z$ [33].



Mahmoudi et al. relataram quatro complexos com ligante $[\text{L}^{\text{(py)}}]^{2-}$ (di-2-piridilcetona semicarbazonato) coordenado de forma tridentada (N, N', O) ao íon $\text{Pb}(\text{II})$. Em função da variação dos sais de $\text{Pb}(\text{II})$, cada complexo contém íons diferentes coordenados ao centro metálico, tais como: NO_2^- (1), SCN^- (2), I^- (3) e Cl^- (4). Para todos os compostos obtidos foi possível observar a interação entre monômeros por meio de interação $\text{Pb}\cdots\text{N}$, $\pi\cdots\pi$ (Figura 19) e interação agóstica (Figura 20) [34].

Figura 19. Estrutura e distância (Å) das interações Pb...N e $\pi\cdots\pi$ para os compostos (1), (2), (3) e (4) [34].

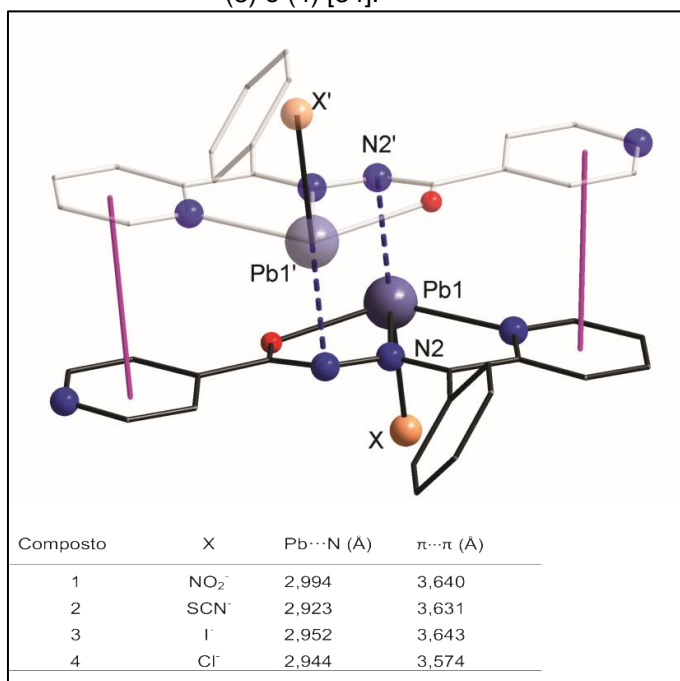
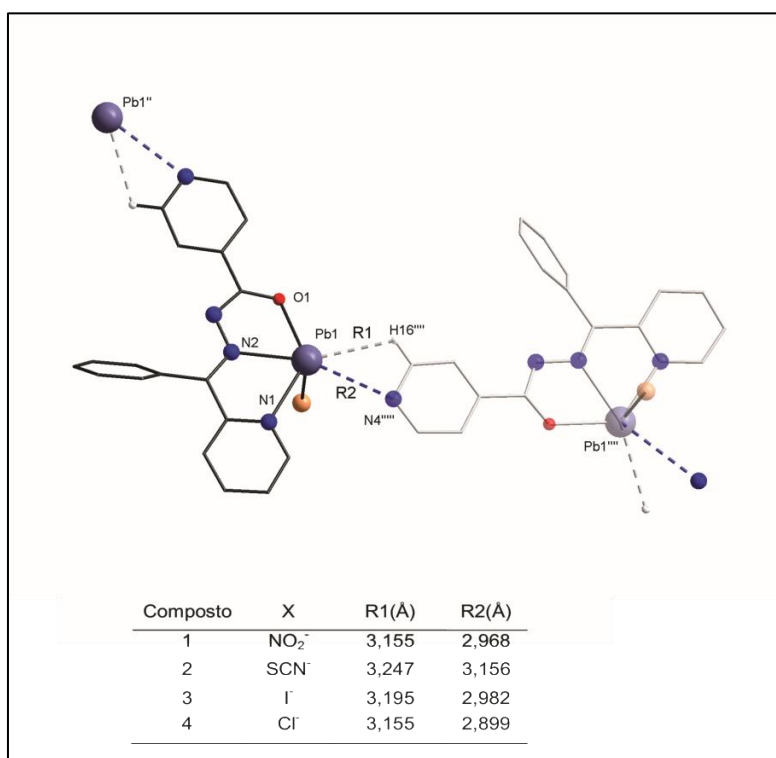
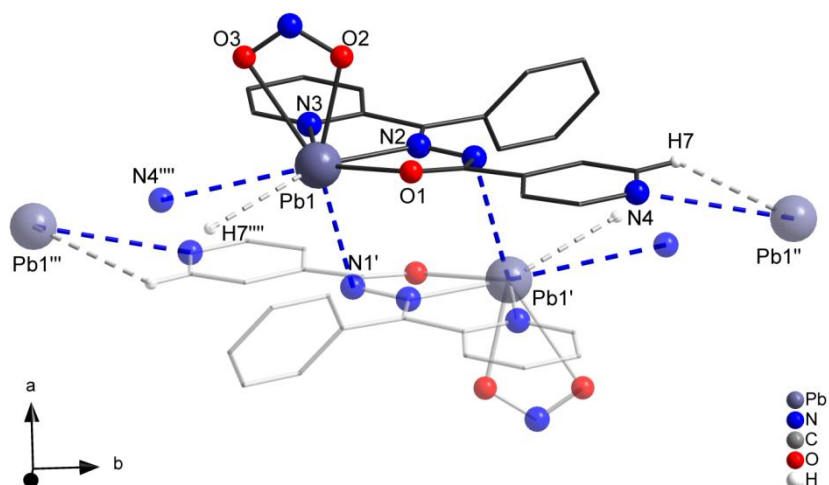


Figura 20. Distâncias (Å) das interações Pb...N e Pb...H para os compostos (1), (2), (3) e (4) [34].



No composto 1 (Figura 21), Pb encontra-se coordenado ao íon NO₂⁻ atuando como um ligante bidentado por meio dos átomos de oxigênio O3 e O2 [34], apresentando, assim, número de coordenação 8 [32].

Figura 21. Estrutura do complexo $[\text{Pb}(\text{L}^{\text{py}})(\text{NO}_2)_2]$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'-x, 1-y, -z$; $''-x, 0,5+y, -0,5-z$; $'''x, 0,5-y, 0,5+z$; $''''-x, -0,5+y, -0,5-z$ [34].



Nos compostos 2, 3 e 4, Pb coordena-se aos íons SCN^- (2), I^- (3) e Cl^- (4) de modo mododentado (Figuras 22, 23 e 24, respectivamente), conferindo ao centro metálico número de coordenação 7, de estrutura bipiramidal pentagonal. Uma rede pseudo-polimérica se estende no plano cristalográfico ab [34].

Figura 22. Estrutura do complexo $[\text{Pb}(\text{L}^{\text{py}})\text{SCN}]_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'1-x, -0,5+y, 0,5-z$; $''2-x, 0,5+y, 0,5-z$; $'''1-x, -0,5+y, 0,5+z$; $''''1-x, -0,5+y, -0,5-z$ [34].

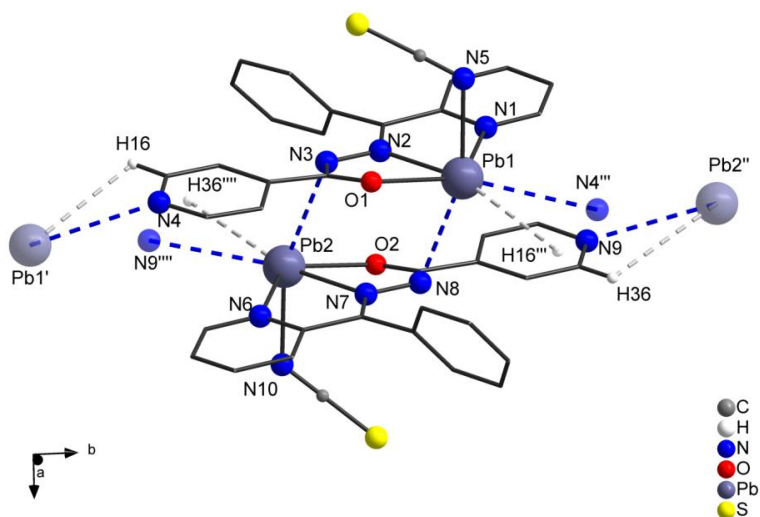


Figura 23. Estrutura do complexo $[\text{Pb}(\text{L}^{\text{py}})\text{I}]_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'1 -x, -y, 1 -z$; $''1 -x, -0,5 +y, 1,5 -z$; $'''x, 0,5 -y, -0,5 +z$; $''''1 -x, -0,5 +y, 1,5 -z$ [34].

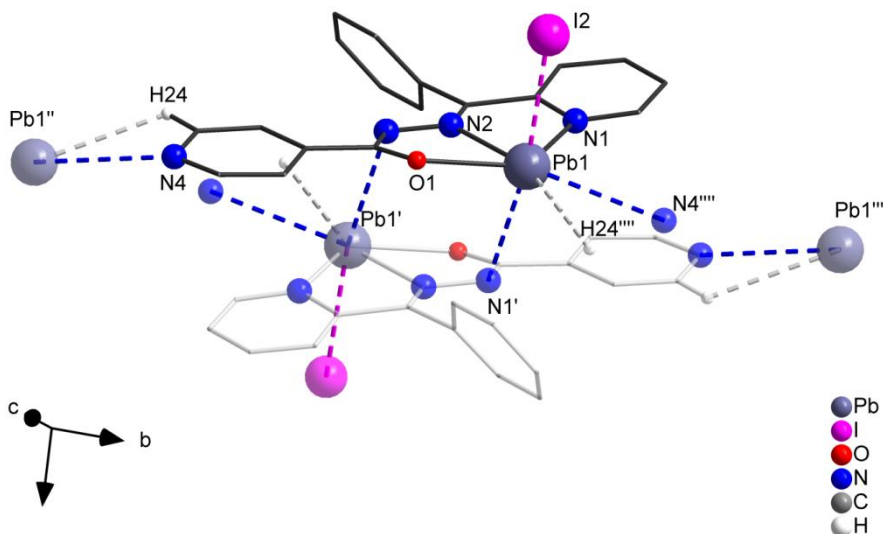
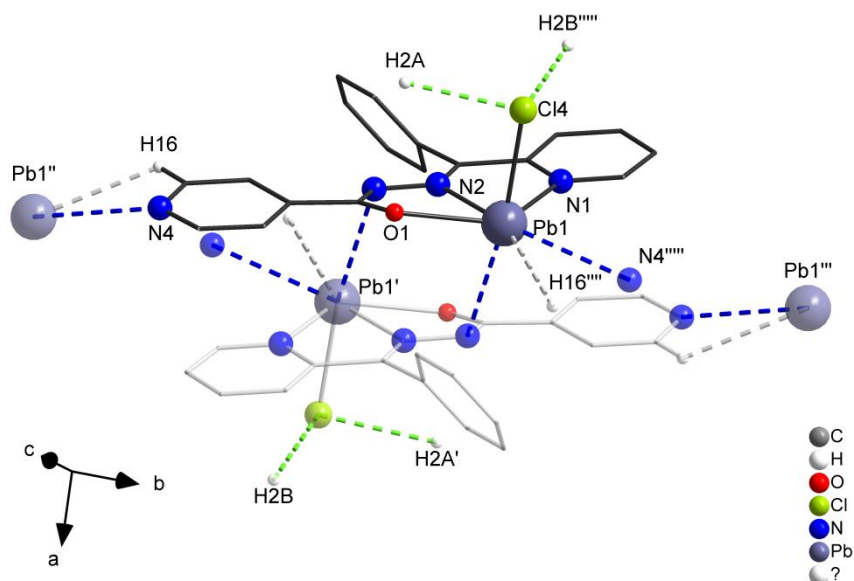


Figura 24. Estrutura do complexo $[\text{Pb}(\text{L}^{\text{py}})\text{Cl}]_2$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'1 -x, 1 -y, 1 -z$; $''1 -x, -1,5 +y, 1,5 -z$; $'''x, 1,5 -y, -0,5 +z$; $''''1 -x, 0,5 -y, 0,5 +z$; $'''''1 -x, 0,5 +y, 1,5 -z$; $''''''-x, 1 -z; y, 1,5 -z$ [34].

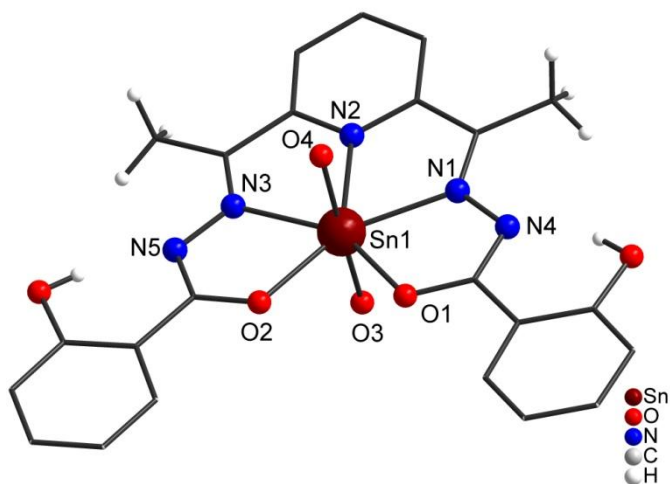


3.1.4 Complexo de Sn(II) com ligante nitrogenado

Pedrido *et al.* relataram a obtenção do composto neutro de Sn(II) com ligante 2,6-*bis*(1-saliciloilhidrazonoetil)piridina (H_4daps) através de síntese eletroquímica. O composto obtido, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cristalizou em um sistema Monoclínico. O átomo de Sn(II) coordena-se com um ligante *bis*(hidrazona) como quelato pentadentado em sua forma desprotonada $[\text{H}_2\text{daps}]^{2-}$, por meio dos átomos de N e O

contribuindo com a neutralidade do composto, além de apresentar duas moléculas de água coordenada. A geometria é considerada holodirecionada, com número de coordenação 7, descrita como bipirâmide pentagonal [35].

Figura 25. Estrutura do complexo $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [35]. Átomos de hidrogênio e moléculas de água solvato foram omitidos para fins de clareza.



4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Metodologia Sintética

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho encontram-se listados na Tabela 7 e foram utilizados como recebidos (sem purificação prévia).

Tabela 7. Reagentes e solventes utilizados e sua procedência.

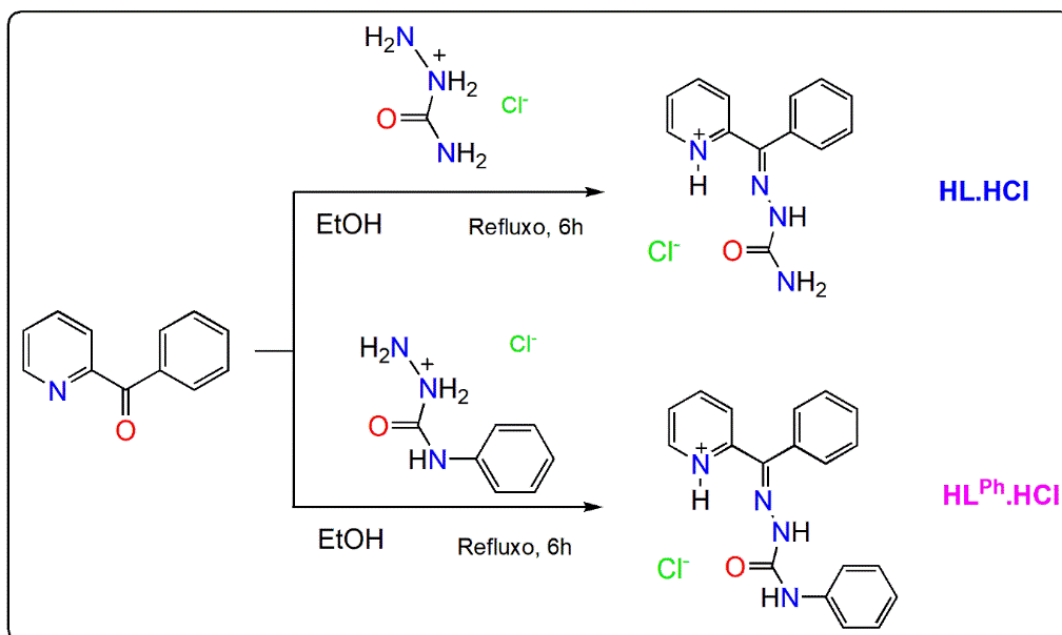
Composto Químico	Procedência
Cloridrato de semicarbazida	SIGMA-ALDRICH
2-benzoilpiridina	SIGMA-ALDRICH
Cloridrato de <i>N</i> -4-fenilsemicarbazida	SIGMA-ALDRICH
Cloreto de estanho (II) dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	VETEC
Cloreto de chumbo (II) (PbCl_2)	VETEC
Nitrato de chumbo (II) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)	VETEC
Acetato de chumbo (II) trihidratado ($\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	VETEC
Tiocianato de chumbo (II) ($\text{Pb}(\text{SCN})_2$)	Merck Darmstadt
Água deionizada	-
Etanol	CRQ – Química
Metanol	CRQ – Química
Dimetilformamida	VETEC

4.1.1 Síntese de cloridrato de 2-benzoilpiridina semicarbazona, $\text{HL} \cdot \text{HCl}$ e cloridrato de *N*-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona, $\text{HL}^{\text{Ph}} \cdot \text{HCl}$

O ligante $\text{HL} \cdot \text{HCl}$ foi obtido reagindo-se, em um balão, 2-benzoilpiridina (1,37 g, 7,50 mmol) e cloridrato de semicarbazida (0,84 g, 7,50 mmol) em 25 mL de etanol, sob agitação e refluxo durante 6 h (Esquema 2). O sólido amarelo foi isolado por filtração simples e lavado com etanol e seco em dessecador. Rendimento: 85%.

O ligante $\text{HL}^{\text{Ph}} \cdot \text{HCl}$ foi obtido reagindo-se, em um balão, 2-benzoilpiridina (0,92 g, 5,00 mmol) e cloridrato de 4-fenilsemicarbazida (0,95 g, 5,00 mmol) em 15 mL de etanol, sob agitação e refluxo durante 6 h (Esquema 2). A mistura reacional foi mantida em banho de gelo por aproximadamente 30 minutos, e o sólido amarelo claro foi filtrado e lavado com etanol. A solução resultante foi levada à geladeira (12-24 h), e o sólido amarelo formado foi isolado por filtração simples e lavado com etanol e seco em dessecador. Rendimento: 83%.

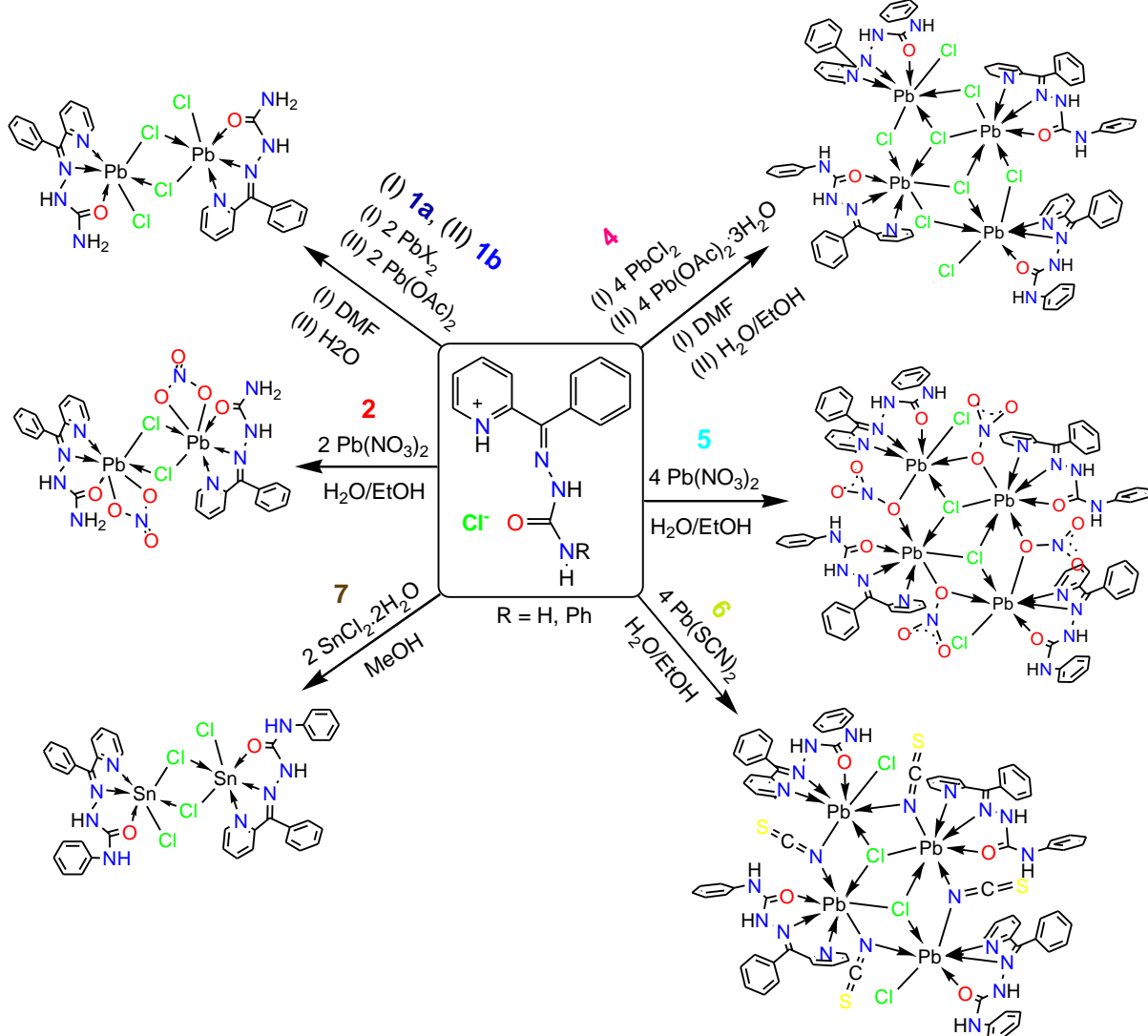
Esquema 2. Síntese de cloridrato de 2-benzoilpiridina semicarbazona, **HL.HCl** e cloridrato de N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona, **HL^{Ph}.HCl**.



4.1.2 Síntese dos compostos $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_2 \cdot 2\text{DMF}]$ (**1a**) $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ (**1b**), $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\mu\text{-Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (**2**), $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{SCN})(\mu\text{-Cl})_2]$ (**3**), $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-Cl}_2)_2]$ (**4**), $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-NO}_3)_2]$ (**5**), $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-SCN})_2]$ (**6**) e $[\text{Sn}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_2]$ (**7**)

Os compostos foram obtidos por meio da reação dos sais metálicos com o ligante em agitação e temperatura ambiente, durante 3 h (Esquema 3).

Esquema 3. Síntese dos compostos 1a, 1b, 2, 3, 4, 5, 6 e 7.

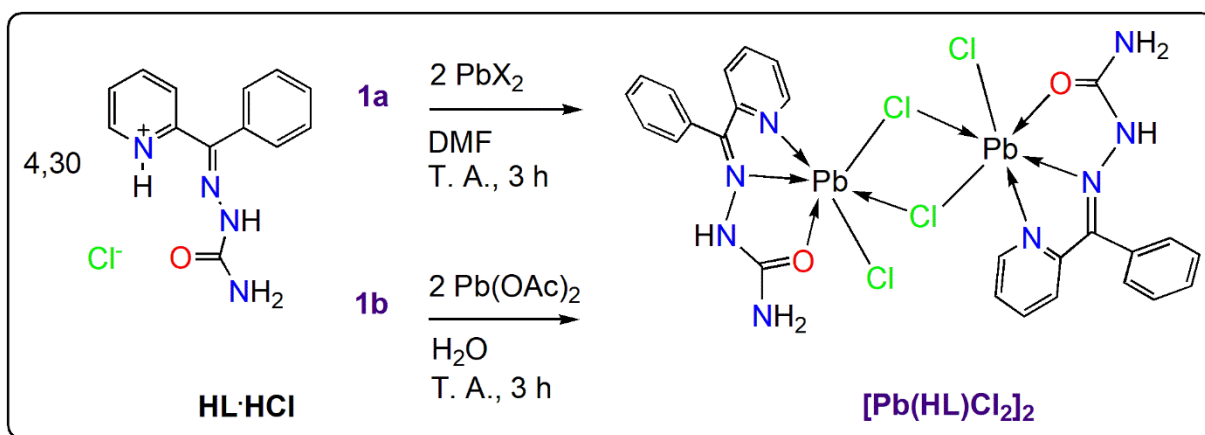


4.1.2.1 Síntese de *bis*{(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-chumbo(II)} bis(dimetilformamida) solvato, [Pb(HL)Cl(μ-Cl)]₂·2DMF (**1a**) e *bis*{(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-chumbo(II)} dihidratado [Pb(HL)Cl(μ-Cl)]₂·5H₂O (**1b**)

O complexo (**1a**) foi obtido por meio da reação entre o cloridrato de 2-benzoilpiridina semicarbazona (0,12 g, 0,43 mmol) com diferentes sais de Pb(II): Pb(SCN)₂, Pb(OAc)₂·3H₂O, Pb(NO₃)₂ e PbCl₂ (0,2 mmol). A reação ocorreu em DMF (5 mL), sob agitação durante 3 horas (Esquema 4). Obteve-se precipitados durante a reação, de coloração branca, os quais foram filtrados e lavados em etanol. Cristais incolores do complexo **1a** foram observados na solução mãe, em forma de blocos retangulares. Rendimento aproximado: 80%.

