

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
ORGANOESTÂNICOS COM HIDROXIANTRAQUINONAS**

Adriana Tôrres de Sousa

Orientador
Karl Eberhard Bessler

**Brasília – DF
2007**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS ORGANOESTÂNICOS COM
HIDROXIANTRAQUINONAS

ADRIANA TÔRRES DE SOUSA
ORIENTADOR: KARL EBERHARD BESSLER
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

MARÇO, 2007

*A Deus e a minha mãe, Gercina, pois, sem
eles não teria chegado até aqui*

*Ao Prof. Dr. Karl Eberhard Bessler, pela
paciência, seriedade e dedicação.*

Os meus mais sinceros agradecimentos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sebastião de Souza Lemos pela obtenção dos espectros de RMN, pelo apoio constante e pelas valiosas contribuições.

Ao prof. Dr. David P. Geeverghese pelas contribuições como membro da Banca Examinadora.

Ao prof. Dr. Javier A. Ellena pela determinação das estruturas cristalinas e moleculares.

Aos professores Dr. Victor M. Deflon e Dr. Marcello Moreira pela amizade, incentivo.

À Prof. Dra. Inês Sabioni Resck pelas explicações e contribuições.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química pelo apoio.

À minha amiga Viviane A. da Silva Falcomer por não ter medido esforços em me ajudar e me encorajar durante o período do mestrado.

Aos meus queridos colegas de laboratório Luiz Carlos, Maria José, Pedro Ivo, André Gustavo, Elizeu, Valéria e Ellen, pelo carinho e incentivo.

Aos meus amigos da Pós-Graduação e Graduação Jussara Regina Durães, Andréia Alves, Bartira Neri, Francisco Alexandre, Patrícia Sobral e todos que de alguma forma contribuíram para mais essa conquista.

E especialmente ao José Carlos Pottier, ao meu pai, Isael, ao meu irmão, André, e a toda a minha família pelo incentivo e apoio incondicional.

Agradecemos às instituições CNPQ, Proj. nº 471314/2003-0 e FINEP/CT-INFRA, Proj. nº 0970/01, pelo suporte financeiro e a Finatec pela concessão de recursos para participação no 27th Latin American Congress on Chemistry, em Havana, Cuba.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

δ	Deslocamento químico em ppm
$\mu_3\text{-OXO}$	Átomo de oxigênio tricoordenado
ν	Vibração de estiramento
ρ_r	Vibração de deformação do tipo rocking
1A	$[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$
1P	$[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$
2A	$[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$
2P	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HPurp})(\text{DMSO})$
3A	$[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}]$
3P	$[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{HPurp})]$
4A	$[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]_2$
5A	$[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Aliz})]$
$\text{C}=\text{O}_{\text{coord}}$	Grupo C=O coordenado ao centro metálico
d	Dubleto
DMSO	Dimetilsulfóxido
DHAQ	Dihidroxiantraquinona
F	Banda de intensidade forte no infravermelho
f	Banda de intensidade fraca no infravermelho
H_2Aliz	Alizarina – 1,2-dihidroxiantraquinona
H_2Qal	Quinalizarina - 1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona
H_2Quin	Quinizarina – 1,4-dihidroxiantraquinona
H_3Purp	Purpurina – 1,2,4-trihidroxiantraquinona
IV	Infravermelho
M	Banda de intensidade média no infravermelho
m	Multiplete
p. f.	Ponto de fusão
RMN	Ressonância magnética nuclear
s	Singleto
Sn_2O_2	Anel diestanodioxano
Sn_{hepta}	Átomo de estanho heptacoordenado
Sn_{penta}	Átomo de estanho pentacoordenado
t	Tripleto
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Estrutura molecular da 1,2-dihydroxiantraquinona (alizarina) e 1,2,4-trihydroxiantraquinona (purpurina)
- Figura 2 Estrutura cristalina do complexo [Cálcio-Alumínio-Alizarinato]
- Figura 3 Estrutura cristalina do complexo [Cálcio-Alumínio-Purpurinato]
- Figura 4 Modo de coordenação do ligante (HALiz)⁻ no complexo RuH(CO)(PPh₃)₂(HALiz)
- Figura 5 Modos de coordenação da purpurina (H₃Purp) em complexos de rutênio
- Figura 6 Exemplo de composto organoestânico carboxilato: [Me₂(flu)SnOSn(flu)Me₂]₂
- Figura 7 Estrutura molecular de um complexo dibutilestânico dimérico contendo ligante tridentado O,N,O-doador.
- Figura 8 Estrutura do complexo [(Bu₂Sn)(Bu₂SnO)(Bu₂SnOH)(HONZO)(ONZO)]
- Figura 9 Estrutura do azocorante 2,2'-dihydroxiazobenzeno (H₂L) e estrutura molecular do complexo dibutilestânico [Bu₂SnL]
- Figura 10 Estrutura esperada para reação de H₂Aliz com Bu₂SnO
- Figura 11 Ilustração da ligação de hidrogênio entre o próton fenólico e o átomo de oxigênio quinóide vizinho
- Figura 12 Espectro de IV em nujol da alizarina (H₂Aliz)
- Figura 13 Espectros de IV em nujol de H₂Aliz e dos compostos 1A / 2A
- Figura 14 Espectros de IV em KBr dos composto 3A e 1A / 2A
- Figura 15 Espectro de IV em nujol de H₂Aliz e do composto 3A
- Figura 16 Espectros de IV em pastilhas de KBr dos compostos 3A e 4A
- Figura 17 Espectros de IV em pastilhas de KBr do composto 3A sintetizado a partir de DMSO e DMSO-d₆
- Figura 18 Espectros de IV em nujol obtidos para H₂Aliz e para o composto 5A
- Figura 19 Estrutura molecular da H₂Aliz e numeração padrão
- Figura 20 Expansão do espectro de RMN de ¹¹⁹Sn do composto 3A em CDCl₃
- Figura 21 Estrutura proposta para o composto 3A
- Figura 22 Estrutura do composto 4A em solução de DMSO

- Figura 23 Estrutura do composto 5A em solução de DMSO
- Figura 24 Espectros de UV-Vis da alizarina livre e do complexo $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}]$ (3A)
- Figura 25 Estrutura molecular do composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ (2A)
- Figura 26 Planos formados pelos anéis extremos do esqueleto antraquinônico no composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ (2A)
- Figura 27 Cadeias bidimensionais formadas ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *c* por meio de ligações de hidrogênio intermoleculares no composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ (2A)
- Figura 28 Estrutura molecular do composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]_2$ (4A)
- Figura 29 Estrutura molecular esperada para o produto da reação entre Bu_2SnO e H_3Purp
- Figura 30 Espectros de IV em nujol de H_3Purp e do composto 1P
- Figura 31 Espectros de IV em KBr dos compostos 1P e 2P
- Figura 32 Espectros de IV em KBr dos compostos H_3Purp e 3P
- Figura 33 Estrutura molecular da H_3Purp e numeração padrão
- Figura 34 Estrutura do composto 2P em solução de DMSO
- Figura 35 Estrutura molecular do composto $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$ (1P)
- Figura 36 Ângulos diedros formado a partir dos planos definidos pelos átomos C105 – C110 e C205 – C210
- Figura 37 Estrutura molecular do composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HPurp})(\text{DMSO})]_2$ (2P)

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 Codificação dos complexos organoestânicos com alizarina
- Tabela 2 Principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos complexos com alizarina
- Tabela 3 Dados espectrais de UV-VIS para H₂Aliz, H₃Purp e os respectivos complexos em C₂H₅OH.
- Tabela 4 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) do complexo [Bu₂Sn(Aliz)(H₂O) · C₂H₅OH]₂ (2A)
- Tabela 5 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) do complexo [Bu₂Sn(Aliz)(DMSO)]₂ (4A)
- Tabela 6 Codificação dos complexos organoestânicos com purpurina
- Tabela 7 Principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos complexos com purpurina
- Tabela 8 Dados espectrais de UV-VIS para H₃Purp e os respectivos complexos, em C₂H₅OH
- Tabela 9 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) do complexo [(Bu₂Sn)₃(Purp)₂O] (1P)
- Tabela 10 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) dos complexos isoestruturais [Bu₂Sn(Aliz)(DMSO)]₂ (4A) e [Bu₂Sn(HPurp)(DMSO)]₂ (2P)

RESUMO

Nesse trabalho foram obtidos oito novos complexos organoestânicos com os corantes antraquinônicos alizarina (1,2-dihidroxi-antraquinona) e purpurina (1,2,4-trihidroxi-antraquinona). Os corantes, conhecidos desde a antiguidade, eram extraídos originalmente da raiz da garança, planta da família das Rubiáceas. Eles formam complexos metálicos profundamente coloridos e os sais de cálcio/alumínio representam exemplos clássicos de corantes têxteis.

Os complexos obtidos foram caracterizados por análise elementar, pontos de fusão, espectroscopia de absorção no infravermelho e no ultravioleta-visível e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn .

Os complexos apresentam cores mais intensas que os corantes livres, exibindo consideráveis deslocamentos batocrômicos e aumento drástico nos coeficientes de extinção molar (ϵ).

As estruturas cristalinas e moleculares de quatro dos complexos sintetizados foram determinadas por difração raios X em monocristais. Nessas estruturas a molécula corante apresenta o modo de coordenação idêntico àquele encontrado nos seus complexos de Ca/Al, atuando como ligante tridentado do tipo O,O,O-doador, com formação de anéis quelatos fundidos de cinco e seis membros. A coordenação ao átomo de estanho ocorre exclusivamente por meio dos átomos de oxigênio 1,2-fenolatos e o oxigênio quinóide adjacente.

Os complexos $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]_2$, $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HPurp})(\text{DMSO})]_2$ e $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$, são dímeros com átomos de estanho heptacoordenados na forma de bipirâmide pentagonal distorcida. O complexo trinucleado $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$ possui dois átomos de estanho pentacoordenados na forma de bipirâmide trigonal distorcida e um átomo de estanho heptacoordenado na forma de bipirâmide pentagonal distorcida.

ABSTRACT

In this work, eight new organotin complexes with the anthraquinone dyes alizarin (1,2-dihydroxyanthraquinone) and purpurin (1,2,4-trihydroxyanthraquinone) were obtained. The dyes are known since antiquity and they were originally extracted from madder root (Rubiaceae family). Their metal complexes are deeply colored and the calcium / aluminum salts represent classic examples of textile dyes.

The complexes were characterized by elemental analysis, melting points, infrared spectroscopy and ultraviolet-visible absorption spectroscopy and nuclear magnetic resonance (^1H , ^{13}C and ^{119}Sn).

The colors of the complexes are more intense compared to the parent dyes, exhibiting considerable bathochromic shifts and dramatic increase in the molar extinction coefficients (ϵ).

The crystalline and molecular structures of four of the synthesized complexes were determined by X-ray diffraction on single crystals. The coordination mode of the ligands is identical to that found in their Al/Ca complexes, where they act as O,O,O-tridentate ligands forming five and six-membered fused rings. The coordination to tin atom occurs exclusively via the 1,2 phenolate oxygen atoms and the adjacent quinoid oxygen atom.

The complexes $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]_2$, $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HPurp})(\text{DMSO})]_2$ and $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ are dimers with heptacoordinated tin atoms in form of a slightly distorted pentagonal bipyramid. The trinuclear complex $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$ contains two pentacoordinated and one heptacoordinated tin atoms in form of slightly distorted trigonal and pentagonal bipyramids respectively.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Purpurina e alizarina – corantes históricos	1
1.1.1	Estruturas e propriedades de alguns complexos envolvendo alizarina e purpurina	2
1.2	Compostos organoestânicos	6
1.3	Corantes organoestânicos	10
2.	OBJETIVOS	11
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
3.1	Compostos com alizarina	12
3.1.1	Espectroscopia de infravermelho (IV)	15
3.1.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	21
3.1.3	Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-VIS)	28
3.1.4	Difração de raios X em monocristais	29
3.1.4.1	Estrutura cristalina do composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ (2A) ...	30
3.1.4.2	Estrutura cristalina do composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]_2$ (4A)	33
3.2	Compostos com purpurina	36
3.2.1	Espectroscopia de infravermelho (IV)	37
3.2.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	40
3.2.3	Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-VIS)	44
3.2.4	Difração de raios X em monocristais	45
3.2.4.1	Estrutura cristalina do composto $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$ (1P)	45
3.2.4.2	Estrutura cristalina do composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HPurp})(\text{DMSO})]_2$ (2P)	50
3.3	Conclusões	53
4.	PARTE EXPERIMENTAL	54
4.1	Reagentes e solventes	54
4.2	Instrumentação e técnicas experimentais	54
4.3	Preparação dos complexos com alizarina	55
4.3.1	Preparação dos complexos $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (1A) e $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2A)	55
4.3.2	Preparação do complexo $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3\text{O}(\text{Aliz})_2]$ (3A)	56
4.3.3	Preparação do complexo $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]$ (4A)	57
4.3.4	Preparação do complexo $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Aliz})]$ (5A)	57
4.4	Preparação dos complexos com purpurina	58
4.4.1	Preparação do complexo $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$ (1P)	58
4.4.2	Preparação do complexo $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HPurp})(\text{DMSO})]_2$ (2P)	59
4.4.3	Preparação do complexo $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{HPurp})]$ (3P)	60

4.5	Preparação de compostos utilizando outros corantes hidroxiantraquinônicos	60
4.5.1	Reação de Bu_2SnO com 1,8-dihidroxiantraquinona	60
4.5.2	Reação de Me_2SnCl_2 com 1,8-dihidroxiantraquinona	61
4.5.3	Reação de Bu_2SnO com 1,4-dihidroxiantraquinona (quinizarina)	61
4.5.4	Reação de Me_2SnCl_2 com 1,4-dihidroxiantraquinona (quinizarina)	62
4.5.5	Reação de Bu_2SnO com 1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona (quinalizarina)	62
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
Anexo 1:	Espectros de infravermelho	65
Anexo 2:	Espectros de ressonância magnética nuclear	66
Anexo 3:	Espectros de ultravioleta-visível	76
Anexo 4:	Tabelas completas dos dados das estruturas cristalinas e refinamentos das estruturas determinadas	81
Anexo 5:	Trabalhos apresentados em congressos e reuniões	84

1. INTRODUÇÃO

1.1. Purpurina e alizarina – corantes históricos

A fabricação e a utilização de substâncias corantes tiveram origem na pré-história, quando o ser humano começou a decorar suas cavernas com desenhos que retratavam suas atividades, utilizando pigmentos minerais. Corantes de origem vegetal ou animal foram sendo gradualmente utilizados no tingimento de tecidos têxteis. Com o passar dos tempos, a procura por materiais mais adequados levou as pessoas a experimentarem os extratos aquosos de diversas plantas misturadas a materiais como alúmen e cal, fornecedores de íons alumínio e cálcio, sendo que o uso desses ingredientes proporcionava uma maior fixação do corante à fibra. Dessa forma, muitas dessas substâncias naturais emergiram como corantes úteis porque poderiam ser aplicados em processos de tintura mais eficientes como o método do mordente que depende da formação de sais metálicos insolúveis ou complexos no interior da fibra^[1].

