

## 4 Parte Experimental

### 4.1 Materiais e Métodos

#### 4.1.1 Lista de Reagentes e Solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho não passaram por qualquer purificação prévia, e apresentam grau de pureza analítico.

##### 1. Ligantes

- Dihidrocloridrato de etilenodiamina (Sigma-Aldrich)
- Dihidrocloridrato de 1,3–diaminopropano (Sigma-Aldrich)
- Dihidrocloridrato de 1,4–diaminobutano (putrescina) (Sigma-Aldrich)
- Trihidrocloridrato de espermidina (Sigma-Aldrich)
- Tetrahidrocloridrato de espermina (Sigma-Aldrich)

##### 2. Sais dos metais

- $\text{ZnCl}_2$  (Merck / Vetec)
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck / Vetec)
- $\text{PdCl}_2$  (Merck / Vetec)

##### 3. Solventes

- Água destilada e deionizada
- Éter etílico (Merck)

### 4.1.2 Equipamentos

#### 1. Ponto de Fusão

– A determinação do ponto de fusão dos compostos foi realizada no aparelho MQAPF-302.

#### 2. pHmetro

– A determinação do pH das soluções aquosas dos compostos foi realizada com um eletrodo de vidro combinado Metrohn Herisau na concentração de 1 mmol.L<sup>-1</sup>. O pHmetro foi calibrado com uma solução tampão de pH=7 (Merck), para o ajuste do aparelho e com uma solução tampão de pH=4 (Merck) para ajuste de declividade do eletrodo.

#### 3. Condutivímetro

– A determinação da condutividade das soluções aquosas dos compostos foi realizada em um condutivímetro Thermo modelo Orion 3 Star na concentração de 1 mmol.L<sup>-1</sup>.

#### 4. Análise Elementar

– A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos obtidos neste trabalho foram feitas em um analisador EA 1110 CE Instruments.

#### 5. Espectroscopia Raman

– A análise dos complexos por espectroscopia Raman foi realizada no equipamento PerkinElmer modelo Raman Station 400.

#### 6. Espectrometria de Absorção Atômica

– As determinações do teor de zinco (II) e níquel (II) foram realizadas no espectrofotômetro de absorção atômica Varian série 1106.

### 7. Análise Termogravimétrica

– A análise termogravimétrica dos compostos obtidos neste trabalho foram feitas em atmosfera de nitrogênio, numa faixa de temperatura variando de 20-900°C, em um analisador Perkin-Elmer TGA 7.

### 8. Espectroscopia no Infravermelho

– Os espectros de absorção no infravermelho na região de 4000-450 $\text{cm}^{-1}$  foram feitos em pastilhas de KBr e os espectros registrados na região de 700 a 30 $\text{cm}^{-1}$  foram feitos em pastilhas de polietileno e ambos foram registrados num aparelho espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR 2000.

### 9. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

– Os espectros de absorção no ultravioleta visível foram feitos no espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 19, utilizando uma cela de quartzo com caminho ótico de 1cm, em água bidestilada e deionizada como referência.

### 10. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono 13

– Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono 13 foram obtidos em temperatura ambiente (300K), e pH das soluções entre 4,0 e 5,0, feitos nos equipamentos Bruker DRX400 e Bruker DRX500. Os deslocamentos químicos foram expressos em  $\delta$  (ppm) a partir do padrão interno  $\text{H}_2\text{O}$ . As análises de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear foram realizadas na Fiocruz.

### 11. Difração de Raio X (Cristalografia)

– Os dados de Raio-X foram coletados em um difratômetro Bruker Kappa X8 APEX II CCD. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos (SHELXS-97).

## 4.2 Ligantes

### 4.2.1 Nomes Oficiais

- En: 1,2-diaminoetano
- Tn: 1,3-diaminopropano
- Put: 1,4-diaminobutano
- Spd: N-(3-aminopropil)butano-1,4-diamina
- Spm: N,N'-bis(3-aminopropil)butano-1,3-diamina

### 4.2.2 Estrutura das Poliaminas



Figura 4.1: Estrutura do 1,2-diaminoetano

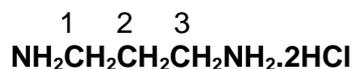


Figura 4.2: Estrutura do 1,3-diaminopropano

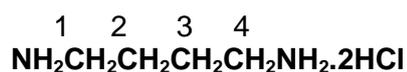


Figura 4.3: Estrutura do 1,4-diaminobutano (putrescina)

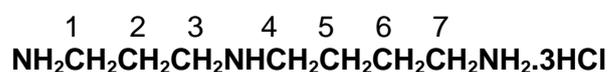


Figura 4.4: Estrutura do N-(3-aminopropil)butano-1,4-diamina (espermidina)

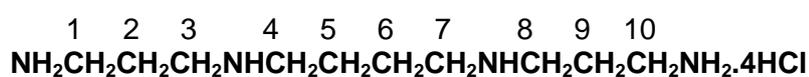


Figura 4.5: Estrutura do N,N'-bis(3-aminopropil)butano-1,3-diamina (espermina)

