

5 Resultados e Discussão

As sínteses dos complexos de zinco (II), níquel (II) e paládio (II) foram conduzidas em meio aquoso e no pH natural das poliaminas, em torno de 5. O pH da síntese não foi ajustado para o pH fisiológico pelo fato de o comportamento das poliaminas, em geral, não se alterar nessa faixa de pH, uma vez que a desprotonação das poliaminas apenas se inicia no pH acima de 7 [7,8,17,19]. A temperatura foi mantida durante a síntese em 60°C e elevada a cerca de 100°C para a eliminação da água do meio, no caso dos compostos de zinco (II) e níquel (II).

Observou-se que os complexos de paládio (II) não eram semelhantes aos demais compostos obtidos. Essa consideração foi admitida com base nas características diferenciadas da síntese e dos próprios complexos. Uma vez que os compostos de zinco (II) e níquel (II) apresentaram grande solubilidade em água, apenas se formando no momento em que todo o solvente foi evaporado, os complexos de paládio, se apresentaram como praticamente insolúveis nesse solvente. A insolubilidade desses compostos inviabilizou alguma análises, entre elas, a verificação do pH, a condutivimetria e a espectroscopia no ultravioleta-visível (solvente água).

Não foram obtidos complexos de paládio (II) com as poliaminas diaminobutano e espermidina. Foram realizadas várias tentativas, porém todas sem sucesso. Observou-se nas misturas reacionais o aparecimento da coloração amarela característica dos complexos da série, entretanto, não se evidenciou o aparecimento de precipitado, mesmo após dias de síntese. A eliminação do solvente no evaporador rotativo não forneceu resultados satisfatórios.

De modo geral, para a caracterização dos treze complexos na forma de pó e dos cinco cristais obtidos foram realizadas as seguintes análises: ponto de fusão, condutivimetria, análise elementar (CHN),

espectrometria de absorção atômica, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia no ultravioleta-visível, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio e Carbono 13 (para os complexos de zinco) e difratometria de Raio-X (para os cristais de zinco).

5.1

Compostos binários tetraclorozincatos $\text{PA}[\text{ZnCl}_4]$

5.1.1

Geral

O íon zinco (II) possui os orbitais do subnível d completamente preenchidos. Essa condição confere a este íon metálico algumas características interessantes, entre elas, podemos citar, a ausência de distorções tetragonais, o diamagnetismo e a nulidade da energia de estabilização do campo cristalino. A ausência de transições $d-d$ devido ao completo preenchimento dos orbitais d é responsável também pela coloração branca dos complexos sintetizados [30-34,85,86].

Sendo Zn^{2+} um íon relativamente pequeno, os complexos formados com ânions de grande volume, como Cl^- , Br^- , I^- e O^{2-} , apresentam em geral número de coordenação quatro [31]. A geometria tetraédrica, de simetria aproximadamente T_d , é observada nesses complexos (figura 5.1) [85-87].

A geometria tetraédrica é favorecida em relação à geometria quadrado planar devido a disparidade entre o raio iônico do metal e do ligante. Quanto maior for o ligante, maior será a repulsão ligante-ligante e, portanto, maior deverá ser a distância entre eles [31,85-87]. A geometria quadrado planar apresenta o ângulo de 90° entre os ligantes, enquanto a geometria tetraédrica apresenta o ângulo de, aproximadamente, $109^\circ 28'$, configurando-se, neste caso, como a geometria mais estável.

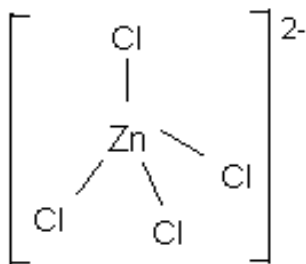
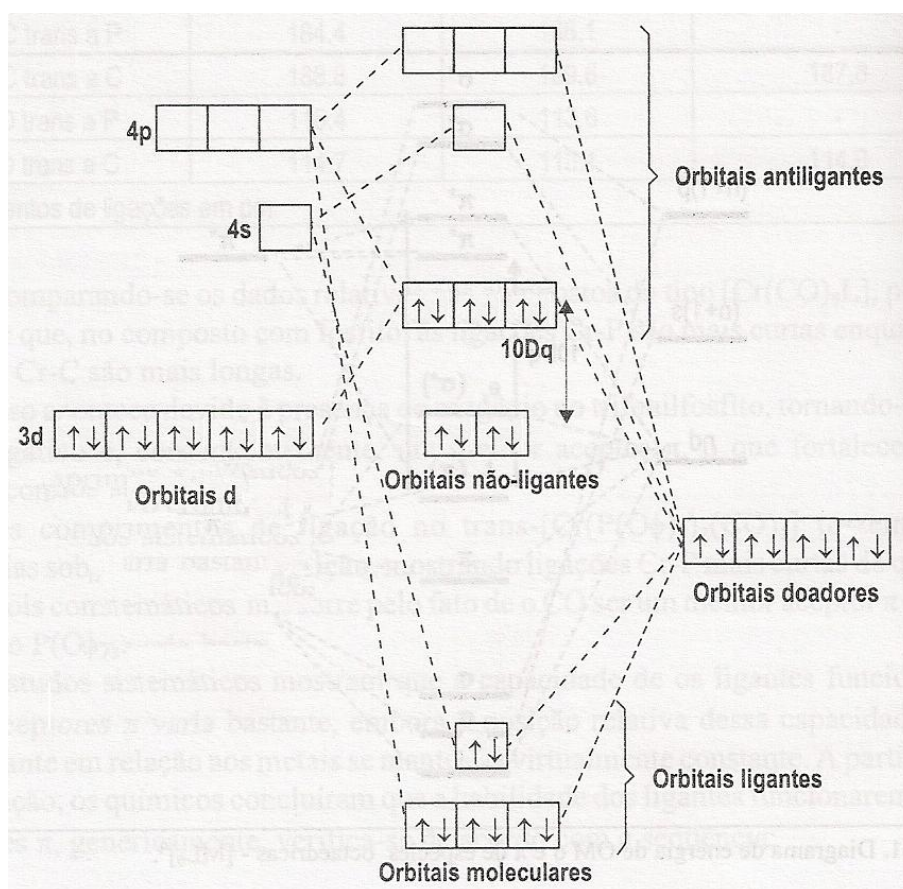


Figura 5.1: Estrutura do ânion complexo tetraclorozincato

Na figura 5.2 é apresentado o diagrama de energia dos orbitais moleculares do complexo poliamina[ZnCl₄]. Considerou-se que, para a formação dos orbitais σ da ligação metal-ligante, estão envolvidos nove orbitais do metal (3d, 4s e 4p) e quatro orbitais dos ligantes (σ). Observa-se que o valor de 10 Dq é menor que a energia de emparelhamento, o que justifica o caráter paramagnético dos complexos [88,89].

Figura 5.2: Diagrama dos orbitais moleculares do complexo poliamina[ZnCl₄] [89]

Considerando a formação do ânion complexo $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ e com base nas estruturas obtidas em estudos anteriores, foi proposto que as poliaminas interagiriam de forma eletrostática com o complexo. Essa proposta é discutida a seguir, a partir dos resultados obtidos através de análise instrumental.

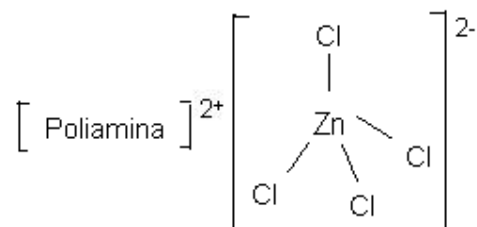


Figura 5.3: Estrutura do ânion complexo tetraclorozincato tendo a poliamina como contra-íon

5.1.2 Ponto de Fusão

A primeira análise realizada foi o ponto de fusão, do qual foi possível se obter indícios da formação de complexos através da comparação dos pontos de fusão das aminas puras e das aminas atuando como contra-íon do complexo $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Os resultados apresentados na tabela 5.1, por se tratarem de dados obtidos através de uma análise preliminar, não são decisivos em relação a uma possível complexação, entretanto podem indicar que a reação entre o sal do metal e o sal da poliamina gera um composto com características distintas dos compostos iniciais.

Tabela 5.1: Ponto de fusão dos complexos e das aminas puras

Complexo	Ponto de fusão (°C)	Poliamina	Ponto de fusão (°C)
En $[\text{ZnCl}_4]$	328 (dec)	En	300 (dec)
Tn $[\text{ZnCl}_4]$	319 (dec)	Tn	246 (dec)
Put $[\text{ZnCl}_4]$	225 (dec)	Put	280 (dec)
Spd $[\text{ZnCl}_4]$	182 (dec)	Spd	257 (dec)
Spm $[\text{ZnCl}_4]$	214 (dec)	Spm	310 (dec)

5.1.3 Condutivimetria

A análise da condutividade elétrica proporciona uma indicação da quantidade de sólidos totais dissolvidos presentes em uma amostra de água. Seu valor depende da concentração e do grau de dissociação dos íons, bem como da temperatura e da velocidade de migração dos íons no campo elétrico. A cela de condutividade não é seletiva, mede a soma total das concentrações dos eletrólitos dissolvidos na solução. Desta forma, nenhuma conclusão pode ser fornecida sobre o tipo de íons presentes. O valor da concentração dos sólidos totais dissolvidos é estimado a partir de um eletrólito padrão, que neste caso, foi o KCl [90].

As medidas de condutividade foram efetuadas em soluções aquosas de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e os resultados são apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Condutividade dos complexos, do sal cloreto de zinco e das aminas livres

Complexo / Sal do metal	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Poliamina	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
En [ZnCl ₄]	494,0	En	277,7
Tn [ZnCl ₄]	483,0	Tn	261,0
Put [ZnCl ₄]	484,0	Put	262,3
Spd [ZnCl ₄]	583,0	Spd	377,0
Spm [ZnCl ₄]	692,0	Spm	497,0
ZnCl₂	258,4		

Através do estudo condutivimétrico pode-se observar que a esfera de coordenação do complexo não é mantida em solução. Essa observação é baseada no fato de a condutividade verificada para a solução do complexo ser aproximadamente igual a condutividade da solução da poliamina somada à condutividade da solução do sal do metal, ou seja, em solução, a concentração de íons no complexo é semelhante a adição entre a concentração de íons do sal da amina e do sal do metal.

Caso a estrutura do complexo se mantivesse em solução, teríamos o sistema 1:1, conforme é proposto na figura 5.4, o valor da condutividade verificada estaria entre 140 $\mu\text{S/cm}$ e 203 $\mu\text{S/cm}$ [91].

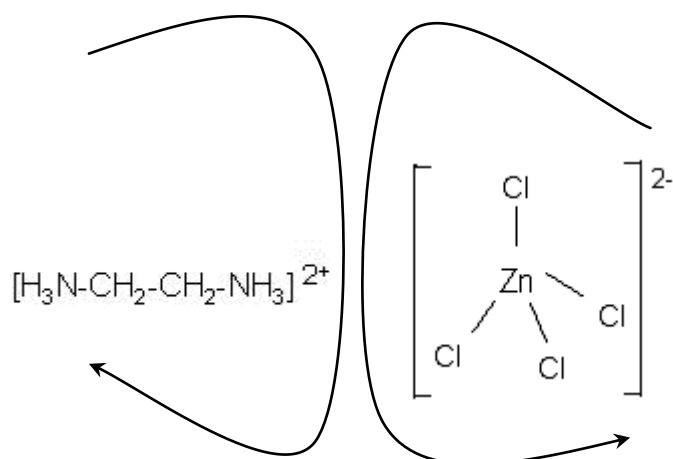


Figura 5.4: Esquema para ilustração do sistema 1:1 na solução do complexo

5.1.4

Análise Elemental (CHN) e Espectrometria de Absorção Atômica

As técnicas de análise elemental e espectrometria de absorção atômica foram bastante decisivas na determinação da fórmula molecular dos complexos sintetizados. A partir da fórmula molecular foi possível sugerir a estrutura de cada um dos compostos, conforme é apresentado nas figuras 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9.

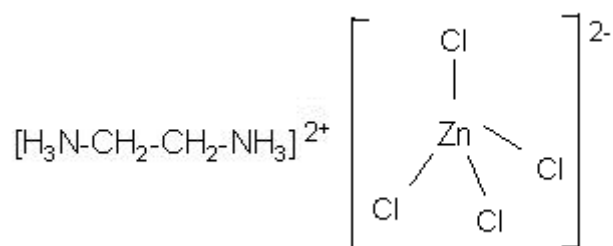
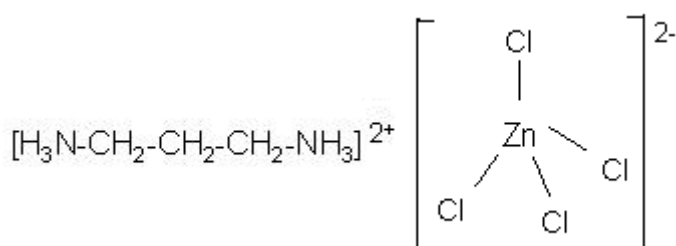
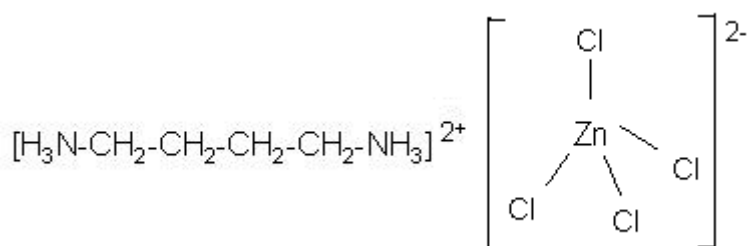
A análise elemental foi realizada em duplicata para cada composto e os valores apresentados na tabela 5.3 resultaram da média aritmética das análises realizadas. A presença de íon cloreto foi confirmada através do ensaio clássico com nitrato de prata [92].

A análise por espectrometria de absorção atômica foi realizada uma única vez e foi precedida do tratamento das amostras. Essa etapa foi caracterizada pela adição de HNO_3 5% (v/v) e agitação. O volume final de cada solução foi ajustado com a adição de água deionizada.

Os valores obtidos na análise elemental e na espectrometria de absorção atômica apresentaram variações pequenas, em geral abaixo de 5%, em comparação aos valores calculados. Esse fato se apresenta como bastante positivo, indicando que as fórmulas moleculares e as estruturas propostas para os compostos são coerentes.