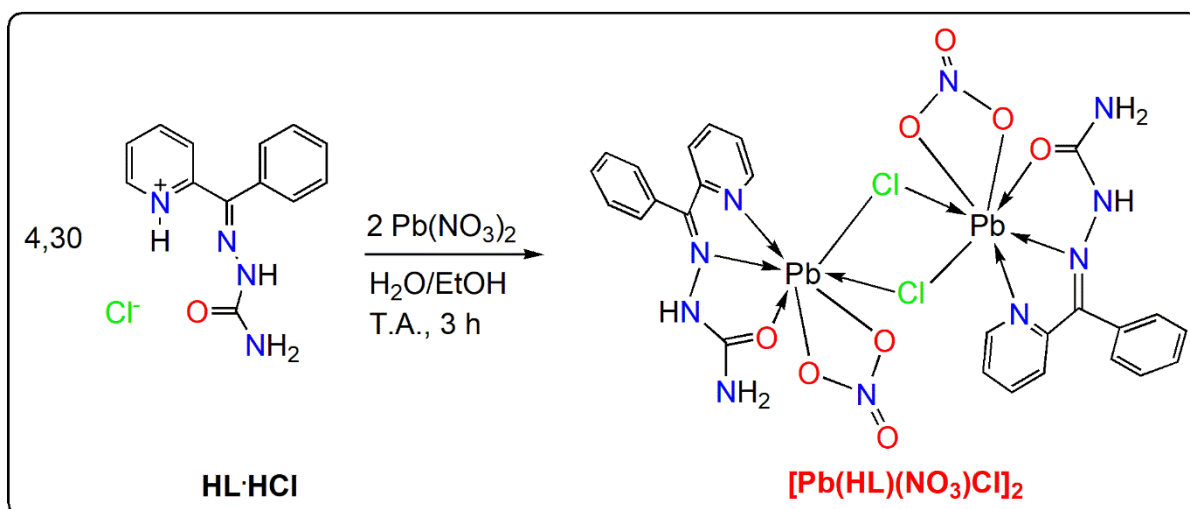
A síntese do complexo (**1b**) foi realizada pela reação do cloridrato de 2-benzoilpiridina semicarbazona (0,12 g, 0,43 mmol) e acetato de chumbo (II) (0,07 g, 0,20 mmol) em H₂O (6,00 mL) sob agitação durante 3 horas (Esquema 4), obtendo um precipitado branco que foi isolado por meio de filtração simples, lavado em etanol. O precipitado obtido foi excesso de ligante. Na solução obtida após a lavagem em (H₂O + EtOH) obteve-se cristais do complexo **1b** em forma de blocos retangulares incolores.

Esquema 4. Reações de obtenção do complexo 1. X = SCN⁻, OAc⁻, NO₃⁻ ou Cl⁻.



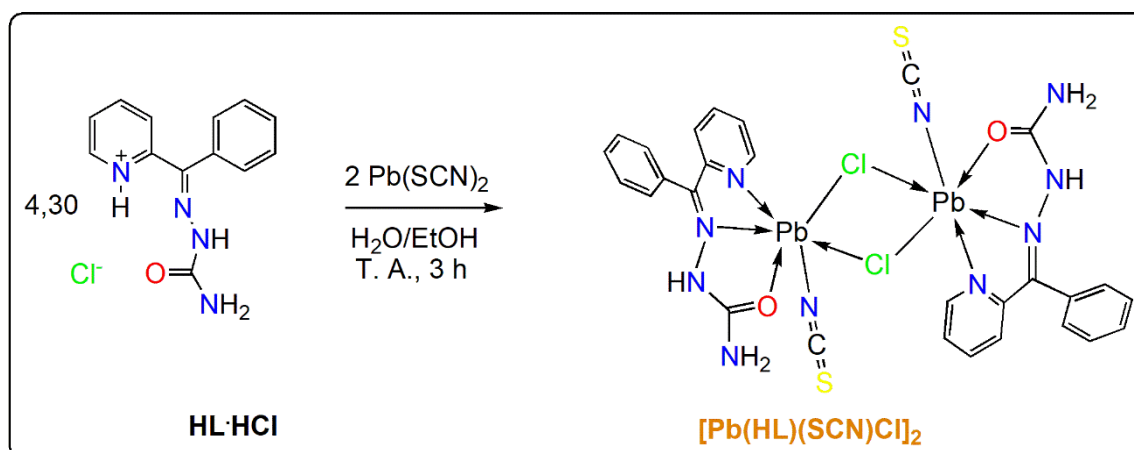
4.1.2.2 Síntese do complexo *bis*{(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno) semicarbazona]nitrato-chumbo(II)} tetrahidratado $[\text{Pb(HL)(NO}_3)(\mu\text{-Cl)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Obteve-se o composto **2** por meio da reação entre cloridrato de 2-benzoilpiridina semicarbazona (0,24 g, 0,86 mmol) em 8 mL de H₂O e nitrato de chumbo (II) (0,13 g, 0,40 mmol) em 6 mL de EtOH, sob agitação (Esquema 5). Após 3 horas, o sólido branco formado foi filtrado (filtração simples) e lavado em H₂O/EtOH. Rendimento de 61%. Na solução mãe obteve-se cristais (em forma de placas incolores) do complexo **2**. Rendimento: 13%.

Esquema 5. Reação de obtenção do complexo **2**.

4.1.2.3 Síntese complexo *bis*{(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno) semicarbazona]tiosulfato-chumbo(II)} $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{SCN})(\mu\text{-Cl})_2]$ (**3**)

Obteve-se o complexo **3** por meio da reação entre cloridrato de 2-benzoilpiridina semicarbazona (0,12 g, 0,46 mmol) em 9 mL de H_2O e tiosulfato de chumbo (II) (0,06 g, 0,20 mmol) em 3 mL de EtOH (Esquema 6). O sal não foi totalmente solúvel em EtOH, portanto aqueceu-se vagarosamente a solução para completa dissolução. Após, levou-se a agitação por 3 horas, e o sólido branco formado foi filtrado (filtração simples) e lavado em $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$. Rendimento de 61%. Na solução-mãe obteve-se cristais (em forma de placas incolores) do complexo **3**. Rendimento 10% com base em $\text{Pb}(\text{SCN})_2$.

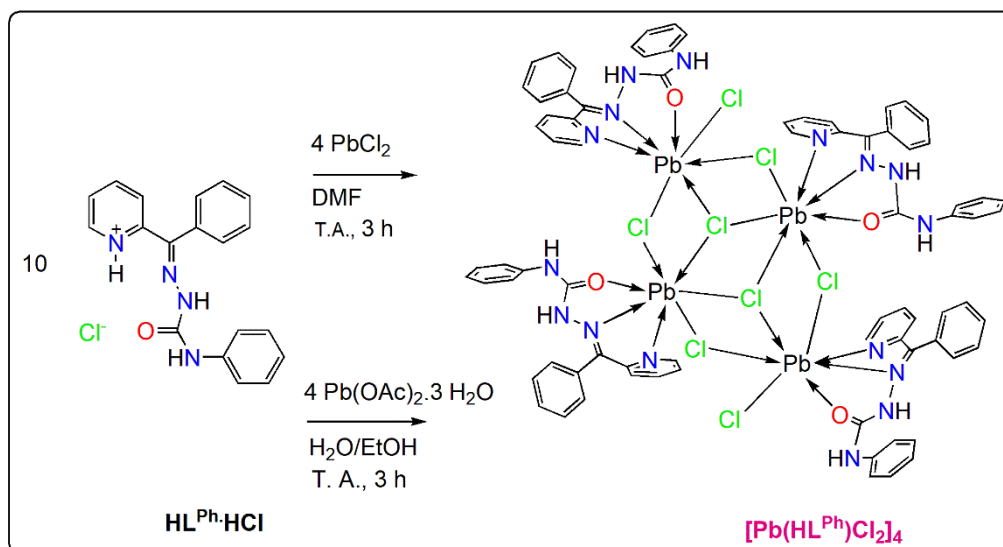
Esquema 6. Reação de obtenção do complexo **3**.

4.1.2.4 Síntese do complexo *bis*{(μ_3 -cloro)(di- μ -cloro)[di-N(4)-fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-dichumbo(II)}, $[\text{Pb}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2\text{Cl}(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**4**)

O complexo **4** foi obtido da reação entre cloridrato de N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona (0,17 g, 0,50 mmol) e cloreto de chumbo (II), (0,05 g, 0,20 mmol) em DMF (8,00 mL), sob agitação durante 3 horas (Esquema 7). A solução resultante foi armazenada e, após 24 horas, observou-se o início da formação de cristais amarelos em forma de blocos retangulares do complexo **4**. Rendimento: 16% com base em PbCl_2 .

O mesmo composto também foi obtido pela reação entre cloridrato de N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona (0,177 g, 0,5 mmol) e acetato de chumbo (II) trihidratado, (0,07 g, 0,2 mmol) em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (6,00 mL; 1:1 v/v), sob agitação durante 3 horas (Esquema 7). Este foi isolado, filtrado (filtração simples) e lavado em etanol e seco. Rendimento: 15% com base em $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Esquema 7. Reações de obtenção do complexo **4**.

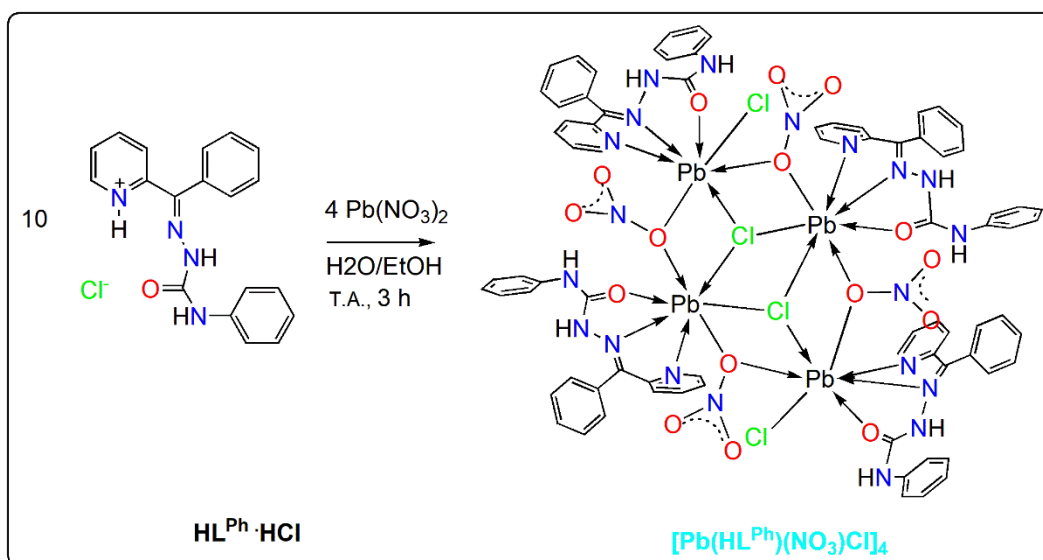


4.1.2.5 Síntese do complexo *bis*{(μ_3 -cloro)(di- μ -nitrato)[di-N(4)-fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-dichumbo(II)}, $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-}(\text{NO}_3)_2)]_2$ (**5**)

O complexo **5** foi obtido da reação entre cloridrato de N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona (0,17 g, 0,50 mmol) e nitrato de chumbo (II), (0,66 g, 0,20 mmol) em $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (6,00 mL; 1:1 v/v), sob agitação durante 3 horas

(Esquema 8), obtendo um precipitado que foi isolado por meio de filtração simples e lavado em etanol. A solução resultante foi armazenada e, após 24 horas, observou-se o início da formação de cristais de cor amarelada em forma de blocos retangulares do complexo **5**. Rendimento: 15% (com base em $\text{Pb}(\text{OAc})_2$).

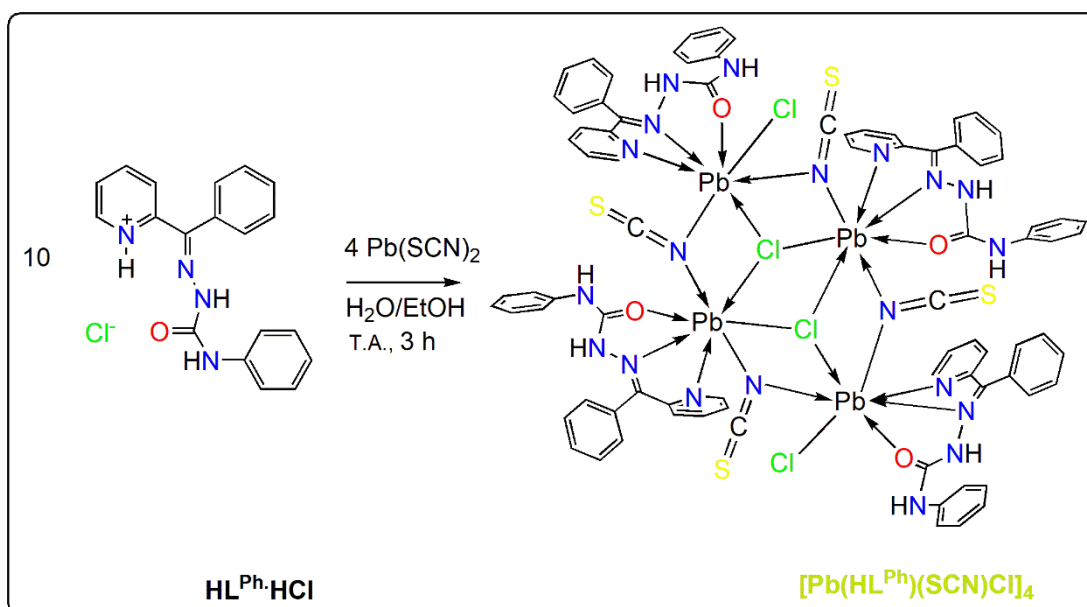
Esquema 8. Reações de obtenção do complexo **5**.



4.1.2.6 Síntese do complexo *bis*{(μ₃-cloro)(di-μ-tiocianato)[di-N(4)-fenil-2-piridinil(metileno)semicarbazona]cloro-dichumbo(II)}, $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-SCN})]_2$ (**6**)

O complexo **6** foi obtido da reação entre cloridrato de N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona (0,17 g, 0,50 mmol) e tiocianato de chumbo (II), (0,06 g, 0,20 mmol) em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (6,00 mL; 1:1 v/v) sob agitação durante 3 horas (Esquema 9). A solução resultante foi armazenada e, após 24 h, observou-se o início da formação de cristais amarelos em forma de blocos retangulares do complexo **6**. Rendimento: 10% com base em $\text{Pb}(\text{SCN})_2$.

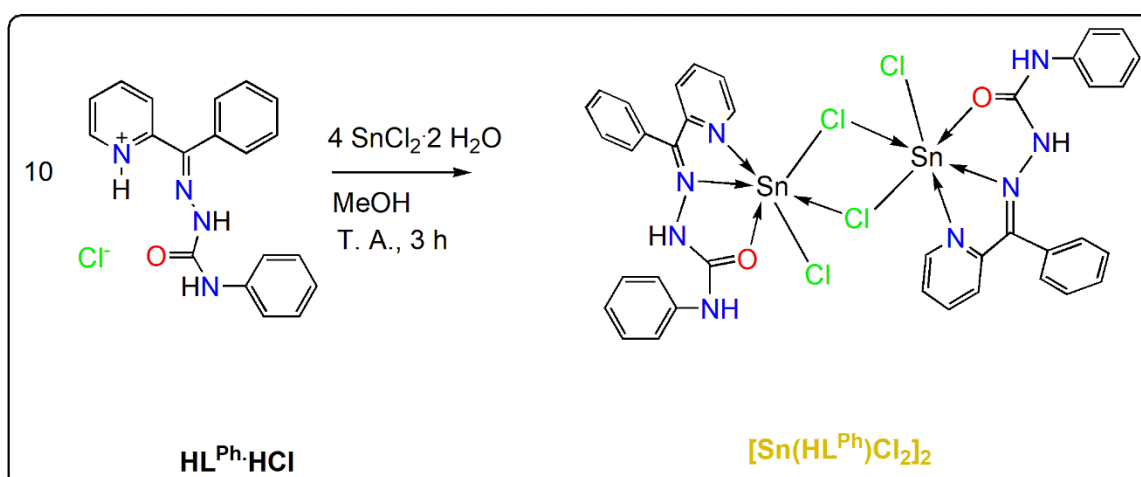
Esquema 9. Reações de obtenção do complexo 6.



4.1.2.5 Síntese do complexo *bis*{(μ-cloro)[fenil-2-piridinil(metileno) semicarbazona]cloro-estanho(II)}, $[\text{Sn}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ (7)

O complexo 7 foi obtido da reação entre cloridrato de N-4-fenil-2-benzoilpiridina semicarbazona (0,17 g, 0,50 mmol) e cloreto de estanho (II) dihidratado, (0,05 g, 0,20 mmol) em metanol (6 mL) sob agitação durante 3 horas (Esquema 10). A solução resultante foi armazenada e, após 24 h, observou-se o início da formação de cristais em forma de blocos retangulares amarelos do complexo 7. Rendimento: 13% com base em $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Esquema 10. Reações de obtenção do complexo 7.



4.2 Caracterizações

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (*FT-IR*)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR-4100 Jasco, na região de 4000–400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} utilizando a técnica de pastilhas de KBr.

4.2.2 Difração de raios X em monocristal (*DRX*)

As medidas foram realizadas em equipamento *Bruker D8 Venture Photon 100 diffractometer*, usando tubo de prata ($\lambda = 0,56086 \text{ \AA}$) ou molibdênio ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), pertencente à Universidade Federal de Santa Maria. A solução da estrutura foi gerada pelo programa *SHELXS* [36], usando a interface do *WingX v2014.1* [37] e o refinamento foi realizado através de *SHELXL-2017/1* [38]. As figuras foram confeccionadas pelo programa *Diamond Version 3.2k* [39].

4.2.3 Termogravimetria-Calorimetria Exploratória Diferencial Simultânea (*TG-DSC*).

As curvas *TG-DSC* foram obtidas em equipamento NETZSCH STA449F3, utilizando razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 30 a 800 $^{\circ}\text{C}$ ou 1000 $^{\circ}\text{C}$ em cadinho de α -alumina e atmosfera de nitrogênio ou ar (com vazão de 50 mL min^{-1}). As curvas foram analisadas por meio do Programa *Proteus*®.

4.2.4 Difração de raios X em pó (*DRX*)

As medidas foram realizadas na Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, em difratômetro de raios X modelo *D2 Phaser (Bruker)*, equipado com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) no intervalo de varredura 2θ entre 8 e 60 graus com passo de 0,05 graus e taxa de aquisição de 2 graus min^{-1} . Os difratogramas foram confeccionados pelo programa *Origin 8.0*. Os difratogramas teóricos foram simulados pelo programa *PLATON Version: 110917*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raios X em monocristal (DRX) para $\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$, **1a/1b**, **2**, **4**, **7**

Os compostos $\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$, **1a**, **1b**, **2**, **4** e **7** foram analisados por difração de raios X em monocristal. Nas Tabelas 7 e 8 encontram-se os dados cristalográficos e de refinamento para os compostos $\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$, **1a**, **1b**, **2**, **4** e **7**.

Tabela 8. Dados da coleta de intensidades e do refinamento estrutural de $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2\cdot 2\text{DMF}$ (**1a**), $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1b**) e $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{NO}_3)\text{Cl}]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), respectivamente.

	(1a)	(1b)	(2)
Fórmula empírica	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Pb}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_7\text{Pb}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Pb}_2$
Massa molecular	1182,2	1126,81	1161,92
Temperatura (K)	100(2)	293(2)	293(2)
Comprimento de onda (Å)	0,56086	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P-1$	$P2_1/n$
<i>Dimensão da cela unitária</i>			
<i>a</i> (Å)	7,6759(2)	7,8237(16)	7,8099(16)
<i>b</i> (Å)	11,2413(3)	11,499(2)	24,167(5)
<i>c</i> (Å)	22,8273(6)	20,560(4)	10,268(2)
α (°)	90	80,25(3)	90
β (°)	93,410(10)	83,06(3)	108,11(3)
γ (°)	90	84,57(3)	90
<i>V</i> (Å ³)	1966,21(9)	1804,4(7)	1842,0(7)
<i>D</i> calc (mg/m ³)	1,998	2,074	2,095
<i>Z</i>	2	2	2
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	4,843	9,667	9,344
<i>F</i> (0,0,0)	1128	1068	1104
Tamanho do cristal (mm ³)	0,200 x 0,128 x 0,087	0,063 x 0,117 x 0,132	0,086 x 0,154 x 0,267
θ (°)	2,008 a 30,125	2,203 a 30,579	2,683 a 29,626
GOF (<i>F</i> ²)	1,038	1,039	1,114
Mínimo e Máximo de transmissão	0,5797; 0,7460	0,6131; 0,7461	0,4811; 0,7459
Densidade eletrônica residual (Å ⁻³)	1,407 e -1,390	1,014 e -0,671	6,751 e -4,726
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0356 <i>wR</i> 2 = 0,0418	<i>R</i> 1 = 0,0163 <i>wR</i> 2 = 0,0308	<i>R</i> 1 = 0,0422 <i>wR</i> 2 = 0,1072
Índices <i>R</i> (todos os dados)	<i>R</i> 1 = 0,0691 <i>wR</i> 2 = 0,0495	<i>R</i> 1 = 0,0230 <i>wR</i> 2 = 0,0320	<i>R</i> 1 = 0,0434 <i>wR</i> 2 = 0,1121

Tabela 9. Dados da coleta de intensidades e do refinamento estrutural de $\text{HL}^{\text{Ph}} \cdot \text{HCl}$, $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]_4$ (4), $[\text{Sn}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]_2$ (7) respectivamente.

	$\text{HL}^{\text{Ph}} \cdot \text{HCl}$	(4)	(7)
Fórmula empírica	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_3$	$\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{Cl}_8\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Pb}_4$	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OSn}$
Massa molecular	388,85	2377,84	505,95
Temperatura (k)	293(2)	293(2)	293(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>Dimensão cela unitária</i>			
a (Å)	9,4452(19)	14,789(3)	10,769(2)
b (Å)	9,5489(19)	10,828(2)	11,060(2)
c (Å)	21,039(4)	23,930(5)	17,412(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	95,26(3)	94,58(3)	106,31(3)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	1889,5(7)	3819,8(13)	1990,5(8)
D calc (mg/m ³)	1,367	2,067	1,688
Z	4	2	4
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,230	9,130	1,569
$F(0,0,0)$	816	2256	1000
Tamanho do cristal (mm ³)	0,130 x 0,226 x 0,283	0,089 x 0,106 x 0,141	0,051 x 0,086 x 0,153
Região de varredura angular θ (°)	2,344 a 30,581	2,334 a 33,795	2,438 a 30,626
GOF(F^2)	1,038	1,078	1,038
Mínimo e Máximo de transmissão	0,7236; 0,7448	0,6482; 0,7453	0,6897; 0,7461
Densidade eletrônica residual (Å ⁻³)	0,416 e -0,383	0,726 e -1,646	0,513 e -0,416
Índice R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0407$ $wR2 = 0,1076$	$R1 = 0,0407$ $wR2 = 0,1076$	$R1 = 0,0210$ $wR2 = 0,0434$
Índice R (todos os dados)	$R1 = 0,0509$ $wR2 = 0,1131$	$R1 = 0,0509$ $wR2 = 0,1131$	$R1 = 0,0303$ $wR2 = 0,0456$

O composto $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{DMF}$ (**1a**) cristalizou no sistema Monoclínico, grupo espacial $P2_1/c$ (Tabela 7). A unidade assimétrica compreende um átomo de Pb, um ligante HL, dois átomos de cloro e uma molécula de dimetilformamida solvato. Na estrutura, o ligante atua como quelato tridentado N,N',O e os íons cloreto atuam como ponte entre os átomos de Pb, formando um dímero $[(\text{HL})\text{ClPb}(\mu\text{-Cl})_2\text{PbCl}(\text{HL})]$, como demonstrado na Figura 26. O número de coordenação seis se estende a sete, considerando a interação $\text{Pb}\cdots\text{O}$ (distância de 3,0544(1) Å), a qual é menor do que a soma dos raios de *van der Waals* dos átomos envolvidos (3,85 Å) [31], com dímeros adjacentes formando uma cadeia polimérica supramolecular na direção do eixo cristalográfico a (Figura 27). A geometria pode ser, portanto, descrita como bipiramidal pentagonal distorcida [32] (Figura 28). A Tabela 10 reúne os comprimentos e ângulos de ligação selecionadas para **1a**. Moléculas de DMF participam de ligações de hidrogênio $\text{N-H}\cdots\text{O}_2$ (Tabela 11), conferindo maior estabilidade ao pseudo-polímero.

Figura 26. Elipsóides térmicos anisotrópicos do composto **1a**. Operadores de simetria: $'-x, 1 - y, 1 - z,$ " $1 - x, 1 - y, 1 - z.$

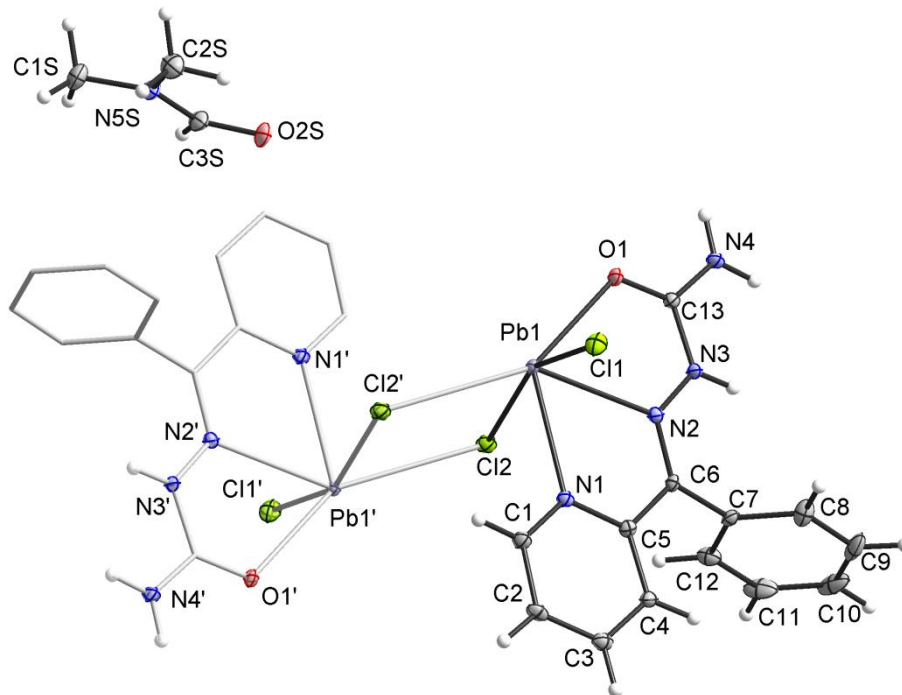


Figura 27. Interações intermoleculares presentes no complexo **1a**. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria $'-x, 1-y, 1-z$; $'' 1-x, 1-y, 1-z$.