### 4.2.3 Dados Experimentais

#### 4.2.3.1 Informações gerais sobre as poliamina

Tabela 4.1: Dados gerais das poliaminas

Dados	En.2HCl	Tn.2HCl	Put.2HCl	Spd.3HCl	Spm.4HCl
F. M.	$C_2H_{10}N_2Cl_2$	$C_3H_{12}N_2Cl_2$	$C_4H_{14}N_2Cl_2$	$C_7H_{22}N_3Cl_3$	$C_{10}H_{30}N_4Cl_4$
Cor	Branco	Branco	Branco	Branco	Branco
Aspecto	Cristal	Cristal	Cristal	Pó	Pó
M.M.	133,00 g.mol <sup>-1</sup>	147,00 g.mol <sup>-1</sup>	161,00 g.mol <sup>-1</sup>	254, 50 g.mol <sup>-1</sup>	348,00 g.mol <sup>-1</sup>
P. F.	300°C (dec.)	246°C (dec.)	280°C (dec.)	257°C (dec.)	310°C (dec.)
pH (1 mmol.L <sup>-1</sup> )	4,29	5,64	5,42	5,16	5,14

### 4.3 Complexos de Zinco (II)

#### 4.3.1 Síntese dos compostos binários tetraclorozincatos PA[ZnCl<sub>4</sub>]

Solubilizou-se em um becker de 50 mL de capacidade 1 mmol de cloreto de zinco (II) e 1 mmol do cloridrato da poliamina em cerca de 25 mL de água destilada. A mistura obtida foi colocada sob agitação por 60 minutos a temperatura de 60°C. Posteriormente, a solução foi exposta a evaporação do solvente sob agitação, à temperatura de 100°C, quando foi observada a obtenção de um pó branco. Os pós obtidos foram colocado na estufa por cerca de 72 horas para que ocorresse a completa secagem do complexo.

O único composto a não se apresentar na forma de pó foi o tetraclorozincato de espermidina – Spd[ZnCl<sub>4</sub>]. Neste caso, foi obtido um óleo viscoso e transparente que não se reduziu a pó mesmo após ser conservado em estufa a 80°C por 14 meses. Os dados vinculados ao composto Spd[ZnCl<sub>4</sub>] apresentados neste trabalho são relativos aos cristais obtidos a partir do tratamento deste óleo com éter etílico. Este tratamento foi realizado solubilizando-se o óleo em cerca de 5mL de éter etílico. A mistura foi colocada em repouso, à temperatura ambiente. Os cristais foram obtidos após a completa evaporação do éter, que ocorreu em aproximadamente sete dias.

Os complexos não apresentaram instabilidade em relação à hidratação. Os pós foram acondicionados em frascos de vidro fechados e mantidos em dessecador para se evitar uma eventual contaminação.

A síntese descrita acima foi repetida com o intuito de se obter cristais. Para tal evento, ao invés de se levar a solução obtida à completa secura à temperatura de 100°C, esta foi levada a secura à temperatura ambiente para que ocorresse a lenta a evaporação do solvente. Após aproximadamente 80 dias, observou-se a formação de cristais no meio reacional.

### 4.3.2 Dados Experimentais

#### 4.3.2.1 Informações gerais sobre os compostos binários tetraclorozincatos PA[ZnCl<sub>4</sub>]

Tabela 4.2: Dados gerais dos complexos

Dados	[En][ZnCl <sub>4</sub> ]	[Tn][ZnCl <sub>4</sub> ]	[Put][ZnCl <sub>4</sub> ]
F. M.	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Zn	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Zn	C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Zn
Cor	Branco	Branco	Branco
Aspecto	Pó e Cristal	Pó e Cristal	Pó e Cristal
M.M.	269,30 g.mol <sup>-1</sup>	283,33 g.mol <sup>-1</sup>	297,36 g.mol <sup>-1</sup>
Rendimento	99,01%	90,33%	98,11%
P. F.	328°C (dec.)	319°C (dec.)	225°C (dec.)
pH (1 mmol.L <sup>-1</sup> )	5,53	5,68	5,71

Tabela 4.2: Continuação - Dados gerais dos complexos

Dados	[Spd][ZnCl <sub>4</sub> ].HCl	[Spm][ZnCl <sub>4</sub> ].2HCl
F. M.	C <sub>7</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> Zn	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> Zn
Cor	Branco	Branco
Aspecto	Óleo e Cristal	Pó e Cristal
M.M.	390,91 g.mol <sup>-1</sup>	484,47 g.mol <sup>-1</sup>
Rendimento	96,21%	97,54%
P. F.	182°C (dec.)	214°C (dec.)
pH (1 mmol.L <sup>-1</sup> )	5,58	5,68

## 4.4 Complexos de Níquel (II)

### 4.4.1 Síntese dos compostos binários tetracloroniquelatos $\text{PA}[\text{NiCl}_4]$

Solubilizou-se em um becker de 50 mL de capacidade 1 mmol de cloreto de níquel (II) hexaidratado e 1 mmol do cloridrato da poliamina em cerca de 25 mL de água destilada. A mistura obtida foi colocada sob agitação por 60 minutos à temperatura de 60°C. Posteriormente, a solução foi exposta a evaporação do solvente sob agitação, à temperatura de 100°C, quando foi observada a obtenção de um pó vermelho-alaranjado. Os pós obtidos foram colocado na estufa por cerca de 72 horas para que ocorresse a completa secagem do complexo.