Tabela 5.3: Análise elemental e absorção atômica dos complexos

Complexo	%C (teórico)	%H (teórico)	%N (teórico)	%Zn (teórico)
En[ZnCl ₄]	9,09 (8,92)	3,72 (3,74)	10,43 (10,40)	23,30 (24,29)
Tn[ZnCl ₄]	13,31 (12,72)	4,34 (4,27)	10,10 (9,89)	22,30 (23,08)
Put[ZnCl ₄]	17,01 (16,15)	4,90 (4,74)	9,45 (9,42)	20,50 (21,99)
Spd[ZnCl ₄]	21,53 (21,51)	5,75 (5,41)	10,55 (10,75)	17,10 (16,73)
Spm[ZnCl ₄]	24,86 (24,79)	6,20 (6,24)	11,45 (11,56)	13,70 (13,50)

Figura 5.5: Estrutura do composto de fórmula molecular C₂H₁₀N₂Cl₄Zn, sugerido como En[ZnCl₄]Figura 5.6: Estrutura do composto de fórmula molecular C₃H₁₂N₂Cl₄Zn, sugerido como Tn[ZnCl₄]Figura 5.7: Estrutura do composto de fórmula molecular C₄H₁₄N₂Cl₄Zn, sugerido como Put[ZnCl₄]

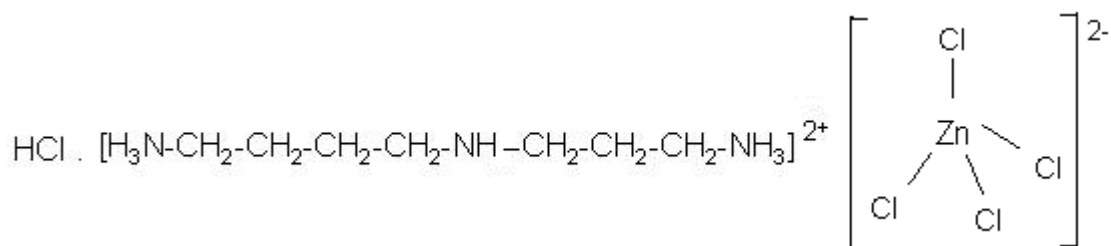


Figura 5.8: Estrutura do composto de fórmula molecular $\text{C}_7\text{H}_{22}\text{N}_3\text{Cl}_5\text{Zn}$, sugerido como $\text{Spd}[\text{ZnCl}_4]$

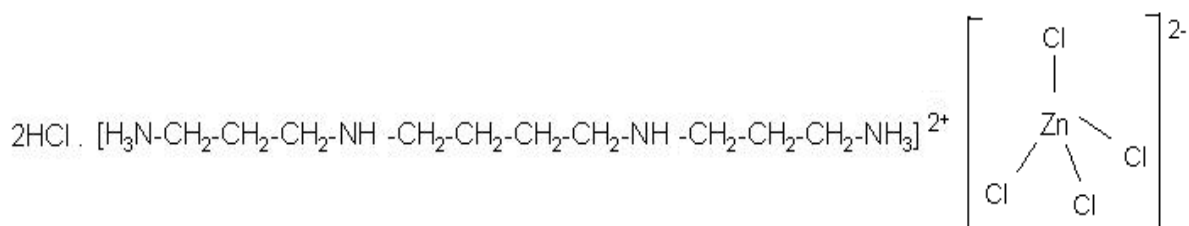


Figura 5.9: Estrutura do composto de fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Zn}$, sugerido como $\text{Spm}[\text{ZnCl}_4]$

5.1.5 Análise Termogravimétrica

Utilizou-se a análise termogravimétrica para a avaliação da estabilidade térmica dos complexos do tipo poliamina $[\text{ZnCl}_4]$. As curvas de TG e DTG obtidas durante a análise são apresentadas no Anexo B. A observação das curvas e os cálculos efetuados confirmaram a estequiometria 1:1 em relação ao íon metálico e a poliamina.

Observou-se que a decomposição de todos os compostos analisados ocorreu em dois estágios. Esse fato é interessante por evidenciar a formação de complexos, uma vez que a decomposição das aminas livres ocorreu em apenas um estágio (figura 5.10). Foi observado também que não houve a formação de resíduo. Esse fato indica que o íon metálico pode ter sublimado em temperatura elevada, conforme observado em estudos recentes com complexos semelhantes de íon cádmio [93,94].

Assim como foi observado em estudos anteriores [94], os resultados experimentais indicam que tanto na triamina espermidina quanto na tetramina

espermina, o nitrogênio secundário permanece protonado e apresenta como contra-íon um íon cloreto.

A partir da análise termogravimétrica, nota-se que o composto $\text{En}[\text{ZnCl}_4]$ perde no intervalo de temperatura de 30°C a 360°C, 43,205% de sua massa (calculado 43,071%). Essa perda aparentemente corresponde a parte da etilenodiamina. Nesse intervalo, sugere-se que sejam perdidos dois cloros, dois grupos metilênicos e um grupamento amino. A maior parte, em massa, do composto é perdida no intervalo de temperatura de 360°C a 520°C. Nessa etapa podem ser perdidos um grupamento amino e parte do grupamento complexo $[\text{ZnCl}_2]$. Essa perda corresponde a 56,794% em massa (calculado 56,944%).

Na análise termogravimétrica de complexos de metais de transição, é comum a formação de um resíduo estável contendo o íon metálico, entretanto, na análise do complexo $\text{En}[\text{ZnCl}_4]$, não se observou tal formação. Neste caso, há uma indicação que o íon metálico pode ter sublimado na segunda etapa de perda de massa [93].

Os demais complexos se comportaram de forma semelhante ao $\text{En}[\text{ZnCl}_4]$. Para o composto $\text{Tn}[\text{ZnCl}_4]$, sugere-se a perda inicialmente dois cloros, três grupos metilênicos e um grupamento amino. Essas perdas correspondem a parte do cátion, diaminopropano, e ocorreram no intervalo de temperatura de 30° a 340°C. A perda experimental, neste primeiro estágio, foi de 48,954% e a perda calculada foi de 45,890%. No intervalo, de 340°C a 480°C, além do grupamento amino do contra-íon, é provável a perda também do íon metálico, na forma de $[\text{ZnCl}_2]$. Essa perda corresponde a maior parte da massa do complexo 51,057%, e está de acordo com a perda calculada, 54,124%.

Os dados obtidos com a análise termogravimétrica para o composto $\text{Put}[\text{ZnCl}_4]$, mostram que, invariavelmente como ocorreu com os complexos $\text{En}[\text{ZnCl}_4]$ e $\text{Tn}[\text{ZnCl}_4]$, a perda de massa do composto ocorre em duas etapas. Na primeira, parte da molécula de putrescina é perdida. No intervalo de 30°C a 380°C são perdidos 49,343% em massa (calculado 48,443%), o que corresponde a dois cloros, quatro grupamentos metilênicos e um grupamento amino. No segundo estágio, de 380°C a 550°C, sugere-se a perda do segundo grupamento amino do contra-íon e de parte do ânion complexo, na forma de $[\text{ZnCl}_2]$. Esse segundo estágio tem perda de 50,656% em massa (calculado 51,750%).

Os compostos $\text{Spd}[\text{ZnCl}_4]$ e $\text{Spm}[\text{ZnCl}_4]$ apresentam perda de massa distinta dos demais complexos elencados. Os resultados experimentais indicam que no composto $\text{Spd}[\text{ZnCl}_4]$, no intervalo de temperatura de 30°C a 320°C,

sejam perdidos 57,669% da massa do composto (calculado 56,325%). Essa perda parece corresponder a dois cloros, três grupamentos amino e sete grupos metilênicos. O íon metálico, neste caso, parece sublimar no intervalo de 320°C a 490°C, na forma do ânion complexo $[\text{ZnCl}_3]^-$. Essa perda corresponde a 42,329% (calculado 43,944%) da massa do composto $\text{Spd}[\text{ZnCl}_4]$.

Na fragmentação do complexo $\text{Spm}[\text{ZnCl}_4]$, a maior parte do composto, 61,431% (calculado 61,453%), é perdida no intervalo de temperatura de 30°C a 350°C. Neste intervalo, sugere-se a perda de boa parte da molécula de espermina. Parece haver a saída de três cloros, dez grupamentos metilênicos e três grupamentos amino. No intervalo de 350° a 500°C, há a perda de 38,583% (calculado 38,972%) em massa do composto. Essa massa corresponde a um grupamento amino da espermina e o íon metálico, na forma do complexo $[\text{ZnCl}_3]^-$.

A avaliação dos resultados da análise termogravimétrica mostrou que os cinco compostos de zinco se comportaram de forma semelhante com a elevação da temperatura de análise. A fragmentação dos compostos ocorreu em duas etapas, sendo a primeira entre 30°C e 380°C e a segunda, entre 320° e 500°C. Na primeira etapa parece haver, invariavelmente, a saída de fragmentos das poliaminas, enquanto, na segunda etapa há uma indicação da sublimação do íon metálico.

Foi possível também com a análise termogravimétrica, obter maiores indícios a respeito da formação do ânion complexo tetraclorozincato (II) e a interação deste com as poliaminas. A proposta de estrutura evidenciada a partir dos dados de TGA e DTG obtidos nesse estudo é apresentada na figura 5.11. A proposta de uma estrutura polimérica é evidenciada por vários outros estudos anteriores e confirmados por dados de difratometria de Raios-X [94-97]. A interação das poliaminas com os cloretos do ânion complexo ocorre através de ligações de hidrogênio que são facilmente rompidas com a elevação da temperatura, liberando, assim, a poliamina da estrutura. Isso explica a observação experimental que mostra a liberação de grande parte da molécula de poliamina em temperaturas mais baixas. Na análise termogravimétrica dos compostos $\text{Spd}[\text{ZnCl}_4]$ e $\text{Spm}[\text{ZnCl}_4]$, observa-se que, em temperatura superiores a 320°C, a indicação da perda de um composto de massa semelhante a $[\text{ZnCl}_3]$, esse fato vem se apresentar como mais um indício da formação do ânion tetraclorozincato (II).

Tabela 5.4: Proposta de fragmentação dos compostos poliamina[ZnCl₄]

Temp (Δ°C)	Exp (%)	Teórico (%)	Fragmento
En[ZnCl₄]			
30-360	43,205	43,071	H ₃ N-(CH ₂) ₂ + 2Cl
360-520	56,794	56,944	[ZnCl ₂] + NH ₃
Tn[ZnCl₄]			
30-340	48,954	45,890	H ₃ N-(CH ₂) ₃ + 2Cl
340-480	51,057	54,124	[ZnCl ₂] + NH ₃
Put[ZnCl₄]			
30-380	49,343	48,443	H ₃ N-(CH ₂) ₄ + 2Cl
380-550	50,656	51,570	[ZnCl ₂] + NH ₃
Spd[ZnCl₄]			
30-320	57,669	56,325	H ₃ N-(CH ₂) ₃ - NH ₃ -(CH ₂) ₄ -NH ₃ + 2Cl
320-490	42,329	43,944	[ZnCl ₃]
Spm[ZnCl₄]			
30-350	61,431	61,453	H ₃ N-(CH ₂) ₃ - NH ₃ -(CH ₂) ₄ -NH ₃ -(CH ₂) ₃ -NH ₃ + 3Cl
350-500	38,563	38,972	[ZnCl ₃] + NH ₃

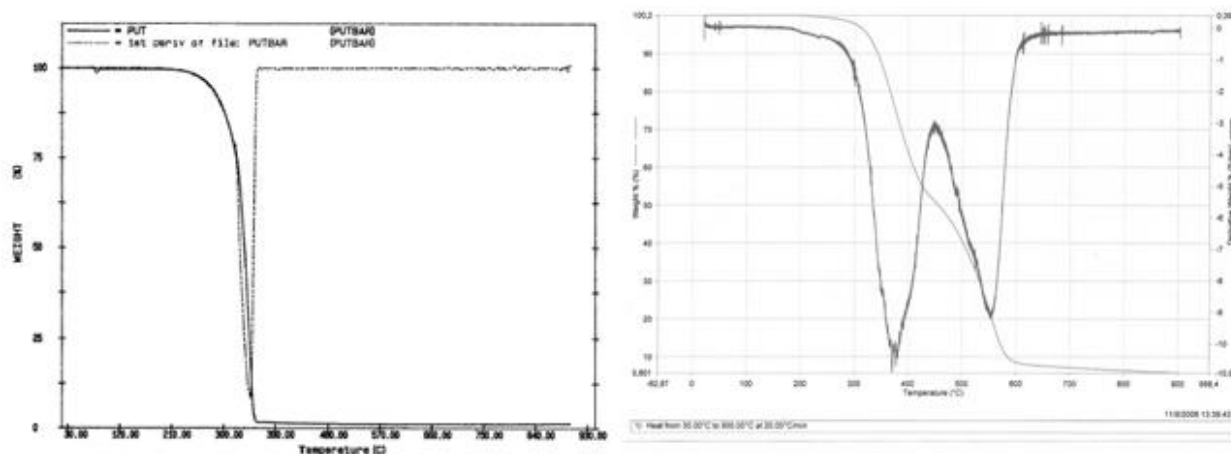


Figura 5.10: Comparação entre os gráficos de TGA e DTG do ligante puro putrescina (à esquerda) e do composto Put[ZnCl₄] (à direita).

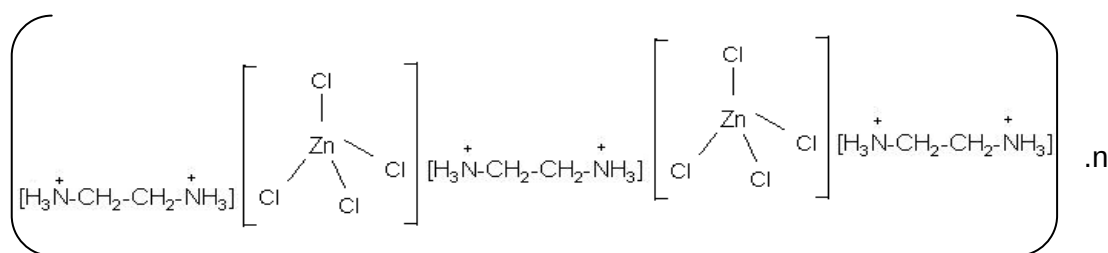


Figura 5.11: Proposta de estrutura evidenciada para o composto En[ZnCl₄] a partir dos dados de TGA e DTG e outros estudos.

5.1.6 Espectroscopia no Infravermelho

Foi realizada a análise dos espectros de infravermelho em todos os cinco compostos sintetizados. Os resultados obtidos confirmam os dados encontrados nas análises anteriores, bem como as estruturas propostas.

Nesse estudo, observou-se, primeiramente, o espectro de infravermelho na região de frequência média, de 4000 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹, e em seguida, foi realizado estudo na região de baixa frequência, de 750 cm⁻¹ a 30 cm⁻¹. A região de frequência entre 4000 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹ é ideal para se obter considerações a respeito das modificações ocorridas na estrutura das poliaminas quando estas passaram a interagir com o ânion tetraclorozincato (II). Já a região de frequência

entre 750 cm^{-1} a 30 cm^{-1} é interessante para a análise do ambiente químico em torno do íon metálico.

Os resultados obtidos na análise dos espectros de infravermelho estão em consonância com os dados encontrados na literatura [98-101]. A técnica indica também que os complexos sintetizados são estáveis e não higroscópicos. A presença de uma banda intensa e larga entre 3500 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} indicaria a presença de água de hidratação nos compostos, o que não foi observado [98,99].