O método do mordente se iniciou em 2000 a.C. quando os alquimistas egípcios começaram a usar sais metálicos como mordente para dar fixação aos corantes que não alcançavam êxito sozinhos^[2,3]. Nesse método, um tecido a ser tingido era tratado com uma solução de um sal solúvel de um metal como alumínio, ferro, cromo ou estanho e o hidróxido metálico insolúvel era precipitado no interior da fibra. A fibra era então tratada com uma solução de um corante natural capaz de formar um complexo insolúvel com o metal aderido a fibra. O corante utilizado no processo é um agente quelante, chamado, na técnica, de corante mordente^[1, 4].

Entre os corantes utilizados nesse método estão a alizarina e purpurina. Na Índia, o uso de um corante vermelho extraído da raiz de garança (*Rubia tinctorum* L.), planta da família das Rubiáceas, foi identificado em trajes de algodão que datam de 3000 a.C. O corante natural da planta é uma mistura de alizarina (1,2-dihidroxiantraquinona), como componente principal da coloração, e purpurina (1,2,4-trihidroxiantraquinona)^[5]. Em 1868, a alizarina foi o primeiro corante natural

a ser sintetizado. Entretanto, este método, que foi desenvolvido por C. Graebe e K. Liebermann, era economicamente inviável para a indústria. Em 1871, Perkin desenvolveu, a partir do antraceno do alcatrão da hulha, um método adequado para a produção industrial da alizarina. A purpurina foi sintetizada pela primeira vez pouco tempo depois (1874)^[1].



FIGURA 1 – Estrutura molecular da 1,2-dihidroxiantraquinona (alizerina) e 1,2,4-triidroxiantraquinona (purpurina)

Os tons vermelhos brilhantes desta coloração histórica são devido aos complexos metálicos da alizarina e purpurina. Alizarina, na sua forma livre apresenta cor alaranjada pálida, porém somente mostra suas cores intensas na forma de seus complexos metálicos. O brilho e o tom da coloração dependem do tipo dos íons metálicos e podem variar dentro da escala entre o alaranjado (estanho), vermelho (alumínio) e até a violeta azulado (ferro)^[6].

1.1.1. Estruturas e propriedades de alguns complexos envolvendo alizarina e purpurina

Desde os tempos de Graebe e de Liebermann o interesse da pesquisa foi dirigido para a constituição de complexos de metais com alizarina, que eram eficazes no processo de tingimento. As primeiras teorias sobre a constituição dos complexos com alizarina foram desenvolvidas já em 1887 por Liebermann e por V. Kostanecki. Eles estavam particularmente interessados na determinação da constituição do "vermelho da Turquia" (corante derivado da alizarina contendo os metais cálcio e alumínio), a fim de poder derivar desse complexo "uma teoria geral dos materiais conservantes da coloração". Porém não se esclareceu em qual lugar

os metais alumínio e o cálcio estavam coordenados. A maioria dos trabalhos que foi conduzida pela opinião de Pfeiffers (1913), tinha como base o princípio de que o cátion de alumínio formava um quelato com o grupo carbonílico e o grupo 1-hidroxi vizinho. O cátion de cálcio era apenas o contraíon que proporcionava a desprotonação do grupo 2-hidroxi.

Somente em 1993 que Wunderlich e Bergerhoff esclareceram por meio de difração de raios X a estrutura dos complexos de alumínio e cálcio com e alizarina (H_2Aliz) e purpurina (H_3Purp). Nesses complexos da composição geral $(AlCaOHL_2)_2$ os ânions L^{2-} (alizarinato ou purpurinato), atuam como ligantes tridentados. A análise da estrutura molecular do complexo [cálcio-alumínio-alizarinato] mostra no centro da estrutura dois átomos de alumínio e dois átomos de cálcio formando quelatos com o auxílio de quatro moléculas de alizarina. Cada átomo de alumínio se coordena aos átomos de oxigênio 1 e 2-fenolato de dois ligantes formando quelatos de cinco membros, enquanto cada átomo de cálcio se coordena aos átomos de oxigênio quinóide e 1-fenolato de dois ligantes formando quelatos de seis membros. Cada átomo de cálcio forma ainda dois anéis perpendiculares de quatro membros com os átomos de alumínio e dois átomos de oxigênio atuando como ponte entre os cátions. Os átomos de alumínio também formam um anel de quatro membros do tipo Al_2O_2 , como mostra a Fig. 2^[6].

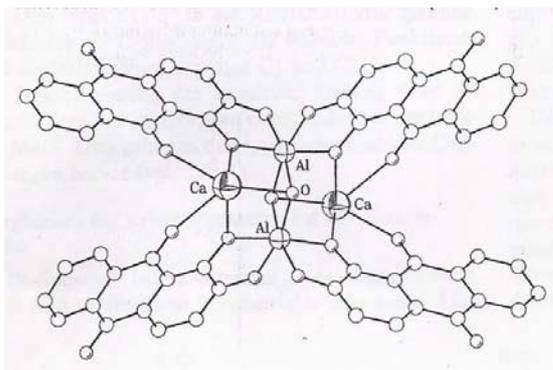


FIGURA 2 – Estrutura molecular do complexo [Cálcio-Alumínio-Alizarinato]

A estrutura molecular do complexo com a purpurina [cálcio-alumínio-purpurinato] é semelhante a estrutura encontrada para o complexo com alizarina.

A possibilidade adicional da coordenação aos oxigênios dos grupos 4-hidroxi e o 10-carbonil não é utilizada.

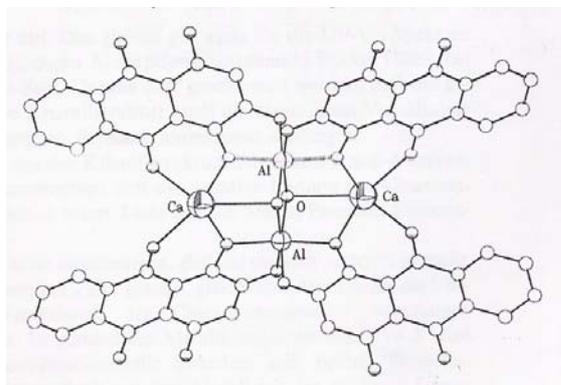


FIGURA 3 – Estrutura molecular do complexo [Cálcio-Alumínio-Purpurinato]

A eletronegatividade do átomo central tem influência crucial no espectro de absorção da molécula de alizarina/purpurina. Cálculos baseados em modelos simples de complexos metálicos da alizarina indicam que a cor, para o caso da alizarina pura, surge devido às transições $\pi - \pi^*$ simples, assim como ocorre para complexos de estanho(IV) e antimônio(III)^[6]. Em complexos de alumínio(III) e magnésio(II), a cor surge a partir das transições eletrônicas de transferência de carga.

Complexos envolvendo alizarina e purpurina geralmente são utilizados como corantes e indicadores. Por serem profundamente coloridos, permitem ainda aplicações como componentes de sensor ótico ou em análises quantitativas^[7]. Porém, existem poucas descrições a respeito da estrutura cristalina desses complexos.

Na literatura, foi relatado um estudo de um complexo de rutênio (II) com alizarina, cuja estrutura foi resolvida por difração de raios X em monocristal^[8]. No complexo $\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{HALiz})$, o modo de coordenação da alizarina ao átomo de rutênio é apenas como ligante monoaniônico bidentado, envolvendo um átomo de oxigênio quinóide e o átomo de oxigênio do grupo fenolato adjacente.

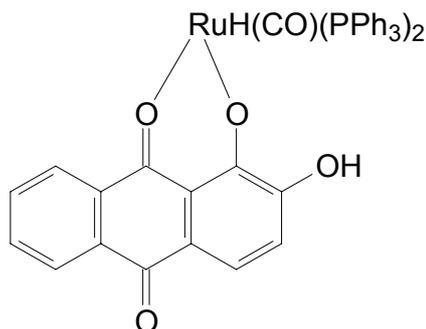


FIGURA 4 – Modo de coordenação do ligante (Haliz)⁻ no complexo RuH(CO)(PPh₃)₂(Haliz)

Alguns complexos envolvendo a molécula de purpurina como ligante foram relatados, mas nenhum deles possui estrutura resolvida por difração de raios X. Um estudo contendo complexos de rutênio (II) analisa a isomeria de ligação presente nos modos de coordenação da purpurina^[7]. Nos complexos obtidos, houve formação de quelatos por meio dos átomos de oxigênio nas posições 1,2-, 1,9- ou 4,10-. Não se obteve a estrutura cristalina desses complexos. Entretanto, o modo de coordenação da purpurina ao centro metálico foi confirmado por caracterizações como análise elementar, espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e ³¹P e espectroscopia de absorção no ultravioleta visível.

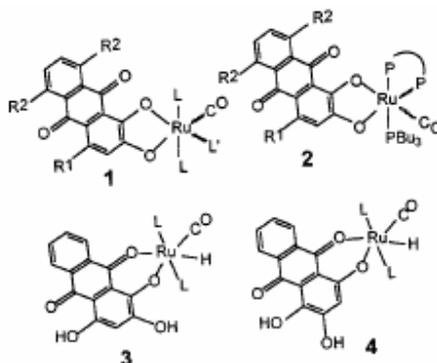


FIGURA 5 – Modos de coordenação da purpurina em complexos de rutênio **1**: Ru(CO)₂(PR₃)₂(HPurp) (R¹ = OH, R² = H, L' = CO); **2**: Ru(CO)(PBu₃)(dppe)(HPurp) (R¹ = OH, R² = H); **3**: HRu(CO)(PCyc₃)₂(H₂Purp); **4**: HRu(CO)(PCyc₃)₂(H₂Purp).

1.2. Compostos organoestânicos

Os compostos organometálicos de estanho são de uso bem mais recente em comparação aos compostos inorgânicos. O primeiro composto organoestânico produzido em laboratório foi o diiodeto de dietilestanho, obtido por Franckland em 1849 a partir de compostos de etilzinco^[9]. No início, quase não houve pesquisa envolvendo esses e outros compostos análogos. Somente um século após a descoberta do diiodeto de dietilestanho foi que surgiram as aplicações industriais para os compostos organoestânicos, o que propiciou o desenvolvimento da pesquisa nesse campo.

Os compostos organoestânicos são de aplicação variada. Dois fatores dão origem a essas aplicações. Em primeiro lugar, a grande afinidade do estanho por um doador de Lewis (oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre). Em segundo, as propriedades biocidas desses compostos contra bactérias, fungos, entre outros.

Entretanto, a principal aplicação comercial dos organoestânicos é como estabilizador de PVC (cloreto de polivinila). Entre os processos de danificação do PVC estão as reações de degradação térmica ou fotodegradação, que envolvem desidrocloração ou autooxidação. O primeiro caso leva à eliminação de HCl e a autooxidação leva à oxidação pelo O₂, seguida de eliminação de H₂O. Nesses processos ocorre a formação de espécies insaturadas, cujo grau de insaturação aumenta ao longo da cadeia polimérica, em virtude de eliminações sucessivas. Esta é chamada “reação de zíper”, que provoca coloração e, eventualmente, o rompimento da cadeia de PVC, como se fosse a abertura de um zíper de uma roupa. Os compostos do tipo R₂SnX₂ impedem a ocorrência da reação de zíper ao se complexarem aos átomos de cloro do PVC, funcionando, então, como importantes aditivos estabilizadores^[9].

As principais questões estruturais dos compostos organometálicos de estanho (IV) são induzidas pela alta habilidade de coordenação do átomo de estanho, mais especificamente sua habilidade em se envolver em fracas ou fortes coordenações intra e intermoleculares^[10]. Quando são utilizados ligantes oxigenados não monodentados que permitem a formação da ligação O–Sn···O,

esta ligação facilmente constrói espécies di- tri- e polinucleares baseadas em um anel central planar Sn_2O_2 de quatro membros, com os átomos de oxigênio provenientes do próprio ligante^[11,12]. Na utilização de óxidos alquilestânicos (R_nSnO) como material de partida, o átomo de oxigênio deste composto organometálico também pode participar da formação do anel Sn_2O_2 ^[13, 14].

Uma classe de compostos comum na literatura contendo este tipo de configuração são os organoestânicos carboxilatos, que têm sido objeto de estudo há algum tempo em virtude de sua extensa aplicação bioquímica^[15, 16]. Na síntese desses complexos são utilizados ácidos carboxílicos como complexantes e dependendo do tipo de ácido usado e da estequiometria dos reagentes, muitos produtos como monômeros, dímeros, trímeros e arranjos oligoméricos podem ser isolados. Um exemplo de composto organoestânico carboxilato é o $[\text{Me}_2(\text{flu})\text{SnOSn}(\text{flu})\text{Me}_2]_2$ (Hflu = ácido N-[3-(trifluorometil)-fenil]-antranílico), sintetizado a partir de óxido de dimetilestanho^[17]. O composto tetranuclear é um dímero diestannodioxano centrossimétrico construído em torno do anel planar Sn_2O_2 de quatro membros, conforme a Fig. 6.

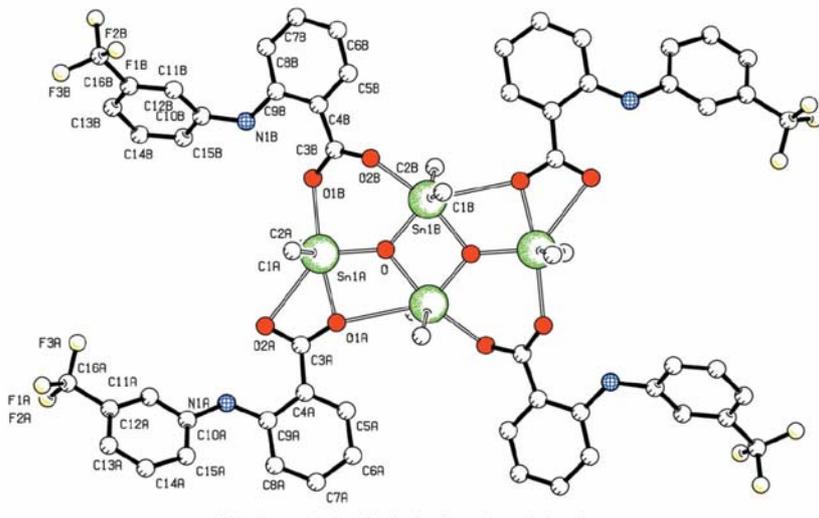


FIGURA 6 – Estrutura molecular do composto organoestânico carboxilato $[\text{Me}_2(\text{flu})\text{SnOSn}(\text{flu})\text{Me}_2]_2$ (Hflu = ácido N-[3-(trifluorometil)-fenil]-antranílico)

Compostos contendo outros ligantes oxigenados bidentados também formam este tipo de arranjo. No entanto, o foco desse trabalho se encontra nos compostos formados a partir de ligantes tridentados rígidos.

A síntese de compostos butilestânicos construídos a partir de ligantes tridentados rígidos geralmente resulta na formação de espécies monoméricas mononucleares, tanto em solução como em estado sólido. Em uma busca utilizando o banco de dados do programa SciFinder^[18] verificou-se que a maioria das estruturas diméricas organoestânicas envolve ligantes que atuam de forma bidentada com anéis fundidos de 6:4:6 membros como mostrado no exemplo anterior. Alguns estudos contendo síntese de dímeros butilestânicos com ligantes tridentados^[11, 12, 15, 19, 20] mostram que a utilização de ligantes contendo átomo de oxigênio como doador promove a formação do anel central Sn₂O₂ que, por sua vez, leva a formação de moléculas diméricas com anéis fundidos de cinco e seis membros. A estrutura molecular do complexo na Fig. 7, que contém um ligante tridentado O,N,O-doador, exemplifica essa conformação^[11].