Devido a instabilidade dos complexos obtidos em relação à hidratação, os pós foram mantidos em frascos de vidro fechados contendo um sachê de agente dessecante cloreto de cálcio. Estes frascos foram permanentemente mantidos em dessecador para se evitar a hidratação e uma possível contaminação. Os saches de agente dessecante foram trocados a cada 60 dias.

A síntese descrita acima foi repetida com o intuito de se obter cristais. Para tal intento, ao invés de se levar a solução obtida à completa secura à temperatura de 100°C, esta foi levada a secura à temperatura ambiente para que ocorresse a lenta a evaporação do solvente. Até o término deste trabalho, não havia se observado a formação de cristais no meio reacional.

## 4.4.2 Dados Experimentais

### 4.4.2.1 Informações gerais sobre os compostos binários tetraclorozincatos PA[NiCl<sub>4</sub>]

Tabela 4.3: Dados gerais dos complexos

Dados	[En][NiCl <sub>4</sub> ]	[Tn][NiCl <sub>4</sub> ]	[Put][NiCl <sub>4</sub> ]
F. M.	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Ni	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Ni	C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Ni
Cor	Vermelho-alaranjado	Vermelho-alaranjado	Vermelho-alaranjado
Aspecto	Pó	Pó	Pó
M.M.	262,62 g.mol <sup>-1</sup>	276,65 g.mol <sup>-1</sup>	290,68 g.mol <sup>-1</sup>
Rendimento	92,49%	98,61%	97,56%
P. F.	332°C (dec.)	260°C (dec.)	308°C (dec.)
pH (1 mmol.L <sup>-1</sup> )	5,15	5,98	6,05

Tabela 4.3: Continuação - Dados gerais dos complexos

Dados	[Spd][NiCl <sub>4</sub> ].HCl	[Spm][NiCl <sub>4</sub> ].2HCl
F. M.	C <sub>7</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> Ni	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> Ni
Cor	Vermelho-alaranjado	Vermelho-alaranjado
Aspecto	Pó	Pó
M.M.	385,24 g.mol <sup>-1</sup>	477,79 g.mol <sup>-1</sup>
Rendimento	90,57%	92,74%
P. F.	265°C (dec. e fusão)	280°C (fusão)
pH (1 mmol.L <sup>-1</sup> )	6,15	6,71

## 4.5 Complexos de Paládio (II)

### 4.5.1

#### Tentativa de síntese dos compostos binários tetracloropaladatos $\text{PA}[\text{PdCl}_4]$ e síntese dos complexos $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$ , $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ e $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$

Solubilizou-se em um becker de 50 mL de capacidade 1 mmol de cloreto de paládio (II) e 1 mmol do cloridrato da poliamina em cerca de 25 mL de água destilada, conforme fora realizado para a obtenção dos compostos de zinco (II) e níquel (II). A solução obtida foi colocada sob agitação a temperatura de 60°C.

Observou-se que, diferentemente do que ocorreu com os compostos anteriormente estudados, no qual não apresentaram turbidez durante a síntese, a mistura reacional entre o sal de paládio e o sal de poliamina apresentou a formação de uma pequena quantidade de um composto insolúvel logo nos primeiros trinta minutos de reação.

A coloração das soluções obtidas também é um fator interessante. Ao se solubilizar o sal de paládio e o sal de poliamina em água, obteve-se uma solução de coloração castanho escuro. Durante com a agitação e a temperatura, a coloração da solução se tornou vivamente amarela e, por fim, houve a formação de precipitado. Não se observou, entretanto, a formação de precipitado nas soluções contendo as poliaminas diaminobutano e espermidina. Os precipitados obtidos foram recolhidos por filtração e lavados com água destilada.

Os complexos não apresentaram instabilidade em relação à hidratação. Os pós foram acondicionados em frascos de vidro fechados e mantidos em dessecador para se evitar uma eventual contaminação.

A síntese descrita acima foi repetida com o intuito de se obter cristais. Para isso, a solução foi mantida sob agitação por trinta minutos a temperatura de 60°C Após esse procedimento, foi colocada temperatura ambiente para que ocorresse a lenta a evaporação do solvente. Até o término deste trabalho, não se observou a formação de cristais no meio reacional.

## 4.5.2 Dados Experimentais

### 4.5.2.1 Informações gerais sobre os complexos $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$ , $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ e $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$

Tabela 4.4: Dados gerais dos complexos

Dados	$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$	$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$	$[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$
F. M.	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$	$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Pd}_2$
Cor	Amarelo	Amarelo	Amarelo
Aspecto	Pó	Pó	Pó
M.M.	237,43 g.mol <sup>-1</sup>	251,45 g.mol <sup>-1</sup>	559,01 g.mol <sup>-1</sup>
Rendimento	85,64%	52,46%	39,08%
P. F.	280°C (dec.)	251°C (dec.)	215°C (dec.)