Invariavelmente em todos os espectros foi observada a presença de uma banda larga e intensa referente a deformação axial de NH_3^+ entre 3100 cm^{-1} e 2600 cm^{-1} . Devido a ressonância de Fermi, bandas múltiplas de combinação e harmônicas estendem esta banda forte da deformação axial de NH_3^+ até aproximadamente 2000 cm^{-1} . Ainda em relação ao grupamento NH_3^+ , observa-se em cerca de 1600 cm^{-1} , uma banda fraca relativa a deformação angular assimétrica e uma banda mais intensa, entre 1550 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} , relativa a deformação angular simétrica deste grupamento [98-100].

A absorção correspondente à deformação axial de C-H alifático ocorre na região entre 3000 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} . A deformação axial assimétrica ocorre em torno de 2920 cm^{-1} , enquanto a deformação axial simétrica ocorre em aproximadamente 2850 cm^{-1} . A deformação angular simétrica do grupo metileno ocorre em torno de 1460 cm^{-1} e a deformação angular assimétrica em cerca de 1370 cm^{-1} , entretanto, esta última apresenta difícil visualização por se apresentar como uma fraca banda [98-100].

As aminas alifáticas também apresentam bandas de absorção referentes a deformação axial da ligação C-N. Essas bandas aparecem entre 1250 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} e apresentam intensidade média a fraca [98-100].

Na tabela 5.5 são apresentados dados comparativos entre os complexos e as poliaminas. As atribuições das bandas, tanto nas aminas livres quanto nos complexos, estão em consonância com os registros encontrados na literatura [98,100].

Tabela 5.5: Freqüências vibracionais dos compostos poliamina[ZnCl₄], na região de freqüência média

Absorção	$\nu_s \text{ NH}_3^+$ (cm ⁻¹)	$\nu_s \text{ CH}_2$ (cm ⁻¹)	$\delta_{as} \text{ N-H}$ (cm ⁻¹)	$\nu_s \text{ C-N}$ (cm ⁻¹)
En[ZnCl₄] / En	3093 / 3012	2952 / 2920	1583 / 1566	1033 / 1035
Tn[ZnCl₄] / Tn	3132 / 3008	2948 / 2893	1688 / 1599	1015 / 1033
Put[ZnCl₄] / Put	3131 / 3085	2998 / 2943	1580 / 1470	1017 / 1027
Spd[ZnCl₄] / Spd	3055 / 3039	2977 / 2955	1653 / 1623	1041 / 1071
Spm[ZnCl₄] / Spm	3123 / 3103	2953 / 2949	1616 / 1586	1052 / 1066

A pequena diferença observada entre as absorções das aminas livres e dos complexos era esperada e está de acordo com a estrutura proposta. Como o íon metálico não se complexa à poliamina, não era esperada uma grande alteração nas deformações dos grupamentos.

Na região de baixa freqüência, segundo a literatura, são esperados para os ânions complexos do tipo tetraclorometalatos (II) de estrutura tetraédrica, dois modos vibracionais ativos na região do infravermelho, ν_3 e ν_4 [100-102]. As bandas relacionadas aos modos vibracionais ativos na região de 750 cm⁻¹ a 30 cm⁻¹ são apresentadas na tabela 5.6. A presença dessas bandas e a comparação dos espectros obtidos nesse estudo com os obtidos em estudos anteriores indicam a presença da ligação Zn-Cl nos compostos. Apesar de haver apenas dois modos vibracionais ativos no infravermelho, observou-se na análise dos espectros a presença de cinco bandas que podiam ser atribuídas à ligação Zn-Cl. Esse número maior de bandas indica, segundo a literatura, uma possível distorção no arranjo tetraédrico do ânion [ZnCl₄]²⁻ [100-102].

Os resultados obtidos com auxílio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho confirmam a estrutura que foi proposta para os complexos com base nas técnicas de caracterização anteriormente relacionadas. A análise dos espectros de infravermelho indicou que houve a formação do ânion tetraclorozincato (II), pela presença de bandas características deste ânion na região de baixa freqüência, e que ocorreu a interação das poliaminas com o ânion através de ligações de hidrogênio, fato considerado devido a pequena alteração nas deformações do grupamento NH₃⁺.

Tabela 5.6: Frequências vibracionais dos compostos poliamina[ZnCl₄], na região de baixa frequência

Absorção	[ZnCl ₄] ²⁻ (cm ⁻¹)
En[ZnCl ₄]	132, 266, 288, 301 e 313
Tn[ZnCl ₄]	123, 125, 142, 280 e 288
Put[ZnCl ₄]	132, 142, 145, 277 e 288
Spd[ZnCl ₄]	130, 148, 157, 288 e 298
Spm[ZnCl ₄]	125, 150, 155, 281 e 300

5.1.7
Espectroscopia Raman

Os compostos do tipo tetrahalogenometalatos de estrutura tetraédrica apresentam quatro modos vibracionais, ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 , conforme apresenta a figura 5.12. Todos esses modos vibracionais são ativos no Raman. Estudos mostram ainda que para todos os tetrahalogenometalatos, ν_3 é sempre maior que ν_1 , bem como ν_4 maior que ν_2 [100-104].

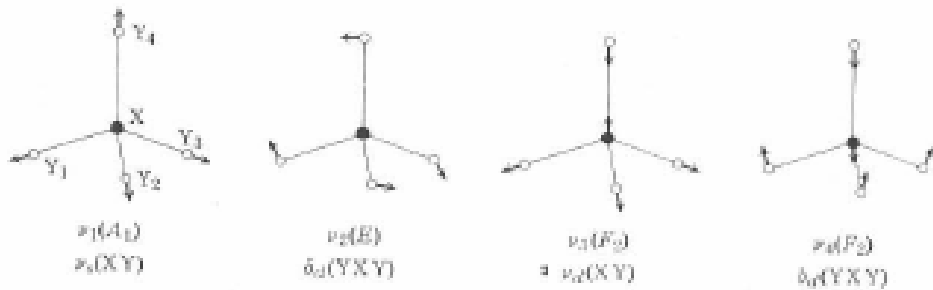


Figura 5.12: Modos vibracionais de [MX₄]²⁻ ativos no Raman [100]

Os complexos poliamina[ZnCl₄] foram analisados sob um laser monocromático de comprimento de onda igual a 785 nm, potência de 65 mW, intensidade de 100%, número de scans igual a 25 e resolução de 8 cm⁻¹. Os resultados são apresentados na tabela 5.7. Além dos modos vibracionais do ânion tetraclorozincato ativos no Raman, são elencadas também as bandas ativas do grupamento amino, por apresentarem importância ímpar na elucidação da estrutura do complexo.

Observa-se, a partir dos dados obtidos com auxílio da espectroscopia Raman, que as bandas apresentadas encontram-se em conformidade com o estudo realizado através da espectroscopia de infravermelho [100,104]. Há o deslocamento discreto nas bandas relativas ao grupamento NH_3^+ e o aparecimento dos modos vibracionais relativos ao íon $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, o que confirma a estrutura proposta.

Tabela 5.7: Algumas frequências vibracionais dos compostos poliamina $[\text{ZnCl}_4]$, ativos no Raman

Absorção	$\text{NH}_3^+ (\text{cm}^{-1})$	$[\text{ZnCl}_4]^{2-} (\text{cm}^{-1})$
En$[\text{ZnCl}_4]$	3122	460, 281, 158 e 113
Tn$[\text{ZnCl}_4]$	3140	277, 239, 140 e 120
Put$[\text{ZnCl}_4]$	3108	365, 323, 280 e 130
Spd$[\text{ZnCl}_4]$	3090	335, 273, 171 e 123
Spm$[\text{ZnCl}_4]$	3154	338, 288, 146 e 117

5.1.8 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

Conforme era esperado, o estudo de espectroscopia no ultravioleta-visível envolvendo os complexos de íon zinco mostrou que não houve o aparecimento de banda na região do visível. Esse fato é condizente com as características do íon metálico em estudo, uma vez que se trata de um íon com configuração eletrônica d^{10} . Nesta configuração, todos os orbitais se encontram plenamente preenchidos, não sendo possíveis as transições d-d características de íons metálicos com outras configurações [31,34].

As transições observadas em todos os cinco complexos sintetizados foram tipicamente de transferência de carga. Essas transições são resultantes de processos de redistribuição da densidade de carga no complexo metálico e ocorre fundamentalmente de duas formas. A primeira, e mais comum transição, envolve majoritariamente os orbitais moleculares do ligante, ocorre no sentido do ligante para o metal e é denominada *Transferência de Carga Ligante-Metal*. A segunda, envolve os orbitais moleculares do íon metálico, ao contrário do que é proposto na primeira transição, e ocorre no sentido do metal para o ligante e, assim sendo, é denominada de *Transferência de Carga Metal-Ligante* [104,105].

As transições de transferência de carga são permitidas por spin e permitidas por Laporte e apresentam alta absortividade molar, em geral, superiores a $1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [105]. As altas absortividades molares encontradas experimentalmente tanto nos ligantes quanto nos complexos mostram que as transições presentes são primordialmente de transferência de carga [104].

Na tabela 5.8 são apresentados os valores encontrados para o comprimento de onda, λ , e para a absortividade molar, ϵ . As análises foram realizadas na concentração de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e no pH natural das soluções, ou seja, não foi realizado ajuste do pH para uma faixa específica.

Tabela 5.8: Comprimento de onda e absortividade molar verificada para os compostos poliamina[ZnCl₄]

Complexo	λ (cm ⁻¹)	ϵ (mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Ligante	λ (cm ⁻¹)	ϵ (mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
En[ZnCl₄]	190	2520	En	190	1460
Tn[ZnCl₄]	191	1810	Tn	190	1440
Put[ZnCl₄]	191	1830	Put	190	1470
Spd[ZnCl₄]	191	1920	Spd	190	1670
Spm[ZnCl₄]	191	1960	Spm	191	1820

Observou-se que apesar do comprimento de onda não apresentar alteração significativa, a absortividade molar verificada entre as poliaminas e os complexos mostra um discreto deslocamento. Esse fato pode ser interpretado no sentido de que houve algum tipo de interação entre a poliamina e o íon metálico. Como a complexação direta entre o íon metálico e a poliamina é dificultada pela protonação do ligante na faixa de pH de trabalho, sugere-se, portanto, com esse estudo, que pode ter ocorrido a formação do ânion tetraclorozincato e a interação deste ânion com as poliaminas através de ligações de hidrogênio em quantidades diminutas.

Os resultados obtidos nesse estudo se mostraram semelhantes aos obtidos em recente pesquisa na qual foram utilizados complexos do tipo poliamina[CdCl₄] [94].

5.1.9

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono 13

Realizou-se o estudo dos complexos por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . A análise das poliaminas foi realizada em um aparelho de espectroscopia de frequência igual a 300 MHz, enquanto os complexos foram analisados em um aparelho de 500 MHz de frequência. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, 300 K, com o pH das soluções em torno de 4,0 e 5,0 e utilizando-se como solvente água deuterada. O estudo de ressonância magnética nuclear do íon metálico zinco (II) não é comum, pelo fato de o único isótopo ativo em RMN deste íon, ^{67}Zn , ser de baixa abundância natural e ter um momento magnético pequeno, o que inviabiliza a observação de espécies formadas por este íon metálico através da técnica de ressonância magnética nuclear em concentrações tão baixas como $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ [41].

5.1.9.1

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Os resultados obtidos com a análise de ressonância magnética nuclear de ^1H dos complexos em comparação com as poliaminas são apresentados na tabela 5.10 e foram atribuídos de acordo com a literatura [99]. Observa-se que os resultados não apresentam variações importantes, com exceção do complexo $\text{Spd}[\text{ZnCl}_4]$. Valores baixos de variação entre os sinais das poliaminas e dos complexos correspondem ao esperado, uma vez que as aminas permanecem protonadas e a interação dessas moléculas com o ânion complexo ocorre por ligações de hidrogênio, que são interações fracas. A literatura relaciona que, para sistemas semelhantes, os deslocamentos inferiores a 0,03 ppm não são capazes de trazer informações sobre a estrutura do complexo. Apenas valores superiores a 0,85 ppm são indicativos da ocorrência da interação do hidrogênio amínico com o complexo [108]. Além disso, estudos apontam que a interação com o ânion complexo faz com que as poliaminas apresentem sinais de prótons deslocados para um campo mais baixo [107].

Tabela 5.9 Dados de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C das poliaminas em água deuterada

Núcleo	δ (ppm)	Integração	Multiplicidade
En			
H ₁ e H ₂	3,425	4H	Singleto
C ₁ e C ₂	36,530	-	Singleto
Tn			
H ₁ e H ₃	3,125	4H	Tripleto
H ₂	2,086	2H	Multipleto
C ₁ e C ₃	36,640	-	Singleto
C ₂	24,823	-	Singleto
Put			
H ₁ e H ₄	3,078	4H	Tripleto
H ₂ e H ₃	1,805	4H	Multipleto
C ₁ e C ₄	38,869	-	Singleto
C ₂ C ₃	23,861	-	Singleto
Spd			
H ₁	2,977	2H	Tripleto
H ₂	2,149	2H	Multipleto
H ₃ , H ₄ e H ₇	3,338	6H	Multipleto
H ₅ e H ₆	1,824	4H	Pico largo

C ₁	36,673	-	Singleto
C ₂	23,964	-	Singleto
C ₃	44,602	-	Singleto
C ₄	47,130	-	Singleto
C ₅	23,786	-	Singleto
C ₆	22,785	-	Singleto
C ₇	38,898	-	Singleto
Spm			
H ₁ , H ₃ , H ₄ , H ₇ , H ₈ , H ₁₀	3,208	12H	Multiplero
H ₂ e H ₉	2,119	4H	Multiplero
H ₅ e H ₆	1,815	4H	Triplero
C ₁ e C ₁₀	36,645	-	Singleto
C ₂ e C ₉	22,795	-	Singleto
C ₃ e C ₈	44,598	-	Singleto
C ₄ e C ₇	47,048	-	Singleto
C ₅ e C ₆	23,771	-	Singleto

Tabela 5.10 Dados de ressonância magnética nuclear de ^1H dos complexos em água deuterada

Núcleo	δ (ppm)	Δ em relação ao ligante (ppm)	Multiplicidade
En[ZnCl₄]			
H ₁ e H ₂	3,420	-0,005	Singlete
Tn[ZnCl₄]			
H ₁ e H ₃	3,152	0,027	Triplete
H ₂	2,110	0,024	Multiplete
Put[ZnCl₄]			
H ₁ e H ₄	3,012	-0,066	Triplete
H ₂ e H ₃	1,728	-0,077	Multiplete
Spd[ZnCl₄]			
H ₁	3,089	0,112	Triplete
H ₂	2,144	-0,005	Multiplete
H ₃ , H ₄ e H ₇	3,232	-0,106	Multiplete
H ₅ e H ₆	1,815	-0,009	Pico largo
Spm[ZnCl₄]			
H ₁ , H ₃ , H ₄ , H ₇ , H ₈ , H ₁₀	3,170	-0,038	Multiplete
H ₂ e H ₉	2,082	-0,037	Multiplete
H ₅ e H ₆	1,776	-0,039	Pico largo

Dentre os complexos estudados, o único a apresentar na ressonância magnética nuclear ^1H , deslocamento superior a 0,85 ppm foi o $\text{Spd}[\text{ZnCl}_4]$. Esse deslocamento foi observado em H_1 , que é um hidrogênio pertencente ao carbono ligado à amina primária. Segundo a proposta, as aminas primárias realizam interações com o complexo a partir de ligação de hidrogênio e, desta forma, o deslocamento observado em H_1 estaria coerente e satisfatório [108].