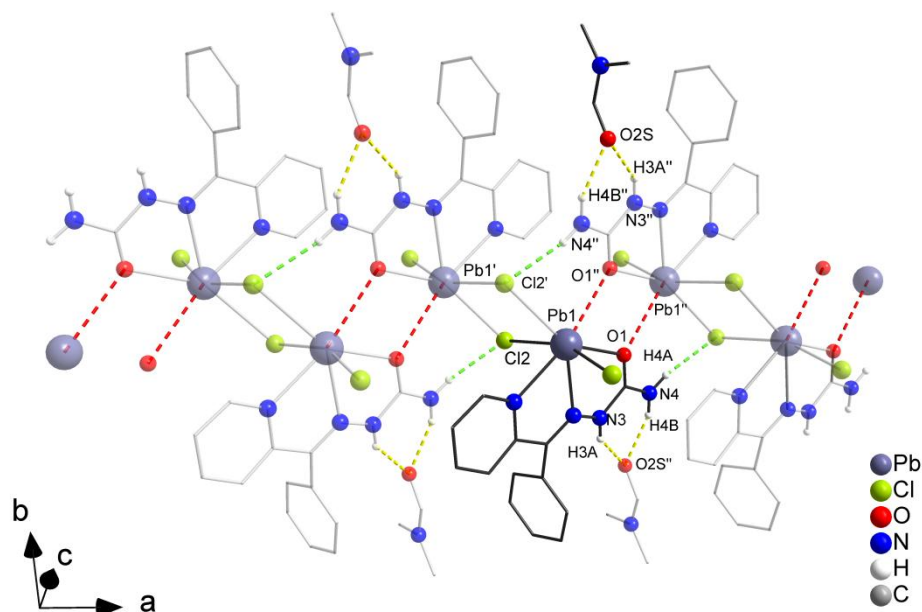


Figura 28. Projeção do poliedro de coordenação bipiramidal pentagonal distorcido complexo **1a**. Operadores de simetria: $'-x, 1-y, 1-z$; $'' 1-x, 1-y, 1-z$.

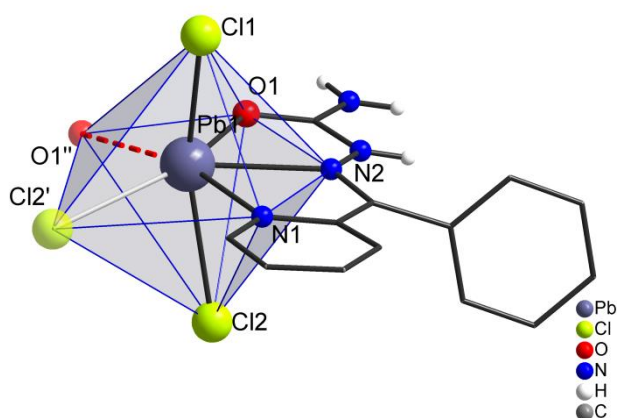


Tabela 10. Principais comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligações presentes em **1a**.

Comprimento (Å)		Ângulo ($^{\circ}$)	
Pb1-N1	2,563(2)	Pb2'-Cl2-Pb1	101,765(18)
Pb1-N2	2,605(2)	O1-Pb1-N1	120,94(5)
Pb1-O1	2,6301(17)	O1-Pb1-Cl1	90,35(4)
Pb1-Cl1	2,7349(6)	N1-Pb1-Cl1	79,73(5)
Pb1-Cl2	2,9947(6)	O1-Pb1-N2	60,62(5)
		Cl1-Pb1-N2	78,70(4)
		O1-Pb1-Cl2	148,14(4)
Pb1...O1''	3,0544(1)	N1-Pb1-Cl2	90,73(4)
		N2-Pb1-Cl2	150,66(4)

Operador de simetria: $'' -x, 0,5+y, 0,5+z$.

Tabela 11. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes em **1a**.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N4–H4A...Cl2'	0,88	2,36	3,229(2)	169,9
N4–H4B...O2S''	0,88	2,00	2,806(3)	152,3
N3–H3A...O2S''	0,88	2,05	2,836(3)	147,8

Operadores de simetria: ' -x, 1 -y, 1-z; '' 1 -x, 1 -y, 1-z.

O composto $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1b**) cristalizou-se no sistema Triclínico, grupo espacial *P*-1 (Tabela 7). Duas meias-moléculas foram calculadas na unidade assimétrica (Figura 29). Cada meia-molécula compreende um átomo de Pb, um ligante HL, dois átomos de cloro e duas e meia moléculas de água como solvato. Na estrutura, o ligante atua como quelato tridentado *N,N',O* e os íons cloreto atuam como ponte entre os átomos de Pb formado $[(\text{HL})\text{ClPb}(\mu\text{-Cl})_2\text{PbCl}(\text{HL})]$. Os íons chumbo (II) podem apresentar uma variação quanto ao número de coordenação, neste caso passando de seis para sete, caracterizando uma geometria bipirâmide pentagonal (Figura 30), quando considerada a interação $\text{Pb}\cdots\text{O}$, cuja distância é menor do que a soma dos raios de *van der Waals* dos átomos envolvidos (3,85 Å) [31], assim como no composto (**1a**). Estas interações, junto a ligações de hidrogênio, conferem a formação de pseudo-polímero em direção ao eixo cristalográfico *a* (Figura 31). As Tabelas 12 e 13 rúnem as principais distâncias e ângulos de ligação selecionados, e as ligações de hidrogênio pertencentes em **1b**, respectivamente.

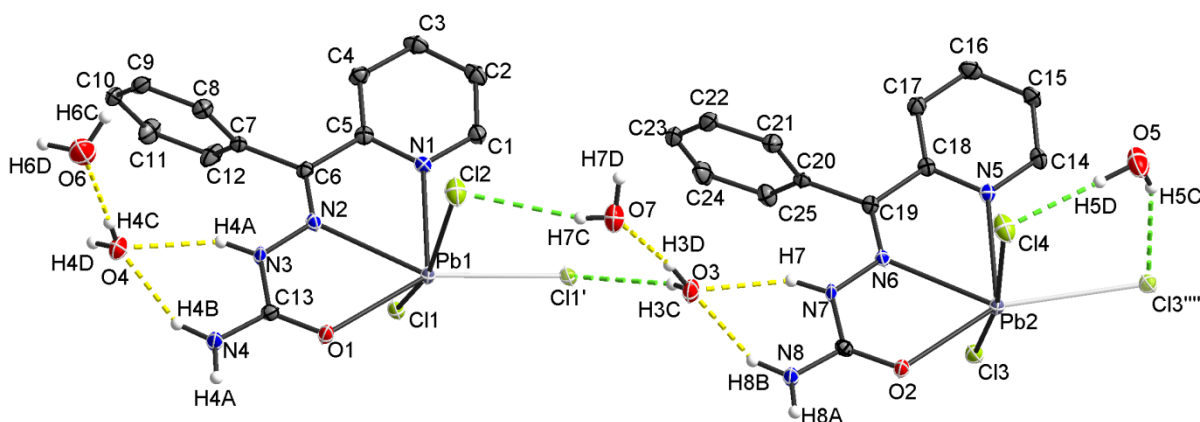
Figura 29. Elipsóides térmicos anisotrópicos do composto **1b**. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' 1 +x, y,+z; '' 2 -x,-1 -y, 1 -z.

Figura 30. Projeção do poliedro de coordenação do centro metálico no composto **1b**. Operadores de simetria: $'1 -x, -y, -z$; $''-x, -y, -z$.

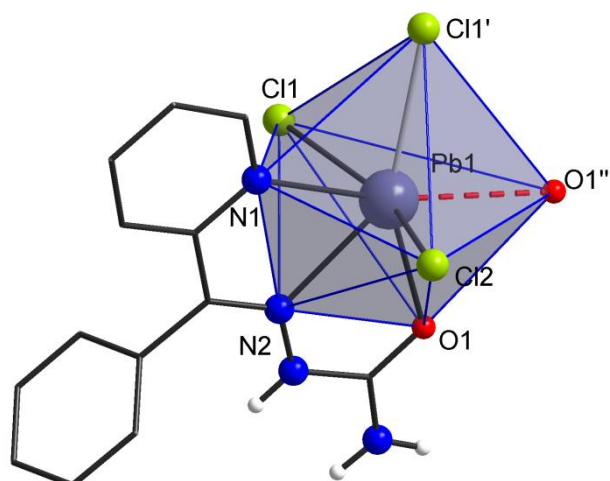


Figura 31. Interações entre dímeros por meio de interações $Pb \cdots O$ e ligações ponte $Pb-Cl-Pb$ no composto **1b**. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $'1 -x, -y, -z$; $''-x, -y, -z$; $'''-1 +x, 1 +y, -1 +z$.

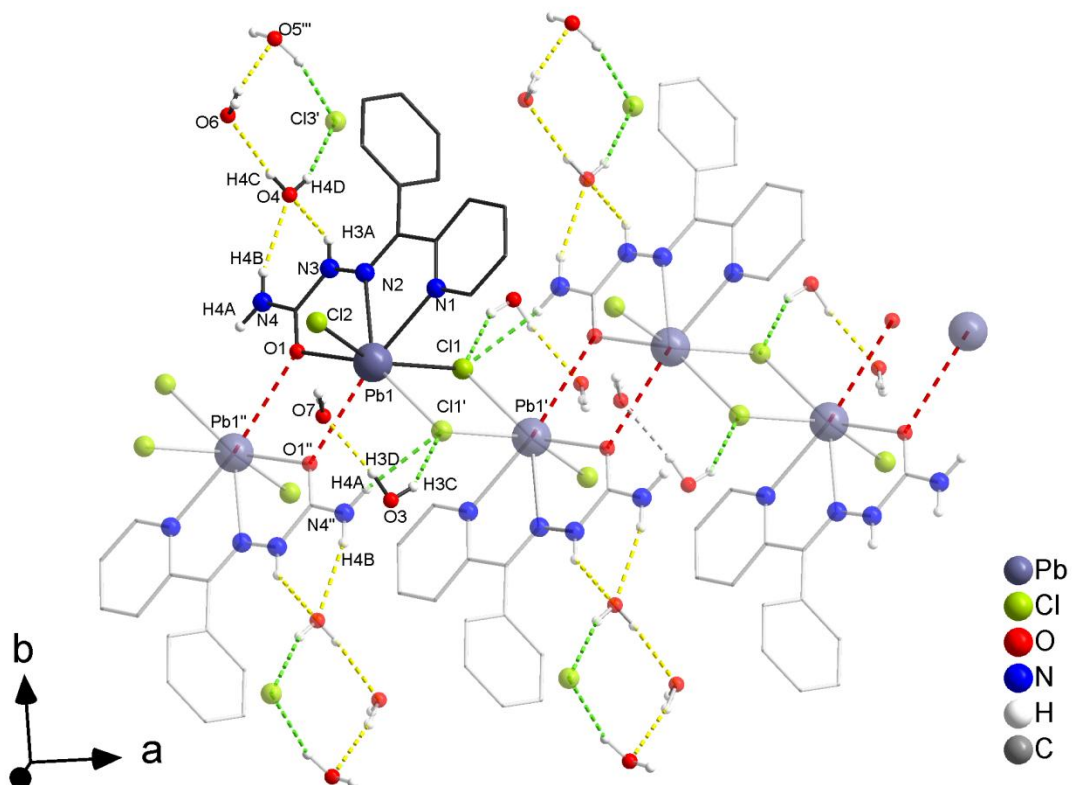


Tabela 12. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações presentes em **1b**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Pb1-N1	2,5594(18)	N1-Pb1-N2	63,16(5)
Pb1-N2	2,5738(17)	N1-Pb1-O1	124,84(5)
Pb1-O1	2,6422(15)	N2-Pb1-O1	61,79(5)
Pb1-CI2	2,7426(10)	N1-Pb1-CI2	80,09(4)
Pb1-CI1	2,9440(11)	N2-Pb1-CI2	90,49(4)
Pb1-CI1'	3,0148(11)	O1-Pb1-CI2	97,09(4)
Pb2-N6	2,5307(17)	N1-Pb1-CI1	75,45(4)
Pb2-O2	2,5972(14)	N2-Pb1-CI1	78,66(4)
Pb2-N5	2,6162(18)	O1-Pb1-CI1	96,92(4)
Pb2-CI4	2,6670(10)	C12-Pb1-CI1	155,534(19)
Pb2-CI3	3,0727(11)	N1-Pb1-CI1'	83,59(4)
		N2-Pb1-CI1'	145,46(4)
		O1-Pb1-CI1'	151,07(3)
		C12-Pb1-CI1'	92,83(3)
		C11-Pb1-CI1'	84,42(2)
		C14-Pb2-CI3	161,508(18)
Pb1...O1''	3,0506(17)	Pb1-CI1-Pb1'	95,58(2)
		O2-Pb2-CI4	88,36(4)
		O2-Pb2-CI3	98,98(4)

Operadores de simetria: '1 -x, -y, -z, ''-x, -y, -z.

Tabela 13. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes no composto **1b**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H3A...O4	0,86	2,12	2,890(2)	148,7
N4-H4A...CI1'	0,86	2,42	3,264(2)	168,7
N4-H4B...O4	0,86	2,08	2,874(2)	152,8
O3-H3C...CI1'	0,80(3)	2,54(3)	3,2672(18)	152(3)
O3-H3D...O7	0,83(3)	1,91(3)	2,727(2)	171(3)
O4-H4C...O6	0,79(3)	2,02(3)	2,811(3)	173(3)
O4-H4D...CI3'	0,81(3)	2,51(3)	3,2948(19)	163(3)
O5-H5C...CI3'	0,90(3)	2,44(3)	3,274(2)	155(2)
O5-H5D...CI4	0,90(3)	2,20(3)	3,101(2)	178(2)
O6-H6C...CI2	0,854(16)	2,418(17)	3,271(2)	178(3)
O6-H6D...O5'''	0,949(16)	1,908(18)	2,830(3)	164(2)

Operadores de simetria '1 -x, -y, -z, '''-1 +x, 1 +y, -1 +z.

O composto $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{NO}_3)\text{Cl}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) cristalizou no sistema Monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$ (Tabela 7). A unidade assimétrica compreende um átomo de Pb, um ligante HL, um íon nitrato, um átomo de cloro e duas moléculas de água como solvato (Figura 32). Na estrutura, o ligante semicarbazona atua como quelato tridentado através dos átomos N, N', O . O íon nitrato atua como ligante bidentado O, O' e os íons cloreto fazem ponte, formando um dímero

$[(\text{NO}_3)(\text{HL})\text{Pb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pb}(\text{HL})(\text{NO}_3)]$. Verifica-se interação $\text{Pb}\cdots\text{O}$, cuja distância é menor do que a soma dos raios de *van der Waals* dos átomos envolvidos (3,85 Å) [31] (estando relacionado com a influência do par isolado de elétrons na geometria de coordenação, admitindo uma coordenação hemidirecionada). Os íons chumbo (II) podem apresentar um elevado número de coordenação, passando de sete (bipirâmide pentagonal distorcida) para oito (dodecaedro distorcido) (Figura 33).

Os dímeros se conectam através interações de ligações de hidrogênio $\text{N4}\cdots\text{H1}\cdots\text{Cl}''$ (distância de 3,3267(3) Å), formando um arranjo supramolecular na direção do eixo cristalográfico *a* (Figura 34). A molécula de H_2O participa de ligações de hidrogênio $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ e $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$, assim como com o nitrato, $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ (Tabela 14). Os principais comprimentos e ângulos de ligação são mostrados na Tabela 15.

Figura 32. Elipsóides térmicos anisotrópicos do composto **2**. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ' $-x, -y, 1-z$; '' $-1+x, y, -1+z$; ''' $0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$.

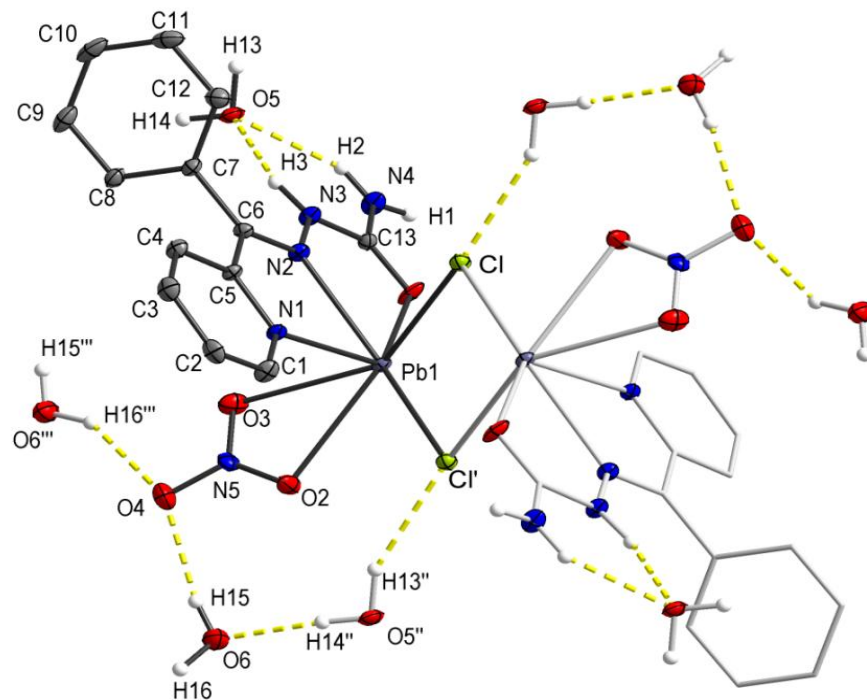


Figura 33. Projeção do poliedro de coordenação do centro metálico no composto **2**. Operador de simetria: ${}''0,5 +x, 0,5 -y, 0,5 +z$.

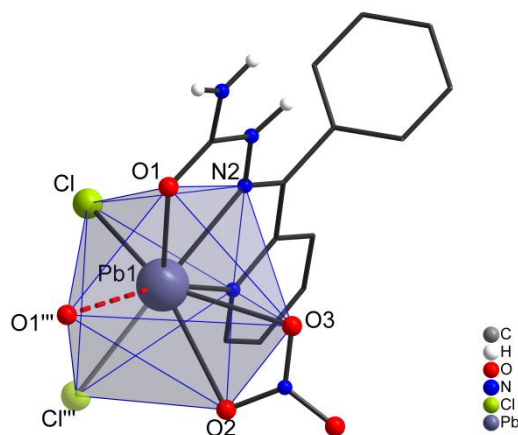


Figura 34 Interações entre dimeros por meio de ligações de hidrogênio e interações Pb \cdots O no composto **2**. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ${}' -x, -y, 1 -z$; ${}'' -1 +x, y, -1 +z$; ${}'''0,5 +x, 0,5 -y, 0,5 +z$.

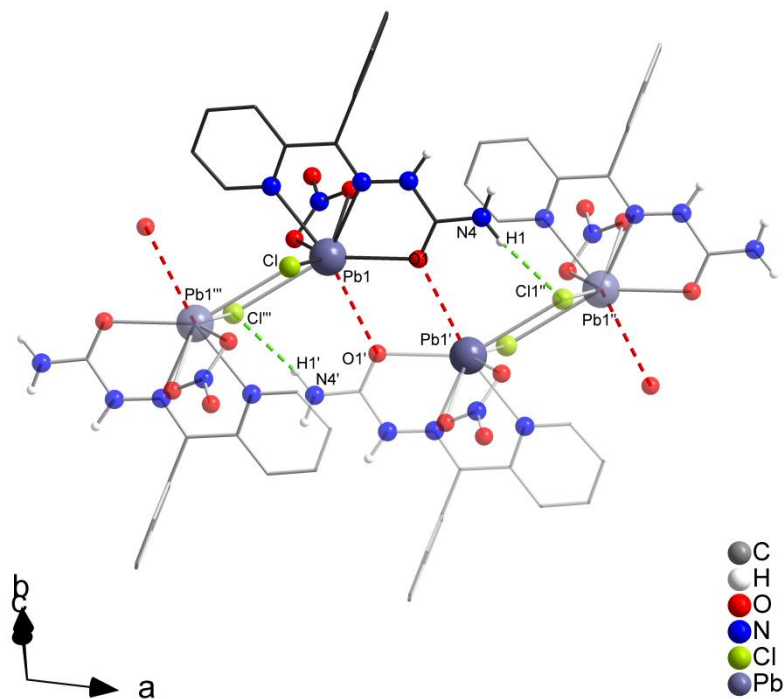


Tabela 14. Distâncias (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligações de hidrogênio presentes no composto **2**.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N4–H1...Cl'	0,86	2,50	3,326(3)	161,9
N4–H2...O5	0,86	2,15	2,903(4)	146,4
N3–H3...O5	0,94(7)	1,86(7)	2,774(4)	163(6)
O5''–H13'''...Cl'	0,90(9)	2,41(9)	3,236(3)	153(7)
O5''–H14'''...O6	0,85(8)	1,96(8)	2,800(5)	170(7)
O6–H15...O4	0,79(8)	2,15(8)	2,923(5)	166(8)
O6'''–H16'''...O4	0,97(8)	2,11(8)	3,007(5)	152(6)

Operadores de simetria: ${}' -x, -y, 1 -z$; ${}'' -1 +x, y, -1 +z$; ${}'''0,5 +x, 0,5 -y, 0,5 +z$.

Tabela 15. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações presentes em 2.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Pb1-O1	2,666(3)	N5-O2-Pb1	95,9(2)
Pb1-O2	2,744(3)	N5-O3-Pb1	97,3(2)
Pb1-O3	2,721(3)	N1-Pb1-N2	64,23(10)
Pb1-N1	2,514(3)	N1-Pb1-O1	125,76(9)
Pb1-N2	2,549(3)	N2-Pb1-O1	61,54(9)
Pb1-Cl	2,7922(10)	N1-Pb1-O3	69,97(10)
N5-O2	1,259(5)	N1-Pb1-O3	69,97(10)
N5-O3	1,250(5)	N2-Pb1-O3	91,41(9)
N5-O4	1,247(5)	N1-Pb1-O2	73,10(10)
		N2-Pb1-O2	113,03(10)
		O1-Pb1-O2	128,80(10)
Pb1...O1'	3,076(3)	O3-Pb1-O2	46,76(9)
		N1-Pb1-Cl	77,31(8)
		N2-Pb1-Cl	78,86(8)
		O1-Pb1-Cl	93,00(7)
		O3-Pb1-Cl	142,40(7)
		O2-Pb1-Cl	137,75(7)

O ligante **HL^{Ph}HCl** cristalizou no sistema Monoclínico, grupo espacial $P2_1/c$ (Tabela 8). A projeção da estrutura mostrando os elipsoides térmicos anisotrópicos é apresentada na Figura 35. A unidade assimétrica constitui-se de quatro grupos planares: o anel fenil, o anel piridil e o grupo semicarbazona com N-4-fenil. A cadeia se estende de maneira bidimensional no plano cristalográfico bc (Figura 36) por interações intermoleculares do tipo N-H...Cl, O-H...Cl e O-H...O (Tabela 16). Os principais comprimentos e ângulos de ligação são apresentados na Tabela 17.