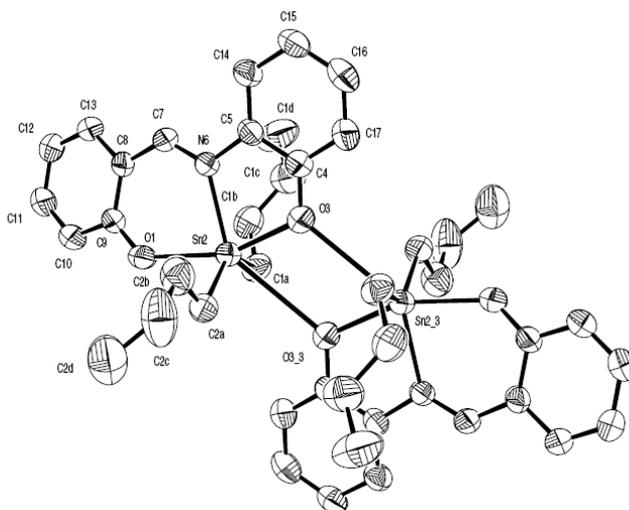


FIGURA 7 – Estrutura molecular (ORTEP) de um complexo dibutilestânico dimérico contendo ligante tridentado O,N,O-doador^[11].

Na literatura, são raros os exemplos de compostos butilestânicos multinucleares não diméricos envolvendo ligantes tridentados. Em um estudo contendo este tipo de complexo, a estrutura molecular foi determinada por difração

de raios X em monocristal^[21]. A estrutura é trinuclear com três centros $n\text{-Bu}_2\text{Sn}$, sendo que um dos átomos de estanho é heptacoordenado e os outros dois são pentacoordenados. A estrutura contém dois ligantes salicilaldoximato, um monoaniônico que se coordena no modo bidentado, formando quelatos de seis e de quatro membros e outro dianiônico que se coordena no modo tridentado, formando quelatos de cinco e de seis membros. A estrutura contém ainda um anel Sn_2O_2 e os átomos de estanho encontram-se conectados por um átomo de oxigênio do tipo $\mu_3\text{-oxo}$ em ponte.

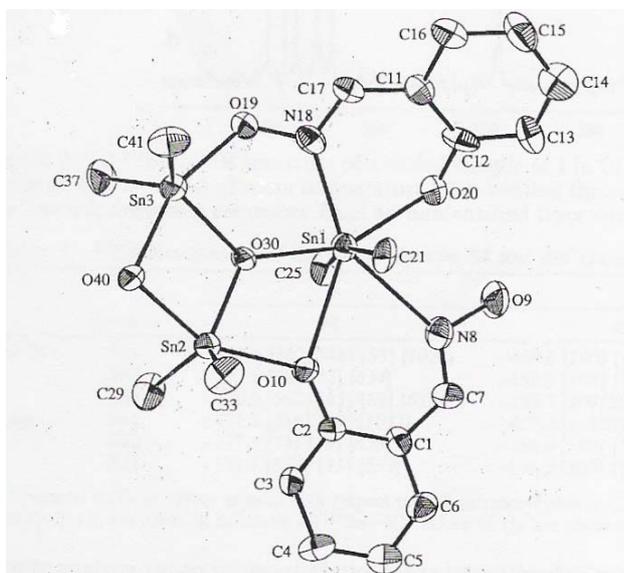


FIGURA 8 – Estrutura molecular (ORTEP) do complexo $[(\text{Bu}_2\text{Sn})(\text{Bu}_2\text{SnO})(\text{Bu}_2\text{SnOH})(\text{HONZO})(\text{ONZO})]$ ($\text{HONZO} = \text{HON}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}$ e $\text{ONZO} = -\text{ON}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}-$). Para maior clareza, apenas os átomos de carbono C_α dos grupos butílicos são mostrados^[21].

Os complexos organoestânicos com ligantes tridentados relatados na literatura limitam-se aos ligantes do tipo O,N,O-doador. Não foram encontrados estudos contendo complexos organoestânicos multinucleares envolvendo ligantes tridentados do tipo O,O,O-doador com estruturas resolvidas por difração de raios X em monocristal.

1.3. Corantes organoestânicos

A bibliografia revela poucos estudos sistemáticos envolvendo os espectros UV-VIS de derivados organoestânicos de corantes. Um estudo relata síntese e estudos espectroscópicos de complexos organoestânicos com quinalizarina (1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona), alizarina e o azocorante 5-fenilazo-8-quinolinol e observa um acentuado deslocamento batocrômico referente ao ligante livre em todos os complexos [22]. Em um trabalho realizado por nosso grupo de pesquisa, onde relata-se a síntese de dois complexos organoestânicos do tipo $[Bu_2SnL]$ e $[Me_2SnL]$ com um azocorante [23], o mesmo foi observado. Verificou-se, nesses complexos, uma mudança de coloração drástica de laranja para violeta e houve deslocamento do máximo de absorbância para comprimento de onda maior em torno de 130 nm comparado com o ligante livre. Os complexos dibutilestânico e dimetilestânico foram preparados utilizando o azocorante 2,2'-dihidroxi-azobenzeno como agente complexante.

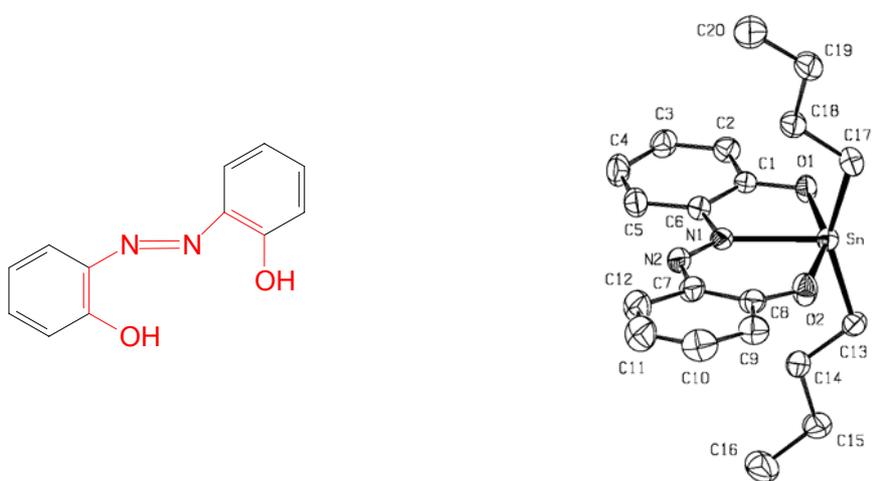


FIGURA 9 - Estrutura molecular do azocorante 2,2'-dihidroxi-azobenzeno (H₂L) e estrutura molecular (ORTEP) do complexo dibutilestânico $[Bu_2SnL]$ [23]

Os compostos organoestânicos não apresentam propriedades de mordente. Apesar disso, ao se complexarem com moléculas corantes, os grupos orgânicos proporcionam maior caráter hidrofóbico, o que confere maior solubilidade em solventes apolares e abre perspectivas para outras aplicações.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principal objetivo sintetizar novos complexos organoestânicos envolvendo corantes pertencentes a classe das hidroxiantraquinonas. A partir da síntese, procurou-se caracterizar os complexos obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e na região do ultravioleta-visível, análise elementar (C, H e S), ponto de fusão e, quando possível, caracterizar por espectroscopia de ressonância magnética nuclear dos núcleos ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn em solução.

Procurou-se ainda determinar as estruturas dos complexos obtidos por difração de raios X em monocristal.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Compostos com alizarina

A primeira síntese consistiu na reação da alizarina (H_2Aliz) com óxido de dibutilestanho na proporção molar 1:1, em metanol (equação 1). Durante a reação, houve mudança na cor da solução de amarelo fosco para violeta escuro. Após o término da reação, formou-se um precipitado microcristalino de cor púrpura (composto 1A).



Com base nas valências dos átomos de oxigênio e estanho, esperava-se, dessa forma, a desprotonação total do ligante e a formação de um composto contendo átomo de estanho tetracoordenado, conforme a Fig. 10.

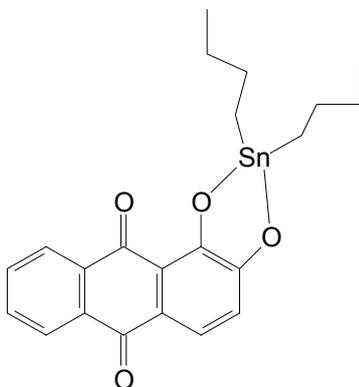
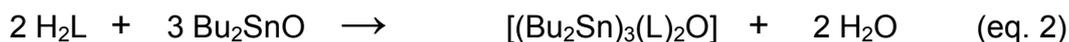


FIGURA 10 – Estrutura esperada para reação de H_2Aliz com Bu_2SnO

Entretanto, os resultados fornecidos pelos espectros de RMN em $CDCl_3$ do composto 1A não estavam de acordo com a proporção molar 1:1. Os espectros indicaram a existência de dois centros metálicos não equivalentes na proporção 2:1 e, sugeriam, ainda, a existência de duas moléculas de $(Aliz)^{2-}$ para cada três átomos de estanho.

Recristalizou-se o composto 1A em uma mistura de etanol e clorofórmio. A difração de raios X revelou a formação de um novo composto na proporção molar de 1:1, contendo uma molécula de H₂O coordenada ao metal e uma molécula de etanol incorporada à rede cristalina como solvato (composto 2A). No entanto, os resultados dos espectros de RMN desses cristais foram idênticos aos resultados de RMN obtidos anteriormente para o produto 1A, o que indicava uma decomposição do composto na proporção molar 1:1 e a formação de produto com átomos de estanho e ligante na proporção 3:2.

Realizou-se uma reação entre óxido de dibutilestanho e alizarina proporção molar 3:2 em metanol, a fim de isolar o composto com essa proporção. Obteve-se um precipitado microcristalino de cor vermelha intensa (composto 3A).



O espectro de infravermelho indicou diferença significativa entre o composto obtido nessa reação e os compostos 1A e 2A. Os espectros de RMN eram idênticos aos espectros obtidos anteriormente, estando condizentes com a proporção molar utilizada na reação. Contudo, não se obteve cristais adequados para determinação de estrutura por difração de raios X.

A fim de adquirir maiores informações sobre o comportamento do composto 1A em solução, obteve-se espectros de RMN de ¹H em uma mistura de CDCl₃ e DMSO-d₆. Ocorreram mudanças significativas em relação ao espectro de RMN em CDCl₃. Obtiveram-se, então, espectros do composto em DMSO-d₆ puro, os quais indicaram a existência de um tipo de sítio de estanho na mesma proporção que o ligante.

A solução contendo mistura de CDCl₃ e DMSO-d₆ foi deixada em repouso e forneceu cristais muito pequenos de forma definida. O espectro de infravermelho desse material mostrou que a molécula de DMSO-d₆ se coordenou ao metal. O composto contendo DMSO como co-ligante (composto 4A) também foi obtido por reação direta do óxido de dibutilestanho com alizarina em uma mistura de clorofórmio e dimetilsulfóxido.



A difração de raios X dos cristais obtidos dessa reação revelou a existência de centros metálicos equivalentes contendo uma molécula de DMSO coordenada ao metal, o que confirma os resultados obtidos nos espectros de RMN e de infravermelho.

Para obter derivados análogos dimetilestânicos, realizou-se uma reação de alizarina com diclorodimetilestanho em presença de hidróxido de sódio, de acordo com a equação 4. O sólido obtido de cor púrpura (composto 5A) precipitou-se durante a reação.



Os espectros de RMN em DMSO- d_6 sugeriram que todos os átomos de estanho são equivalentes. Entretanto, não foi possível obter cristais adequados para a difração de raios X devido à baixa solubilidade do composto em solventes usuais.

Dessa forma, foram obtidos cinco novos compostos organoestânicos com alizarina, os quais foram codificados de acordo com a Tab. 1. A seguir, serão discutidas detalhadamente as informações provenientes de cada caracterização.

TABELA 1 – Codificação dos complexos organoestânicos com alizarina

Complexos com Alizarina	Código
$[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^*$	1A
$[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$	2A
$[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}]^*$	3A
$[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]$	4A
$[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Aliz})]^*$	5A

* A composição dos compostos 1A, 3A e 5A foram estimadas de acordo com os dados analíticos e espectroscópicos

3.1.1 Espectrometria de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho, apesar da complexidade do esqueleto carbônico dos ligantes antraquinônicos, foi elucidativa quanto a ocorrência da reação e características estruturais dos compostos obtidos. O deslocamento de algumas bandas, devido aos modos normais de vibração dos ligantes afetados pela coordenação, e as bandas de estiramento $\nu(\text{C-H})$ referente aos grupos alquilas ligados ao átomo de estanho inicialmente indicaram a formação de novos compostos.

Nos compostos 3A e 4A, o indício de reação foi evidenciado por meio do desaparecimento da banda referente ao $\nu(\text{O-H})$, indicando desprotonação de grupos hidroxílicos do ligante. Entretanto, quando um grupo hidroxila se encontra vizinho a um grupo carbonila, o $\nu(\text{O-H})$ não é observado no espectro, devido a efeitos relacionados à ligação de hidrogênio existente entre o próton fenólico e o átomo de oxigênio quinóide vizinho^[24], conforme mostrada na Fig. 11.

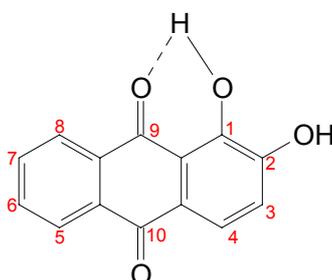


FIGURA 11 – Ilustração da ligação de hidrogênio entre o próton fenólico e o átomo de oxigênio quinóide vizinho da alizarina

O grupo fenólico adjacente ao átomo de oxigênio quinóide apenas provoca uma diminuição na frequência de absorção da banda referente ao estiramento (C=O). O grupo fenólico na posição 2 é que efetivamente origina uma banda larga com máximo em 3400 cm^{-1} para H_2Aliz (Fig. 12).