ALMEIDA, em seu estudo com complexos de estruturas semelhantes, do tipo poliamina $[\text{CdCl}_4]$, observou resultados similares, no qual apenas o composto $\text{Spd}[\text{CdCl}_4]$ apresentou dados satisfatórios em relação a interação com o ânion complexo [94].

5.1.9.2

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

Os dados obtidos com a ressonância magnética nuclear de ^{13}C são apresentados na tabela 5.11 e foram atribuídos de acordo com a literatura [99]. Foram observados deslocamentos mínimos entre os complexos e as poliaminas, assim como foi observado no estudo da ressonância magnética nuclear de ^1H e por ALMEIDA em complexos de estrutura similar [94].

Em todos os complexos, com exceção de $\text{Put}[\text{ZnCl}_4]$, os deslocamentos comparados com as poliaminas se apresentaram menores que 0,1 ppm. A partir desses dados pouca informação é possível extrair. Neste caso, pode-se apenas sugerir que, a partir dos resultados, a interação das aminas com o ânion complexo perturba levemente o sistema.

No complexo $\text{Put}[\text{ZnCl}_4]$, foi observado em C_1 e C_4 um deslocamento superior a 0,1 ppm. Esse fato indica que C_1 e C_4 , que são os carbonos ligados as aminas primárias, podem estar sofrendo a ação da interação do hidrogênio amínico com o cloro do ânion complexo, o que sugere que a estrutura proposta com base nas análises anteriormente relatadas pode estar coerente.

Tabela 5.11 Dados de ressonância magnética nuclear de ^{13}C dos complexos em água deuterada

Núcleo	δ (ppm)	Δ em relação ao ligante (ppm)	Multiplicidade
En			
C ₁ e C ₂	36,593	0,003	Singlete
Tn			
C ₁ e C ₃	36,713	0,073	Singlete
C ₂	24,852	0,029	Singlete
Put			
C ₁ e C ₄	39,060	0,112	Singlete
C ₂ C ₃	23,962	0,029	Singlete
Spd			
C ₁	36,699	0,026	Singlete
C ₂	23,947	-0,024	Singlete
C ₃	44,612	0,010	Singlete
C ₄	47,136	0,006	Singlete
C ₅	23,789	0,003	Singlete
C ₆	22,788	0,003	Singlete
C ₇	38,928	0,030	Singlete
Spd			
C ₁ e C ₁₀	36,569	-0,076	Singlete

C ₂ e C ₉	22,723	-0,072	Singleto
C ₃ e C ₈	44,515	-0,086	Singleto
C ₄ e C ₇	46,975	-0,073	Singleto
C ₅ e C ₆	23,712	-0,059	Singleto

5.1.10

Difratometria de Raios-X

Foram obtidos cinco cristais dos complexos estudados. Todas as análises anteriormente relatadas foram repetidas com os cristais e forneceram resultados semelhantes aos obtidos com o estudo dos compostos na forma de pó. Essa observação é um indicativo de que as estruturas dos complexos na forma de pó e de cristal são análogas.

O estudo da difratometria de Raios-X dos cristais confirmou a estrutura proposta para os complexos com base na análise instrumental. Abaixo são apresentadas as estruturas derivadas da difratometria de Raios-X para os complexos En[ZnCl₄], Tn[ZnCl₄] e Put[ZnCl₄], sendo que os dois primeiros não se apresentaram como inéditos [95,110]. Foram obtidos também os cristais relativos aos complexos Spd[ZnCl₄] e Spm[ZnCl₄], entretanto, estes não foram analisados a tempo da conclusão deste trabalho. Após intensa pesquisa bibliográfica e observação de dados cristalográficos recebidos durante a análise dos complexos abaixo evidenciados, acredita-se que os cristais de Put[ZnCl₄], Spd[ZnCl₄] e Spm[ZnCl₄] sejam inéditos.

Como pode ser observado nas figuras 5.13, 5.14 5.16, há a formação do íon complexo tetraclorozincato. As poliaminas interagem com este ânion através de uma ligação fraca entre o hidrogênio da amina e o cloreto ligado ao íon metálico, confirmando as propostas relatadas com base em todas as análises.

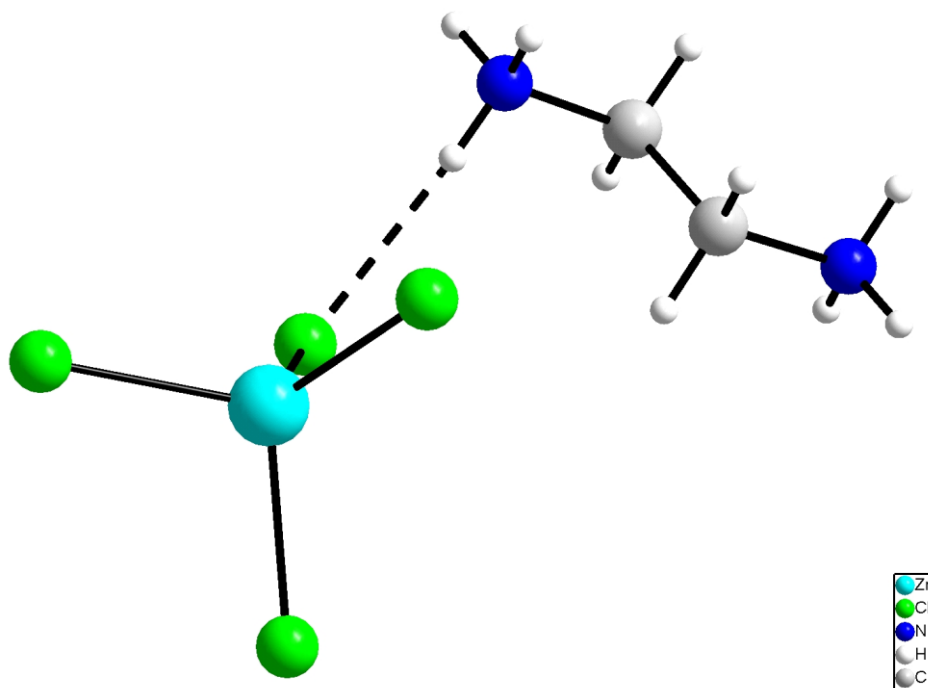


Figura 5.13: Estrutura obtida a partir dos dados de Difratometria de Raio-X para o complexo En[ZnCl₄]

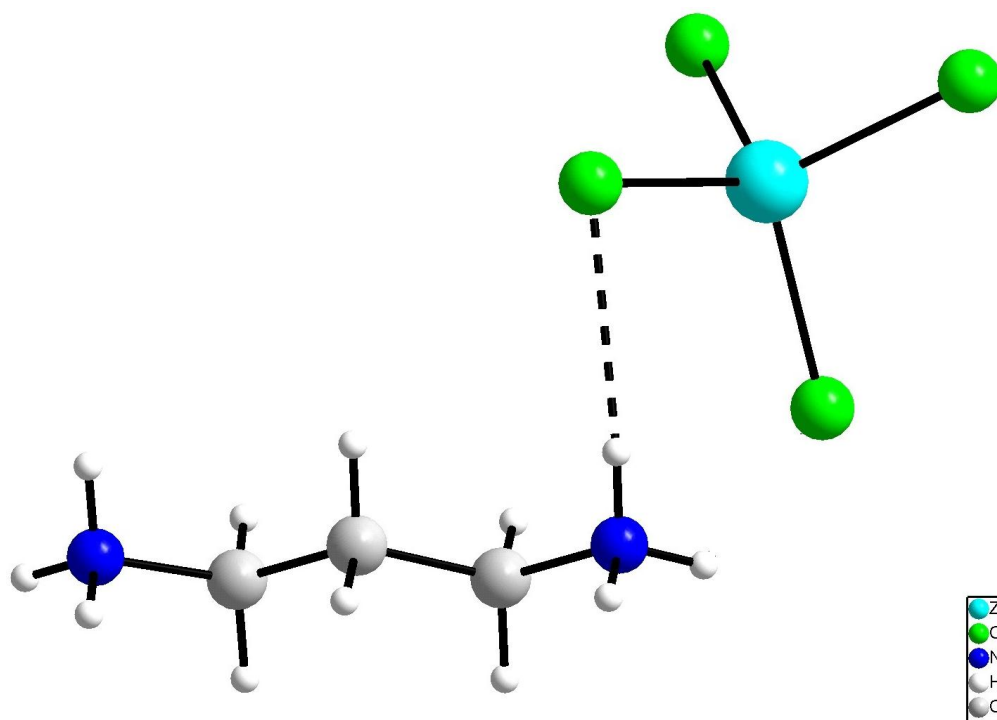


Figura 5.14: Estrutura obtida a partir dos dados de Difratometria de Raio-X para o complexo Tn[ZnCl₄]

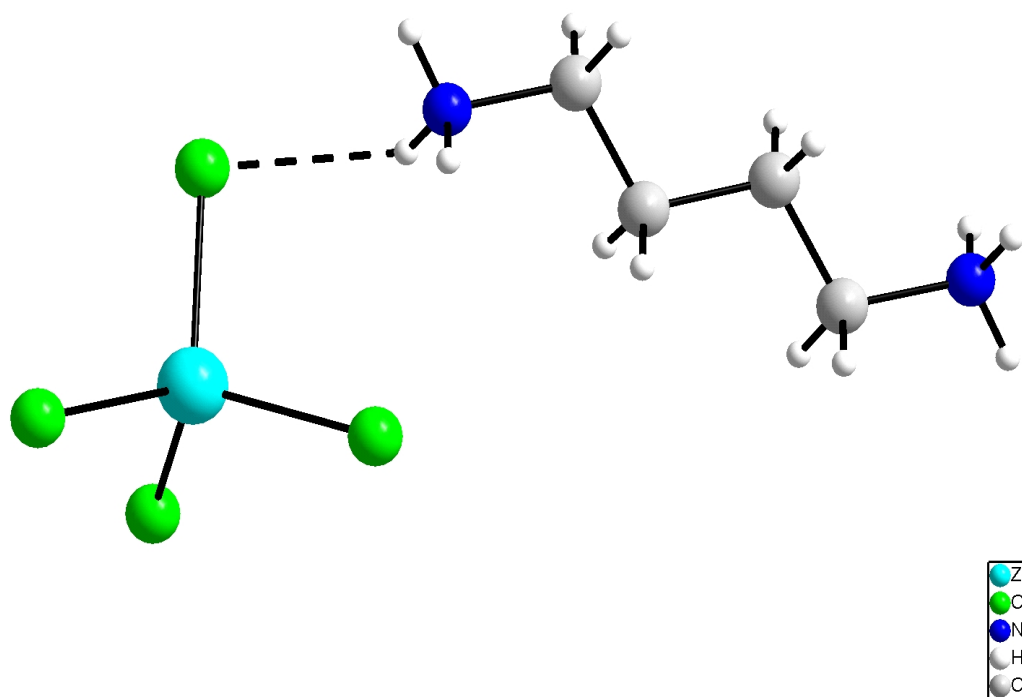


Figura 5.15: Estrutura obtida a partir dos dados de Difractometria de Raio-X para o complexo Put[ZnCl₄]

5.1.11 Particularidade do Composto Spd[ZnCl₄]

Os dados apresentados para todos os complexos, com exceção do composto Spd[ZnCl₄], foram obtidos a partir da análise dos complexos na forma de um pó de coloração branca. Entretanto, o composto Spd[ZnCl₄], apesar de ter sido sintetizado de maneira análoga aos demais, resultou em um composto com características semelhantes a um óleo, conforme a ilustra a figura 5.16.

Foram realizadas inúmeras tentativas para a transformação deste óleo em pó, entre elas, a redução do óleo com o auxílio de evaporador rotativo e a secagem em estufa sob temperatura variada, todas sem sucesso. Por fim, optou-se pela solubilização do composto em éter etílico PA. Foram utilizados cerca de 15 mL de éter na solubilização do óleo. O balão de fundo redondo contendo a mistura foi coberto com um filme plástico no qual foram realizados orifícios com auxílio de uma agulha para permitir a evaporação do éter de forma lenta. Após sete dias de repouso, observou-se o aparecimento de um composto com características cristalinas. Estes cristais foram utilizados nas análises anteriormente relatadas e caracterizado como sendo Spd[ZnCl₄].

Acredita-se que a não obtenção de um composto na forma de pó, como os demais complexos, tenha ocorrido devido ao fato de a espermidina ser, dentre as poliaminas utilizadas, a única a apresentar molécula assimétrica. A assimetria, neste caso, pode ter dificultado a formação das interações intermoleculares e, por fim, a formação do sólido.



Figura 5.16: Óleo obtido durante a síntese do composto $\text{Spd}[\text{ZnCl}_4]$

5.2

Compostos binários tetracloroniquelatos $\text{PA}[\text{NiCl}_4]$

5.2.1

Geral

Os complexos formados por íons de configuração d^8 pertencentes ao segundo e ao terceiro período do bloco d são quase invariavelmente de geometria quadrada planar. Para o Ni^{2+} , no entanto, íon metálico de configuração d^8 do primeiro período do bloco d , a geometria quadrado planar apenas ocorre em combinação com ligantes que podem formar ligações π aceitando elétrons do íon metálico, como ocorre em $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ [30-34,85,86].

Assim como ocorre com o íon zinco (II), a geometria esperada para os complexos de íon níquel (II) que apresenta halogênio como ligante é tetraédrica (figura 5.17), devido a disparidade entre o raio iônico do íon metálico e do

ligante. Esses complexos apresentam intensa coloração azul e são paramagnéticos [30-34].

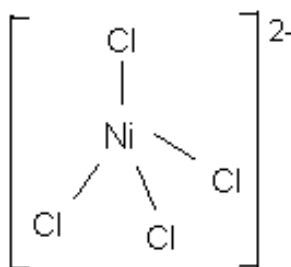


Figura 5.17: Estrutura do ânion complexo tetracloroniquelato

Todavia, os complexos de íon níquel obtidos neste estudo apresentaram coloração vermelho-alaranjado. Esta coloração é relatada na literatura como sendo característica de complexos de íon níquel com geometria quadrado planar. Além da cor, esses complexos podem ser distinguidos dos complexos tetraédricos pelo caráter diamagnético conferido pela geometria quadrado planar [33,34,57].