Figura 35. Elipsóides térmicos anisotrópicos de $\text{HL}^{\text{Ph}} \cdot \text{HCl}$. Operadores de simetria: $' x, 0,5 -y, 0,5 +z;$
 $'' -x, 0,5 +y, 0,5 -z.$

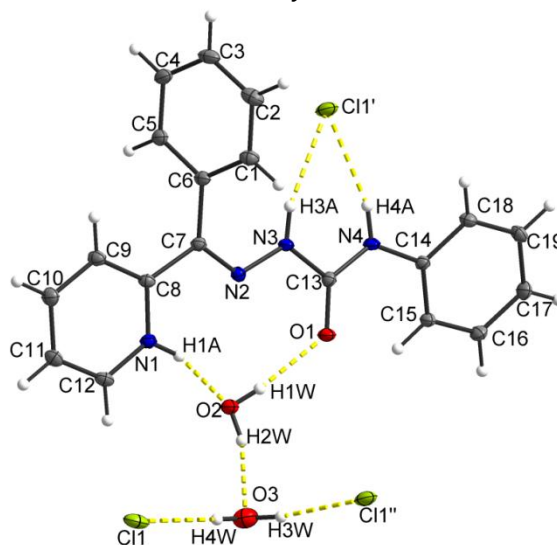


Figura 36. Interações intermoleculares presentes no estado sólido para $\text{HL}^{\text{Ph}} \cdot \text{HCl}$. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: $' x, 0,5 -y, 0,5 +z;$
 $'' -x, 0,5 +y, 0,5 -z.$

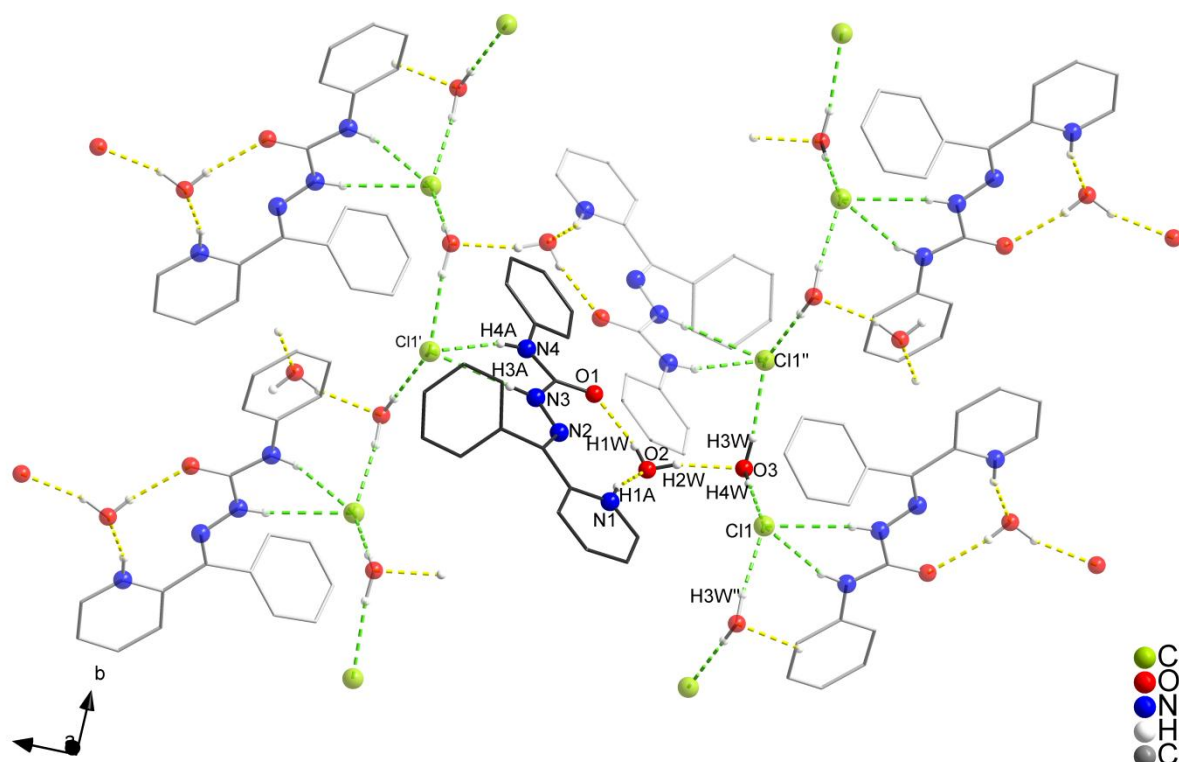


Tabela 16. Distâncias (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligações de hidrogênio presentes no composto $\text{HL}^{\text{Ph}} \cdot \text{HCl}$.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1A...O2	0,86	1,82	2,6532(14)	162,6
N3-H3A...Cl1'	0,86	2,52	3,2700(12)	146,2
N4-H4A...Cl1'	0,86	2,31	3,1434(13)	163,5
O3-H3W...Cl1''	0,908(19)	2,27(2)	3,1666(14)	171,4(16)
O2-H1W...O1	0,79(2)	2,01(2)	2,7907(13)	169,3(18)
O2-H2W...O3	0,856(19)	1,904(19)	2,7367(15)	164,0(17)
O3-H4W...Cl1	0,83(2)	2,37(2)	3,1982(14)	178,4(17)

Operadores de simetria: ' x, 0,5-y, 0,5+z, '' -x, 0,5+y, 0,5-z.

Tabela 17. Distâncias (Å) e ângulos ($^{\circ}$) presentes no composto $\text{HL}^{\text{Ph}} \cdot \text{HCl}$.

	Comprimento (Å)		Ângulo ($^{\circ}$)
O1-C13	1,2297(14)	C7-N2-N3	119,09(10)
N2-C7	1,2902(15)	N2-N3-C13	117,20(9)
N2-N3	1,3446(13)	O1-C13-N3	122,53(10)
N3-C13	1,3911(14)	N4-C13-N3	111,42(10)
N4-C13	1,3507(14)		
N4-C14	1,4080(14)		

O complexo $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]_4$ (**4**) cristalizou no sistema Monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$ (Tabela 8). A unidade assimétrica compreende dois átomos de chumbo, e, cada um, coordenado a um ligante HL^{Ph} na forma de quelato tridentado N,N',O (Figura 37) e a dois cloretos. Os tetrâmeros se conectam por meio de interações $\pi \cdots \pi$ entre os anéis aromáticos, formando, assim, uma cadeia polimérica em direção ao plano cristalográfico ab (Figura 38). Associado a estas interações $\pi \cdots \pi$ (Figura 39), ligações de hidrogênio (Tabela 18) fornecem maior estabilidade à cadeia polimérica.

Cada centro metálico apresenta número de coordenação 7, geometria bipirâmide pentagonal distorcida (Figura 40), atribuída ao efeito do par de elétrons isolado, caracterizando-o com coordenação hemidirecionada. Os íons cloreto atuam como ligante ponte, dois destes atuam como ponte entre três íons chumbo e quatro atuam como ponte entre dois íons chumbo, formando a unidade $\{\text{Pb}_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})_4\}^{2+}$. Ainda, dois átomos de Cl encontram-se coordenados de forma terminal aos átomos Pb2 (distância Pb-Cl de 2,7502(7) Å) (Tabela 19).

Figura 37. Elipsoides térmicos anisotrópicos para o complexo **4**. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: '1 - x, -y, -z; 'x, 1 +y, z; ''' -x, -y, -z.

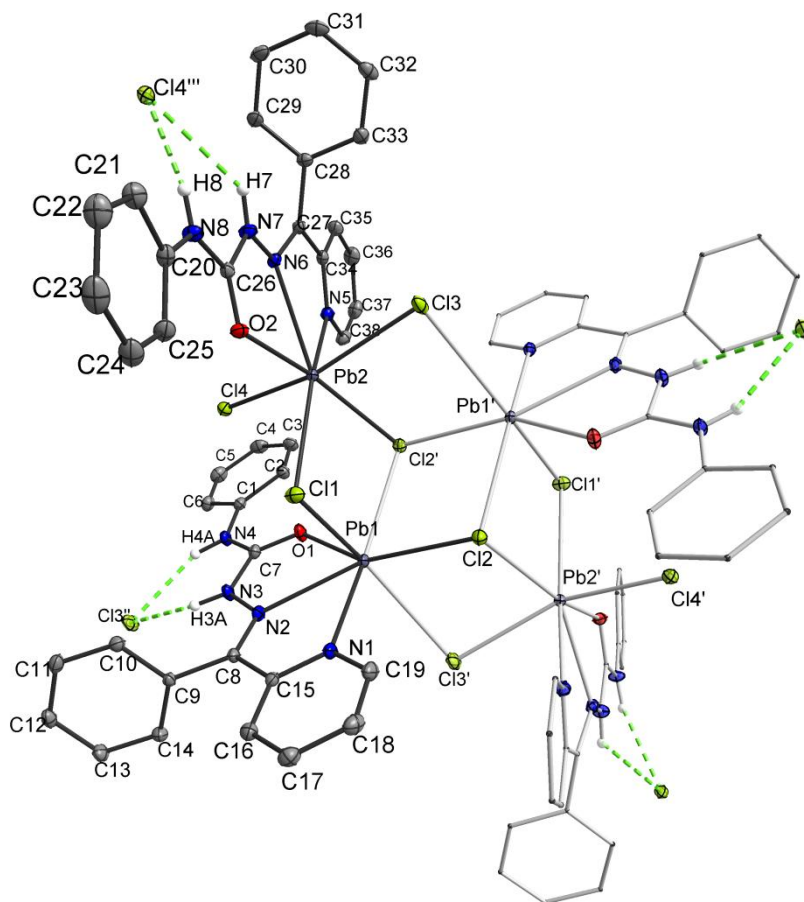


Figura 38. Interações através de ligações de hidrogênio e $\pi \cdots \pi$ entre os anéis aromáticos presentes no composto **4**.

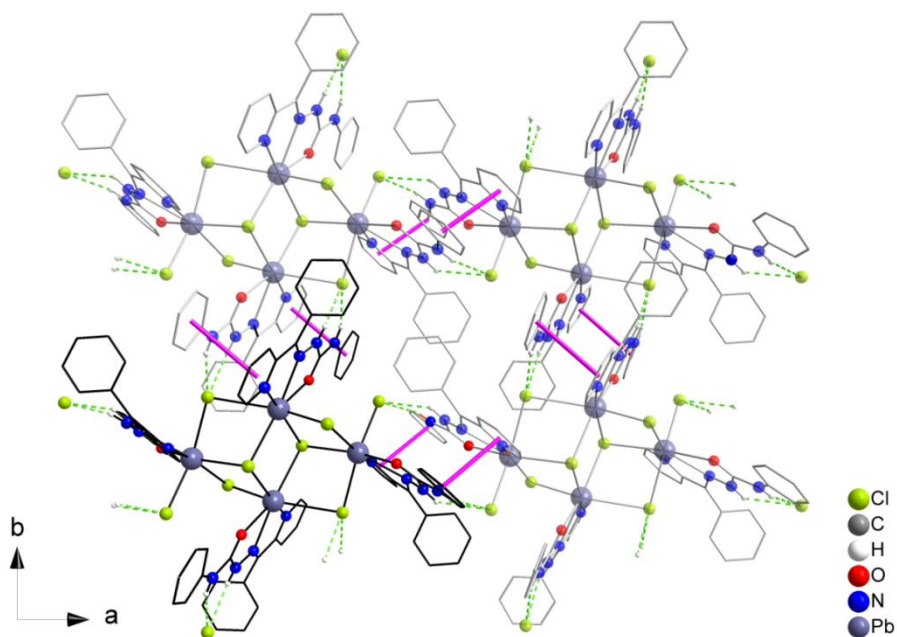


Figura 39. Projeção das interações $\pi \cdots \pi$ presentes no composto **4**. Operadores de simetria: '1 -x, -y, -z; "x, 1 +y, z; "' -x, -y, -z.

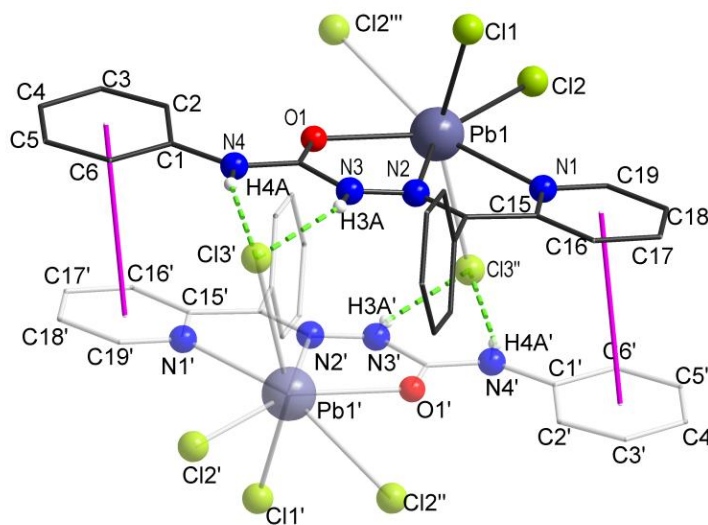


Tabela 18. Distâncias (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligações de hidrogênio presentes no composto **4**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N4-H4A...Cl3''	0,86	2,32	3,1293(19)	157,7
N3-H3A...Cl3''	0,86	2,37	3,1377(19)	148,2
N7-H7...Cl4'''	0,86	2,63	3,322(2)	138,0
N8-H8...Cl4'''	0,86	2,31	3,132(2)	159,9

Operadores de simetria: "x, 1 +y, z; "' -x, -y, -z.

Figura 40. Projeção do poliedro de coordenação do átomo de Pb2, com geometria bipirâmide pentagonal distorcida. Situação similar é observada para Pb1. Operador de simetria: ' 1 -x, -y, -z.

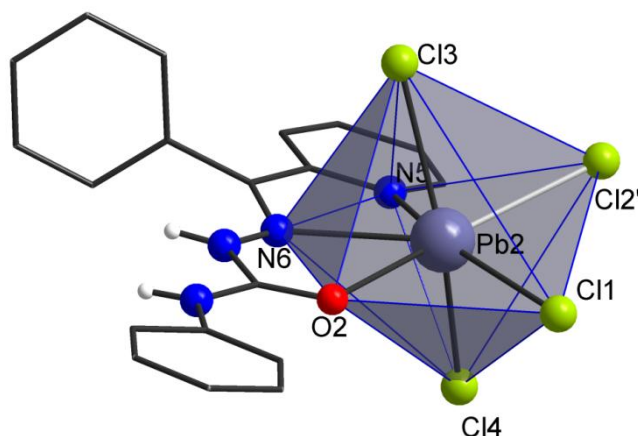


Tabela 19. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações presentes no composto 4.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Pb1-Cl1	2,6520(9)	Pb2'-Cl2-Pb1	101,765(18)
Pb1-Cl2	2,9826(7)	O1-Pb1-N1	120,94(5)
Pb1-O1	2,5524(17)	O1-Pb1-Cl1	90,35(4)
Pb1-N1	2,6407(19)	N1-Pb1-Cl1	79,73(5)
Pb1-N2	2,6893(18)	O1-Pb1-Cl2	148,14(4)
Pb2-Cl3	2,9308(8)	N1-Pb1-Cl2	90,73(4)
Pb2-Cl4	2,7501(7)	Cl1-Pb1-Cl2	92,250(19)
Pb2-O2	2,7163(18)	N2-Pb1-Cl2	150,66(4)
Pb2-N6	2,6828(18)	N5-Pb2-O2	120,26(5)
Pb2'-Cl2	2,9764(10)	N6-Pb2-O2	59,59(5)
		N5-Pb2-Cl4	79,28(4)
		Cl4-Pb2-Cl2'	96,695(18)
		O2-Pb2-Cl2'	155,28(4)
C1'-C6' > N1'', C15''-C19''	3,6908(15)	N6-Pb2-Cl2'	139,79(4)
		N5-Pb2-Cl2'	82,61(5)
C20-C25 > N5, C34-C38	3,6200(15)	O2-Pb2-Cl4	96,85(4)
		N5-Pb2-Cl3	76,83(4)
		N6-Pb2-Cl4	93,29(4)
		Cl4-Pb2-Cl3	156,115(17)
		N6-Pb2-Cl3	74,95(4)
		O2-Pb2-Cl3	94,89(4)

Operadores de simetria: '1 - x, -y, -z, ''x, 1 +y, z.

O composto $[\text{Sn}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]_2$ (7) cristalizou no sistema Monoclínico, grupo espacial $P2_1/c$ (Tabela 8). A unidade assimétrica compreende um átomo de Sn, um ligante HL^{Ph} e dois átomos de cloro. Na estrutura, o ligante semicarbazona atua como quelato tridentado N,N',O e os íons cloreto atuam como ponte entre os átomos de Sn, por meio de ligação $\text{Sn}-\text{Cl}$ e interação $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ [31], formando um pseudo-dímero, $[(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{ClSn}(\mu-\text{Cl})_2\text{SnCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ (Figura 41), estendendo o número de coordenação de cinco a seis. A geometria pode ser, portanto, descrita como octaédrica distorcida [32] (Figura 42), atribuída ao efeito do par de elétrons isolado, caracterizando-o com coordenação hemidirecionada. Os pseudos-dímeros se conectam por meio de interações $\text{N4}-\text{H4A}\cdots\text{Cl2}'$ e $\text{N4}-\text{H3}\cdots\text{Cl2}'$ (Tabela 20), formando uma rede polimérica supramolecular no eixo cristalográfico c (Figura 43). Os principais comprimentos e ângulos de ligação são apresentados na Tabela 21.

Figura 41. Elipsoides térmicos anisotrópicos para o complexo **7**. Operadores de simetria: '1 - x, 2 -y, -z,' '1 -x, 0,5 +y, 0,5 +z.

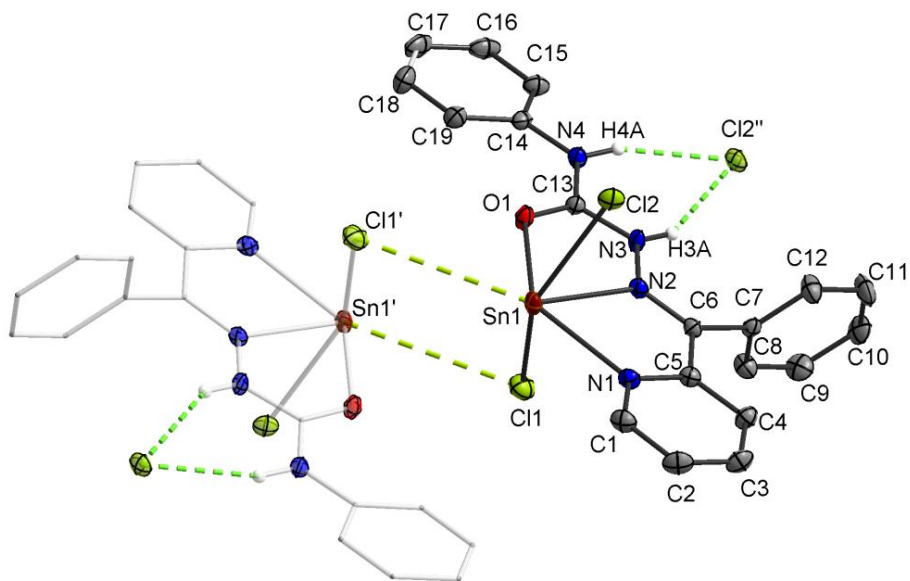


Figura 42. Geometria octaédrica distorcida **7**. Operador de simetria: '1 - x, 2 -y, -z.

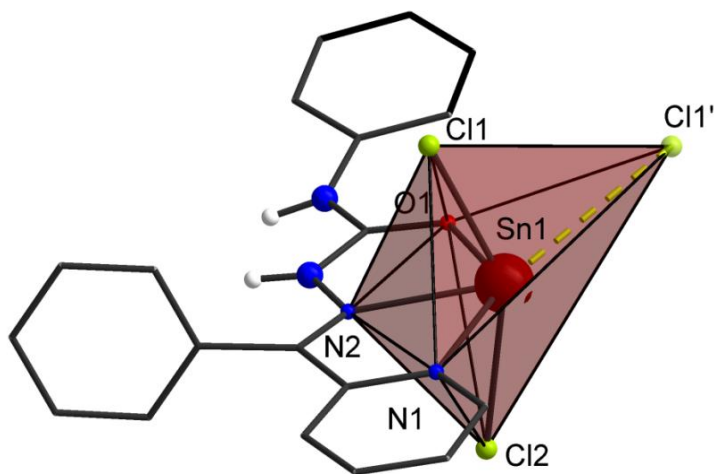


Figura 43. Formação de dímeros por meio de interações Pb...Cl para o composto **7**. Átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: '1 - x, 2 -y, -z; " 1 -x, 0,5 +y, 0,5 +z.

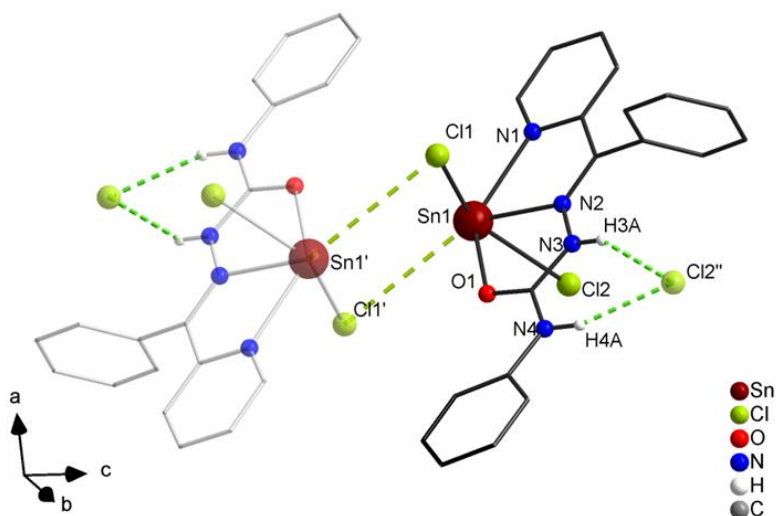


Tabela 20. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações de hidrogênio presentes no composto **7**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N4-H3...Cl2'	0,86	2,50	3,326(3)	161,9
N4-H4A... Cl2'	0,86	2,15	2,903(4)	146,4

Operador de simetria: '1 - x, 2 -y, -z.

Tabela 21. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações presentes no composto **7**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Sn1-O1	2,3136(11)	O1-Sn1-N2	67,99(4)
Sn1-N2	2,3732(12)	O1-Sn1-N1	133,08(4)
Sn1-N1	2,4707(15)	N2-Sn1-N1	65,10(4)
Sn1-Cl1	2,5808(7)	O1-Sn1-Cl1	83,93(3)
Sn1-Cl2	2,8549(8)	N2-Sn1-Cl1	75,97(3)
		N1-Sn1-Cl1	85,76(3)
		O1-Sn1-Cl2	82,98(3)
Sn1... Cl1'	3,6665(14)	N2-Sn1-Cl2	72,81(3)
		N2-Sn1-Cl2	82,73(3)
		Cl1-Sn1-Cl2	148,733(16)

Operador de simetria: '1 - x, 2 -y, -z.

Os ligantes semicarbazonas apresentaram similaridade quanto ao comprimento das ligações C–O e C–N, mesmo depois de complexados (Tabela 22). Isto é esperado pois não houve desprotonação. Mais adiante, na análise dos espectros no IV, é possível observar apenas um pequeno deslocamento da vibração do estiramento C–O. Mesmo que o par de elétron do nitrogênio imínico esteja sendo doado ao centro metálico para a formação do complexo, percebe-se que não há variação considerável no comprimento de ligação C–N. Para o composto 4 observa-se um valor levemente maior para o comprimento de ligação, podendo estar relacionada ao tipo de estrutura formada (tetrâmero).

Tabela 22. Comprimentos de ligação C–O e C–N (imina) (Å) para os ligantes e complexos deste trabalho.

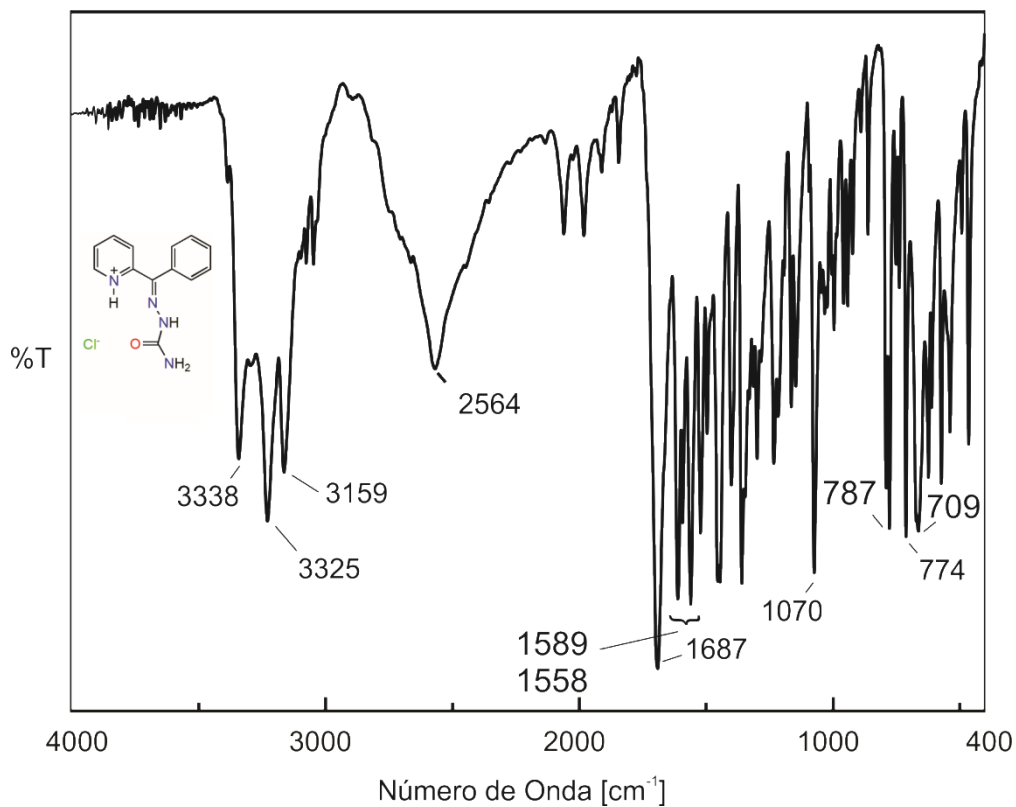
Compostos	C–O	C–N
HL[22]	1,2360(19)	1,294(2)
1a	1,245(3)	1,293(3)
1b	1,242(2)	1,285(2)
2	1,239(5)	1,296(4)
HL ^{Ph} ·HCl	1,2297(14)	1,2902(15)
4	1,233(2)	1,299(3)
7	1,2408(18)	1,2917(18)

5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para HL·HCl, HL^{Ph}·HCl e compostos 1-7

Por *FT-IR* observou-se que para **HL·HCl** (Figura 44) há uma banda de $\nu(\text{C}=\text{O})$ do grupo amida que aparece em 1687 cm^{-1} . A banda em 1608 cm^{-1} é devida a deformação angular simétrica no plano $\delta(\text{N-H})$ do grupo amina, enquanto que o $\nu(\text{N-H})$ assimétrico de amina secundária aparece em 3338 e 3325 cm^{-1} . A banda em 787 cm^{-1} é atribuída a $\delta(\text{C-N})$ (aminas aromáticas), próxima a duas bandas de $\delta(\text{C-H})$ de aromáticos fora do plano em torno de 690 cm^{-1} e 750 cm^{-1} . A vibração $\delta(\text{N-H})$ de amidas encontra-se próximo ao valor mencionado para $\nu(\text{C}=\text{O})$, podendo ocorrer um aumento na intensidade da banda nessa região. A banda em 2564 cm^{-1} refere-se a $\nu(\text{N-H})$ de sais de amônio, $-\text{NH}^+$. Bandas na região de 2058 cm^{-1} a 1842 cm^{-1} são

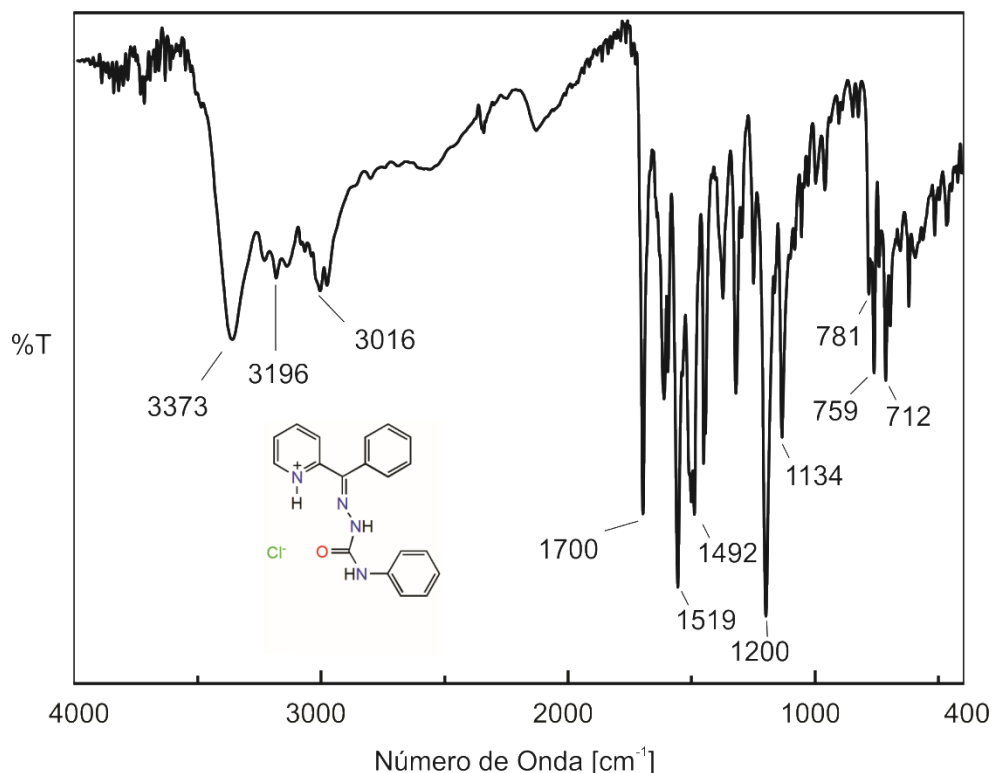
atribuídas a dobramento em compostos aromáticos monossustituídos [19,20,22,23,28–30].