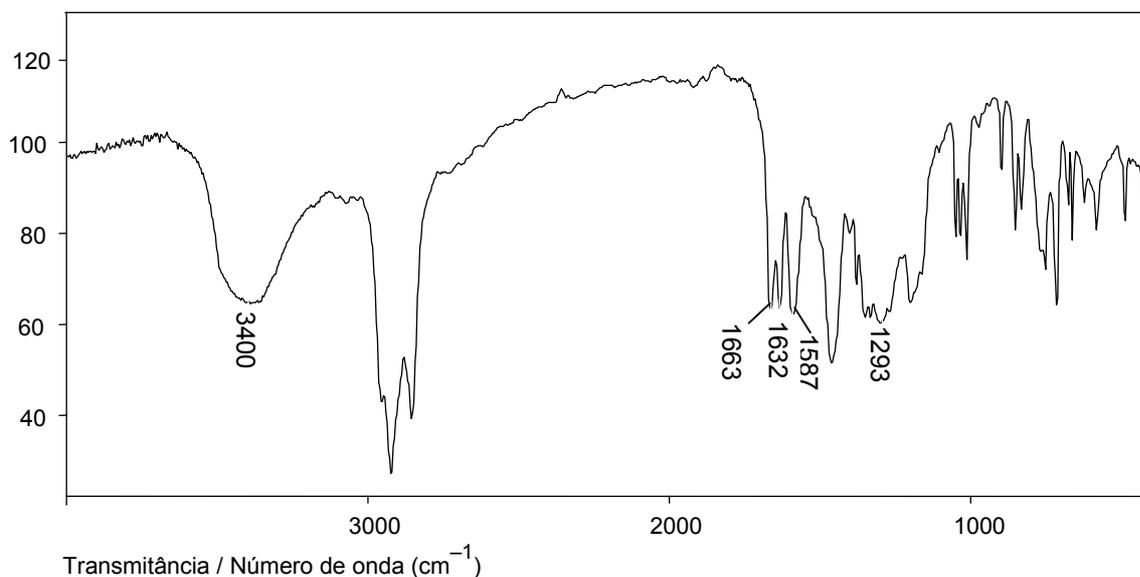


FIGURA 12 – Espectro de IV em nujol da alizarina

Para alizarina, surgem duas bandas referentes ao estiramento (C=O), as quais aparecem em 1663 cm⁻¹ (carbonila na posição 10) e 1633 cm⁻¹ (carbonila na posição 9). Em todos os complexos, a banda referente à freqüência de estiramento do grupo carbonila não coordenado surge na faixa de 1610 – 1650 cm⁻¹. Devido à coordenação ao átomo de estanho, a freqüência de estiramento da ligação C=O coordenada desloca-se para valores menores de freqüência, aparecendo no intervalo entre 1510 – 1530 cm⁻¹[22].

Quanto às freqüências de absorção referentes às ligações envolvendo diretamente o átomo de estanho, essas são de difícil identificação para esses complexos, pois os ligantes hidroxiantraquinônicos também exibem bandas na mesma faixa de absorção (abaixo de 700 cm⁻¹)^[25]. Ainda assim, é possível identificar nos espectros a banda referente à freqüência de estiramento antissimétrico (Sn–C₂) na região entre 500 – 650 cm⁻¹.

A Tab. 2 mostra as principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos complexos sintetizados com alizarina.

TABELA 2 – Principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos complexos com alizarina

Composto	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})_{\text{coord}}$	$\nu(\text{C-O})_{\text{coord}}$	$\nu(\text{Sn-C}_2)$
Alizarina	3400	---	---	---
1A / 2A	3665; 3408; 3185	1518	1285; 1252	589
3A	---	1534	1277; 1248	599
4A	---	1515	1281; 1252	591
5A	3465; 3345	1531	1286; 1251	592

Os espectros de IV dos compostos 1A e 2A são idênticos. Entretanto, os compostos não são iguais, pois o composto 1A foi sintetizado em metanol e o composto 2A foi recristalizado em etanol, contendo uma molécula desse solvente incorporado à rede cristalina como solvato. Os espectros em nujol apresentam um sistema de absorções largas na região entre 3080 cm^{-1} e 3560 cm^{-1} e possui dois máximos em 3180 cm^{-1} e 3412 cm^{-1} (Fig. 13). O sistema, que corresponde ao modo vibracional do $\nu(\text{O-H})$, sugere a existência de moléculas de H_2O e álcool nos complexos. Dessa forma, é provável que os compostos 1A e 2A possuam estruturas semelhantes, sendo que uma molécula de metanol pode ter se incorporado à estrutura cristalina do composto 1A assim como uma molécula de etanol se incorporou a estrutura cristalina do composto 2A.

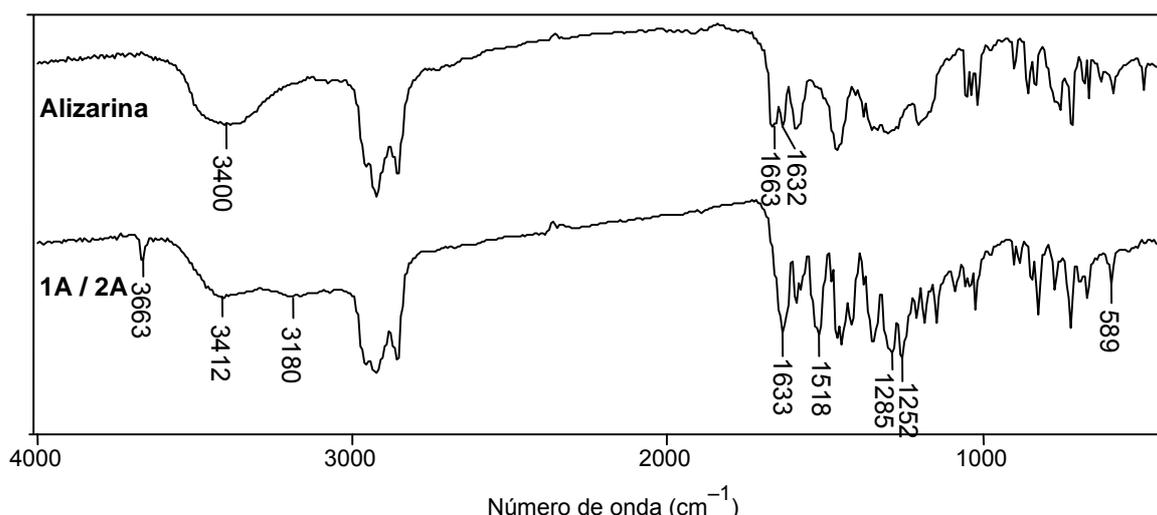


FIGURA 13 – Espectros de IV em nujol de alizarina e dos compostos 1A / 2A

O espectro de IV do composto 3A apresenta diferenças significativas em relação aos espectros dos compostos anteriores. A frequência de absorção característica ao estiramento $C=O_{\text{coord}}$ encontra-se em 1534 cm^{-1} (aproximadamente 16 cm^{-1} maior que para os compostos 1A e 2A). Na região correspondente ao $\nu(C=O)$ antraquinônico não coordenado ($1600 - 1660\text{ cm}^{-1}$), o espectro apresenta duas bandas com máximos de absorção em 1652 cm^{-1} e 1621 cm^{-1} . Os espectros dos compostos anteriores exibem apenas uma banda de absorção em 1633 cm^{-1} . Além disso, o espectro do composto 3A não mostra bandas correspondentes ao $\nu(O-H)$ (Fig. 14 e 15).

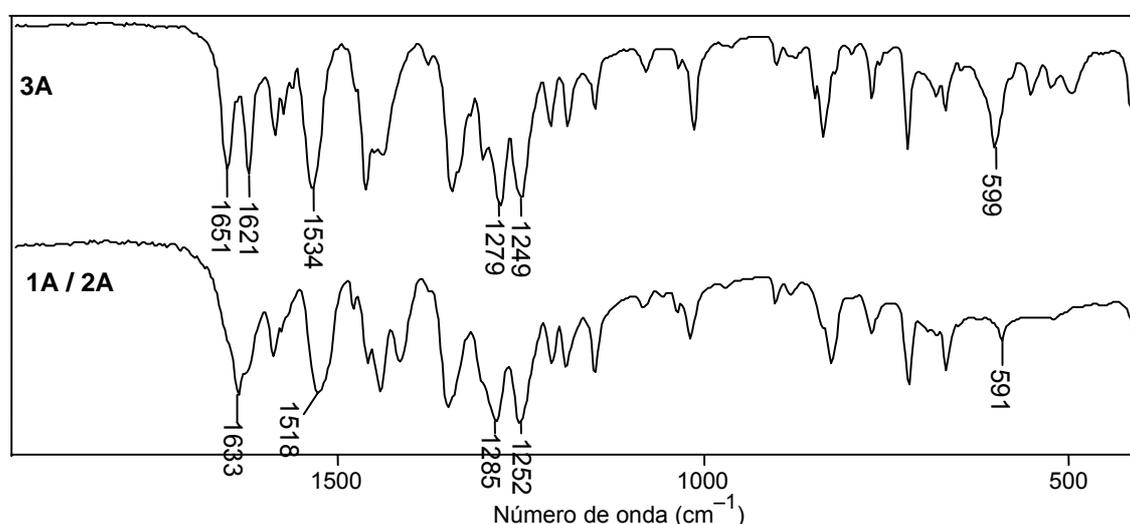


FIGURA 14 – Espectros de IV em KBr dos composto 3A e 1A / 2A

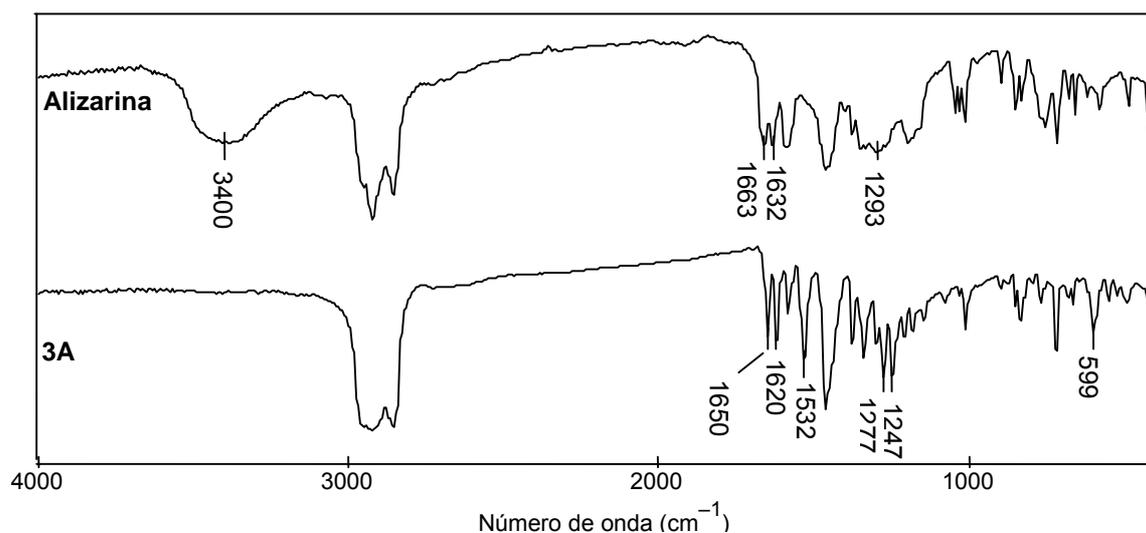


FIGURA 15 – Espectro de IV em nujol de Alizarina e do composto 3A

O espectro do composto 4A também não apresenta banda referente ao estiramento O–H, indicando a coordenação do oxigênio fenólico na posição 2. Além das bandas referentes às freqüências de estiramento listadas na tabela 2, surgem duas novas bandas originadas a partir da existência da molécula de DMSO como co-ligante. As bandas referentes aos modos de vibração ν (S=O) e ρ_r (CH₃) encontram-se em 1000 cm⁻¹ e 961 cm⁻¹, respectivamente. Em comparação às freqüências correspondentes à molécula de DMSO livre, observa-se a diminuição da freqüência de estiramento S=O de cerca de 50 cm⁻¹, o que é consistente com a coordenação ao metal pelo átomo de oxigênio^[26] (Fig. 16).

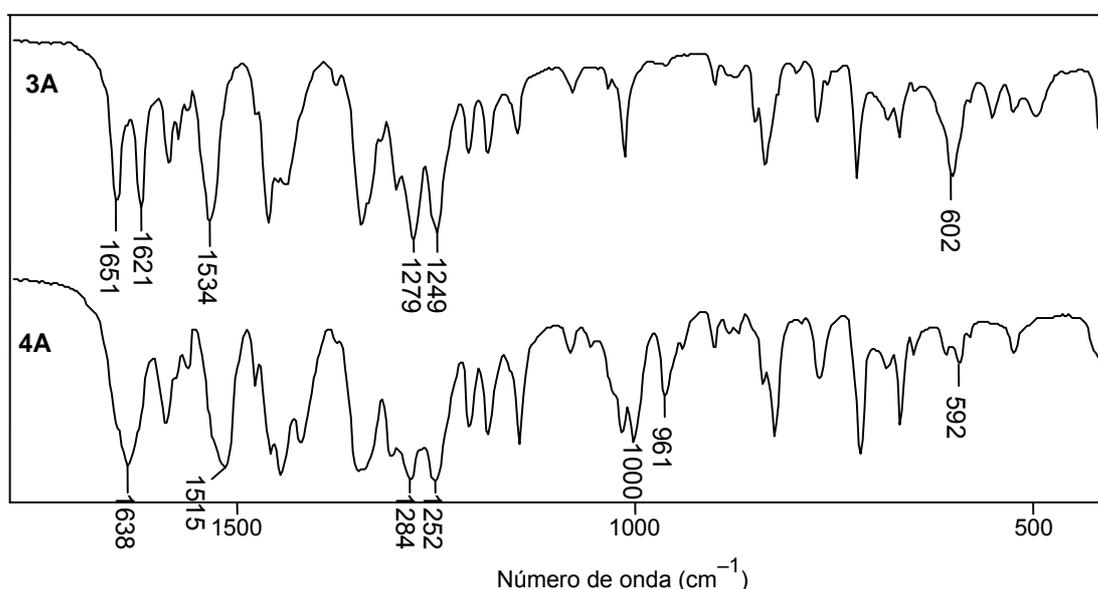


FIGURA 16 – Espectros de IV em pastilhas de KBr dos compostos 3A e 4A

Comprovou-se que a banda em 961 cm⁻¹ corresponde ao modo vibracional de deformação do tipo rocking ρ_r (CH₃), ao se comparar os espectros dos compostos obtidos a partir de DMSO e DMSO-*d*₆. No espectro do composto contendo DMSO-*d*₆, essa banda se desloca consideravelmente, uma vez que a deformação ρ_r (CD₃) não se encontra na região da freqüência de estiramento (S=O) (Fig. 17).

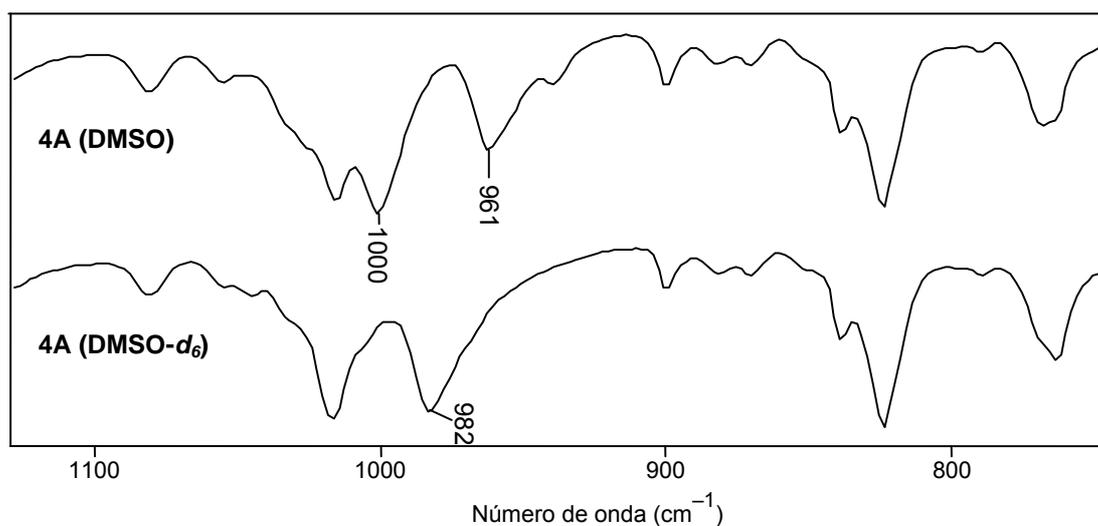


FIGURA 17 – Espectros de IV em pastilhas de KBr do composto 4A sintetizado a partir de DMSO (acima) e DMSO-*d*₆ (abaixo)

O espectro de IV do composto metílico 5A indica ocorrência da reação, devido principalmente ao surgimento da banda referente ao estiramento C=O_{coord} em 1529 cm⁻¹, conforme foi observado nos outros complexos. O espectro em nujol apresenta ainda uma larga absorção referente ao estiramento O–H com máximos em 3345 cm⁻¹ e 3463 cm⁻¹, o que sugere a existência de moléculas de H₂O ou metanol no complexo (Fig. 18).