A geometria quadrado planar (figura 5.18) do ânion complexo tetracloroniquelato é descrita na literatura e pode ser deduzida a partir do diagrama de disposição dos orbitais moleculares obtidos a partir da Teoria do Campo Cristalino. Neste caso, consideram-se as consequências do afastamento até o infinito, ou seja, da remoção completa dos dois ligantes que se encontram na posição axial (eixo z) da estrutura octaédrica [89]. Na figura 5.19, pode-se observar a mudança proposta para a geometria do complexo [85].

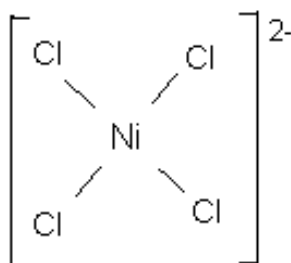


Figura 5.18: Estrutura do ânion complexo tetracloroniquelato

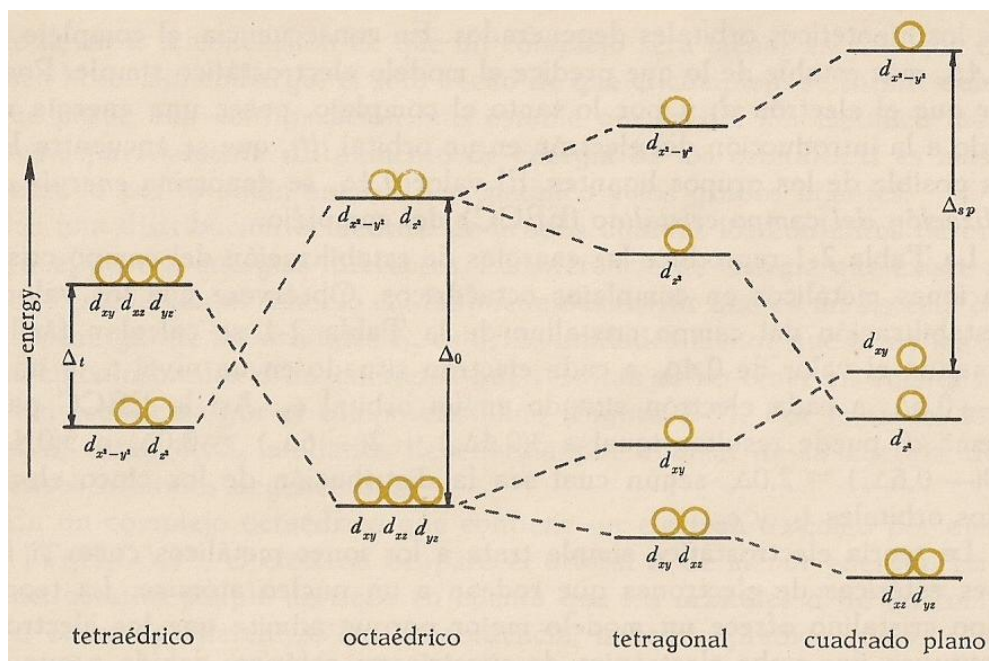


Figura 5.19: Disposição dos orbitais moleculares no complexo nas diversas geometrias [85]

O diagrama de energia dos orbitais moleculares do ânion complexo $[\text{NiCl}_4]^{-2}$, de geometria quadrado planar, é apresentado na figura 5.20 [89]. Neste caso, o valor de $10 Dq$ é maior do que a energia de emparelhamento, o que é coerente com o diamagnetismo do complexo.

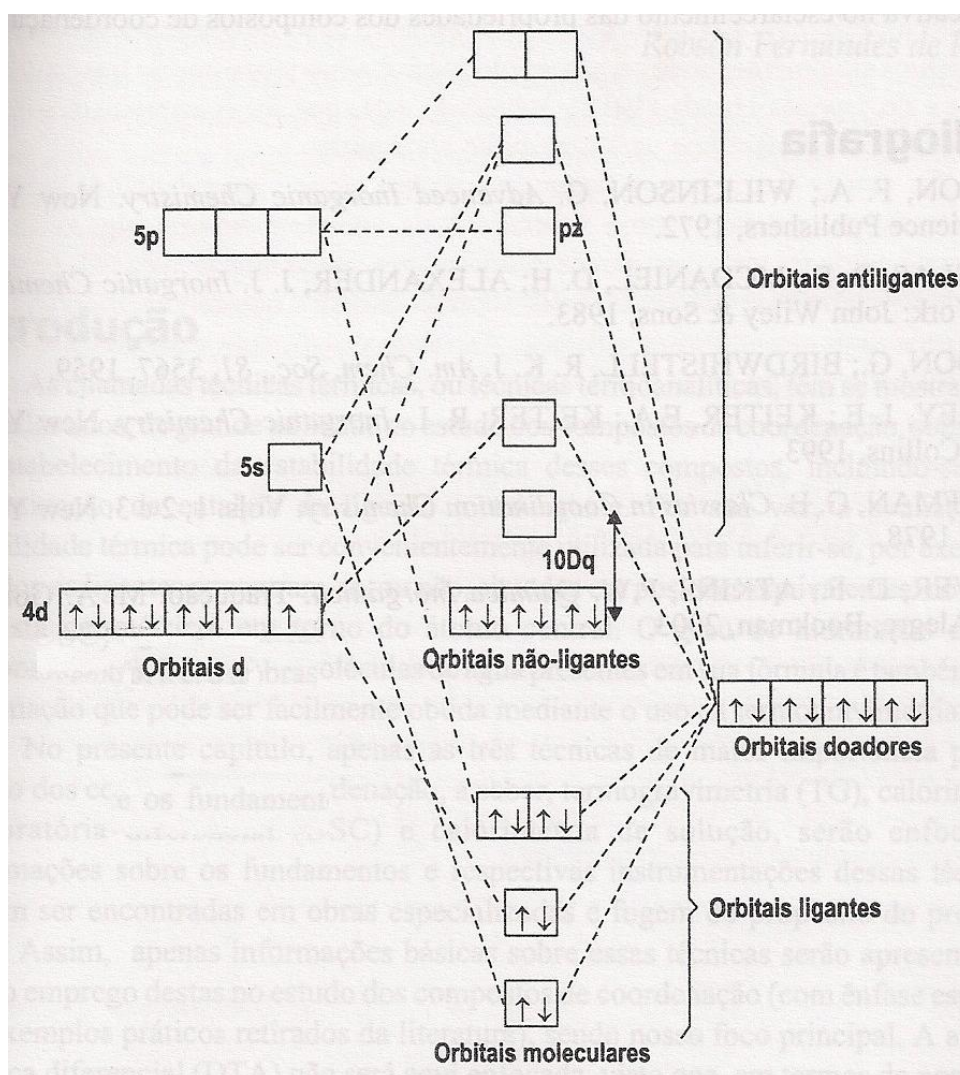


Figura 5.20: Diagrama dos orbitais moleculares do complexo poliamina $[NiCl_4]$ [89]

5.2.2 Ponto de Fusão

Foi realizado o ponto de fusão dos complexos e das poliaminas e os resultados são apresentados na tabela 5.12. Com a comparação entre o ponto de fusão dos complexos e das aminas livres, foi possível se obter evidências da formação de um novo composto, diferente do sal do metal e do sal da poliamina. Assim como foi elucidado na discussão dos complexos de íon zinco, os dados obtidos através do ponto de fusão não são decisivos em relação a complexação, apenas indicam que a reação entre o sal do metal e o sal da poliamina gera um composto com características distintas dos compostos iniciais.

Observou-se ainda, durante a análise do composto $\text{Spd}[\text{NiCl}_4]$, a temperatura de 265°C , que a fusão do complexo proporcionou a formação de um composto com coloração azul intenso (figura 5.21). Essa coloração é relacionada a formação do ânion tetracloroniquelato com geometria tetraédrica, conforme é discutido na Sessão 5.2.9.

Tabela 5.12: Ponto de fusão dos complexos e das aminas livres

Complexo	Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$)	Poliamina	Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$)
En $[\text{NiCl}_4]$	332 (dec)	En	300 (dec)
Tn $[\text{NiCl}_4]$	260 (dec)	Tn	246 (dec)
Put $[\text{NiCl}_4]$	308 (dec)	Put	280 (dec)
Spd $[\text{NiCl}_4]$	265 (dec e fusão)	Spd	257 (dec)
Spm $[\text{NiCl}_4]$	280 (fusão)	Spm	310 (dec)

Figura 5.21: Fusão do complexo $\text{Spd}[\text{NiCl}_4]$ em 265°C

5.2.3 Condutivimetria

Assim como foi realizado com os compostos de íon zinco, o valor da concentração dos sólidos totais dissolvidos foi estimado a partir de um eletrólito padrão, neste caso, o cloreto de potássio.

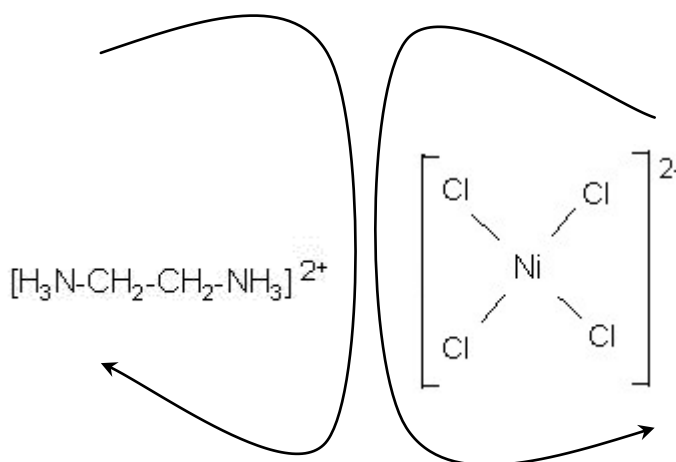
As medidas de condutividade foram efetuadas em soluções aquosas de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e os resultados são apresentados na tabela 5.13.

Tabela 5.13: Condutividade dos complexos, do sal cloreto de níquel e das aminas livres

Complexo / Sal do metal	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Ligante	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
En [NiCl ₄]	479,0	En	277,7
Tn [NiCl ₄]	540,0	Tn	261,0
Put [NiCl ₄]	473,0	Put	262,3
Spd [NiCl ₄]	589,0	Spd	377,0
Spm [NiCl ₄]	675,0	Spm	497,0
NiCl₂	279,0		

Os resultados mostram, novamente, que a esfera de coordenação do complexo não é mantida em solução. A base desta conclusão está no fato de a condutividade verificada para a solução do complexo ser aproximadamente igual a condutividade da solução da poliamina somada à condutividade da solução do sal cloreto de níquel, ou seja, em solução, a concentração de íons no complexo é semelhante a adição entre a concentração de íons do sal da amina e do sal do metal, semelhantemente ao que ocorre com os compostos do tipo poliamina[ZnCl₄].

Se o valor da condutividade tivesse se apresentado inferior a 203 $\mu\text{S/cm}$, o que não ocorreu em nenhum dos casos estudados, esse fato seria um indício de que a estrutura do complexo se manteria em solução, teríamos, nesse caso, o sistema 1:1, conforme é proposto na figura 5.22 [91].

Figura 5.22: Esquema para ilustração do sistema 1:1 na solução do complexo En[NiCl₄]

5.2.4

Análise Elementar (CHN) e Espectrometria de Absorção Atômica

As fórmulas moleculares dos complexos sintetizados foram determinadas a partir das técnicas de análise elementar e espectrometria de absorção atômica. Com o auxílio de outras técnicas de análise e, principalmente a partir da difratometria de Raios-X realizada para os compostos análogos de íon zinco, foi possível sugerir a estrutura de cada um dos compostos, conforme é apresentado nas figuras 5.23, 5.24, 5.25, 5.26 e 5.27.

A espectrometria de absorção atômica foi realizada uma única vez, porém a análise elementar foi realizada em duplicata para cada composto e os valores são apresentados na tabela 5.14. Os valores apresentados na análise elementar se referem a média aritmética das análises realizadas. A presença de íon cloreto foi mais uma vez confirmada através do ensaio clássico com nitrato de prata [92].

Apesar de os compostos do tipo poliamina[NiCl₄] se apresentarem como extremamente higroscópicos, necessitando de conservação em ampola contendo o agente dessecante cloreto de cálcio, a análise elementar não indicou a presença de água de hidratação na amostra. A manipulação adequada das amostras durante a análise pode ter sido decisiva para os resultados observados.

Os valores obtidos na análise elementar e na espectrometria de absorção atômica apresentaram variações pouco significativas em comparação aos valores calculados, em torno de 5%, dentro do limite tolerado. Esse fato é bastante interessante e apresenta a confiabilidade da análise, além de indicar que as fórmulas moleculares e as estruturas propostas para os compostos podem estar realmente coerentes.

Tabela 5.14: Análise elementar e absorção atômica dos complexos

Complexo	%C (teórico)	%H (teórico)	%N (teórico)	%Ni (teórico)
En[NiCl₄]	9,29 (9,15)	3,93 (3,84)	10,57 (10,67)	23,00 (22,35)
Tn[NiCl₄]	12,25 (12,23)	4,92 (4,79)	9,32 (9,51)	20,36 (21,21)
Put[NiCl₄]	15,78 (15,56)	5,12 (5,22)	9,04 (9,07)	19,91 (20,19)
Spd[NiCl₄]	21,53 (21,88)	5,76 (5,51)	10,55 (10,94)	16,36 (15,23)
Spm[NiCl₄]	24,72 (25,14)	6,39 (6,33)	11,36 (11,73)	13,13 (12,23)

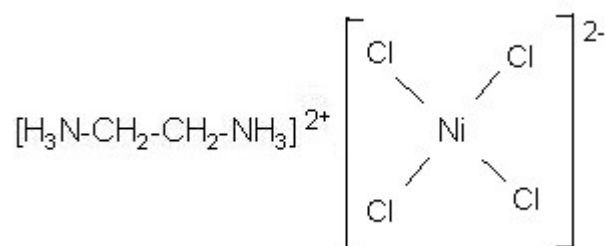


Figura 5.23: Estrutura do composto de fórmula molecular $C_2H_{10}N_2Cl_4Ni$, sugerido como $En[NiCl_4]$

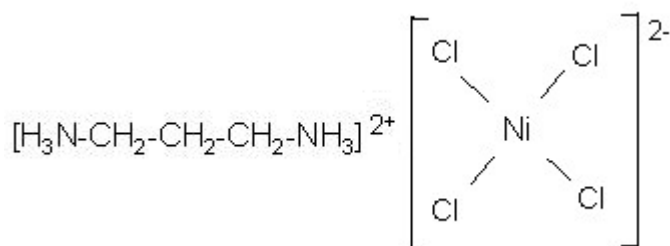


Figura 5.24: Estrutura do composto de fórmula molecular $C_3H_{12}N_2Cl_4Ni$, sugerido como $Tn[NiCl_4]$