Figura 44. Espectro no infravermelho de HL·HCl.



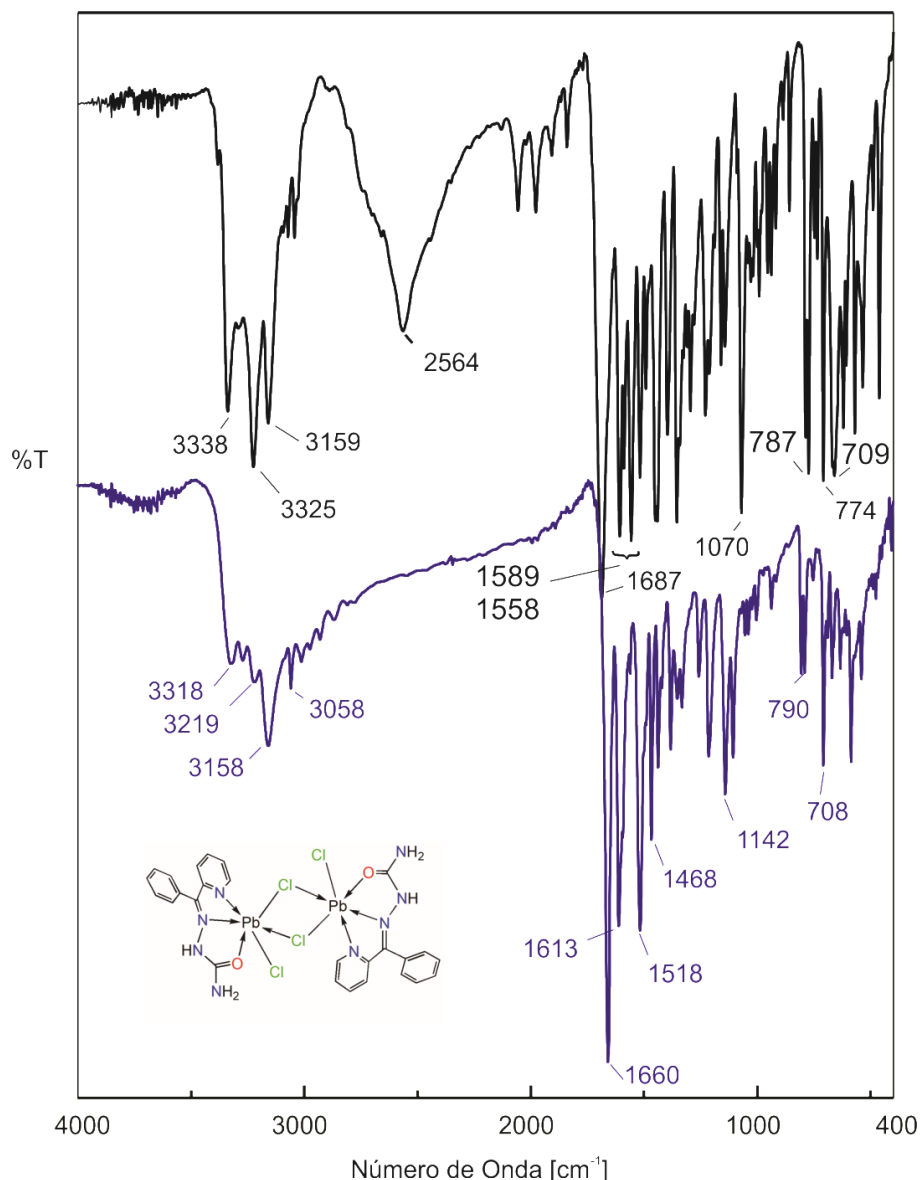
HL^{Ph}·HCl (Figura 45) apresentou banda de $\nu(\text{C}=\text{O})$ do grupo amida que aparece em 1700 cm^{-1} . O $\nu(\text{N-H})$ assimétrico de amina secundária aparece em 3373 e 3196 cm^{-1} . A banda em 781 cm^{-1} é atribuída a $\delta(\text{C-N})$ (aminas aromáticas). Em 1200 cm^{-1} observa-se $\nu(\text{Ar-N-H})$ assimétrico [19,20,22,23,28–30].

Figura 45. Espectro no infravermelho de $\text{HL}^{\text{Ph}} \cdot \text{HCl}$.



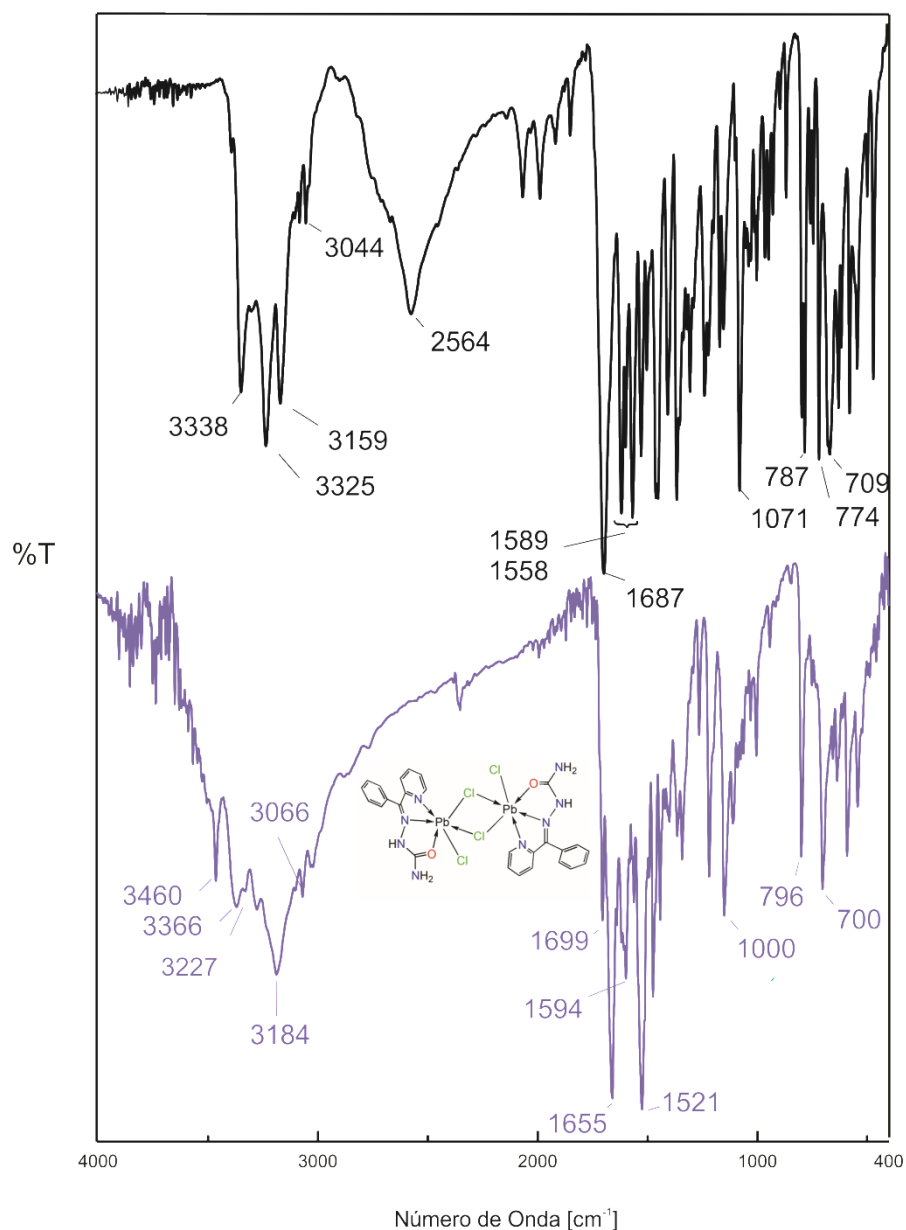
Para o complexo $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{DMF}$ (**1a**) (Figura 46) observa-se deslocamento da banda de estiramento CO (de 1687, no ligante, para 1660 cm^{-1} , em (**1a**)), em função da interação do oxigênio carbonílico com o metal. A banda em 787 cm^{-1} , atribuída a $\delta(\text{C-N})$, desloca-se para 790 cm^{-1} , o que confere a redução no comprimento da ligação C-N em função da coordenação do átomo de nitrogênio piridínico com o Pb. As bandas relacionadas às vibrações de $\nu(\text{N-H})$ continuam sendo observadas, o que pode ser atribuído às ligações de hidrogênio presentes no composto [comprovado pela estrutura molecular de difração de raios X em monocristal] [19,20,22,23,28–30].

Figura 46. Espectros no infravermelho para HL·HCl e 1a.



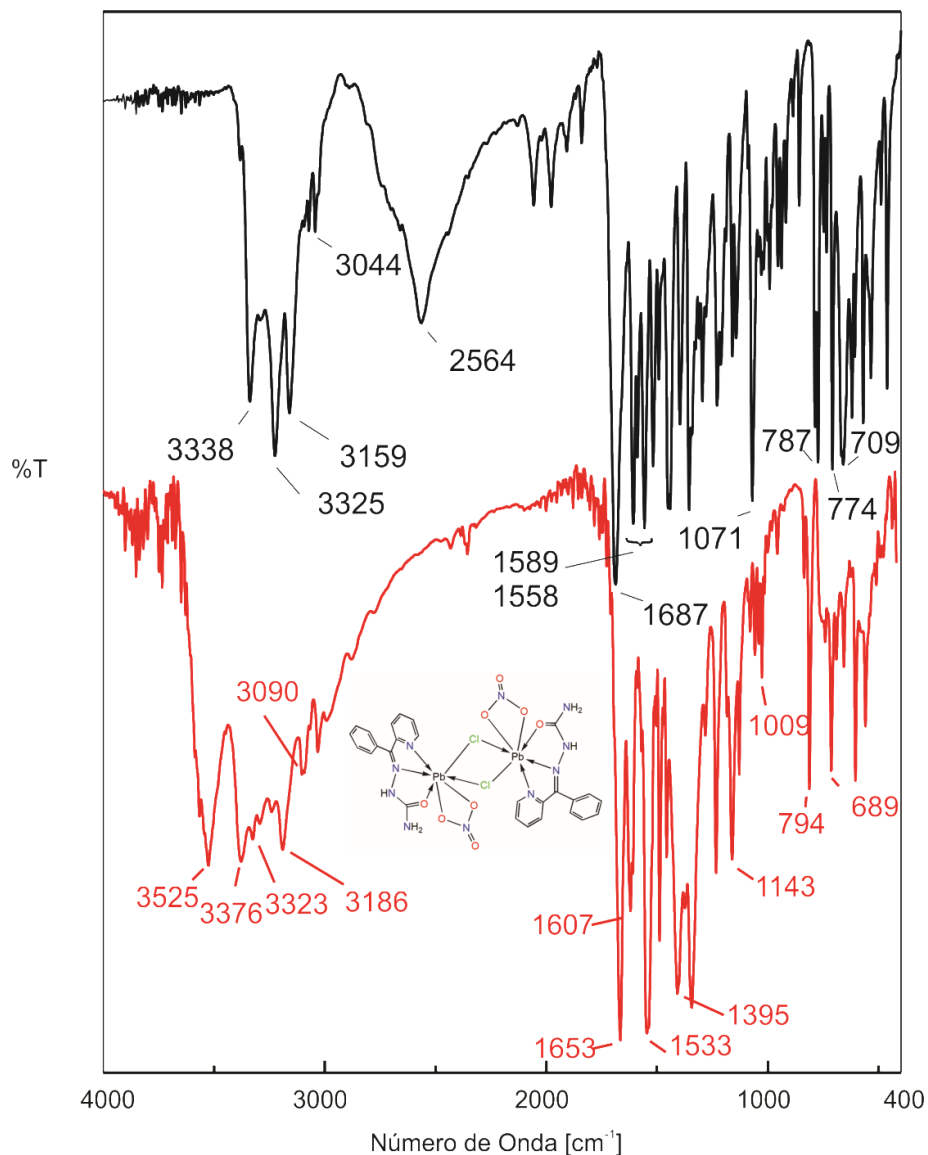
Para o complexo $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1b**) (Figura 47) observa-se deslocamento da banda de estiramento CO (de 1687, no ligante, para 1655 cm^{-1} , em **1b**), em função da interação do oxigênio carbonílico com o metal, enquanto que o $\nu(\text{N-H})$ assimétrico de amina secundária aparece em 3366 e 3227 cm^{-1} . A banda em 787 cm^{-1} , atribuída a $\delta(\text{C-N})$, desloca-se para 796 cm^{-1} , o que confere a redução no comprimento da ligação C-N em função da coordenação do átomo de nitrogênio piridínico com o Pb. Observa-se, em 3460 cm^{-1} , $\nu(\text{O-H})$ característico da presença de H_2O no composto. As bandas relacionadas às vibrações de $\nu(\text{N-H})$ continuam sendo observadas, o que pode ser atribuído às ligações de hidrogênio presentes no composto [comprovado pela estrutura molecular de difração de raios X em monocristal] [19,25–27,29,40,41].

Figura 47. Espectros no infravermelho para HL-HCl e 1b.



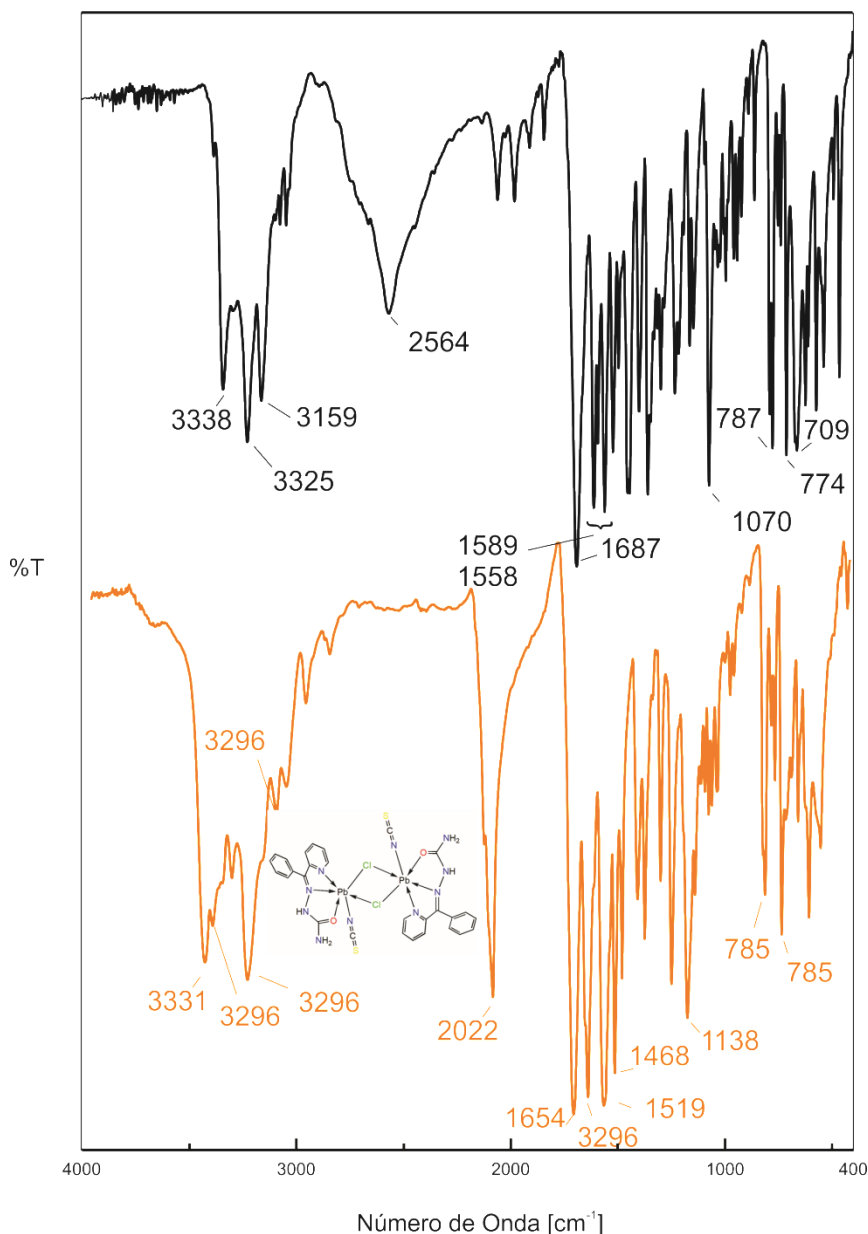
Para o complexo $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{NO}_3)\text{Cl}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (Figura 48) observa um deslocamento de estiramento CO (de 1687, no ligante, para 1653 cm^{-1}). A banda em 3525 cm^{-1} é devida ao $\nu(\text{O-H})$ de água presente no composto. Em 1395 e 1329 cm^{-1} observa-se os $\nu(\text{N-O})$ simétrico e assimétrico do grupo nitrato, ONO_2^- [42]. O $\nu(\text{N-H})$ assimétrico de amina secundária aparece em 3376 e 3223 cm^{-1} . A banda em 787 cm^{-1} , atribuída a $\delta(\text{C-N})$, desloca-se para 794 cm^{-1} , o que confere a redução no comprimento da ligação C-N em função da coordenação do átomo de nitrogênio piridínico com o Pb (Figura 47) [19,20,22,23,28–30].

Figura 48. Espectros no infravermelho para HL-HCl e **2**.



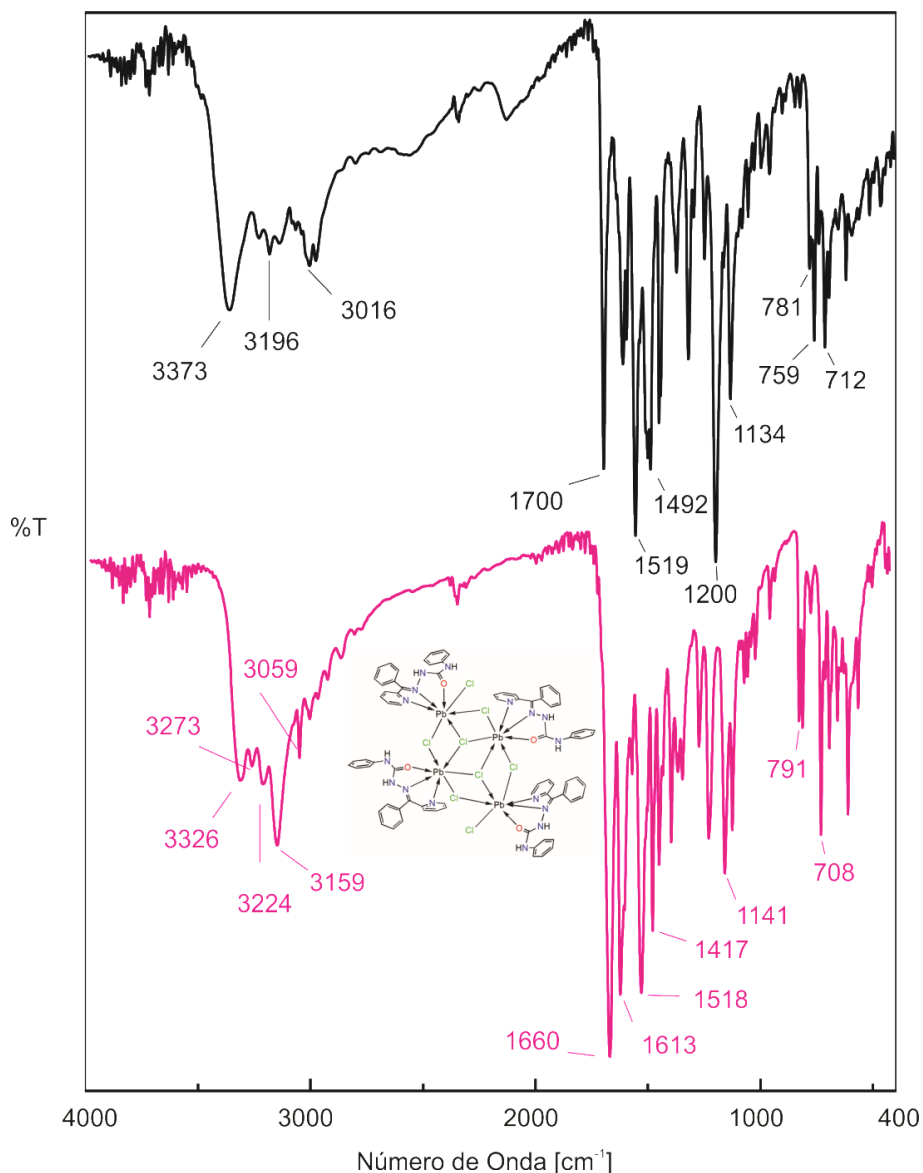
Para o complexo $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{SCN})\text{Cl}]_2$ (**3**) (Figura 49) há uma banda de $\nu(\text{C-O})$ do grupo amida que aparece em 1654 cm^{-1} . Em 2022 cm^{-1} observa-se o $\nu(\text{SCN}^-)$ assimétrico do grupo tiocianato [43], enquanto que o $\nu(\text{N-H})$ assimétrico de amina secundária aparece em 3331 e 3296 cm^{-1} . A banda em 785 cm^{-1} é atribuída a $\delta(\text{C-N})$ (aminas aromáticas). A não redução do comprimento da ligação C-N, como observado nos compostos anteriores, pode se dar ao fato de haver a coordenação do SCN^- ao metal [19,20,22,23,28–30].

Figura 49. Espectros no infravermelho para HL-HCl e 3.