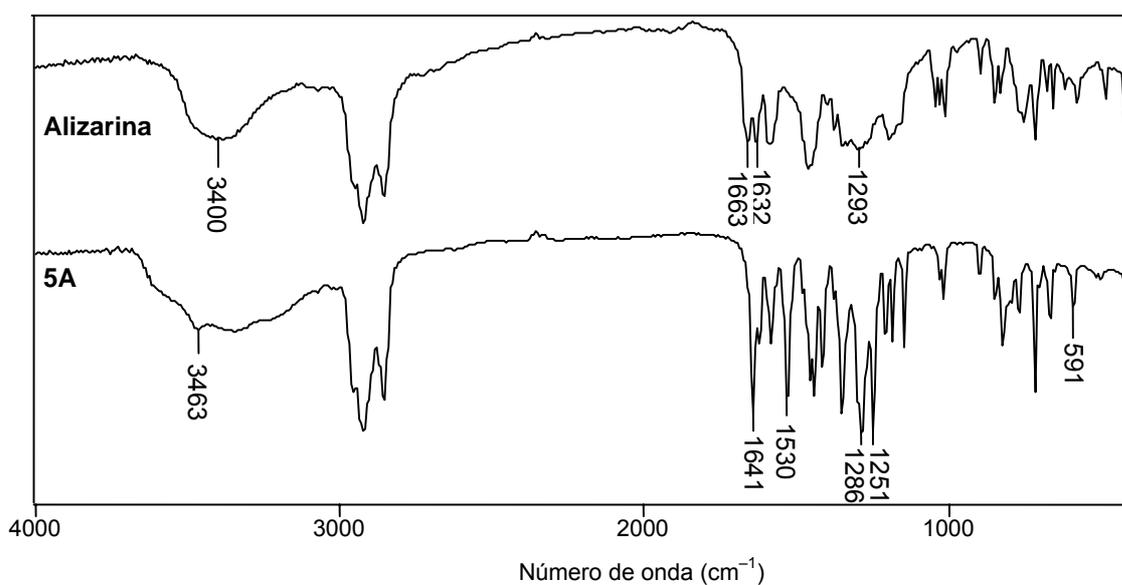


FIGURA 18 – Espectros de IV em nujol da alizarina e do composto 5A

3.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear foi uma ferramenta útil, não só na elucidação estrutural, mas também na observação do comportamento de alguns compostos em solução, fato bastante pertinente aos compostos organoestânicos.

O estanho possui dez isótopos naturais. Desses isótopos, três possuem spin nuclear (I) diferente de zero: ^{115}Sn , ^{117}Sn e ^{119}Sn . Todos eles apresentam spin nuclear igual a $\frac{1}{2}$. Observando as abundâncias relativas desses isótopos, o ^{115}Sn é o isótopo menos favorável espectroscopicamente devido a sua baixa abundância (0,34%). Com relação aos outros dois isótopos, o ^{119}Sn é o mais utilizado para estudos de RMN, pois possui razão giromagnética ligeiramente mais alta e é o isótopo mais abundante (8,58%)^[10, 27]. Para os espectros de RMN de ^{119}Sn , os deslocamentos químicos são medidos utilizando-se Me_4Sn como referência externa, onde $\delta = 0$. O sinal observado é geralmente simples e não apresenta efeitos de solvente a não ser que este se coordene ao estanho. Pequenas variações na densidade eletrônica em torno do átomo de estanho podem provocar grandes variações no deslocamento químico e estes podem alcançar valores entre +4000 a -2500 ppm^[9, 27]. Um aumento no número de coordenação do estanho tende a deslocar δ para maiores valores absolutos, uma vez que o aumento da densidade eletrônica sobre o átomo de estanho causa um aumento na blindagem do centro metálico. Outros fatores, como, por exemplo, eletronegatividade, circulação de carga e impedimento estérico de grupos substituintes, podem influir na blindagem do átomo de estanho (IV), e conseqüentemente, no deslocamento químico do sinal de ressonância.

Sendo assim, os compostos foram estudados por RMN multinuclear (^1H , ^{13}C e ^{119}Sn) quando possível.

Os espectros de RMN do complexante H_2Aliz foram obtidos em DMSO-d_6 e CDCl_3 à temperatura ambiente e serviram como referência para os espectros dos complexos, fornecendo, assim, informações a respeito do modo de coordenação dessas moléculas ao centro metálico. O espectro de DMSO-d_6 RMN de ^1H , o qual se encontra em anexo (RMN 1), fornece quatro grupos de sinais referentes aos

prótons aromáticos na região entre 7,20 – 8,26 ppm. Nessa região, existem dois dubletos ($^3J = 8,3$ Hz) em 7,24 e 7,67 ppm referentes aos prótons nas posições 3 e 4, respectivamente. Os outros dois grupos de sinais são multipletos assimétricos. O grupo que se encontra na região entre 7,87 – 7,97 ppm refere-se aos prótons 6 e 7. O outro multipletos na região entre 8,14 – 8,26 ppm corresponde aos prótons nas posições 5 e 8. O posicionamento dos multipletos referentes a esses prótons é um parâmetro útil para avaliar o envolvimento do oxigênio 9 na esfera de coordenação. Para alizarina, esses prótons encontram-se em ambientes eletrônicos semelhantes e provocam sinais com deslocamento químico muito próximo.

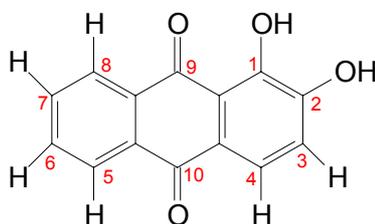


FIGURA 19 – Estrutura molecular da alizarina e numeração padrão

Com relação aos prótons dos grupos fenólicos, no espectro de 1H em DMSO- d_6 observam-se dois sinais referentes a esses grupos em 11,00 e 12,62 ppm, sendo que o sinal largo em 11,00 ppm refere-se ao próton do grupo 1-fenolato. No espectro de 1H em $CDCl_3$ (RMN 2) apenas um grupo fenólico pode ser identificado. O espectro apresenta um dubleto em 12,82 ppm ($^4J = 0,7$ Hz), o qual se refere ao próton pertencente ao grupo 2-fenolato e o seu acoplamento com o próton da posição 3. Por sua vez, o sinal referente ao próton 3, em 7,28 ppm, é um duplo dubleto, que confirma o acoplamento entre este próton e o próton do grupo fenólico 2 ($^4J = 0,7$ Hz). A constante de acoplamento de maior magnitude ($^3J = 8,3$ Hz) corresponde ao acoplamento com o próton da posição 4. No mesmo espectro verifica-se ainda um dubleto em 7,86 ppm ($^3J = 8,3$ Hz) referente ao próton 4, um multipletos entre 7,77 – 7,86 ppm referente aos prótons 6 e 7 e um multipletos entre 8,29 – 8,34 ppm referente aos prótons 5 e 8.

Os espectros de RMN de 1H , ^{13}C e ^{119}Sn em $CDCl_3$ dos compostos 1A, 2A e 3A não apresentam diferenças. Os espectros de RMN de 1H (RMN 4) contém

dois tripletos em 0,67 ppm e 0,92 ppm ($^3J = 7,5$ Hz) na proporção 1:2, que correspondem a metilas pertencentes a dois grupos butílicos distintos. Isso implica na existência de dois átomos de estanho não equivalentes na proporção 1:2. Na região correspondente aos prótons aromáticos, existem cinco grupos de sinais. Observam-se dois dubletos em 7,04 ppm ($^3J = 8,1$ Hz) e 7,93 ppm ($^3J = 8,4$ Hz), relativos aos prótons nas posições 3 e 4, respectivamente. Em comparação ao espectro de 1H da alizarina em $CDCl_3$, verifica-se um deslocamento do dubleto referente ao próton da posição 3 para região menos desblindada, provocado pela coordenação dos átomos de oxigênio. Observam-se ainda nessa região um multipletto entre 7,80 – 7,86 ppm referente aos prótons 6 e 7, um multipletto entre 8,32 – 8,38 ppm referente ao próton 5 e outro na região entre 8,47 – 8,53 ppm referente ao próton 8. Nesse caso, a diferença entre os deslocamentos químicos referentes aos prótons 5 e 8 é mais expressiva que no espectro de 1H ($CDCl_3$) da molécula de H_2Aliz , o que evidencia mudança no ambiente químico do próton 8 devido a participação do oxigênio quinóide vizinho na esfera de coordenação.

O espectro de RMN de ^{119}Sn (RMN 6) apresenta sinais em $\delta = -123,3$ ppm, correspondente ao sítio de estanho pentacoordenado e em $\delta = -401,9$ ppm, referente ao sítio heptacoordenado. A integração revela a proporção 2:1 estanho pentacoordenado/heptacoordenado.

O sinal referente ao átomo de estanho pentacoordenado exibe três pares de satélites (Fig. 20). O par “b”, com magnitude de 208 Hz, foi tentativamente atribuído ao $^2J(^{119}Sn-^{119/117}Sn)$, de acordo com valores encontrados em complexos contendo sítios de estanho pentacoordenados e heptacoordenados como o composto da Fig. 8.^[21] Os satélites sugerem acoplamento entre os dois sítios. Os pares “a” e “c”, cujos sinais possuem intensidades semelhantes, correspondem respectivamente aos acoplamentos $^3J(^{119}Sn-^{13}C)$, em 100 Hz, e $^1J(^{119}Sn-^{13}C)$, em 585 Hz. Com base em alguns estudos contendo complexos dibutilestânicos com sítio de estanho pentacoordenado^[11, 21, 23, 28] verifica-se que os valores dessas constantes são característicos para átomos de estanho na forma de bipirâmide trigonal distorcida, uma vez que nesses estudos os valores de $^1J(^{119}Sn-^{13}C)$ variam entre 555 – 696 Hz e os valores de $^3J(^{119}Sn-^{13}C)$ variam entre 87 – 117 Hz.

Outro fator que reforça a atribuição dos três pares de satélites é a intensidade relativa desses sinais. Os isótopos ^{119}Sn e ^{117}Sn possuem maior abundância que o isótopo ^{13}C , o que pode conferir sinal mais intenso ao par “b” e sinais bem menos intensos aos outros pares.

A magnitude da constante de acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ permite ainda estimar o valor do ângulo C–Sn–C (θ) por meio de uma equação matemática proposta por Holeček ^[29], a qual relaciona os dois parâmetros para compostos butilestânicos. Utilizando-se a equação 5, o valor calculado do ângulo C–Sn–C no sítio pentacoordenado é $133,2^\circ$.

$$|^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})| = (9,99 \pm 0,73)\theta - (746 \pm 100) \quad (\text{eq. 5})$$

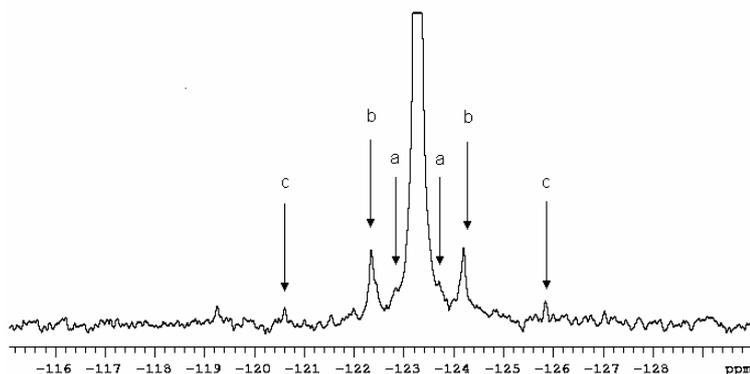


FIGURA 20 – Expansão do espectro de RMN de ^{119}Sn do composto 3A em CDCl_3 . As setas destacam os satélites de acoplamento $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ em 585 Hz (c) e $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn})$ (b) em 208 Hz e $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$, em 100 Hz (a).

Sendo assim, os compostos 1A e 2A, quando dissolvidos em clorofórmio, sofrem dissociação de acordo com a equação 6, adquirindo a conformação estrutural do composto 3A, que contém três átomos de estanho para cada duas moléculas de ligante. Propôs-se, então, uma estrutura para o composto 3A, a qual se encontra de acordo com os dados espectroscópicos (Fig. 21).

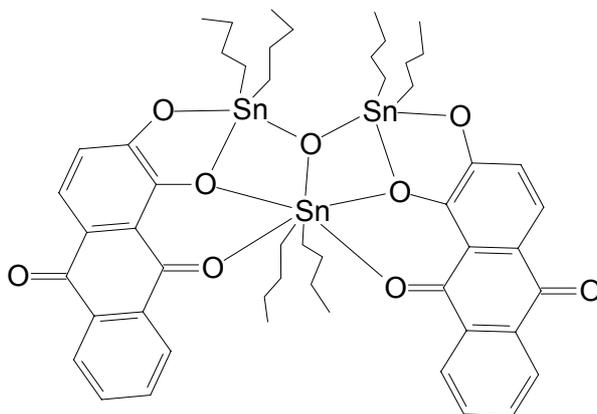
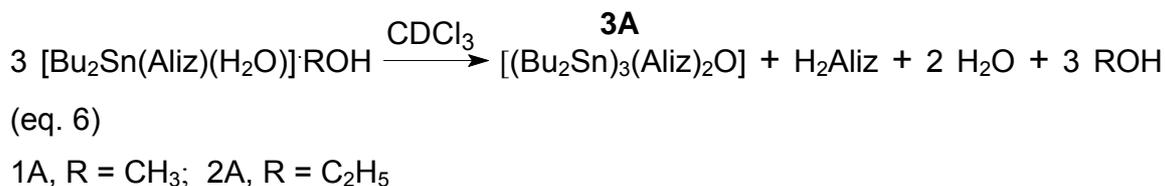


FIGURA 21 – Estrutura proposta para o composto 3A

A molécula de álcool deixa de estabilizar a rede cristalina por ligações de hidrogênio. Conseqüentemente, ocorre a saída da molécula de H₂O da esfera de coordenação e o composto adquire conformação estrutural contendo três átomos de estanho (dois pentacoordenados e um heptacoordenado) para cada duas moléculas do ligante (Aliz)²⁻. Não foi possível obter os espectros de RMN desses compostos em metanol para eventualmente evitar a saída da molécula de H₂O da esfera de coordenação, pois o composto não apresentou solubilidade adequada no solvente.