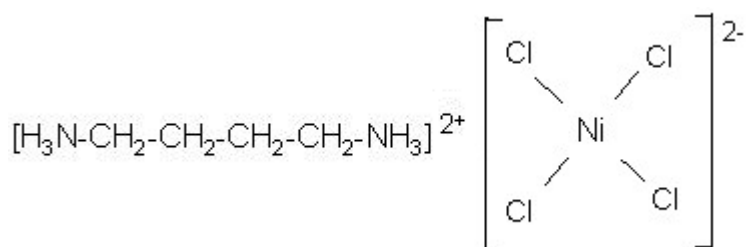


Figura 5.25: Estrutura do composto de fórmula molecular $C_4H_{14}N_2Cl_4Ni$, sugerido como $Put[NiCl_4]$

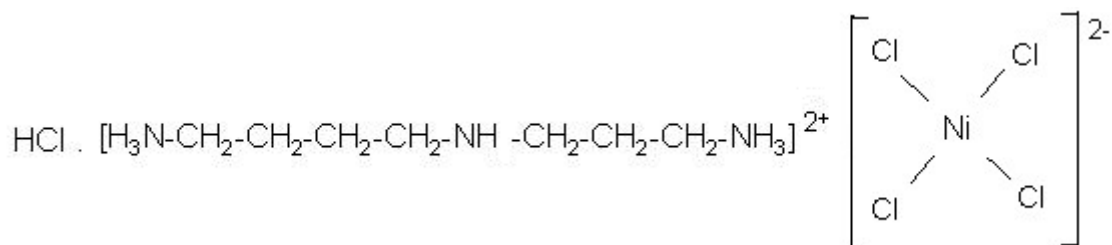


Figura 5.26: Estrutura do composto de fórmula molecular $C_7H_{22}N_3Cl_5Ni$, sugerido como $Spd[NiCl_4]$

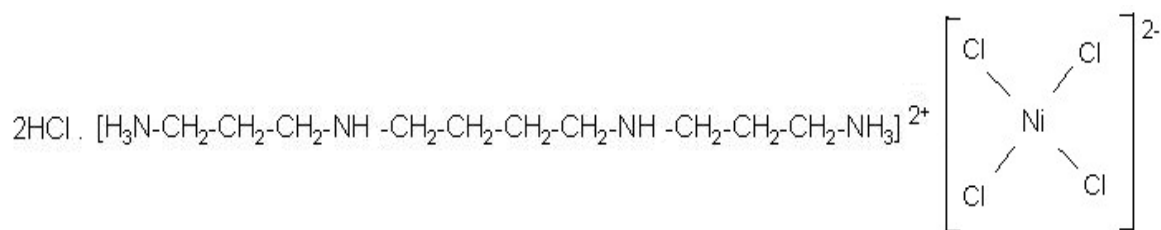


Figura 5.27: Estrutura do composto de fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Ni}$, sugerido como $\text{Spm}[\text{NiCl}_4]$

5.2.5 Análise Termogravimétrica

Assim como foi realizado para os compostos do tipo tetraclorozincato, os complexos do tipo poliamina $[\text{NiCl}_4]$ foram avaliados segundo a termogravimetria. Os resultados obtidos sugerem a estequiometria 1:1 em relação a poliamina e o íon metálico. Além disso, o estudo indica também a formação do ânion tetracloroniquelato e a interação deste com as poliaminas através de ligações de hidrogênio. Não foi observada na análise a presença de água de hidratação nos compostos.

Diferentemente do que foi observado na análise termogravimétrica dos complexos de íon zinco, anteriormente relatados, houve, neste caso, a formação de um resíduo estável, na qual se sugere ser relativo ao íon níquel. As perdas de massa dos complexos $\text{Put}[\text{NiCl}_4]$ e $\text{Spm}[\text{NiCl}_4]$ ocorreram em dois estágios, enquanto nos complexos $\text{En}[\text{NiCl}_4]$, $\text{Tn}[\text{NiCl}_4]$ e $\text{Spd}[\text{NiCl}_4]$ as perdas aconteceram em três etapas. Em todas houve a formação de resíduo em temperatura superior a 360°C .

Na faixa de temperatura entre 30°C e 330°C , o composto $\text{En}[\text{NiCl}_4]$ perde 31,552% de sua massa (calculado 32,340%). Sugere-se que essa perda corresponda a um grupo metileno e dois cloros. Na faixa entre 330°C e 400°C , parece haver a saída de um grupo metileno e um grupamento amino. Essa perda corresponde a 11,639% em massa do complexo e a perda calculada é de 11,827%. Um grupamento amino e dois cloros parecem perdidos na faixa de temperatura entre 400°C e 460°C , o que corresponde a 34,153% de massa (calculado 33,486%). Houve a presença de resíduo, cuja massa corresponde a 22,390% do composto. Esse percentual está de acordo com a massa de níquel presente no complexo (calculado 22,348%).

O composto $Tn[NiCl_4]$ apresenta perda de massa em três etapas. Na primeira, são perdidos 4,903% de massa do complexo (calculado 5,068%), o que se relaciona a um grupo metilênico. Na segunda etapa, sugere-se a saída de dois grupamentos aminos, dois grupos metilênicos e dois cloros, o que corresponde a 48,446% em massa (calculado 48,079%). A terceira etapa parece ser caracterizada pela saída de dois cloros. Essa última perda corresponde a 25,555% de massa do complexo (calculado 25,632%). O resíduo observado apresenta massa de 21,070% (calculado 21,214%) e mais uma vez se encontra condizente com a percentagem de níquel no complexo.

Os dados obtidos com a análise termogravimétrica do composto $Put[NiCl_4]$ mostram que a perda de massa ocorreu em apenas duas etapas. Na faixa de temperatura entre 30°C e 350°C é perdida a maior parte em massa do complexo, 59,832% (calculado 61,748%). Essa perda foi relacionada a saída de um grupamento amino, quatro grupos metilenos e três cloros. Entre 350°C e 400°C parecem ser perdidos um cloro e um grupamento amino, o que corresponde a uma perda experimental de 18,188% em massa, sendo a percentagem calculada de 18,054%. O resíduo de níquel corresponde a 21,820% (calculado 20,190%) e assim como os complexos anteriormente estudados, se apresenta em concordância com os valores obtidos na análise de Espectrometria de Absorção Atômica.

A fragmentação do composto $Spd[NiCl_4]$ ocorreu de forma semelhante aos complexos $En[NiCl_4]$ e $Tn[NiCl_4]$, em três etapas. Inicialmente foi perdido 31,800% de massa do complexo (calculado 32,053%), na faixa de 30°C a 310°C, o que parece corresponder a cinco grupos metilenos, um grupamento amino e um cloro. Na faixa de temperatura entre 310°C e 370°C é perdido 36,493% em massa do complexo (calculado 35,656%), na qual se sugere ser correspondente a um grupo metileno, um grupamento amino e três cloros. Na terceira etapa, indica-se a perda de um grupamento amino, um grupo metileno e um cloro. Essa perda ocorreu no intervalo de temperatura entre 370°C e 400°C e correspondeu a 15,893% de massa (calculado 16,731%). O resíduo de 15,740% de massa do complexo $Spd[NiCl_4]$ (calculado 15,235%) está coerente com o peso percentual do íon metálico na amostra.

O último composto analisado, o $Spm[NiCl_4]$, comportou-se como o composto $Put[NiCl_4]$, com perda de massa em apenas duas etapas. No intervalo entre 30°C e 310°C, foram perdidos 36,637% de massa (calculado 36,874%), que parece corresponder a cinco grupos metilenos, dois grupamentos amino e dois cloros. A maior parte do complexo foi perdida no intervalo entre 310° e

360°C, na qual se sugere a saída de cinco grupos metilenos, dois grupamentos amino e quatro cloros, totalizando uma perda de 49,260% da massa do complexo (calculado 51,713%). O resíduo foi mais uma vez sugerido como sendo o metal e apresentou percentual experimental de 13,950% em massa, enquanto o percentual calculado foi de 12,284%.

Assim como foi observado com os compostos do tipo poliamina[ZnCl₄], o estudo dos complexos análogos de íon níquel conduziu à idéia da formação do ânion complexo tetracloroniquelato, bem como a interação das poliaminas com este ânion através de ligações de hidrogênio. Conforme foi proposto para os complexos de zinco com base em estudos anteriores [94-96], também se propõe para os complexos de tetracloroniquelato a formação de uma estrutura de caráter polimérico (figura 5.28).

Tabela 5.15: Proposta de fragmentação dos compostos poliamina[NiCl₄]

Temp (Δ°C)	Exp (%)	Teórico (%)	Fragmento
En[NiCl₄]			
30-330	31,552	32,340	CH ₂ + 2Cl
330-400	11,639	11,827	H ₃ N-CH ₂
400-460	34,153	33,486	NH ₃ + 2Cl
Resíduo	22,390	22,348	Ni
Tn[NiCl₄]			
30-170	4,903	5,068	CH ₂
170-360	48,446	48,079	H ₃ N-(CH ₂) ₂ + 2Cl
360-420	25,555	25,632	2Cl
Resíduo	21,070	21,214	Ni

Put[NiCl₄]			
30-350	59,832	61,748	H ₃ N-(CH ₂) ₄ + 3Cl
350-400	18,188	18,054	NH ₃ + Cl
Resíduo	21,820	20,190	Ni
Spd[NiCl₄]			
30-310	31,800	32,053	(CH ₂) ₂ -NH ₃ -(CH ₂) ₃ + Cl
310-370	36,493	35,656	CH ₂ -NH ₃ + 3Cl
370-400	15,893	16,731	NH ₃ -CH ₂ + Cl
Resíduo	15,740	15,235	Ni
Spm[NiCl₄]			
30-310	36,637	36,874	CH ₂ -NH ₃ -(CH ₂) ₄ -NH ₃ + 2Cl
310-360	49,260	51,713	NH ₃ -(CH ₂) ₂ + (CH ₂) ₃ -NH ₃ + 4Cl
Resíduo	13,950	12,284	Ni

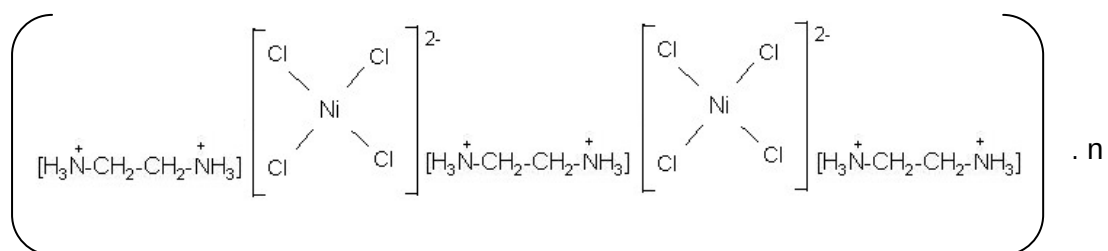


Figura 5.28: Proposta de estrutura evidenciada para o composto En[NiCl₄] a partir dos dados de TGA e DTG e outros estudos

5.2.6 Espectroscopia no Infravermelho

O estudo de infravermelho dos complexos de íon níquel se apresentou bastante similar aos compostos análogos de íon zinco. Essa observação vem evidenciar uma possível similaridade na estrutura dos compostos. Nesse caso, a similaridade proposta é a interação das poliaminas através de ligações de hidrogênio com o ânion tetraclorometalato.

Desta forma, buscou-se no estudo de infravermelho localizar bandas características dos complexos formados, entre elas o deslocamento das deformações relativas aos grupamentos NH_3^+ e, principalmente, a ligação Ni-Cl advinda da formação do íon tetracloroniquelato. Na tabela 5.16 são apresentadas as principais deformações dos grupamentos presentes nos compostos em comparação aos mesmos grupamentos nas aminas livres. Todos os resultados obtidos na análise estão em consonância com os dados encontrados na literatura [98-100,103].

Tabela 5.16: Frequências vibracionais dos compostos poliamina $[\text{NiCl}_4]$, na região de frequência média

Absorção	$\nu_s \text{NH}_3^+$ (cm^{-1})	$\nu_s \text{CH}_2$ (cm^{-1})	$\delta_{\text{as}} \text{N-H}$ (cm^{-1})	$\nu_s \text{C-N}$ (cm^{-1})
En$[\text{NiCl}_4]$ / En	3196 / 3012	2924 / 2920	1594 / 1566	1034 / 1035
Tn$[\text{NiCl}_4]$ / Tn	3058 / 3008	2894 / 2893	1625 / 1599	1028 / 1033
Put$[\text{NiCl}_4]$ / Put	3091 / 3085	2969 / 2943	1630 / 1470	1026 / 1027
Spd$[\text{NiCl}_4]$ / Spd	----- / 3039	----- / 2995	1625 / 1623	1070 / 1071
Spm$[\text{NiCl}_4]$ / Spm	3189 / 3103	2982 / 2949	1609 / 1586	1066 / 1068

Durante o armazenamento dos complexos de íon níquel, observou-se que os mesmos não eram estáveis devido a grande característica higroscópica. Para estabilizar os compostos e evitar a presença de água de hidratação durante as análises, as amostras foram acondicionadas em frascos contendo sachê do agente dessecante cloreto de cálcio, além do armazenamento permanente dos frascos em dessecador. Devido ao cuidado no manuseio das amostras como meio de se evitar a hidratação, não foram observadas moléculas de água nos compostos durante a interpretação das análises elementar e termogravimétrica.

Entretanto, no estudo dos espectros de infravermelho, foi observada, em todos os complexos, a presença de uma banda intensa e larga entre 3500 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} , característica da presença de água de hidratação nos compostos (tabela 5.17) [99]. A hidratação das amostras pode ter ocorrido durante a

preparação das pastilhas de brometo de potássio, fase preliminar à leitura do espectro. Por se tratar de um trabalho manual e relativamente lento, pode ter prontamente propiciado a hidratação dos complexos, fato este, no entanto, que não inviabilizou a observação das bandas características das deformações na maioria dos complexos, com exceção do composto $\text{Spd}[\text{NiCl}_4]$. A grande capacidade higroscópica deste complexo não permitiu a observação das bandas relativas às deformações axiais dos grupamentos amino e metilênico.

Tabela 5.17: Frequência vibracional do grupamento OH referente a hidratação dos compostos poliamina $[\text{NiCl}_4]$

Absorção	$\nu_s \text{ OH (cm}^{-1}\text{)}$
En$[\text{NiCl}_4]$	3380
Tn$[\text{NiCl}_4]$	3374
Put$[\text{NiCl}_4]$	3391
Spd$[\text{NiCl}_4]$	3399
Spm$[\text{NiCl}_4]$	3376

Os espectros apresentam, na região de mais alta frequência, uma banda intensa, entre 3100 cm^{-1} e 2600 cm^{-1} , referente a deformação axial do grupamento NH_3^+ . Este grupamento apresenta ainda, em cerca de 1600 cm^{-1} , uma banda fraca relativa a deformação angular assimétrica e, entre 1550 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} , uma banda mais intensa, relativa a deformação angular simétrica do NH_3^+ [98,99,103].

As bandas de absorção relativas a deformação axial da ligação C-N também foram analisadas. Observou-se que essas bandas apareceram entre 1250 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} , conforme previsto na literatura, e apresentaram intensidade média a fraca [98,99,103].