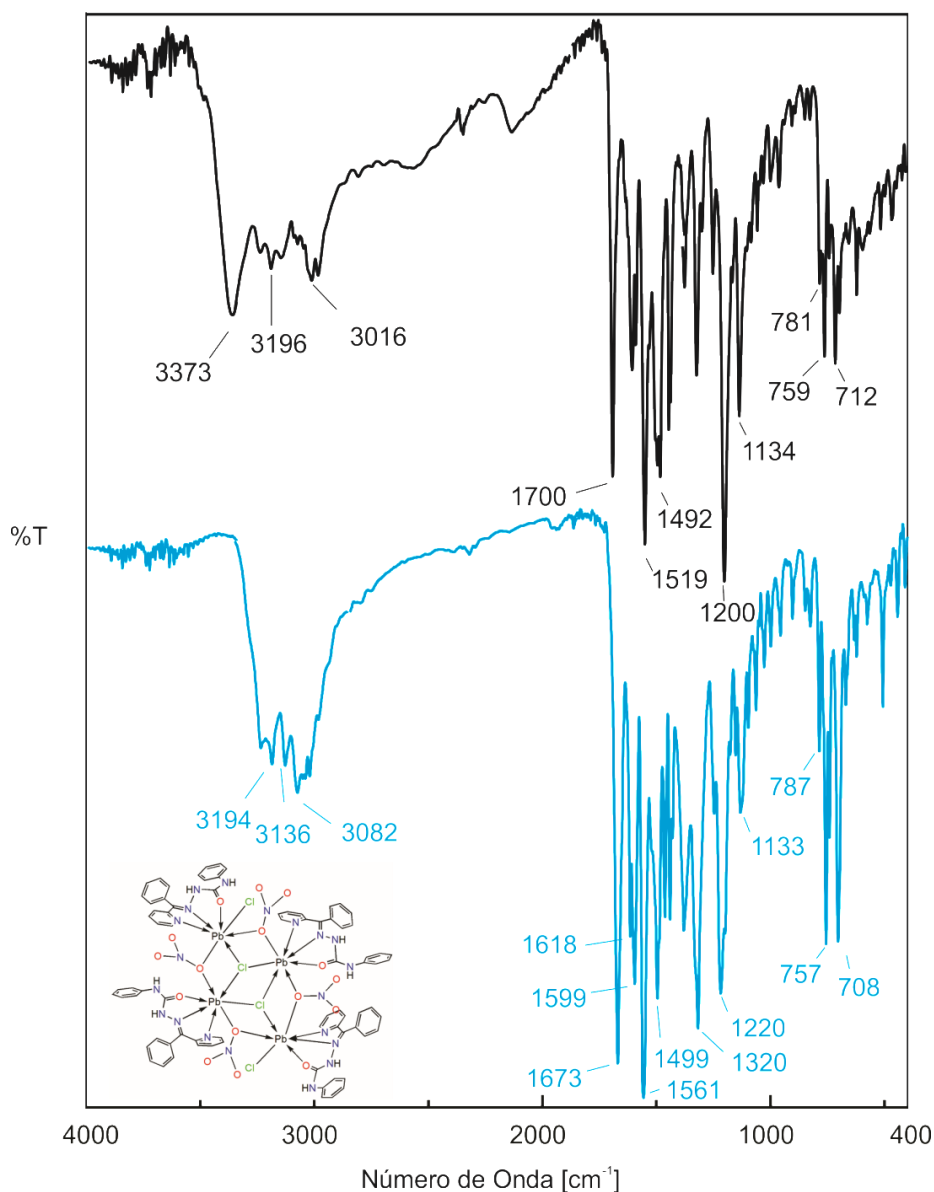
Para o complexo $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]_4$ (4) (Figura 50) observa-se o deslocamento da banda de estiramento CO (de 1700, no ligante, para 1674 cm^{-1} , em 4). A banda em 781 cm^{-1} , atribuída o $\delta(\text{C-N})$, desloca-se para 791 cm^{-1} , o que confere a redução no comprimento da ligação C-N em função da coordenação do átomo de nitrogênio piridínico com o Pb. Para bandas relacionadas às vibrações de $\nu(\text{N-H})$, também há pequenas variações, atribuídas a ligações de hidrogênio [19,25–27,29,40,41]. Este fato é reforçado pelos dados de difração de raios X em monocristal.

Figura 50. Espectros no infravermelho para $\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$ e **4**.



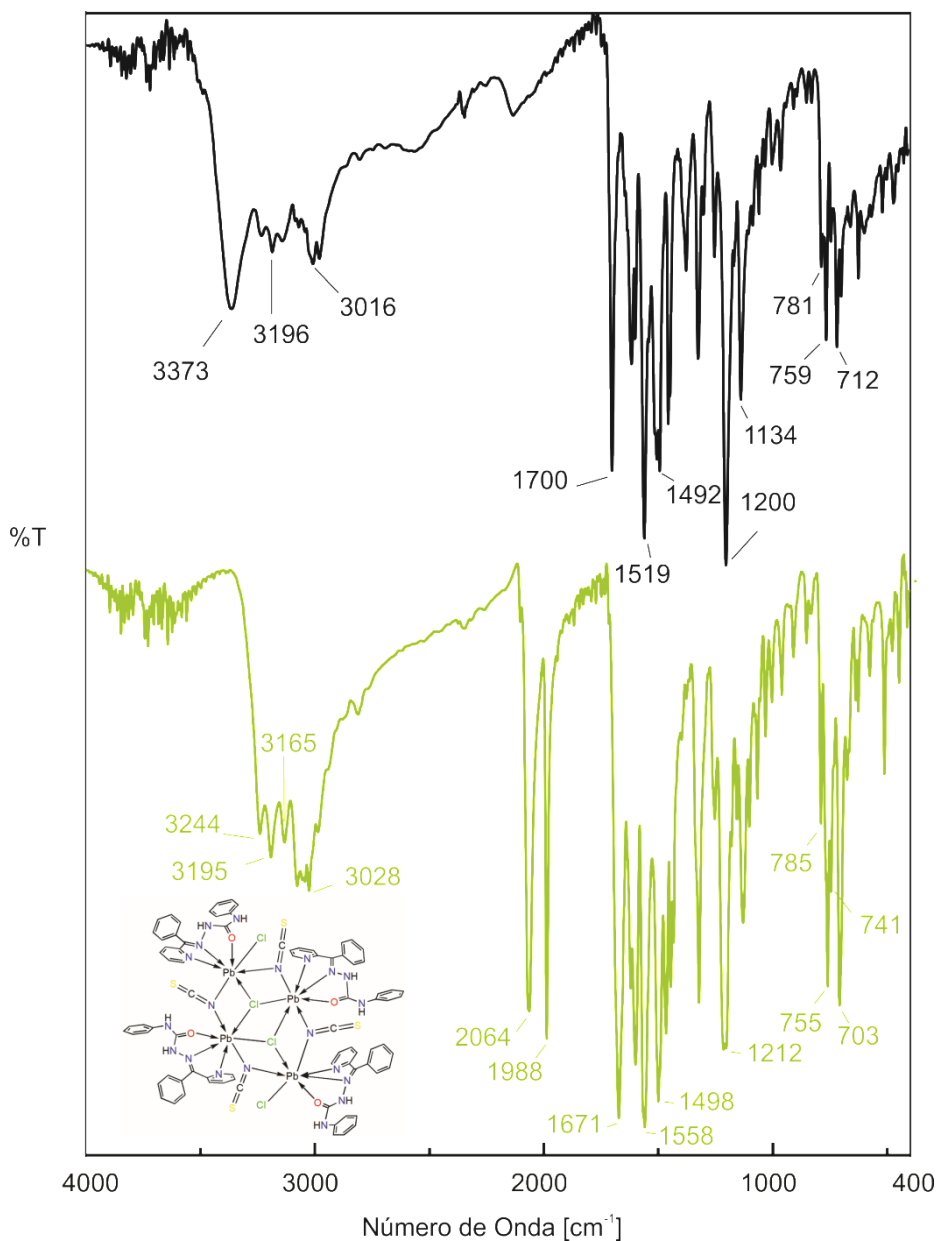
Para o complexo $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{NO}_3)\text{Cl}_2]_4$ (**5**) (Figura 51) observa-se o deslocamento da banda de estiramento CO (de 1700, no ligante, para 1673 cm^{-1} , em **5**). A banda em 1383 cm^{-1} pode ser atribuída ao $\nu(\text{N-O})$ assimétrico, e, em 1320 cm^{-1} , ao $\nu(\text{N-O})$ simétrico do íon nitrato, ONO_2^- [42]. Para bandas relacionadas às vibrações de $\nu(\text{N-H})$ também há pequenas variações, atribuídas a possíveis ligações de hidrogênio presentes no estado sólido [19,25–27,29,40,41].

Figura 51. Espectros no infravermelho para $\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$ e **5**.



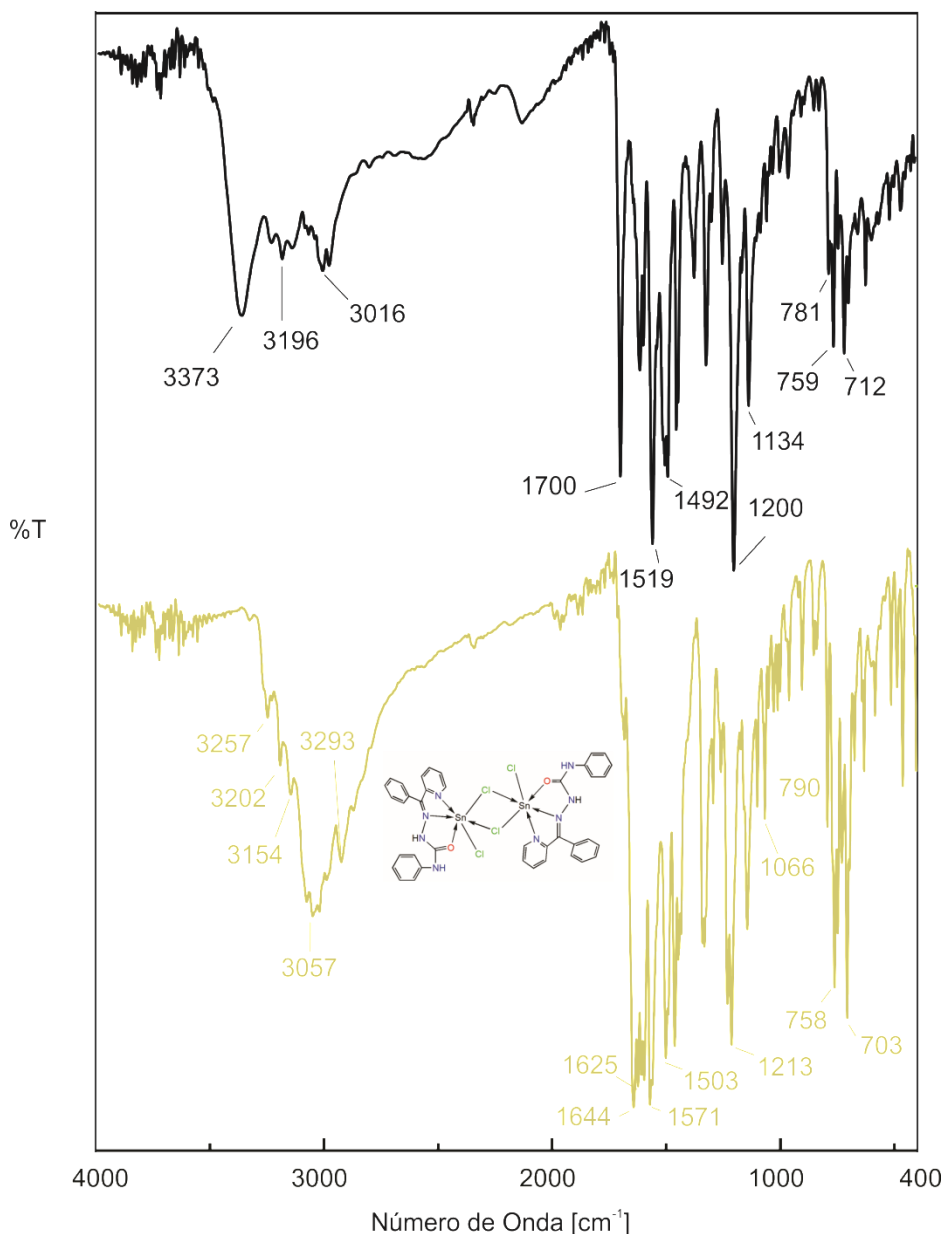
Para o complexo $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{SCN})\text{Cl}_2]_4$ (**6**) (Figura 52) observa-se o deslocamento da banda de estiramento CO (de 1700, no ligante, para 1671 cm^{-1} , em **6**). Em 2064 e 1988 cm^{-1} há $\nu(\text{S-C-N}^-)$ do grupo tiocianato [43], conferindo, assim, a coordenação do íon no composto. É sugerida a coordenação em ponte do íon, o que pode ser responsável pelo aparecimento de duas bandas de $\nu(\text{S-C-N}^-)$. Para bandas relacionadas às vibrações de $\nu(\text{N-H})$ há pequenas variações, atribuídas a ligações de hidrogênio, possivelmente presentes no estado sólido [19,25–27,29,40,41].

Figura 52. Espectros no infravermelho para $\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$ e **6**.



Para o complexo $[\text{Sn}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]_2$ (**7**) (Figura 53) observa-se o deslocamento da banda de estiramento CO (de 1700, no ligante, para 1644 cm^{-1} , em **7**). Para bandas relacionadas às vibrações de $\nu(\text{N-H})$, também há pequenas variações, atribuídas a ligações de hidrogênio [19,20,22,23,28–30].

Figura 53. Espectros no infravermelho para $\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$ e **7**.



Em geral, observou-se que para todos os complexos ocorreu deslocamento do $\nu(\text{CO})$ e variação na região de $\nu(\text{N-H})$ (Tabelas 23 e 24). Nos espectros dos compostos coordenados com $\text{HL}\cdot\text{HCl}$ ((**1a**), (**1b**), (**2**) e (**3**)), é nítido o desaparecimento da banda larga em 2564 cm^{-1} ($\text{HL}\cdot\text{HCl}$), referente a $\nu(\text{N-H})$ de sais de amônio, evidenciando, em cada caso, a complexação do ligante ao metal em todos esses compostos. Para o composto (**2**) observou-se a banda em 3525 cm^{-1} devido ao $\nu(\text{O-H})$, indicando a presença de água, e, em 1395 cm^{-1} e 1329 cm^{-1} , de $\nu(\text{N-O})$ de nitrato, ONO_2^- . O mesmo é apresentado para o composto (**5**), com bandas de $\nu(\text{N-O})$ de nitrato em 1383 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} , conferindo a coordenação do grupo

nitrate. Nos compostos (3) e (6) observou-se em 2022 e 2064/1988 cm^{-1} bandas de $\nu(\text{SCN}^-)$ do íon tiocianato, respectivamente, indicando a presença deste íon nos mesmos. Os compostos (1a) e (1b) diferem-se no solvato: enquanto 1a apresenta DMF, o composto 1b apresenta água (com o $\nu(\text{O-H})$ em 3460 cm^{-1}).

Tabela 23. Principais bandas na região do infravermelho para $\text{HL}\cdot\text{HCl}$ e seus complexos. Valores de números de onda em cm^{-1} .

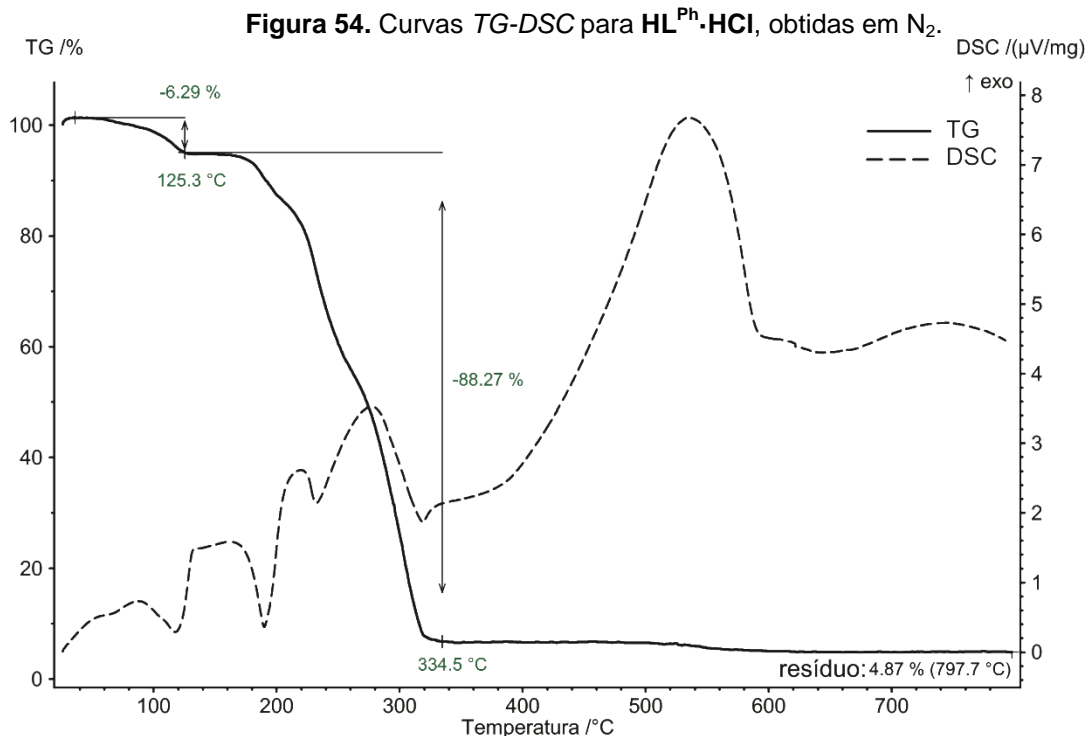
Vibração	$\text{HL}\cdot\text{HCl}$	1a	1b	2	3
$\nu(\text{CO})$	1687	1660	1655	1653	1654
$\nu(\text{N-H})$	3338 - 3325	3318 - 3158	3366 - 3159	3376 - 3186	3331 - 3138
$\nu(\text{O-H})$	-	-	3460	3460	-
$\nu(\text{N-O})$	-	-	-	1395, 1329	-
$\nu(\text{SCN}^-)$	-	-	-	-	2022

Tabela 24. Principais bandas na região do infravermelho para $\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$ e seus complexos. Valores de números de onda em cm^{-1} .

Vibração	$\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$	4	5	6	7
$\nu(\text{CO})$	1700	1674	1673	1671	1654
$\nu(\text{N-H})$	3373 - 3196	3326 - 3159	3194 - 3136	3244 - 3165	3257 - 3154
$\nu(\text{O-H})$	-	-	-	-	-
$\nu(\text{N-O})$	-	-	1383, 1320	-	-
$\nu(\text{SCN}^-)$	-	-	-	2064, 1988	-

5.3 Análise Termogravimétrica-Calorimétrica e Exploratória Diferencial Simultânea (TG-DSC)

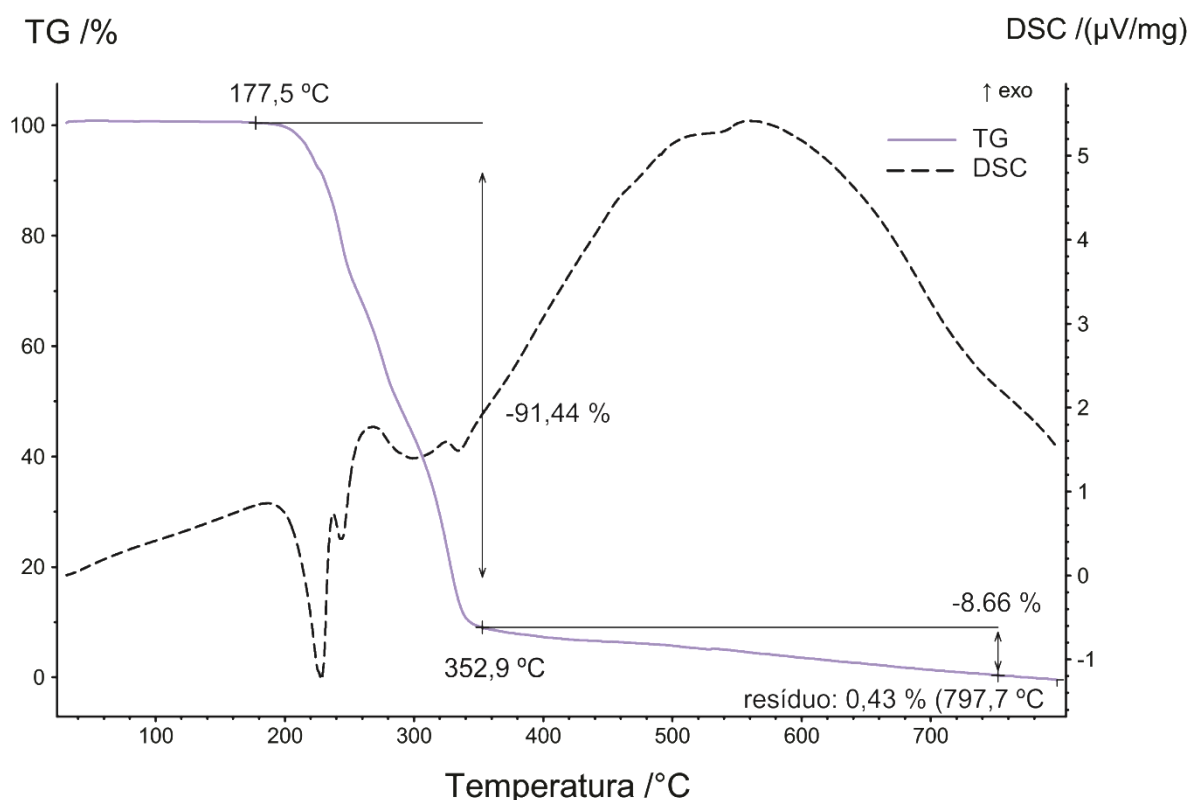
As curvas TG-DSC dos ligantes são apresentados nas Figuras 54 e 55. Para o ligante $\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$ (Figura 54), a primeira perda de massa de 6,29% é observada próximo a 100 °C, atribuída à perda de H_2O (solvato), sendo acompanhada por um pico endotérmico na curva DSC. Esse percentual indica a presença de uma água solvato por fórmula ($\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$). A segunda perda de 88,27% ocorre entre 125 °C e 334 °C, a qual trata-se da maior porcentagem de perda, indicando a possível decomposição do ligante, pois quando observada a curva DSC, pode-se analisar que a perda de massa inicial é acompanhada de um pico endotérmico característico de decomposição de material orgânico. Os eventos térmicos posteriores podem indicar que o ligante se decompõe em mais de uma etapa nessa faixa de temperatura. Após 334 °C observa-se pouca variação de perda de massa, porém obteve-se variação na curva DSC, apresentando um pico exotérmico, atribuído a uma reação química exotérmica. O resíduo de 4,87% pode ser atribuído a carbono resultante da decomposição do ligante em atmosfera de nitrogênio.



O ligante $\text{HL}\cdot\text{HCl}$ (Figura 55) apresentou estabilidade na curva TG até 177 °C, e posteriormente observa-se variação na curva TG, indicando decomposição do composto, que se estende até 352 °C. Eventos térmicos são observados pela curva

DSC nesta região: primeiramente observa-se um pico endotérmico iniciando junto com a perda de massa demonstrada pela TG, prosseguindo com um segundo pico endotérmico (similar ao apresentado para $\text{HL}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$), comprovando que nessa região há a perda do ligante. A partir de 352 °C observa-se pouca variação na curva TG, demonstrando perda de massa, acompanhada por uma variação na curva DSC, um pico exotérmico bem característico, indicando uma possível reação química, no caso a formação de Cl_2 .

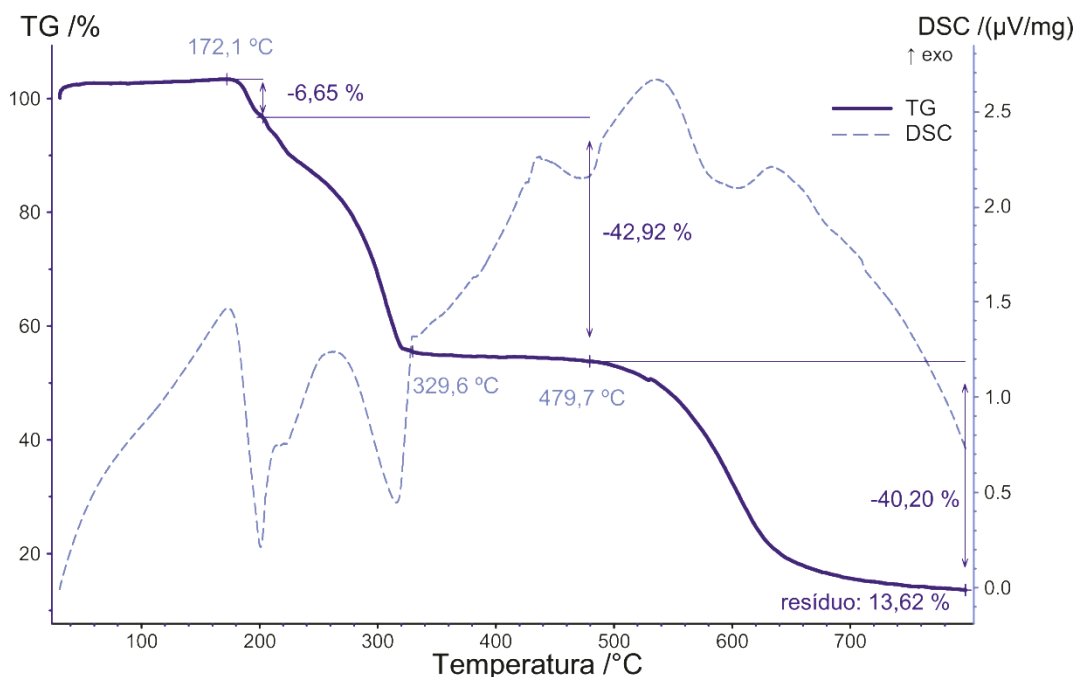
Figura 55. Curvas TG-DSC para o $\text{HL}\cdot\text{HCl}$, obtidas em N_2 .