A fim de obter maiores informações sobre o comportamento do composto 1A em solução, obteve-se um espectro de RMN de ¹H do composto em CDCl₃ contendo 20% de DMSO-d₆ (RMN 7). Além dos deslocamentos observados no espectro de ¹H contendo somente CDCl₃, verificou-se o surgimento de um novo tripleto referente a uma metila em 0,85 ppm, o qual revela a existência de um grupo butílico adicional e evidencia a formação de um novo composto com a adição de DMSO-d₆. O espectro apresenta ainda um sinal em 3,34 ppm, que pode estar relacionado a existência de metanol proveniente da estrutura inicial do

composto 1A. Considerando que o composto 1A contém estrutura semelhante ao composto 2A, quando ele é dissolvido em uma mistura de CDCl_3 e DMSO-d_6 , pode-se inferir que ocorre uma mudança na esfera de coordenação desse composto além da decomposição referente a equação 6, ou seja, ocorre a substituição da molécula de H_2O pela molécula de DMSO , conforme a equação 7.



O composto de composição $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}]$ (3A) também sofre decomposição quando dissolvido em dimetilsulfóxido, conforme a equação 8.



O fato foi verificado por meio do espectro de RMN de ^1H do composto 3A em CDCl_3 contendo 20 % de DMSO-d_6 (RMN 8). O espectro também apresenta um tripleto adicional em 0,86 ppm, que corresponde a uma nova metila pertencente a um grupo butílico não equivalente aos dois grupos butílicos da estrutura inicial.

O espectro de ^1H do composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]$ (4A) em DMSO-d_6 (RMN 8) apresenta um único tripleto referente a metila em 0,78 ppm (t, $^3J = 7,5$ Hz), o que implica na existência de grupos butílicos equivalentes e, conseqüentemente, de um único tipo de átomo de estanho. A região referente aos prótons aromáticos indica que o átomo de oxigênio quinóide da posição 9 não se envolve na esfera de coordenação, pois sinais referente aos prótons 5 e 8 se sobrepõem, sugerindo ambientes eletrônicos semelhantes para esses prótons. O espectro de RMN de ^{119}Sn (RMN 10) encontra-se de acordo com as observações do espectro de próton, pois apresenta um único sinal em $-172,8$ ppm, o qual revela a existência de um único centro metálico pentacoordenado. Dessa forma, o composto 4A, em solução, contém um átomo de estanho coordenado aos dois átomos de oxigênio fenolato do ligante, à molécula de DMSO e aos grupos butílicos equivalentes, conforme a Fig. 22.

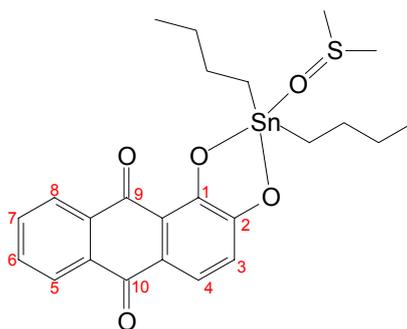


FIGURA 22 – Estrutura do composto 4A em DMSO.

Os espectros de RMN do composto metílico 5A foram adquiridos em DMSO- d_6 (RMN 11), sendo que o espectro de ^1H foi obtido à temperatura ambiente e o espectro de ^{119}Sn foi obtido a 75 °C, devido à solubilidade limitada em DMSO. O espectro de próton apresenta um único singlete referente aos grupos metílicos em 0,69 ppm. O sinal exibe um par de satélites referentes ao acoplamento $^2J(^1\text{H} - ^{119}\text{Sn})$, com magnitude de 96 Hz. A existência de um único sinal indica que existem somente átomos de estanho equivalentes. A região aromática sugere o não envolvimento do átomo de oxigênio 9 na esfera de coordenação, devido a existência de um único multiplete referente aos prótons 5 e 8. O espectro de ^{119}Sn exibe um sinal largo em -138,7 ppm, que sugere a existência de um único tipo de estanho pentacoordenado. Os espectros apresentam características semelhantes às encontradas nos espectros do composto 4A. Assim, pode-se inferir que a esfera de coordenação em solução é composta por dois grupos metílicos, dois átomos de oxigênio fenolato do ligante e um átomo de oxigênio pertencente a molécula de DMSO.

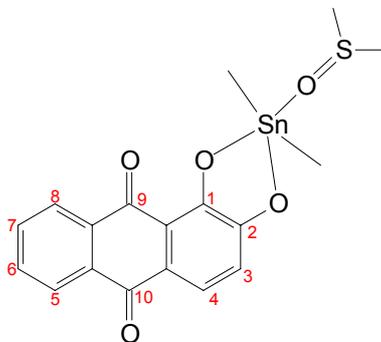


FIGURA 23 – Estrutura do composto 5A em DMSO.

3.1.4 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A formação de um complexo metálico com um corante contendo sistema quelante resulta numa mudança da cor original. Isso ocorre devido à incorporação do átomo metálico ao sistema deslocalizado de elétrons do corante^[6]. Esse fenômeno pode ser facilmente observado com o auxílio da espectroscopia de absorção no UV-Vis. Comparando-se o espectro eletrônico do corante e o espectro do seu respectivo complexo, verifica-se, muitas vezes, que ocorre um deslocamento batocrômico, ou seja, ocorre um deslocamento do máximo de absorbância para comprimento de onda maior originando a mudança da cor.

Para todos os complexos o deslocamento batocrômico foi observado (Tab. 3), sendo que o maior valor de deslocamento, de 60 nm (Fig. 24), está associado ao composto 3A, o qual contém três átomos de estanho para cada duas moléculas de ligante em sua estrutura.

TABELA 3 – Dados espectrais de UV-Vis para alizarina e os respectivos complexos em C₂H₅OH.

Composto	λ_{\max} (nm)	ϵ^* (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Cor
Alizarina	434	2871	Amarelo fosco
1A**	484	---	Púrpura
2A	483	4010	Púrpura
3A	494	4725	Vermelho intenso
4A	482	5967	Púrpura
5A**	477	---	Púrpura

* Valores de ϵ referentes a uma unidade da molécula corante;

** Para os compostos 1A e 5A, o cálculo de ϵ não foi possível, pois a composição dos complexos não está confirmada, o que inviabiliza o cálculo da concentração.

Com relação aos complexos organoestânicos, as bandas originadas a partir da absorção no visível se devem unicamente a transições internas $\pi - \pi^*$ no ligante antraquinônico^[6]. Mudança nas densidades eletrônicas parciais dos átomos

devido a complexação contribui para o deslocamento batocrômico. E esse efeito é reforçado pela alta eletronegatividade do íon de Sn (IV).

A complexação também provoca o aumento considerável da absorptividade molar (ϵ), o que proporciona uma propriedade interessante para o uso desses complexos como corantes. Pela lei de Lambert-Beer^[30], a qual indica que valores altos de ϵ implicam em menores concentrações do complexo corante, pode-se inferir que é necessário menor concentração do complexo para que se obtenha cores intensas em processos de tingimento.

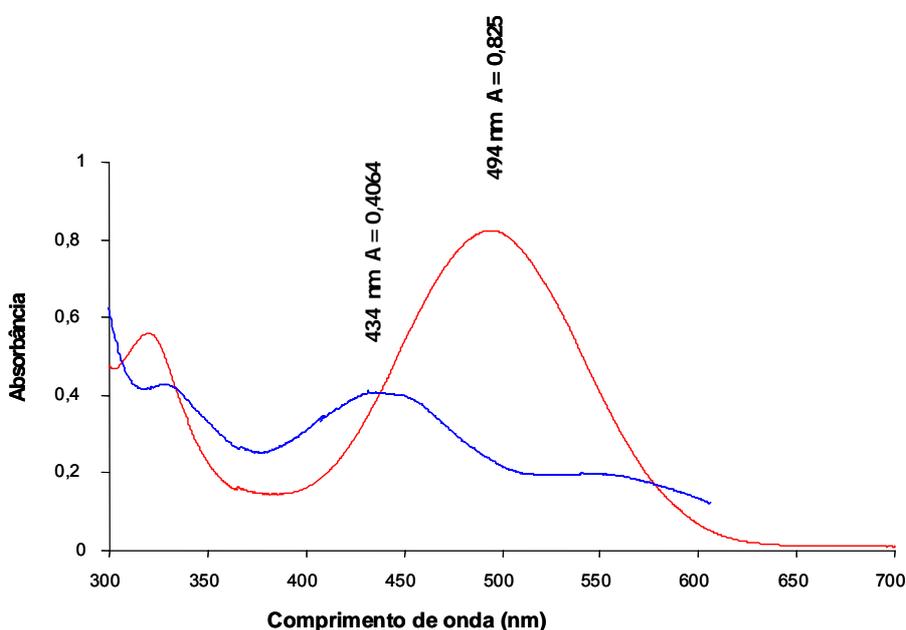


Fig. 24 - Espectros de UV-Vis da alizarina livre (azul) e do complexo $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}]$ (3A) (vermelho)

3.1.4 Difração de Raios X em Monocristais

Dentre os compostos com alizarina, foi possível determinar as estruturas dos compostos 2A e 4A, sendo que as estruturas moleculares determinadas estão de acordo com todas as caracterizações anteriores. Esses compostos são dímeros que contém átomos de estanho heptacoordenados. O modo de coordenação do ligante $(\text{Aliz})^{2-}$ em todos os compostos é idêntico ao modo de coordenação dos complexos históricos de $\text{Ca}/\text{Al}^{[6]}$, onde os átomos de oxigênio

1,2-fenolatos e o oxigênio quinóide vizinho estão envolvidos na coordenação com os átomos de estanho formando anéis quelatos fundidos de cinco e de seis membros.

3.1.4.1 Estrutura Molecular do Composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ (2A)

O composto cristaliza no grupo espacial triclínico $P\bar{1}$ com $a = 9,4812(2)$ Å, $b = 10,5207(2)$ Å, $c = 13,3513(2)$ Å, $\alpha = 67,753(1)^\circ$, $\beta = 78,231(1)^\circ$, $\gamma = 70,246(1)^\circ$ e $Z = 2$. A estrutura molecular corresponde a dímeros de $[(\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O}))_2]$ com duas moléculas de etanol solvatos.

O centro geométrico da molécula consiste em um anel Sn_2O_2 centrossimétrico planar, onde os átomos de estanho são heptacoordenados em forma de bipirâmide pentagonal distorcida. Os grupos butílicos encontram-se nas posições axiais formando um ângulo C–Sn–C de $174,8(4)^\circ$. As posições meridionais são ocupadas por quatro átomos de oxigênio do ligante (Aliz)²⁻, formando quelatos de cinco e seis membros, e por uma molécula de H_2O . As moléculas de etanol encontram-se envolvidas em uma complicada rede de ligações de hidrogênio.

A construção da estrutura dimérica ocorre por meio da formação do anel central Sn_2O_2 , onde o átomo de oxigênio tricoordenado corresponde ao átomo de oxigênio fenolato adjacente ao átomo de oxigênio quinóide. A ponte Sn–O–Sn apresenta assimetria, com distâncias de ligação Sn–O de $2,383(2)$ e $2,311(2)$ Å em magnitude. Esses valores são menores que a soma dos raios de van der Waals ($2,17$ Å para o estanho e $1,52$ Å para oxigênio)^[31]. Os ângulos O–Sn–O e Sn–O–Sn são respectivamente de $70,15(5)^\circ$ e $109,85(6)^\circ$. O ângulo de torção Sn–O...Sn–O é de $0,0^\circ$, evidenciando a planaridade do anel Sn_2O_2 .

A soma dos ângulos equatoriais em torno dos átomos de estanho é $360,16^\circ$, o que mostra pequenos desvios à planaridade.

Com o desvio dos átomos de oxigênio do ligante, os anéis quelatos fundidos de cinco e seis membros não são coplanares. Os ângulos O–Sn–O nesses anéis são de $71,55(5)^\circ$ e $71,92(5)^\circ$, com o menor valor referente ao anel de

seis membros. As distâncias C14–O4 e C1–O1, referentes aos átomos de oxigênio adjacente e não adjacente ao oxigênio quinóide, são, respectivamente, de 1,322(3) e 1,320(3) Å. As distâncias das ligações C=O coordenada e não coordenada são praticamente iguais, o que mostra que a coordenação não afeta o comprimento da ligação C=O coordenada.

Os anéis dos dois ligantes se desviam em eixos opostos entre si. A distância entre os planos formados pelos anéis extremos dos esqueletos antraquinônicos é de 1,62 Å (Fig. 26).

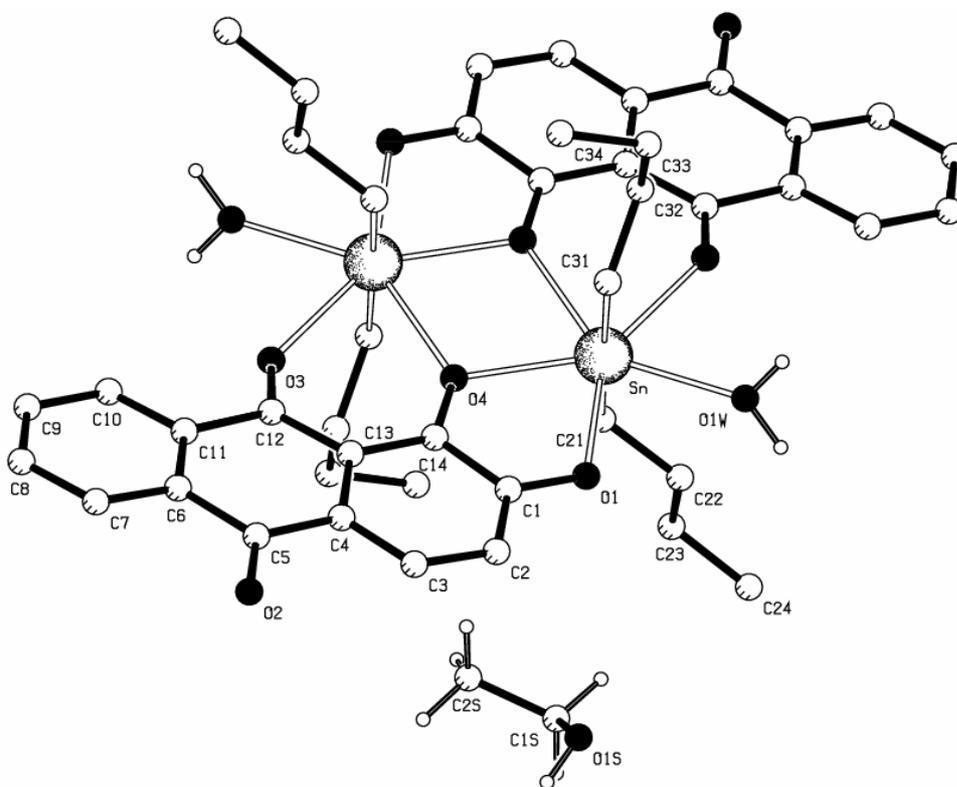


FIGURA 25 – Estrutura molecular do composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ (2A) – Com exceção dos átomos de hidrogênio das moléculas de H_2O e de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