Os grupos metilênicos apresentam absorção correspondente à deformação axial na região entre 3000 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} , sendo a deformação axial assimétrica característica da faixa em torno de 2920 cm^{-1} e a deformação axial simétrica em aproximadamente 2850 cm^{-1} [98,99,103].

O ambiente em torno do íon metálico pode ser analisado através do estudo da região de baixa frequência do espectro, entre 750 cm^{-1} e 30 cm^{-1} . São esperados para o ânion tetracloroniquelato (II) de geometria tetraédrica dois modos vibracionais ativos no infravermelho, ν_3 e ν_4 [100,101]. Entretanto, durante a análise, foram encontrados quatro modos vibracionais relacionados ao ânion $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Esse fato pode ser atribuído a distorção que o ânion tetracloroniquelato

sofre na geometria durante a sua formação. Propõe-se que a geometria inicial deste ânion seja a tetraédrica, todavia, com o resfriamento do composto após a síntese, a geometria que se estabiliza seja a quadrado planar (Seção 5.2.9). Esse fato é primariamente justificado pela coloração vermelho-alaranjado dos compostos obtidos, coloração esta característica dos compostos quadrado planares de íon níquel (II). Há indícios de que a interação das aminas protonadas com o ânion complexo seja a responsável pela estabilização da geometria quadrado planar [57]. A obtenção de um maior número do que o esperado para os modos vibracionais relacionados ao ânion complexo pode ser plausivelmente justificado pela distorção na geometria do complexo e é previsto na literatura [99]. Na verdade, a geometria final poderia ser considerada como uma transição entre a tetraédrica e a quadrado planar. As frequências vibracionais dos compostos poliamina[NiCl₄] na região de baixa frequência são apresentadas na tabela 5.18.

A análise dos espectros de infravermelho indicou a formação do ânion tetracloroniquelato (II), confirmando os dados obtidos através das técnicas de caracterização anteriormente relacionadas. A presença de bandas características da ligação Ni-Cl, na região de baixa frequência, e a pequena alteração nas deformações do grupamento NH₃⁺, indicam que ocorreu a interação das poliaminas com o ânion complexo através de ligações fracas entre o hidrogênio amínico e o íon cloro da esfera de coordenação.

Tabela 5.18: Frequências vibracionais dos compostos poliamina[NiCl₄], na região de baixa frequência

Absorção	[NiCl ₄] ²⁻ (cm ⁻¹)
En[NiCl ₄]	119, 125, 279 e 302
Tn[NiCl ₄]	120, 129, 289 e 302
Put[NiCl ₄]	120, 132, 283 e 301
Spd[NiCl ₄]	121, 132, 288 e 302
Spm[NiCl ₄]	118, 130, 292 e 305

5.2.7 Espectroscopia Raman

Os complexos poliamina[NiCl₄] foram analisados sob um laser monocromático de comprimento de onda igual a 785 nm, potência de 65 mW,

intensidade de 65% (devido a decomposição dos complexos em intensidade igual a 100%), número de *scans* igual a 32 e resolução de 16 cm^{-1} .

Conforme a literatura, eram esperados para os complexos do tipo $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ de geometria tetraédrica quatro modos vibracionais, ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 , sendo todos os modos vibracionais ativos na espectroscopia Raman e para os complexos de estrutura quadrado planar, sete modos vibracionais, sendo três modos ativos no Raman, ν_3 , ν_6 e ν_7 [100-103]. Neste caso, como foi admitido que a geometria primária do complexo se apresenta como tetraédrica e a estrutura quadrado planar proposta seja advinda de uma distorção da geometria inicial, conforme é previsto na literatura, o número de bandas encontradas na espectroscopia Raman deveria ser três [99]. Entretanto, para os compostos $\text{En}[\text{NiCl}_4]$, $\text{Tn}[\text{NiCl}_4]$ e $\text{Spm}[\text{NiCl}_4]$ são observadas apenas duas bandas. Esse fato pode estar relacionado à reduzida potência do laser utilizada na análise, o que pode ter feito com que bandas pouco intensas passassem a se assemelhar com ruído, dificultando a atribuição.

Os resultados são apresentados na tabela 5.19. Algumas bandas ativas do grupamento amino também são elencadas, além dos modos vibracionais relacionados ao ânion complexo.

Conforme era esperado, observou-se que a espectroscopia Raman se apresentou em conformidade com o estudo promovido através da espectroscopia de infravermelho e confirma a estrutura proposta com base nas análises anteriores. Notou-se um discreto deslocamento nas bandas relativas ao grupamento NH_3^+ , em comparação com as aminas livres, e o aparecimento dos modos vibracionais relativos ao íon $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

Tabela 5.19: Alguns modos vibracionais dos compostos poliamina $[\text{NiCl}_4]$, ativos no Raman

Absorção	$\text{NH}_3^+ (\text{cm}^{-1})$	$[\text{NiCl}_4]^{2-} (\text{cm}^{-1})$
En$[\text{NiCl}_4]$	3190	226 e 130
Tn$[\text{NiCl}_4]$	3059	256 e 186
Put$[\text{NiCl}_4]$	3119	260, 178 e 113
Spd$[\text{NiCl}_4]$	3114	261, 202 e 144
Spm$[\text{NiCl}_4]$	3186	227 e 151

5.2.9 Particularidade do Composto $\text{Spd}[\text{NiCl}_4]$

Assim como ocorreu com o composto $\text{Spd}[\text{ZnCl}_4]$ e alguns compostos do tipo tetraclorometalato de espermidina obtido por Almeida [94], o complexo $\text{Spd}[\text{NiCl}_4]$ também apresentou comportamento distinto dos demais de sua série.

Durante a evaporação do solvente do meio reacional, a temperatura de 220°C , observou-se uma série de mudanças na coloração do complexo (figura 5.29). As alterações na coloração do complexo, durante a síntese foram interpretadas como sendo decorrentes de três modificações na geometria do complexo [58]. Acredita-se que as transições na geometria ocorra com todos os complexos, entretanto, o comportamento distinto do complexo $\text{Spd}[\text{NiCl}_4]$ foi atribuído ao fato de a espermidina ser a única dentre as aminas estudadas a apresentar assimetria na molécula [57].

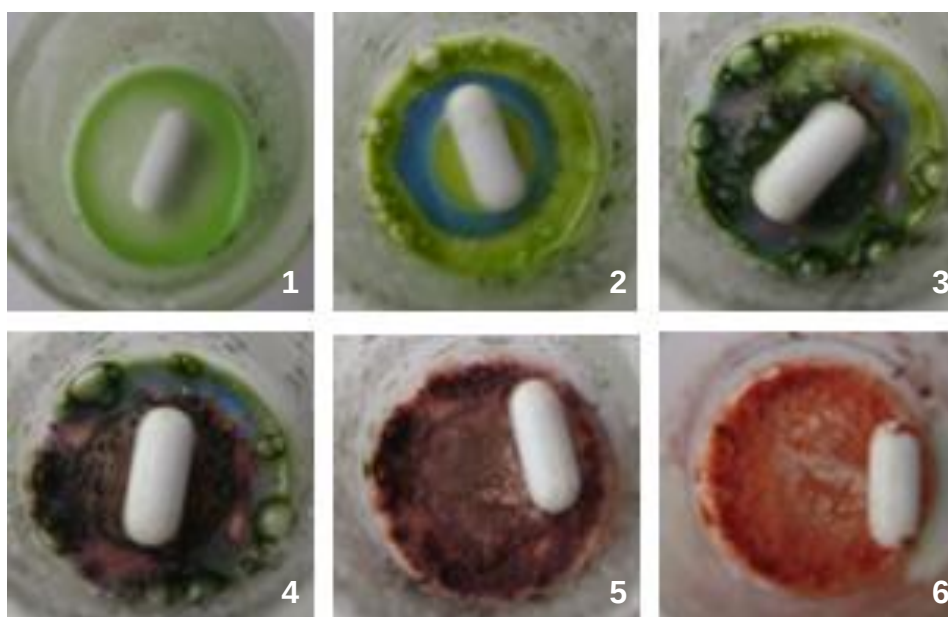


Figura 5.29: Termocromismo observado no complexo $\text{Spd}[\text{NiCl}_4]$

Enquanto há moléculas de água na esfera de coordenação há a presença do íon hexaquaquinelato (II) que apresenta coloração verde clara característica, geometria octaédrica e simetria O_h (quadro 1) [32,33,87]. Com a evaporação da água do meio reacional, propõe-se que há a formação do íon tetracloroniquelato. O aparecimento da coloração azul intenso, característica do íon tetracloroniquelato com geometria tetraédrica e simetria T_d era esperado (quadros 2 e 3) [31-33,87], entretanto, não foi observado nos outros complexos

da série. Como a temperatura em questão não é capaz de fornecer energia suficiente para manter o arranjo tetraédrico, a estrutura que se estabiliza é o íon tetracloroniquelato com geometria quadrado planar, de coloração vermelho intenso e simetria D_{4h} (quadros 4 e 5) [55,57,59-61,87]. Com o resfriamento a coloração do composto se torna mais clara (quadro 6) seguindo fielmente a coloração reportada na literatura para o íon tetracloroniquelato com estrutura quadrado planar [55,57].

Com base nas observações experimentais podemos concluir que o fenômeno termocrômico em questão é reversível e contínuo [56-58]. A reversibilidade pode ser constatada pela coloração azul intensa observada durante a análise do ponto de fusão (figura 5.21). Com o aquecimento de uma pequena amostra do complexo e de forma concentrada pode-se fazer com que o arranjo tetraédrico seja novamente formado, indicando assim a reversibilidade do sistema. A continuidade termocrômica é proposta devido a transição da coloração ocorrer de forma lenta e gradual e não de forma abrupta, como seria esperado para o fenômeno termocrômico descontínuo [56,57].

5.3

Complexos de Paládio (II) – $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$, $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ e $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$

5.3.1 Geral

Os complexos formados por íons de configuração d^8 pertencentes ao segundo e ao terceiro período do bloco d são quase invariavelmente de geometria quadrada planar. O diagrama de níveis de energia para um complexo quadrado planar pode ser deduzido a partir do diagrama para um composto octaédrico. Neste caso, deve-se levar em consideração o afastamento até o infinito dos ligantes que se encontram no eixo z , bem como as consequências dessa ocorrência [30-33].

Para que ocorra a formação de um complexo quadrado planar de configuração d^8 , a distorção tetragonal da estrutura octaédrica precisa ser grande o suficiente para permitir que os dois elétrons e_g se emparelhem. Neste caso, a energia do orbital d_{z^2} pode ficar menor do que a energia do orbital d_{xy} , de modo que o desdobramento do campo cristalino passe a corresponder à

diferença de energia entre os orbitais $dx^2 - y^2$ e dxy [85,86]. A figura 5.30 ilustra a discussão [86].

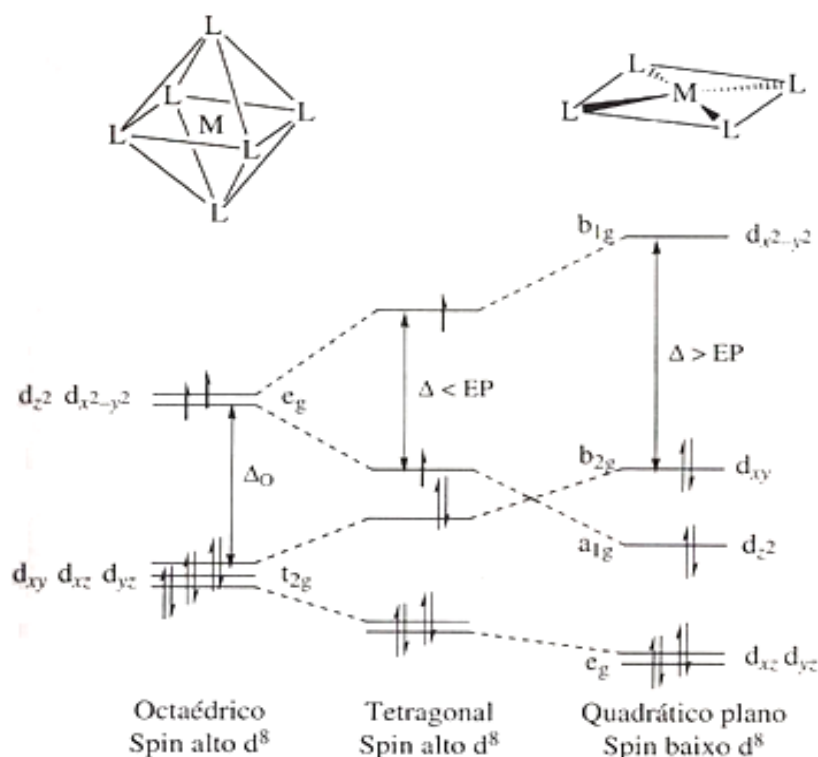


Figura 5.30: Efeito de um campo cristalino quadrado planar nas energias dos orbitais d [86]

5.3.2 Ponto de Fusão

Assim como foi realizado com os compostos anteriormente relatados, as análises foram precedidas da observação do ponto de fusão dos complexos. Procurou-se comparar, nesse estudo, o ponto de fusão das poliaminas e dos complexos para se obter indícios da formação de novas estruturas. Os resultados são apresentados na tabela 5.20. Procurando-se ter a mesma cautela que nos demais compostos e por se tratarem de dados obtidos através de uma análise preliminar, os dados informados não são considerados decisivos no que tange a complexação. Neste caso, assim como ocorreu nos compostos de zinco (II) e níquel (II), os dados informados apenas indicam que a reação entre o sal

do metal e o sal da poliamina gerou um composto com características diferentes dos compostos iniciais.

Tabela 5.20: Ponto de fusão dos complexos de paládio (II) e das aminas puras

Complexo	Ponto de fusão (°C)	Poliamina	Ponto de fusão (°C)
$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$	280 (dec)	En	300 (dec)
$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$	251 (dec)	Tn	246 (dec)
$[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$	215 (dec)	Spm	310 (dec)

5.3.3 Análise Elementar

A segunda análise realizada foi a análise elementar, na qual foi possível verificar o conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos três complexos obtidos.

Os resultados obtidos com a análise elementar são apresentados na tabela 5.21 e correspondem a média aritmética dos valores obtidos a partir análises realizadas. Esses resultados indicaram a complexação das poliaminas ao íon paládio (II), pela desprotonação dos grupamentos amino.

A partir dos dados obtidos foram propostas as estruturas dos complexos, estas são apresentadas nas figuras 5.31, 5.32 e 5.33. Os valores percentuais apresentaram variações pequenas, em geral em torno de 2%, em comparação aos valores calculados. Esse fato se apresenta como bastante positivo, indicando que as fórmulas moleculares e as estruturas propostas para os complexos são coerentes.