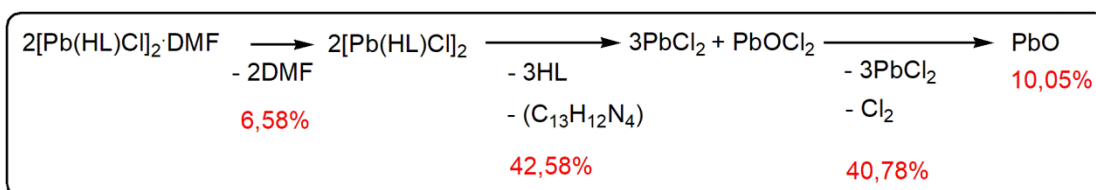
A análise do composto $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2\cdot 2\text{DMF}$ (**1a**) por TG-DSC mostra quantidade de solvente menor àquela verificada por difração de raios X em monocristal. A quantidade de solvente fica de acordo com a fórmula $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2\cdot\text{DMF}$ (massa molecular = $1109,82 \text{ g mol}^{-1}$) (Figura 56). As curvas TG-DSC mostram a primeira perda de massa de 6,65% a partir de 172 °C, atribuída à perda de DMF (solvato), sendo representado por um pico endotérmico na DSC. O composto anidro formado começa a se decompor em aproximadamente 202 °C até 329 °C, ocorrendo a eliminação de 4 ligantes (HL) 42,92% conforme Esquema 10, de forma a resultar em cloreto de chumbo (II) e oxiclreto de chumbo (IV). Estas perdas de massa são verificadas através de dois picos endotérmicos. A última perda

de massa de 40,20% inicia-se a 479 °C, atribuída a saída de PbCl₂ e cloro, formando PbO (13,62%, resíduo), demonstrado pelo Esquema 11. Observa-se que os cálculos teóricos estão razoavelmente de acordo com o desejado. Além do que foi proposto, também é possível a formação de uma mistura de óxidos, tendo, assim, variação no número de oxidação do chumbo, o que pode ser observado através dos picos exotérmicos apresentados pela curva da DSC.[35–39]. O mesmo comportamento pode ser observado em atmosfera oxidante (ar), conforme Anexo 1.

Figura 56. Curvas TG-DSC para o complexo **1a**, obtidos em atmosfera N₂.



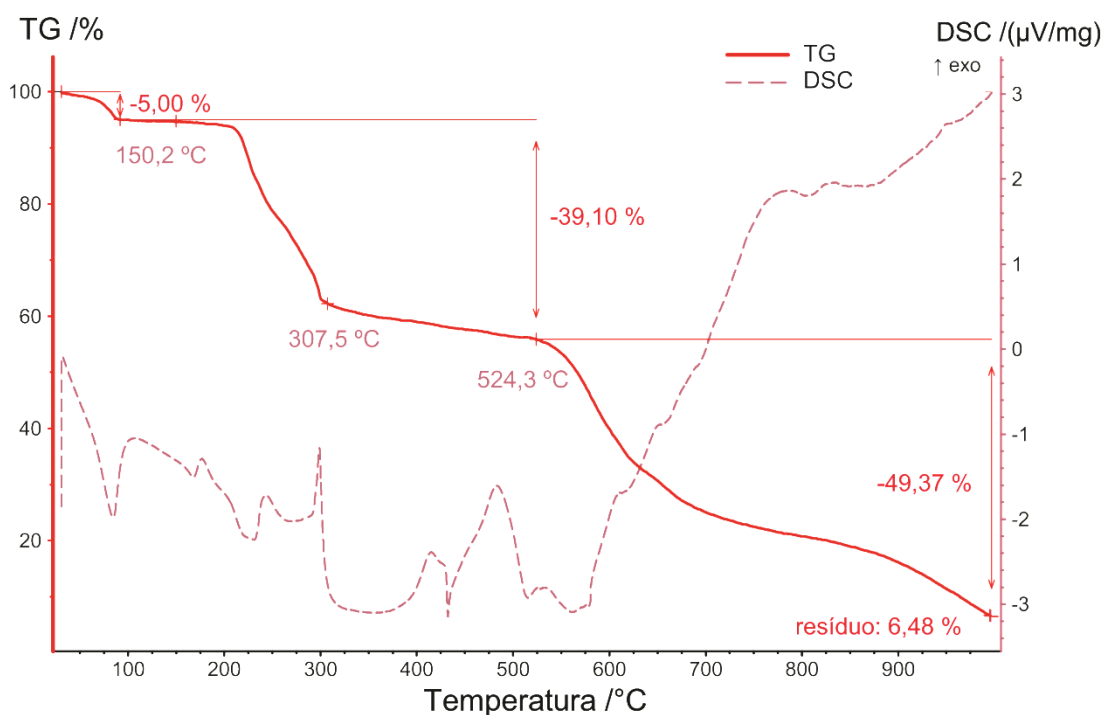
Esquema 11. Proposta de decomposição para o complexo **1a**.



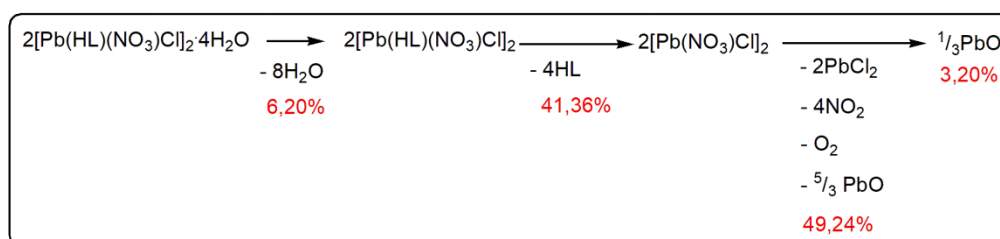
Para o composto $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{NO}_3)\text{Cl}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (massa molecular = 1161,84 g mol⁻¹) (Figura 57), pelas curvas TG-DSC, observa-se a primeira perda de massa de 5,00% até de 87 °C, atribuída à perda de quatro moléculas de H₂O (solvato) por fórmula do dímero, sendo representado por um pico endotérmico na DSC. O composto anidro formado começa a se decompor a partir de 150 °C até 524 °C ocorrendo a eliminação de 4 ligantes (HL) (39,10%), conforme Esquema 12. Estas

perdas de massa são verificadas através de picos endotérmicos e exotérmicos indicando decomposição acompanhada de reações tanto de oxidação quanto de redução. A última perda de massa de 49,37% inicia-se a 524,3 °C, atribuída a saída de cloreto de chumbo (II), dióxido de nitrogênio e oxigênio, formando PbO (6,48%, resíduo) (Esquema 11). Porém, percebe-se que a curva TG a 1000 °C ainda indica continuação de perda de massa, indicando que possivelmente está ocorrendo volatilização de PbO, o que justifica a diferença dos valores calculado e experimental nesta perda de massa e para o resíduo [35–39].

Figura 57. Curvas TG-DSC para complexo **2**, obtidos em atmosfera de ar.



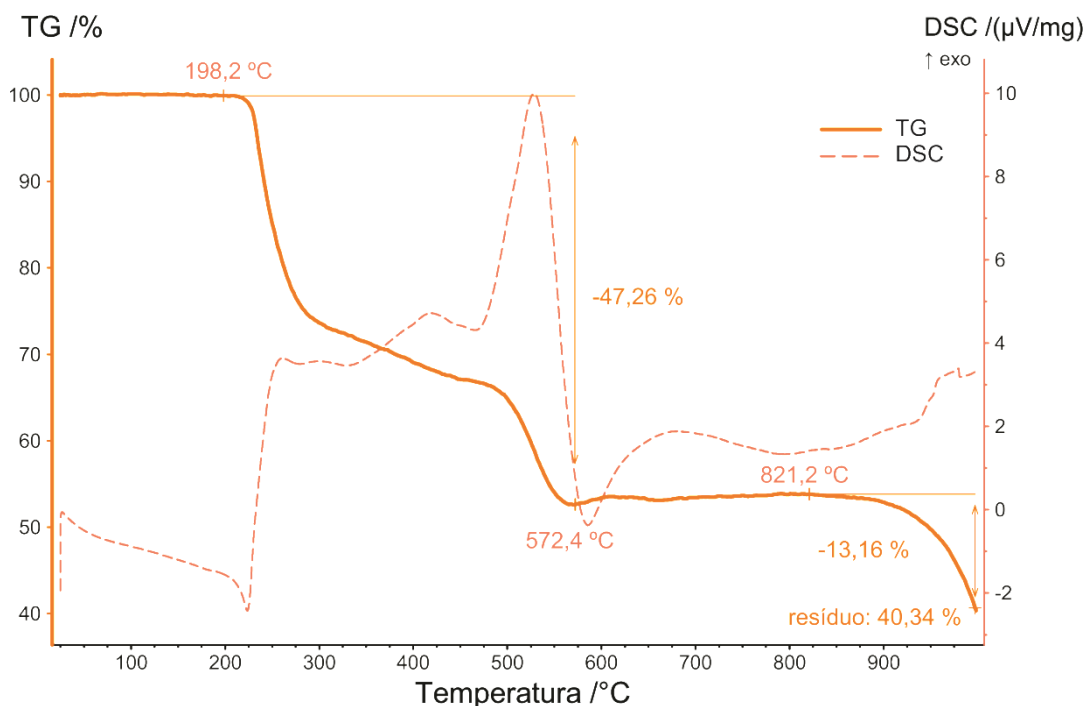
Esquema 12. Proposta de decomposição para o complexo **2**.



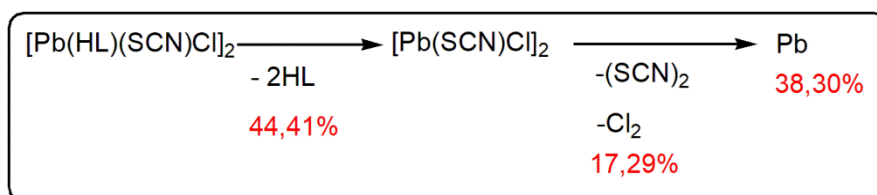
Para o composto $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{SCN})\text{Cl}]_2$ (**3**) (massa molecular = 1081,99 g mol⁻¹) (Figura 58), a decomposição se dá em duas etapas: a primeira inicia-se em 198 °C, e a segunda em 572 °C Na primeira etapa ocorrendo a eliminação de 2 ligantes (HL) (47,26%), conforme Esquema 13. Estas perdas de massa são verificadas através

de picos endotérmicos, e exotérmicos indicando decomposição acompanhada de reações tanto de oxidação quanto de redução. A 1000 °C a curva TG continua apresentando perda de massa, e se considerado o valor de 13,16%, este pode ser atribuído à saída de cloreto e tiocianato, na forma de tianogênio e cloro, formando Pb (40,34%, resíduo)[35–39].

Figura 58. Curvas TG-DSC para o complexo **3**, obtidos em atmosfera de ar.



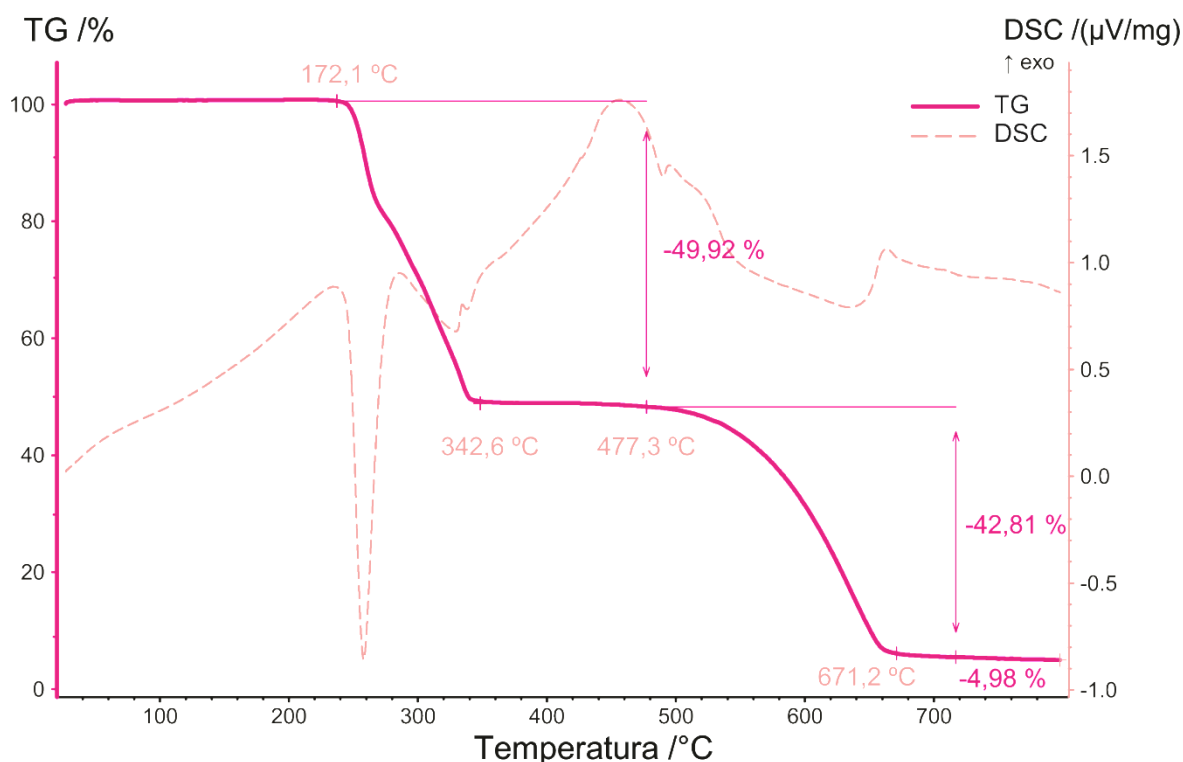
Esquema 13. Proposta de decomposição para o complexo **3**.



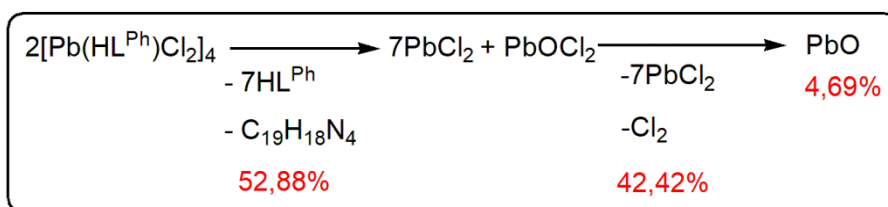
As curvas TG-DSC de decomposição térmica do complexo $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]_4$ (**4**) (massa molecular = 2377,85 g mol⁻¹) são mostradas na Figura 59. A primeira perda de massa inicia em aproximadamente 173 °C. Até 342 °C há eliminação de 4 ligantes (HL^{Ph}) (49,92%), conforme o Esquema 15, de forma a resultar em um oxiclreto de chumbo (IV) e cloreto de chumbo (II). Estas perdas de massa são verificadas através de dois picos endotérmicos, acompanhada de um pico

exotérmico característico nos compostos anteriores. A última perda de massa de 42,81% inicia-se em aproximadamente 477 °C, atribuída a saída de dicloro e PbCl_2 , formando PbO (4,98%, resíduo) (Esquema 14). Observa-se que os cálculos teóricos confirmam a decomposição proposta, mesmo que possa haver uma mistura de óxidos, como para o complexo **(1a)** (estes, podendo ser observados através dos picos exotérmicos apresentados pela curva da DSC) [35–39].

Figura 59. Curva TG-DSC complexo **4**, obtidos em atmosfera de N_2 .



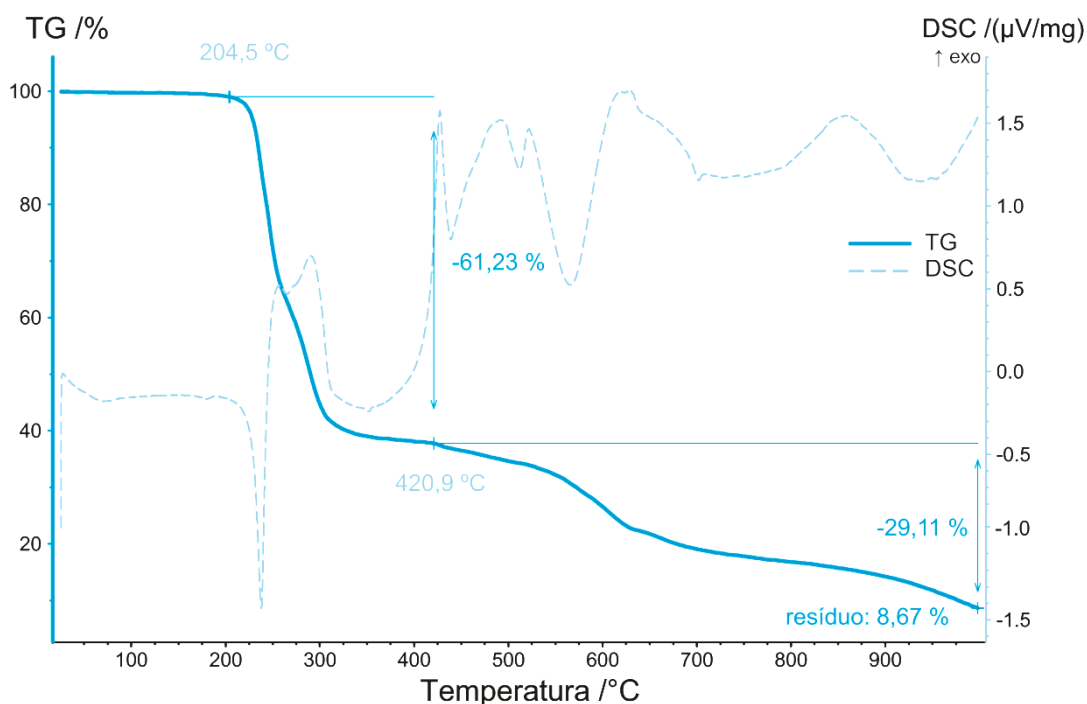
Esquema 14. Proposta de decomposição para o composto **4**.



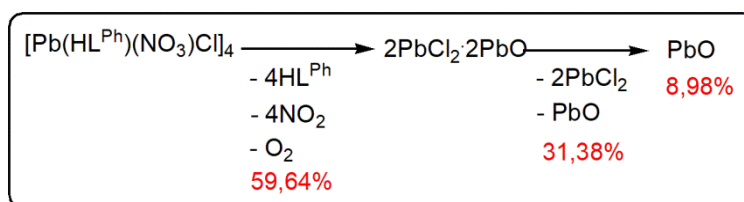
Para o composto $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{NO}_3)\text{Cl}_2]_4$ (**5**) (massa molecular = 2484,06 g mol⁻¹) (Figura 60), observou-se que a decomposição possivelmente se deu em duas etapas (Esquema 15). A primeira perda estando relacionada a 4 ligantes (HL^{Ph}) e de 4 equivalentes de dióxido de nitrogênio e oxigênio (61,23%) entre 204 a 420 °C, acompanhada de uma variação na curva DSC, indicando a decomposição do

composto. Posteriormente, há uma segunda perda de massa (29,11%), a qual não finaliza a 1000 °C, atribuída a eliminação de cloreto de chumbo (II) e a possível volatilização de aproximadamente um equivalente de óxido de chumbo (II), restando um equivalente de óxido de Pb(II) nesta temperatura (resíduo 8,67%)[35–39].

Figura 60. Curvas TG-DSC para o complexo **5**, obtidos em atmosfera de ar.

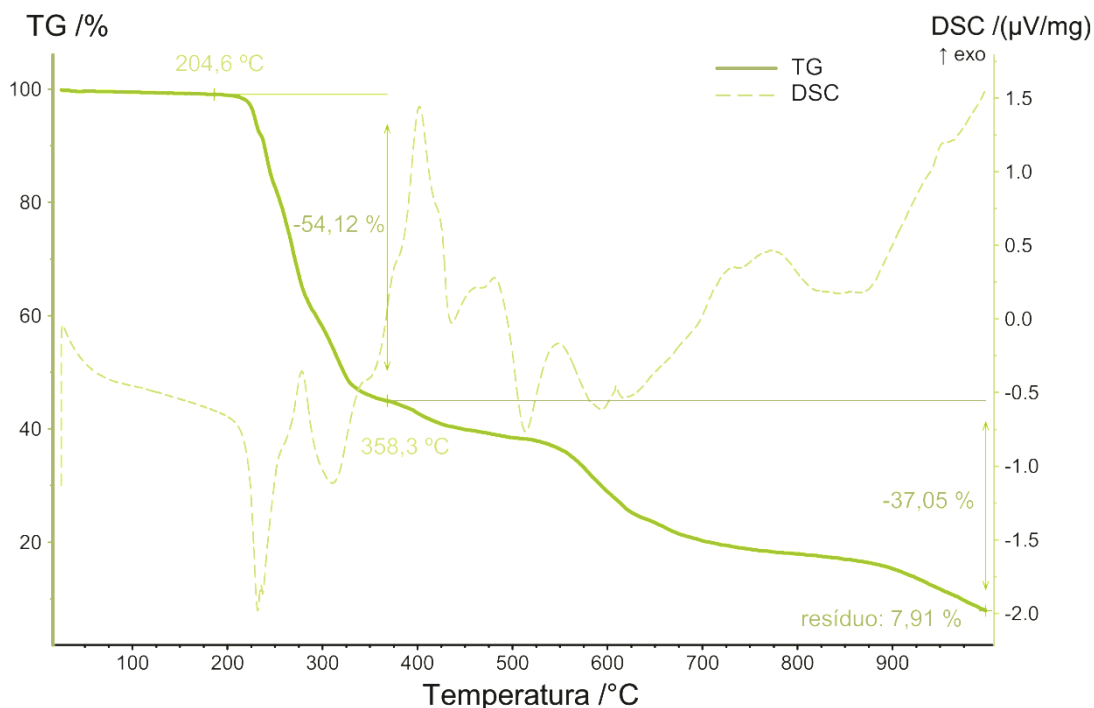


Esquema 15. Proposta de decomposição para o complexo **5**.

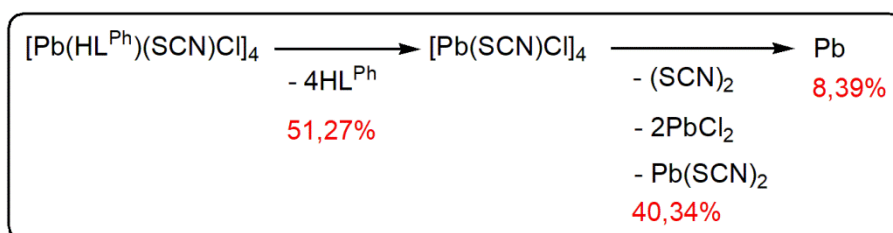


As curvas TG-DSC para o composto $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{SCN})\text{Cl}_2]_4$ (**6**) (massa molecular = 2468,37 g mol⁻¹) (Figura 61). As curvas TG-DSC mostram que a decomposição do composto se deu em duas etapas (Esquema 16): a primeira perda estando relacionada a 4 ligantes (54,12%), de 204 a 358 °C, acompanhada de dois picos endotérmicos na curva DSC, indicando a decomposição do composto. Posteriormente, há a segunda perda (37,05%) atribuída à eliminação de cloreto e tiocianato de chumbo (II) e tiocianogênio, formando, provavelmente, Pb metálico como resíduo. (resíduo 7,91%)[35–39].

Figura 61. Curvas TG-DSC para o complexo **6**, obtidos em atmosfera de ar.



Esquema 16. Proposta de decomposição para complexo **6**.



Com base nos resultados obtidos pelas curvas TG, é possível comparar a estabilidade dos compostos obtidos. Observou-se a decomposição do composto **2** após a desidratação (Tabela 20) a partir de 150 °C, diferentemente dos demais compostos que se decompõem a temperaturas superiores a 100 °C; já o composto **4** apresentou maior estabilidade entre os compostos analisados, com perda de massa inicial próximo a 237 °C. Para todos os compostos é possível observar a decomposição acompanhada de um pico endotérmico na curva DSC.

Por meio de técnica de análise qualitativa[40], analisou-se os produtos de decomposição para o composto (**1a**). O método constitui-se em aquecer a amostra (0,10 g do composto (**1a**)) dentro de um bequer tampado até aproximadamente 350 °C. Observou-se a formação de um produto na lateral do vidro do bequer, sendo caracterizado como composto orgânico por meio de *FT-IR* (Anexo 2). Segundo

análises realizadas em laboratório, o produto da decomposição pode ser identificado como uma azina[41]. Com o resíduo que permanece no fundo do béquer adicionou-se solução de nitrato de prata para analisar a presença de cloreto. Ao adicionar o nitrato de prata, observou-se que o nitrato reage com o cloreto, gerando na solução uma turbidez de coloração branca ($\text{PbCl}_2 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{AgCl}$), demonstrando, assim, a presença de íons cloreto na amostra em até aproximadamente 350 °C.

Tabela 25. Dados de decomposição térmica para compostos HL·HCl, HL^{Ph}·HCl, **1a**, **2**, **3**, **4**, **5**, e **6**.

Composto	ΔT_1 (°C)	Δm_1 (Δm calc)	T_2 (°C)	Δm_2	Resíduo (%)
HL·HCl	177,8 - 352,9	91,44	797,7	-	0,43
HL ^{Ph} ·HCl	125,3 - 334,5	88,27	797,7	-	4,87
1a	172,1 - 479,7	42,02(42,46)	479,7–797,7	40,20(40,71)	13,62
2	150,2 - 524,3	39,10(41,34)	524,3–998,1	49,37(42,21)	6,48
3	198,2 - 574,4	47,26(44,40)	821,2–998,1	13,16(17,29)	40,34
4	237,0 - 477,3	49,92(58,80)	477,3–998,1	42,81(42,31)	4,98
5	204,5 - 420,9	61,23(60,26)	420,9–998,1	29,11(30,74)	8,67
6	204,6 - 358,3	54,12(51,73)	358,3–998,1	37,05(40,35)	7,91

5.4 Difração de raios X em pó (DRX em pó) para 1a, 2 e 4

A técnica de difração de raios X para amostras em forma de pó é bastante viável para a constatação de novos compostos devido ao grau de cristalinidade de amostras na forma de pó. Assim, é possível realizar um comparativo entre os difratogramas obtidos experimentalmente com os difratogramas simulados por *softwares* como o PLATON, por exemplo, a partir de reflexões h,k,l obtidos por difração de raios X em monocristal para solução de estrutura cristalina dos compostos.

Para este trabalho, essa técnica serve como uma ferramenta útil no comparativo dos difratogramas experimentais e simulados para os compostos $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2$ (**1a**), $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{NO}_3)\text{Cl}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) e $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]_4$ (**4**), e evidências da obtenção do composto **4** em diferente rota de síntese ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (6,00 mL)), na qual não foi possível determinar a estrutura cristalina por difração de raios X em monocristal.