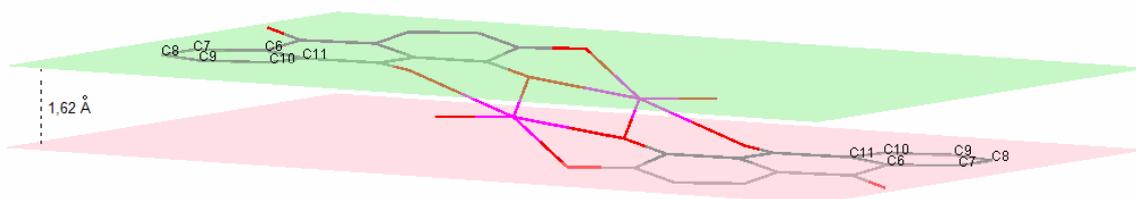


FIGURA 26 – Planos formados pelos anéis extremos do esqueleto antraquinônico. Os grupos butílicos e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

TABELA 4 – Principais distâncias (Å) e ângulos (°) do complexo $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ (2A)

Sn-C(21)	2,128(2)
Sn-C(31)	2,130(2)
Sn-O(1)	2,171(2)
Sn-O(4) ⁱ	2,311(2)
Sn-O(4)	2,384(2)
Sn-O(3)	2,379(2)
Sn-O1W	2,301(2)
O(1)-C(1)	1,320(3)
O(2)-C(5)	1,236(3)
O(3)-C(12)	1,238(3)
O(4)-C(14)	1,322(3)
C(21)-Sn-C(31)	174,72(11)
O(1) ⁱ -Sn-O(4) ⁱ	71,92(5)
O(1) ⁱ -Sn-O1W	76,06(6)
O(4) ⁱ -Sn-O(4)	70,15(6)
O1W-Sn-O(3)	70,48(7)
O(3)-Sn(1)-O(4)	71,55(5)
Sn ⁱ -O(4)-Sn	109,85(6)

As ligações de hidrogênio intermoleculares formam uma rede de cadeias paralelas entre si, na forma de degraus, que se estende ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *c* (Fig. 27). O átomo O1 do ligante interage com um dos átomos de hidrogênio da molécula de H₂O (O1W) de outro dímero para formação de uma cadeia ao longo do eixo cristalográfico *a*. A molécula de etanol é responsável pela interação entre as cadeias formadas: o átomo O1S do etanol interage com o outro átomo de hidrogênio da molécula de H₂O e o átomo de

hidrogênio do grupo OH da molécula do álcool, por sua vez, interage com o átomo O2 do ligante pertencente à outra cadeia, estendendo a rede cristalina ao longo do eixo cristalográfico *c*.

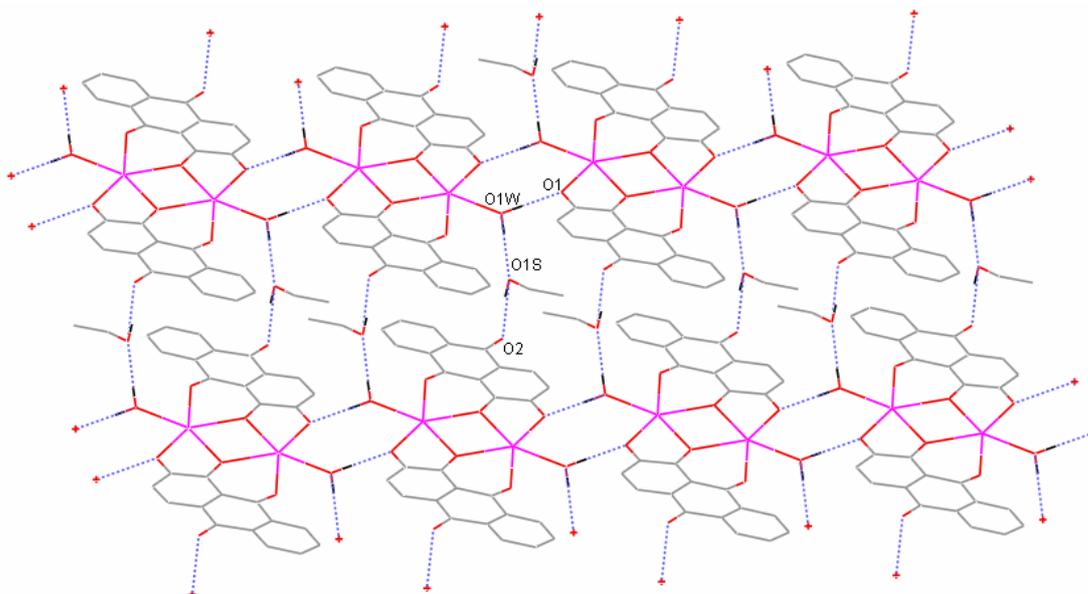


FIGURA 27 – Cadeias bidimensionais formadas ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *c* por meio de ligações de hidrogênio intermoleculares no composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ (2A)

Espera-se que o composto 1A possua estrutura molecular semelhante a estrutura determinada para composto 2A, uma vez que os dados de análise elemental do composto 1A são consistentes com a composição $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{CH}_3\text{OH}]$ e os espectros de infravermelho desses compostos são idênticos.

3.1.4.2 Estrutura Molecular do Composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]_2$ (4A)

Em contraste às espécies monoméricas em solução, o composto 4A é um dímero com estrutura molecular semelhante à estrutura do composto anterior. Cristaliza-se no grupo espacial triclinico $P\bar{1}$, com $a = 10,2360(3)$ Å, $b = 11,8310(3)$ Å, $c = 11,8780(3)$ Å, $\alpha = 69,379(2)^\circ$, $\beta = 71,096(2)^\circ$, $\gamma = 70,525(2)^\circ$ e $Z = 2$. O

dímero disposto sobre um centro de inversão cristalográfico contém dois átomos de estanho heptacoordenado com geometria de coordenação de bipirâmide pentagonal ligeiramente distorcida. Os grupos butílicos ocupam as posições axiais com ângulos C–Sn–C de $161,0(1)^\circ$. As posições meridionais são ocupadas pelos quatro átomos de oxigênio do ligante e por um oxigênio do DMSO.

A formação do anel Sn_2O_2 ocorre por meio do átomo de oxigênio fenolato adjacente ao átomo de oxigênio quinóide, assim como no composto 2A. As ligações em ponte Sn–O–Sn são consideravelmente assimétricas, com comprimentos de ligação Sn–O de 2,212(2) e 2,582(2) Å. Os valores são menores que a soma do raio de van der Waals de 3,69 Å^[31]. Os ângulos O–Sn–O e Sn–O–Sn são de $70,70^\circ$ e $109,30^\circ$, respectivamente. Outra semelhança entre os compostos 2A e 4A é a planaridade do anel Sn_2O_2 , confirmada pelo ângulo de torção Sn–O…Sn–O igual a $0,0^\circ$.

A soma dos ângulos entre o átomo de estanho e os átomos pertencentes ao plano pentagonal é $360,4^\circ$, o que indica um pequeno desvio desses átomos à planaridade.

Quanto aos anéis quelatos, os anéis fundidos de cinco e seis membros formam, respectivamente, ângulos Sn–O–Sn de $74,91(7)^\circ$ e $66,21(3)^\circ$. A distância de ligação Sn–O mais curta, a qual se refere ao átomo de oxigênio fenolato O1, é de 2,127(2) Å. Os comprimentos de ligação C1–O1 e C2–O2 são de 1,306(3) e 1,330(3) Å. Os comprimentos de ligação C=O coordenada e não coordenada são, respectivamente, de 1,232(3) e 1,237(4) Å, o que mostra que o comprimento da ligação C=O coordenada ao metal não é afetado pela complexação.

O composto estende o desvio da planaridade ao longo dos anéis antraquinônicos, uma vez que os ligantes se desviam em direções opostas entre si. Os planos formados pelos anéis extremos dos dois ligantes se distanciam em 2,23 Å, valor consideravelmente maior ao encontrado no composto 2A (1,62 Å). O fato confirma que a estrutura do composto contendo DMSO como co-ligante possui maior desvio à planaridade.

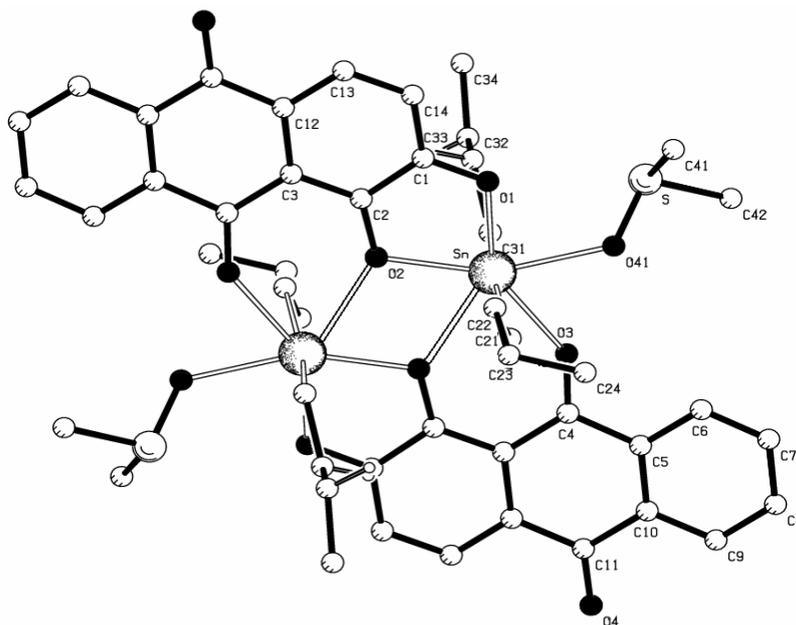


FIGURA 28 – Estrutura molecular do composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]_2$ (4A) – Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

TABELA 5 – Principais distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) do complexo $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]_2$ (4A)

Sn(1)-C(21)	2,116(3)
Sn(1)-C(31)	2,123(3)
Sn(1)-O(1)	2,127(2)
Sn(1)-O(2) ⁱ	2,212(2)
Sn(1)-O(2)	2,582(2)
Sn(1)-O(3)	2,4716(18)
Sn(1)-O(41)	2,322(2)
O(1)-C(1)	1,306(3)
O(2)-C(2)	1,330(3)
O(3)-C(4)	1,232(3)
O(4)-C(11)	1,237(4)
O(41)-S(1A)	1,506(2)
C(21)-Sn(1)-C(31)	161,00(11)
O(1)-Sn(1)-O(2) ⁱ	74,91(7)
O(1)-Sn(1)-O(41)	77,15(8)
O(2) ⁱ -Sn(1)-O(2)	70,70(3)
O(41)-Sn(1)-O(3)	71,44(7)
O(3)-Sn(1)-O(2)	66,21(3)
Sn(1) ⁱ -O(2)-Sn(1)	109,30(3)

3.2 Compostos com purpurina

Seguiu-se a mesma linha de raciocínio proposta para os compostos com alizarina. Reagiu-se óxido de dibutilestanho com purpurina na proporção molar 1:1, em metanol, de acordo com a equação 1 e obteve-se um sólido escuro de cor púrpura (composto 1P). Esperava-se a desprotonação dos grupos fenólicos das posições 1 e 2 para a formação de um quelato de cinco membros, conforme a Fig. 29.

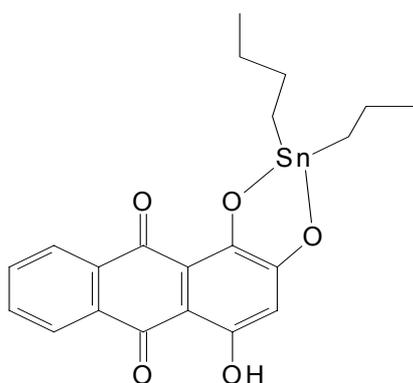


FIGURA 29 – Estrutura molecular esperada para o produto da reação entre Bu_2SnO e H_3Purp

No entanto, os espectros de RMN revelaram que os átomos de estanho e o ligante estavam na proporção 3:2. A análise elementar do composto 1P é consistente com a composição $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$. Obtiveram-se cristais adequados para a difração de raios X somente em acetona, pois tentativas em outros solventes, como a mistura de clorofórmio e metanol, falharam. A estrutura cristalina estava de acordo com os resultados propostos pela RMN com três átomos de estanho para cada duas moléculas do ligante.

Reagiu-se, então, óxido de dibutilestanho e purpurina na razão molar 3:2, conforme a equação 2, e o produto obtido apresentou as mesmas características espectroscópicas que o produto da primeira reação. Desse modo, a reação entre o óxido de dibutilestanho e purpurina ocorre na proporção molar 3:2 independente da proporção utilizada. O produto sintetizado nas duas reações efetivamente possui composição $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$.

Com o propósito de sintetizar outros compostos análogos aos obtidos com alizarina, reagiu-se óxido de dibutilestanho com purpurina na proporção molar 1:1 em uma mistura de clorofórmio e dimetilsulfóxido, conforme a equação 3. Obteve-se cristais de cor púrpura adequados para a difração de raios X. A difração revelou que formou-se um dímero de composição $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HPurp})(\text{DMSO})]_2$ (composto 2P), com estrutura análoga a do composto 4A, o qual também contém uma molécula de DMSO como co-ligante.

Para obtenção de derivados metilestânicos com purpurina, reagiu-se diclorodimetilestanho e o corante na razão molar 1:1 em metanol e em presença de hidróxido de sódio, conforme a equação 4. O produto (composto 3P) apresentou solubilidade baixa em solventes usuais, por isso não foi possível a obtenção de cristais adequados para a difração de raios X. O espectro de RMN de próton em DMSO revelou a existência de uma espécie majoritária semelhante ao composto 5A e outras espécies não identificadas.

A tabela 6 apresenta a codificação utilizada para os compostos organoestânicos com purpurina. O detalhamento das caracterizações, bem como a discussão das estruturas determinadas serão apresentados em seguida.

TABELA 6 – Codificação dos complexos organoestânicos com purpurina

Complexos com Purpurina	Código
$[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$	1P
$[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HPurp})(\text{DMSO})]_2$	2P
$[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{HPurp})]$	3P

3.2.1 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho dos compostos com purpurina apresentam características semelhantes às observadas nos espectros dos compostos com alizarina, devido a semelhança estrutural entre os ligantes.

O espectro de infravermelho da purpurina utilizada apresenta o estiramento $\nu(\text{O-H})$ em 3390 cm^{-1} referente ao grupo fenólico na posição 2. Da mesma forma que na alizarina, os grupos OH adjacentes ao átomo de oxigênio quinóide (posições 1 e 4) não originam bandas referentes ao $\nu(\text{O-H})$, ou seja, quando os átomos de oxigênio fenólicos 1 e 2 se envolvem na coordenação, essa banda não é observada. O $\nu(\text{C=O})$ correspondente aos dois grupos carbonilas se encontra em 1619 cm^{-1} . No entanto, comparando-se o espectro de IV de referência [32] com o espectro da purpurina utilizada, percebe-se que nesse último existe uma banda adicional em 1669 cm^{-1} , que indica a existência de alguma impureza. Tentativas de purificação por recristalização não obtiveram êxito. Contudo, nos espectros dos complexos praticamente não se observa essa banda adicional, o que reforça o fato de que a impureza é retida com a complexação. O espectro de referência encontra-se em anexo.

A tabela 7 mostra as principais bandas atribuídas aos complexos com purpurina.