Tabela 5.31: Análise elementar dos complexos

Complexo	%C (teórico)	%H (teórico)	%N (teórico)
$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$	10,33 (10,12)	3,36 (3,39)	11,55 (11,80)
$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$	14,57 (14,33)	4,00 (4,01)	11,04 (11,14)
$[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$	21,69 (21,48)	4,72 (5,05)	9,81 (10,02)

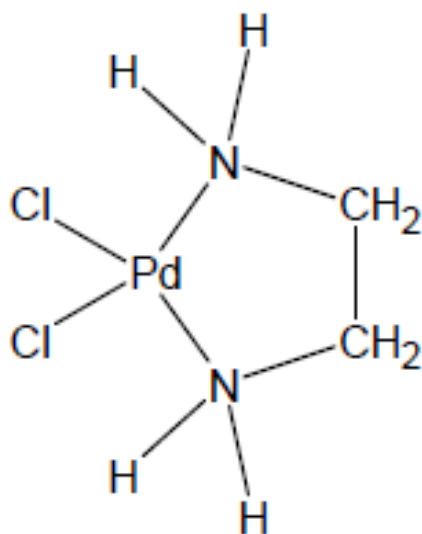


Figura 5.31: Estrutura do composto de fórmula molecular [Pd(Cl)₂(C₂H₈N₂)]

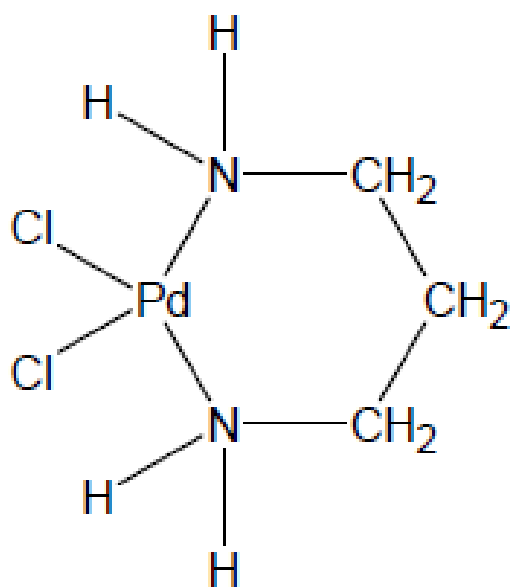


Figura 5.32: Estrutura do composto de fórmula molecular [Pd(Cl)₂(C₃H₁₀N₂)]

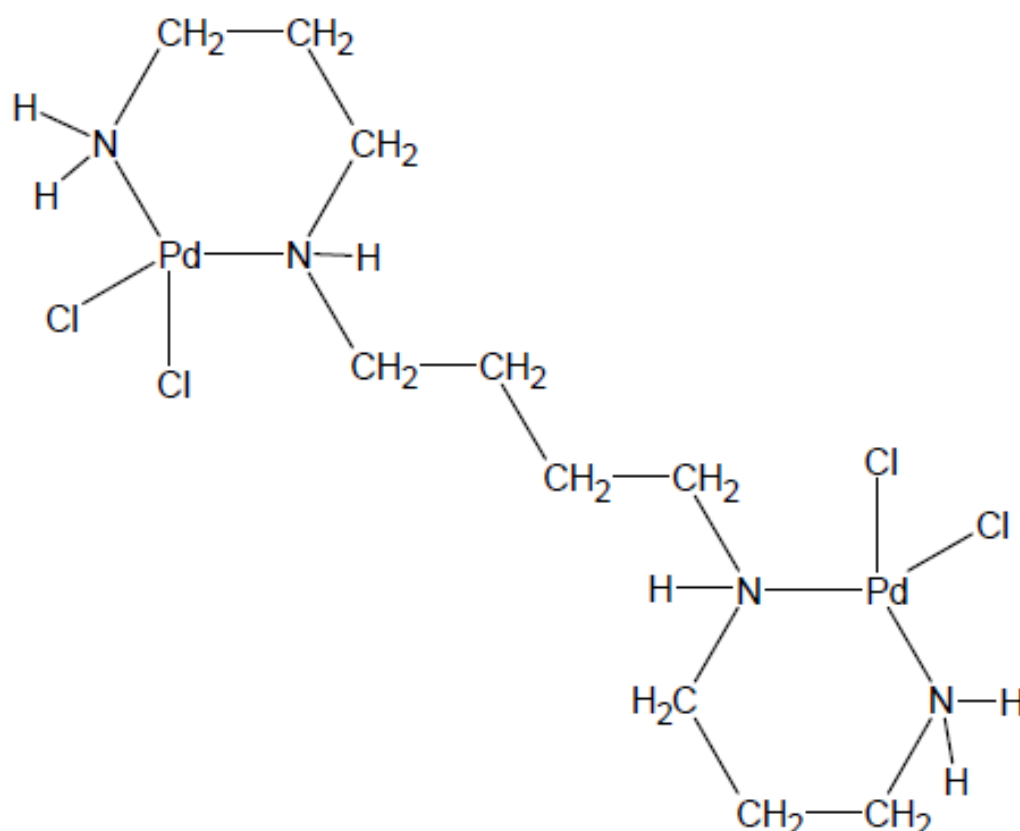


Figura 5.33: Estrutura do composto de fórmula molecular $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$

5.3.4 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos complexos de paládio foi avaliada por meio da análise termogravimétrica. As curvas obtidas são apresentadas no Anexo D. O estudo termogravimétrico dos compostos evidenciou a estequiometria 1:1 para os complexos $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$ e $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$, enquanto para o complexo $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$ foi evidenciada a estequiometria 2:1, ou seja, dois íons metálicos para cada molécula de espermina, indicando, desta maneira, que as estruturas propostas com base na análise elementar são coerentes.

Assim como foi observado para os compostos do tipo poliamina $[\text{NiCl}_4]$, os complexos de paládio (II) também apresentaram resíduo, no qual se sugere ser ou conter o metal. Para os complexos $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$ e $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ é sugerido que o complexo seja somente o metal, enquanto, no composto $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$, acredita-se que o resíduo seja o composto Pd-Cl. A análise

das curvas também evidenciou a saída dos ligantes em uma temperatura relativamente baixa, em geral, menor que 330°C.

O complexo $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$ apresentou perda de massa em duas etapas. A primeira ocorreu entre 30°C e 320°C e sugere-se a perda de um grupamento amino, dois grupos metilênicos e dois cloros, o que representou 47,786% da massa do complexo (calculado 48,427%). A segunda perda de massa pode corresponder ao segundo grupamento amino do ligante e ocorreu entre 320°C e 400°C. Nesta etapa, foram perdidos 6,995% em massa (calculado 6,747%). Houve a formação de um resíduo estável em temperatura superior a 700 °C, no qual foi atribuído ao metal. O resíduo correspondeu a 45,080% em massa percentual (calculado 44,822%).

Observou-se durante a análise da curva do complexo $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ que todos os ligantes são perdidos em uma única etapa. Entre 30°C e 310°C, parece haver a saída de dois cloros, dois grupamentos amino e três grupos metilênicos. Essa perda corresponde a 57,132% da massa do complexo (calculado 57,677%). Foi observado novamente a presença de uma massa correspondente a 42,840% do complexo (calculado 42,322%) que se denominou de resíduo. Neste caso, não se pode dizer com clareza de que essa massa se trata de um resíduo propriamente, pelo fato de a curva termogravimétrica não se manter estável durante o aumento de temperatura. Como há a impossibilidade de se continuar a análise em temperatura superior a 900°C, não é possível afirmar que acima da temperatura limite de análise não há a sublimação do metal. Assim sendo, portanto, apenas pode-se indicar a possibilidade da formação do resíduo.

Assim como foi evidenciado no complexo $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$, o composto $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$ também apresentou perda de massa em uma única etapa. Aparentemente, foi perdido, no intervalo de temperatura entre 30°C e 300°C, todo o ligante espermina. Essa perda correspondeu a 49,944% da massa percentual do complexo (calculado 49,241%) e foi relacionada a dois cloros, quatro grupamentos amino e dez grupos metilênicos. Em temperatura superior a 400°C, sugere-se há a presença de dois compostos do tipo Pd-Cl. Esses fragmentos correspondem a 50,030% em massa do complexo (calculado 50,750%). Não se pode afirmar que essa porção do composto corresponda a um resíduo, uma vez que a curva obtida com a análise termogravimétrica não se mantém estável entre 400°C e 900°C, temperatura limite de análise. Talvez ocorra em temperatura superior a 900°C a saída dos cloros e até a sublimação do metal, entretanto tais considerações são, de fato, meras especulações.

A análise termogravimétrica 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 $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$ se apresentou bastante coerente e evidenciou erros entre os valores experimentais e calculados muito baixos, menores que 2%. Os dados obtidos com a termogravimétrica indicaram que as estruturas propostas a partir da análise elementar são coerentes e adequadas.

Tabela 5.22: Proposta de fragmentação 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 $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$

Temp ($\Delta^\circ\text{C}$)	Exp (%)	Teórico (%)	Fragmento
$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$			
30-320	47,789	48,427	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2 + 2\text{Cl}$
320-400	6,995	6,747	NH_2
Resíduo	45,080	44,822	Pd
$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$			
30-310	57,132	57,677	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2 + 2\text{Cl}$
Resíduo	42,840	42,322	Pd
$[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$			
30-310	49,944	49,241	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}(\text{CH}_2)_4\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2 + 2\text{Cl}$
Resíduo	50,03	50,750	2 PdCl

5.3.5 Espectroscopia no Infravermelho

Realizou-se a análise de infravermelho 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 $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$. Os resultados obtidos com a análise na região de frequência média, de 4000 cm^{-1} e 450 cm^{-1} , são apresentados na

tabela 5.23 e os dados da região de infravermelho entre 750 cm^{-1} e 30 cm^{-1} são elencados na tabela 5.24. Todos os resultados se apresentaram conforme o esperado e confirmaram a estrutura proposta, além de estarem em consonância com os dados previstos na literatura [98,99,103].

Observou-se que na região relacionada a amina ocorreu no complexo um deslocamento para uma região de mais alta frequência em comparação a poliamina correspondente. Isso ocorreu devido ao fato de os sais de aminas alifáticas absorverem entre 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , uma região de frequência menor em relação ao grupo NH_2 das aminas alifáticas similares, que absorvem em frequências entre 3330 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} . As deformações angulares de NH_2 e NH_3^+ ocorrem em faixa de frequências muito próximas, deformação do grupamento NH_2 ocorre entre 1650 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} e a do grupamento $^+\text{NH}_3$ entre 1610 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} . Quando ocorre a complexação, há o deslocamento da banda relativa a deformação angular do grupamento amina para uma região de frequência ligeiramente mais alta [98-99].

A deformação axial da ligação C-N ocorre entre 1250 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} e é representada por bandas de intensidade média a fraca [99,103].

As bandas relativas as deformações axiais dos grupos metilênicos ocorrem na região do infravermelho entre 3000 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} , segundo a literatura, e os dados experimentais observados se apresentaram em conformidade com o esperado [98,99,103].

Na região de baixa frequência, entre 750 cm^{-1} e 30 cm^{-1} , são esperados para os complexos do tipo $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, quatro modos vibracionais ativos na região do infravermelho, sendo dois relacionados a ligação Pd-Cl e dois relacionados a ligação Pd-N. As bandas relacionadas a esses modos vibracionais são apresentadas na tabela 5.24. A presença das bandas características do esqueleto Cl-Pd-N nos espectros obtidos indica uma conformidade entre a análise na região do infravermelho e as estruturas propostas [100].

Tabela 5.23: Freqüências vibracionais dos complexos de paládio (II), na região de freqüência média

Complexo	$\nu_s \text{ NH}_2$ (cm^{-1})	$\nu_s \text{ CH}_2$ (cm^{-1})	$\delta_{as} \text{ N-H}$ (cm^{-1})	$\nu_s \text{ C-N}$ (cm^{-1})
$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$ / En	3209 / 3012	2951 / 2920	1568 / 1566	1055 / 1035
$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ / Tn	3201 / 3008	2952 / 2893	1601 / 1599	1037 / 1033
$[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$ / Spm	3206 / 3103	2965 / 2949	1599 / 1586	1080 / 1066

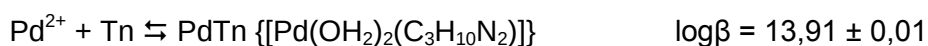
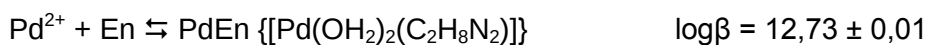
Tabela 5.24: Freqüências vibracionais dos compostos de paládio (II), na região de baixa freqüência

Absorção	$\nu \text{ Pd-Cl}$ (cm^{-1})	$\nu \text{ Pd-N}$ (cm^{-1})
$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$	481, 445	344, 304
$[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$	462, 397	355, 319
$[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$	481, 431	325, 305

5.3.6

Comparação entre o estudo dos complexos $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$ e $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ no estado sólido e em solução

O estudo envolvendo o íon paládio (II) e as poliaminas etilenodiamina e diaminopropano foi promovido por Silva utilizando sistemas binários $\text{Pd(II)}:\text{L}_1$ [111]. No estudo, observou-se a formação dos complexos através dos equilíbrios apresentados a seguir.



Silva, em sua pesquisa, relacionou a estabilidade dos complexos elencados tendo como base os resultados obtidos com a técnica de titulação potenciométrica e os logaritmos das constantes de formação global obtidos a partir de um programa computacional apropriado, o HYPERQUAD. Propôs-se no estudo promovido por Silva que o complexo PdTn {denominado no presente estudo de $[\text{Pd}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ } é mais estável que o complexo PdEn

{denominado no presente estudo de $[\text{Pd}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$ } devido ao maior valor associado ao logaritmo da constante de formação global de PdTn. Essa maior estabilidade pode estar associada ao fato de a complexação envolvendo a poliamina diaminopropano e o íon paládio (II) resultar em uma estrutura que apresenta um anel de seis membros conforme pode ser observado na figura 5.32. Como o íon paládio (II) é um íon grande, a estrutura envolvendo um anel deste tipo tornaria mais estável o complexo formado [111].

No estudo envolvendo os complexos no estado sólido, não foi possível a observação do pH uma vez que os complexos se apresentaram como praticamente insolúveis em água. No estudo promovido por Silva, no entanto, é possível observar que o pH em que predomina a espécie PdEn $\{[\text{Pd}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]\}$ está em torno de 5,5, enquanto a espécie PdTn $\{[\text{Pd}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]\}$ é predominante na faixa de pH entre 6,0 e 6,5 [111].

A diferença entre os complexos obtidos com o estudo no estado sólido e o estudo em solução envolvendo as poliaminas etilenodiamina e diaminopropano e o íon paládio (II) está na estrutura. Enquanto no estudo no estado sólido foram obtidos complexos cujas duas posições no plano equatorial disponíveis são preenchidas por cloretos, no estudo em solução foram obtidos complexos cujas duas posições disponíveis são ocupadas por moléculas de água, elencando, assim, a labilidade do íon cloreto frente ao ligante água [31]. Os resultados obtidos a partir do estudo no estado sólido promovido nesse trabalho foram importantes por complementar o estudo dos complexos em solução.