Para o composto $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2$ (**1a**), obteve-se o resultado esperado, uma vez que os difratogramas simulado e experimental apresentam o mesmo padrão de difração, conforme Figura 62. Para o composto $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{NO}_3)\text{Cl}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), apesar de haver um pequeno deslocamento do pico próximo a 15° , também há grande similaridade entre os difratogramas simulado e experimental, mostrados na Figura 63. Esta variação pode ser justificada a um possível sólido com quantidade menor de moléculas de água solvato, como foi verificado por *TG-DSC* (quatro moléculas por fórmula). Este fato pode resultar em cela unitária diferente da verificada por difração de raios X em monocristal. No composto $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]_4$ (**4**), pode-se também observar tal similaridade (Figura 64). Cabe salientar que a intensidade dos picos varia conforme a orientação dos pequenos cristais durante o preparo da amostra, levando às diferenças de intensidade observadas nos difratogramas experimentais em relação aos difratogramas simulados. Ressalta-se que para os compostos **2** e **4** os difratogramas experimentais foram obtidos com o produto em forma policristalina. O produto gerado pela síntese em ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$) pode ser caracterizado como um tetrâmero por tal método em função de apresentar semelhança entre os difratogramas experimentais (Figura 65).

Figura 62. Difratogramas de raios X em pó para o composto $[\text{Pb}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2$ (**1a**): (a) simulado; (b) experimental.

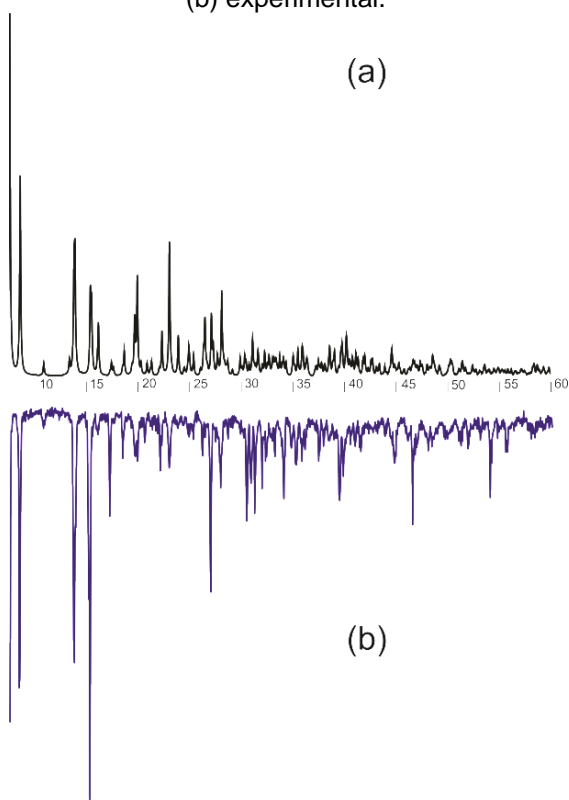


Figura 63. Difratogramas de raios X em pó para o composto $[\text{Pb}(\text{HL})(\text{NO}_3)\text{Cl}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**): (a) simulado; (b) experimental.

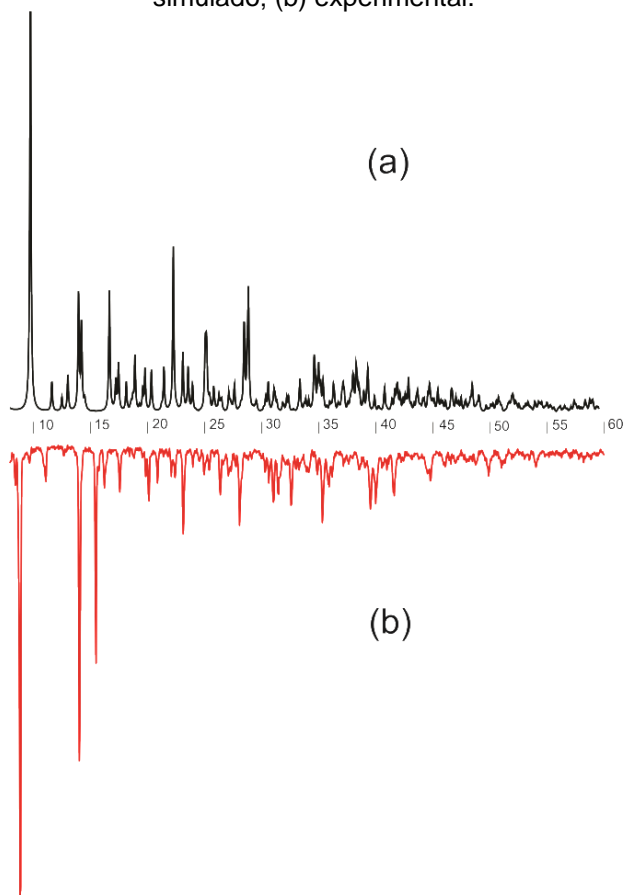


Figura 64. Difratoformas de raios X em pó para o composto $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]_4$ (4) : (a) simulado; (b) experimental.

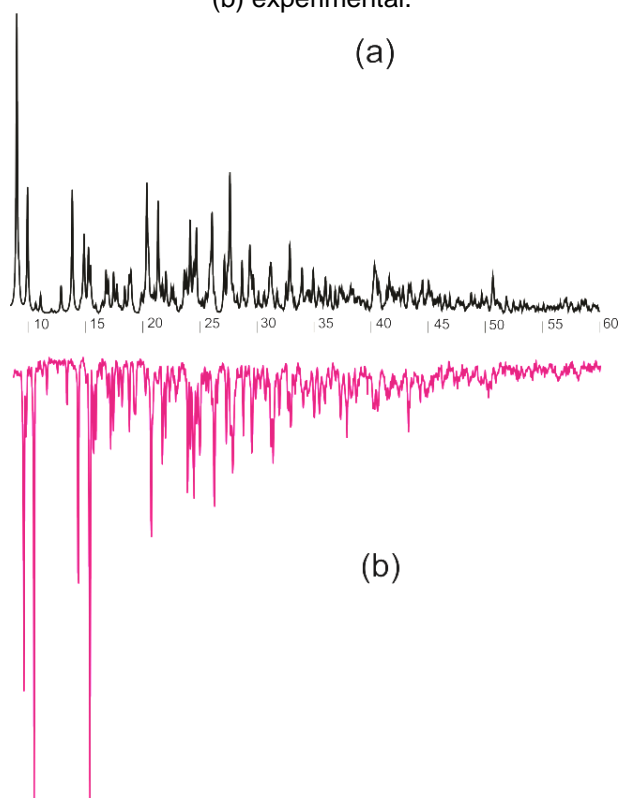
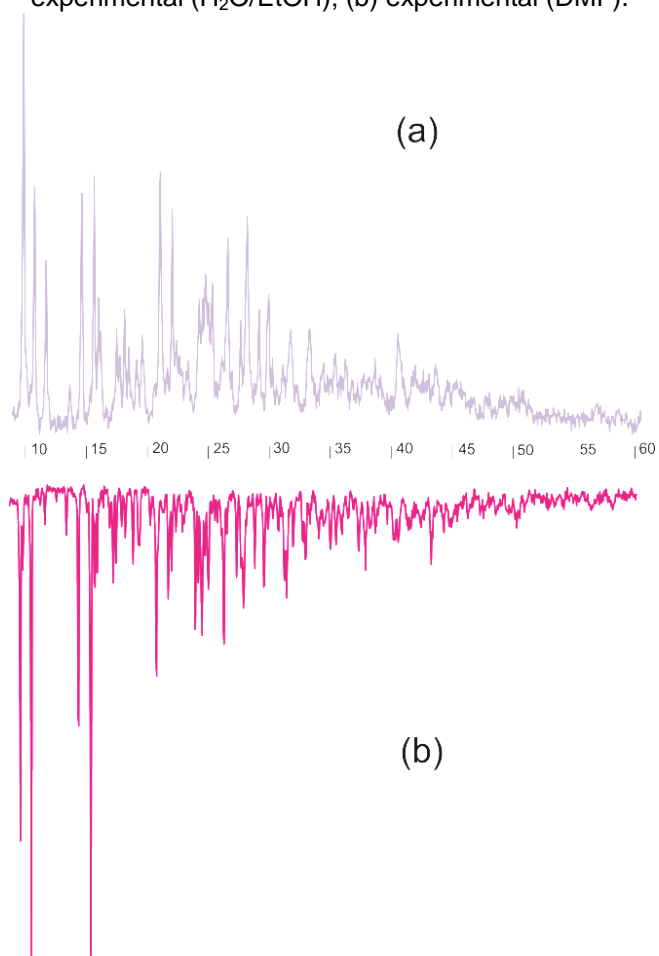


Figura 65. Difratoformas de raios X em pó para os compostos $[\text{Pb}(\text{HL}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2]_4$ (4): (a) experimental ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$); (b) experimental (DMF).



6. CONCLUSÕES

Ligantes hidrazonas na forma de cloridrato foram obtidos e empregados no estudo da coordenação com íons Pb(II) e Sn(II). Houve a formação do composto **1a** através da reação entre sais de chumbo (II), ligante **HL·HCl** e DMF como solvente. A variação de sais de chumbo (II) ($\text{Pb}(\text{SCN})_2$, $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e PbCl_2) para a síntese não acarretou diferença no produto formado, porém observou-se que variando o solvente obteve-se estrutura com íons chumbo (II) com coordenação distinta de **1a**, como apresentado pelo composto **2**. Neste, o íon NO_3^- encontra-se coordenado ao metal, conferindo um número maior de coordenação ao centro metálico. Já o composto **1b**, embora se apresente em forma de dímero, assim como **1a**, foi calculado no sistema Triclínico (Monoclínico, **1a**). Há a formação de interações de ligação de hidrogênio com o solvente DMF para **1a** e H_2O para **1b**.

Quando comparados os complexos dos dois diferentes ligantes, **HL·HCl** e **HL^{Ph}·HCl**, em mesmas condições de síntese, observa-se a formação de dímeros que diferem-se em relação as suas interações. A formação de cadeias poliméricas supramoleculares ocorrem ou a partir de interações $\text{Pb} \cdots \text{O}$ e ligações de hidrogênio para **1a**, **1b** e **2** ou interações $\pi \cdots \pi$ e ligações de hidrogênio para **4**. Ambos os ligantes coordenam-se por meio dos átomos doadores *N,N',O*, na forma neutra.

Para o composto **7**, com Sn(II) coordenado ao ligante **HL^{Ph}·HCl**, observou-se a formação de pseudo-dímero por meio de interações $\text{Sn} \cdots \text{Cl}$, visto que houve diferença nos comprimentos de ligação Sn-Cl. Comparado aos compostos de Pb(II), não foi verificada diferença significativa entre os comprimentos de ligação Pb-Cl.

Tanto para Pb(II) quanto para Sn(II) observou-se distorções nos ângulos de ligação nos compostos em função do efeito do par inerte presente em ambos os metais, predominando o caráter de coordenação hemidirecionado.

Por meio da análise térmica (*TG-DSC*) foi possível observar a estequiometria de cada composto, além de verificar a estabilidade dos mesmos. Os compostos com **HL^{Ph}·HCl** apresentaram maior estabilidade, quando comparado aos compostos com **HL·HCl**. Dentre os compostos coordenados com **HL^{Ph}·HCl**, o composto **4** foi o de maior estabilidade, e os compostos **5** e **6** apresentaram similaridade quanto a decomposição do composto anidro. Dentre os compostos coordenados com **HL·HCl**, o dímero **1a** apresenta maior estabilidade do que o composto **2**.

A análise por difração de raios X em pó foi útil na análise de compostos **1a**, **2** e **4** obtidos em diferentes condições de síntese, uma vez que os difratogramas simulados e experimentais apresentaram o mesmo padrão de difração. O método evidenciou a formação do produto **1a** gerado pela síntese em (H₂O/MeOH), caracterizado como um tretrâmero em função de apresentar semelhança entre os diagramas experimentais.

7. REFERÊNCIAS

- [1] D.H. Busch, N.A. Stephenson, Molecular organization, portal to supramolecular chemistry Structural analysis of the factors associated with molecular organization in coordination and inclusion chemistry, including the coordination template effect, *Coord. Chem. Rev.* 100 (1990) 119–154. doi:10.1016/0010-8545(90)85007-F.
- [2] N.W. Alcock, Secondary Bonding to Nonmetallic Elements, in: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, Elsevier, 1972: pp. 1–58. doi:10.1016/S0065-2792(08)60016-3.
- [3] D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M. Weller, F.A. Armstrong, R. de B. Faria, C.M.P. dos Santos, *Química inorgânica*, Bookman, Porto Alegre, 2008.
- [4] Y. Xu, H. Zhang, F. Li, F. Shen, H. Wang, X. Li, Y. Yu, Y. Ma, Supramolecular interaction-induced self-assembly of organic molecules into ultra-long tubular crystals with wave guiding and amplified spontaneous emission, *J Mater Chem.* 22 (2012) 1592–1597. doi:10.1039/C1JM14815J.
- [5] J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives: a personal account built upon the George Fisher Baker lectures in chemistry at Cornell University [and] Lezioni Lincee*, Accademia nazionale dei Lincei, Roma, VCH, Weinheim ; New York, 1995.
- [6] H. Tsubomura, The Nature of the Hydrogen-Bond. I. The Delocalization Energy in the Hydrogen-Bond as Calculated by the Atomic-orbital Method, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 27 (1954) 445–450. doi:10.1246/bcsj.27.445.
- [7] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology*, first publ. in paperback, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [8] G.R. Desiraju, Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 565–573. doi:10.1021/ar010054t.
- [9] N.H. Patel, H.M. Parekh, M.N. Patel, Synthesis, physicochemical characteristics, and biocidal activity of some transition metal mixed-ligand complexes with bidentate (NO and NN) Schiff bases, *Pharm. Chem. J.* 41 (2007) 78–81. doi:10.1007/s11094-007-0017-2.
- [10] Yunes A.R., Cechinel Filho V., *Química de produtos naturais - novos fármacos e a moderna farmacognosia.*, Univali, Itajai SC, 2014.
- [11] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry; a comprehensive text*, 3d ed., completely rev, Interscience Publishers, New York, 1972.
- [12] M. Tümer, H. Köksal, S. Serin, Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of Some Metal Complexes Derived from New Schiff Base Ligands, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 28 (1998) 1393–1404. doi:10.1080/00945719809349413.
- [13] H. Schiff, Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen, *Ann. Chem. Pharm.* 131 (1864) 118–119. doi:10.1002/jlac.18641310113.
- [14] H. Beraldo, Semicarbazonas e tiosemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos, *Quím. Nova.* 27 (2004) 461–471. doi:10.1590/S0100-40422004000300017.

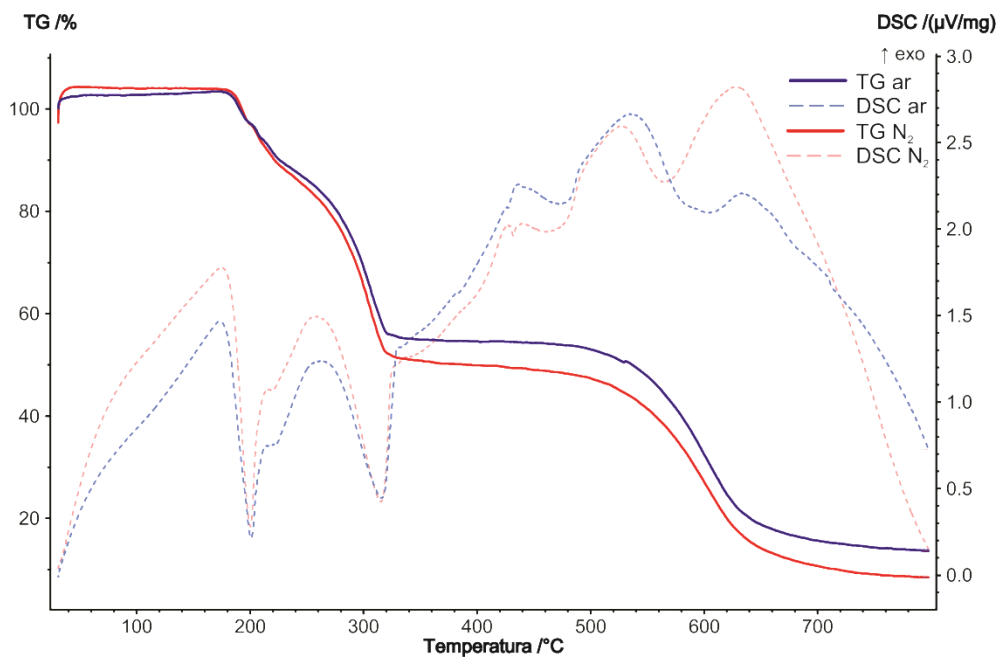
- [15] B.K. Singh, U.K. Jetley, R.K. Sharma, B.S. Garg, Synthesis, characterization and biological activity of complexes of 2-hydroxy-3,5-dimethylacetophenoneoxime (HDMAOX) with copper(II), cobalt(II), nickel(II) and palladium(II), *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 68 (2007) 63–73. doi:10.1016/j.saa.2006.11.001.
- [16] F.R. Moreira, J.C. Moreira, A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde, *Ciênc. Saúde Coletiva.* 9 (2004) 167–181. doi:10.1590/S1413-81232004000100017.
- [17] H. Beraldo, Semicarbazonas e tiosemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos, *Quím. Nova.* 27 (2004) 461–471. doi:10.1590/S0100-40422004000300017.
- [18] R.C. Gracia, W.R. Snodgrass, Lead toxicity and chelation therapy, *Am. J. Health. Syst. Pharm.* 64 (2007) 45–53. doi:10.2146/ajhp060175.
- [19] A. Karmakar, S. Hazra, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, Synthesis, structure and catalytic application of lead(II) complexes in cyanosilylation reactions, *Dalton Trans.* 44 (2015) 268–280. doi:10.1039/C4DT02316A.
- [20] J.D. Lee, H.E. Toma, K. Araki, R.C. Rocha, *Química inorgânica não tão concisa*, Edgard Blucher, São Paulo, 1999.
- [21] L. Shimoni-Livny, J.P. Glusker, C.W. Bock, Lone Pair Functionality in Divalent Lead Compounds, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 1853–1867. doi:10.1021/ic970909r.
- [22] D.F. de Lima, A. Pérez-Rebolledo, J. Ellena, H. Beraldo, 2-Benzoylpyridine semicarbazone, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* 64 (2008) o177–o177. doi:10.1107/S1600536807064628.
- [23] R.J. Kunnath, M.R. Prathapachandra Kurup, S.W. Ng, catenaPoly[[[1[(E)phenyl(pyridin2yl)N)methylidene]semicarbazidatoj2N1,O)copper(II)]dicyanamidoj2N1N5] monohydrate], *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* 68 (2012) m1176–m1176. doi:10.1107/S1600536812035283.
- [24] R.J. Kunnath, M.R. Prathapachandra Kurup, S.W. Ng, Di-*l*-azido-*j*4 N1 :N10-bis({1-[(E)-phenyl-(pyridin-2-yl-*j*N)methylidene]thiosemicarbazidato-K²N1,S})copper(II)), *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* 68 (2012) m1195–m1195. doi:10.1107/S1600536812035751.
- [25] A. Pérez-Rebolledo, O.E. Piro, E.E. Castellano, L.R. Teixeira, A.A. Batista, H. Beraldo, Metal complexes of 2-benzoylpyridine semicarbazone: Spectral, electrochemical and structural studies, *J. Mol. Struct.* 794 (2006) 18–23. doi:10.1016/j.molstruc.2006.01.032.
- [26] R.J. Kunnath, M. Sithambaresan, A.A. Aravindakshan, A. Natarajan, M.R.P. Kurup, The ligating versatility of pseudohalides like thiocyanate and cyanate in copper(II) complexes of 2-benzoylpyridine semicarbazone: Monomer, dimer and polymer, *Polyhedron.* 113 (2016) 73–80. doi:10.1016/j.poly.2016.04.003.
- [27] M.R.P. Kurup, B. Varghese, M. Sithambaresan, S. Krishnan, S.R. Sheeja, E. Suresh, Synthesis, spectral characterization and crystal structure of copper(II) complexes of 2-benzoylpyridine-N(4)-phenylsemicarbazone, *Polyhedron.* 30 (2011) 70–78. doi:10.1016/j.poly.2010.09.030.
- [28] R.N. Patel, Synthesis, characterization, and superoxide dismutase activity of two new copper(II) complexes of benzoylpyridine 4-phenylsemicarbazone, *J. Coord. Chem.* 63 (2010) 1207–1219. doi:10.1080/00958971003735432.

- [29] R.N. Patel, K.K. Shukla, A. Singh, M. Choudhary, U.K. Chauhan, S. Dwivedi, Copper(II) complexes as superoxide dismutase mimics: Synthesis, characterization, crystal structure and bioactivity of copper(II) complexes, *Inorganica Chim. Acta.* 362 (2009) 4891–4898. doi:10.1016/j.ica.2009.07.037.
- [30] N. Aiswarya, J.M. Jacob, M.R. Prathapachandra Kurup, S.W. Ng, Bis(1-phenyl-3-*[(Z)*-[phenyl(pyridin-2-yl)methylidene]amino- κ^2N,N']urea- κO)nickel(II) dinitrate, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* 68 (2012) m918–m918. doi:10.1107/S1600536812026207.
- [31] S Batsanov, Van der Waals Radii of Elements, 37 (2011) 871.
- [32] N.G. Connelly, Royal Society of Chemistry (Great Britain), International Union of Pure and Applied Chemistry, eds., Nomenclature of inorganic chemistry. IUPAC recommendations 2005, Royal Society of Chemistry Publishing/IUPAC, Cambridge, UK, 2005.
- [33] L.P. Battaglia, M.B. Ferrari, R. Boggia, Synthesis and characterization of lead(II)-semicarbazone complexes. Crystal structures of dinitrato di-2-pyridylketone semicarbazone lead(II) and dichloro cyclohexane-1,2-dione bis(semicarbazone) dimethylformamide lead(II), *Inorganica Chim. Acta.* 215 (1994) 85–90. doi:10.1016/0020-1693(93)03680-9.
- [34] G. Mahmoudi, A. Bauzá, A. Frontera, Concurrent agostic and tetrel bonding interactions in lead(II) complexes with an isonicotinohydrazide based ligand and several anions, *Dalton Trans.* 45 (2016) 4965–4969. doi:10.1039/C6DT00131A.
- [35] R. Pedrido, M.J. Romero, M.R. Bermejo, A.M. González-Noya, M. Maneiro, M.J. Rodríguez, G. Zaragoza, Influence of the metal size in the structure of the complexes derived from a pentadentate $[N_3O_2]$ hydrazone, *Dalton Trans.* (2006) 5304–5314. doi:10.1039/B610010D.
- [36] Sheldrick, G. M.; SHELX-97 Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997., n.d.
- [37] L.J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849–854. doi:10.1107/S0021889812029111.
- [38] C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich, ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1281–1284. doi:10.1107/S0021889811043202.
- [39] P.H. Klaus Brandenburg, DIAMOND - Crystal and Molecular Structure Visualization, Germany, 2014.
- [40] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, *Introdução à espectroscopia*, 2010.
- [41] A.A. Recio Despaigne, J.G. Da Silva, A.C.M. Do Carmo, O.E. Piro, E.E. Castellano, H. Beraldo, Copper(II) and zinc(II) complexes with 2-benzoylpyridine-methyl hydrazone, *J. Mol. Struct.* 920 (2009) 97–102. doi:10.1016/j.molstruc.2008.10.025.
- [42] W. Stählin, H.R. Oswald, The infrared spectrum and thermal analysis of zinc hydroxide nitrate, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 252–255. doi:10.1016/0022-4596(71)90037-5.
- [43] L.H. Jones, Infrared Spectrum and Structure of the Thiocyanate Ion, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 1069–1072. doi:10.1063/1.1743101.

- [44] S.-J. Wang, P.-J. He, L.-M. Shao, H. Zhang, Multifunctional effect of Al₂O₃, SiO₂ and CaO on the volatilization of PbO and PbCl₂ during waste thermal treatment, *Chemosphere*. 161 (2016) 242–250. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.07.020.
- [45] K. Andjelković, M. Šumar, I. Ivanović-Burmazović, Thermal Analysis in Structural Characterization of Hydrazone Ligands and Their Complexes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 66 (2001) 759–778. doi:10.1023/A:1013140021386.
- [46] N. Ryšavá, J. Trnka, J. Novák, D. Schultze, DTA study on lead chloride, *J. Therm. Anal.* 26 (1983) 101–106. doi:10.1007/BF01914094.
- [47] H. Podsiadlo, Dilatometric examinations of lead(II) oxychlorides, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 2649–2674. doi:10.1007/BF01912810.
- [48] D. Czakis-Sulikowska, A. Malinowska, Thermal and Some other Properties of 2,4'-Bipyridyl Complexes with Various Salts of Lead(II), *J. Therm. Anal. Calorim.* 51 (1998) 575–584. doi:10.1007/BF03340195.
- [49] A.I. Vogel, *Química analítica qualitativa*, Mestre Jou, São Paulo (SP), 1981.
- [50] E. Amadei, M. Carcelli, S. Ianelli, P. Cozzini, P. Pelagatti, C. Pelizzi, Ligand behaviour and reactivity of phenyl 2-pyridyl ketone azine. Structures of two polymorphic forms of the azine and a copper complex of the 3-phenyltriazolo[1,5-a]pyridine *, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 1025–1030. doi:10.1039/a706831j.

8. ANEXOS

ANEXO 1. Curvas TG-DSC para composto **1a**, em atmosfera oxidante (ar) e inerte (N₂).



ANEXO 2. Espectro na região do infravermelho do resíduo proveniente do aquecimento do composto **1a**.