TABELA 7 - Principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos complexos com purpurina

Composto	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})_{\text{coord}}$	$\nu(\text{C-O})_{\text{coord}}$	$\nu(\text{Sn-C}_2)$
Purpurina	3390	---	---	---
1P	---	1534	1298; 1259	624
2P	---	1520	1306; 1258	623
3P	3624; 3389	1525	1302; 1256	627

Os espectros de infravermelho dos produtos das reações entre óxido de dibutilestanho e purpurina nas razões molares 1:1 e 3:2 são idênticos. Pode-se inferir que a reação ocorre somente na razão 3:2, independente da proporção utilizada. Os espectros não exibem bandas referentes ao estiramento O-H, indicando o envolvimento do átomo de oxigênio fenolato 2 na esfera de coordenação (Fig. 30).

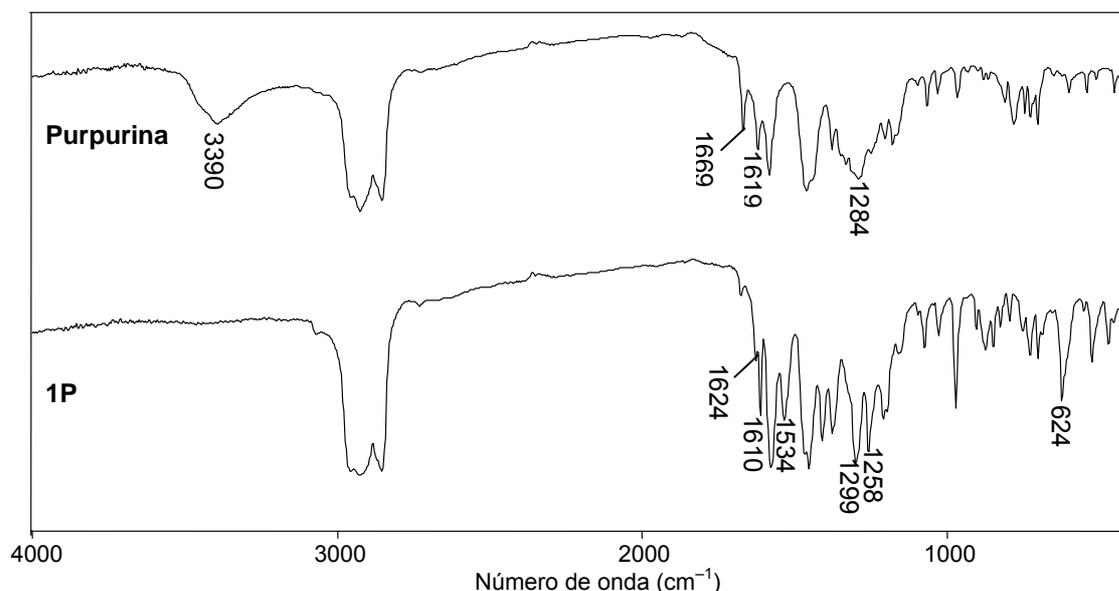


FIGURA 30 – Espectros de IV em nujol da purpurina e do composto 1P

A reação com óxido de dibutilestanho em presença de dimetilsulfóxido produziu outro complexo purpurínico (2P), análogo ao $[\text{BuSn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]_2$ (4A). O espectro de infravermelho do complexo apresenta as bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{S}=\text{O})$ e a deformação $\rho_r(\text{CH}_3)$ em 997 cm^{-1} e 954 cm^{-1} , respectivamente. Houve diminuição da frequência de $\nu(\text{S}=\text{O})$ de cerca de 50 cm^{-1} em comparação ao DMSO livre, o que confirma a coordenação ao metal pelo átomo de oxigênio (Fig. 31).

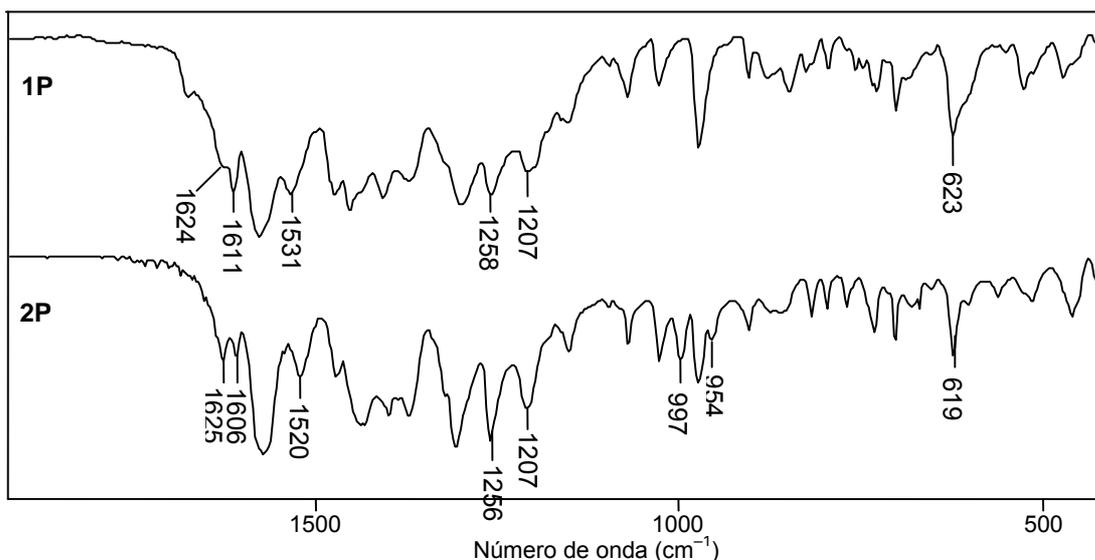


FIGURA 31 – Espectros de IV em KBr dos compostos 1P e 2P

No espectro do composto metílico 3P em nujol, o indício de reação foi observado de modo semelhante ao espectro do composto 3A. A nova banda correspondente ao estiramento C=O coordenado encontra-se em 1524 cm^{-1} . O espectro também mostra uma larga absorção na região de $3085\text{ a }3800\text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao estiramento O–H e indica a existência de molécula de água ou metanol no complexo (Fig. 32).

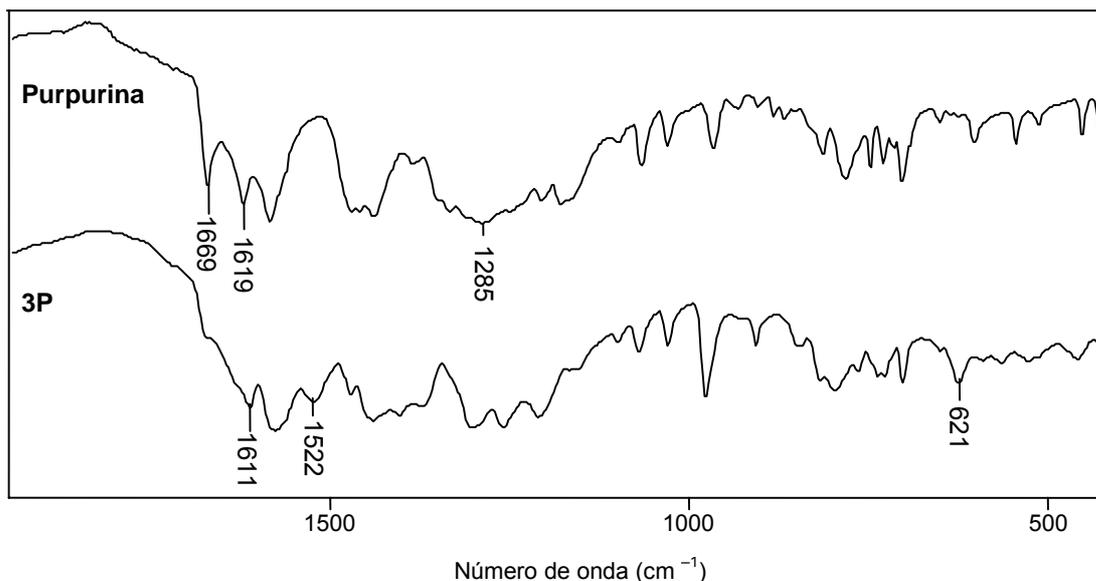


FIGURA 32 – Espectros de IV em KBr da purpurina e do composto 3P

3.2.2 Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN do complexante H_3Purp foram adquiridos em DMSO-d_6 em temperatura ambiente. O espectro de RMN de ^1H (RMN 12) apresenta um singleto referente ao próton na posição 3 em 6,62 ppm. O multipletto na região entre 7,84 – 7,94 ppm corresponde aos prótons das posições 6 e 7. Os sinais referentes aos prótons 5 e 8 se sobrepõem, originando um multipletto que compreende a região entre 8,13 – 8,20 ppm. Os prótons 5 e 8 originam sinais com praticamente os mesmos deslocamentos químicos, uma vez que se encontram em ambiente químico semelhante, devido a existência dos grupos fenólicos nas posições 1 e 4. O espectro apresenta ainda três sinais tentativamente atribuídos

aos prótons fenólicos: dois singletos em 13,24 e 13,08 ppm e um sinal largo em 11,65 ppm. Embora não se tenha na literatura informações detalhadas a respeito do espectro de RMN de referência dessa molécula, foi possível confirmar a existência de impurezas no material utilizado. O espectro de RMN de ^{13}C (RMN 13) revela a existência de, pelo menos, 17 átomos de carbono não equivalentes em contraste aos 14 átomos de carbono esperados para a molécula, concretizando a presença de impurezas no material.

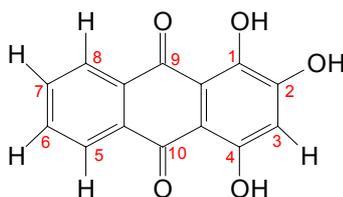


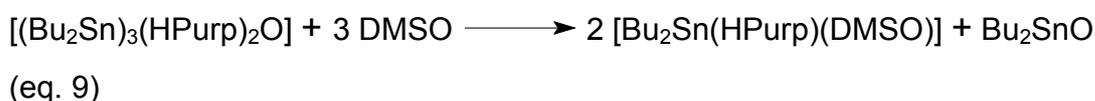
FIGURA 33 – Estrutura molecular da purpurina e numeração padrão

Os complexos contendo $(\text{HPurp})^{2-}$ como ligante apresentaram menor solubilidade em solventes usuais que os complexos contendo $(\text{Aliz})^{2-}$. Para o composto 1P, foram adquiridos os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn em CDCl_3 . Para os compostos 2P e 3P, foi possível obter somente o espectro de próton em DMSO-d_6 , devido a baixa solubilidade. O espectro de ^1H do composto 2P foi adquirido a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Os outros espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

Os espectros de RMN do composto 1P apresentaram características bastante semelhantes às encontradas nos espectros do composto 3A, o que sugere conformação estrutural análoga entre esses compostos em solventes clorados. No espectro de hidrogênio (RMN 14), são observados dois tripletos referentes ao CH_3 de dois grupos butílicos não equivalentes na proporção 1:2, centrados em 0,68 e 0,92 ppm (t, $^3\text{J} = 7,3\text{ Hz}$), o que indica a existência de dois sítios de estanho distintos nessa proporção. A região aromática confirma o envolvimento do átomo de oxigênio quinóide 9 na esfera de coordenação, pois apresenta dois multipletos distintos referentes ao próton 5 (8,39 – 8,42 ppm) e ao próton 8 (8,52 – 8,55 ppm). O espectro apresenta ainda um singlete em 14,71 ppm referente ao próton fenólico 4 do ligante, indicando que o átomo de oxigênio 4 da

(HPurp)²⁻ não se coordena ao metal. O espectro de RMN de ¹¹⁹Sn está de acordo com os resultados do espectro de hidrogênio, contendo dois sinais com $\delta = -123,6$ e $-415,8$ ppm, que evidenciam, respectivamente, a existência de um sítio pentacoordenado e um sítio heptacoordenado de Sn na proporção 2:1.

O espectro de RMN de ¹H do composto 1P em DMSO-d₆ apresenta apenas um tripleto de intensidade relevante, que corresponde ao CH₃ de um único tipo de butila. O fato sugere que o composto sofre uma decomposição com a coordenação da molécula de DMSO-d₆ ao metal, conforme a equação 9.



O espectro de RMN de ¹H do composto [Bu₂Sn(HPurp)(DMSO)] (2P) em DMSO-d₆ (RMN 17) apresenta praticamente os mesmos conjuntos de sinais observados no espectro de ¹H do composto 1P no mesmo solvente, confirmando a transformação desse último no composto 2P com a adição de dimetilsulfóxido. Observa-se único sinal referente ao CH₃ do grupo butílico em 0,81 ppm (t, ³J = 7,1 Hz), o que mostra a existência de sítios de estanho equivalentes. O espectro revela ainda que o átomo de oxigênio quinóide 9 não se envolve na coordenação, pois os sinais referentes aos prótons 5 e 8 se sobrepõem, assim como no espectro de hidrogênio da H₃Purp. Esses resultados indicam que o composto 2P, em solução, se comporta da mesma forma que o composto análogo com alizarina, uma vez que os espectros de ¹H de ambos apresentam as mesmas características. Embora não se tenha os dados referentes ao espectro de RMN ¹¹⁹Sn do composto 1P, pode-se inferir que, assim como no composto 4A, existem apenas espécies monoméricas em solução, onde o único sítio de estanho se coordena aos átomos de oxigênio fenolatos 1 e 2 do ligante, ao oxigênio da molécula de DMSO e aos grupos butílicos, conforme a Fig. 35.

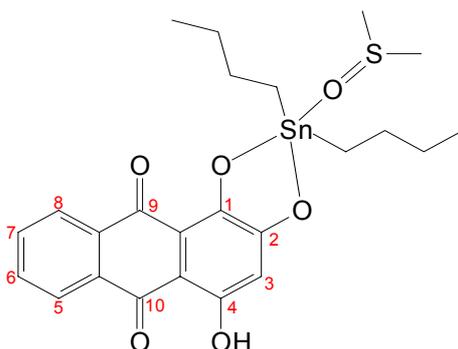


FIGURA 34 – Estrutura do composto 2P em DMSO.

O espectro do composto $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{HPurp})]$ (3P) em DMSO-d_6 (RMN 18) indica uma mistura de compostos organoestânicos. Na região referente a metila, o espectro apresenta quatro singletos que revelam um componente majoritário (s, 0,69 ppm) e outros três componentes que correspondem, pela integração, a 20% (s, 0,79 ppm), 12% (s, 0,64 ppm) e 7% (s, 0,52 ppm) do composto em maior proporção. O sinal de maior intensidade em 0,69 ppm apresenta um par de satélites referente ao acoplamento $^2J(^1\text{H} - ^{119}\text{Sn})$, com magnitude de 92 Hz, valor próximo ao encontrado no composto metílico com alizarina (96 Hz). Na região aromática, o espectro sugere que o átomo de oxigênio quinóide 9 não se coordena ao átomo de estanho, devido a sobreposição dos sinais correspondentes aos prótons 5 e 8. O próton fenólico 4 não se coordena ao átomo de estanho em solução, pois verifica-se um sinal largo em 15,28 ppm característico a esse próton. O espectro apresentou características semelhantes àsquelas observadas no espectro de próton do composto 5A. Dessa forma, pode-se inferir que quando o complexo 3P é solubilizado em dimetilsulfóxido, forma-se em componente majoritário análogo ao composto metílico com alizarina (5A).

Embora as estruturas moleculares dos compostos metílicos 5A e 3P não tenham sido determinadas, observa-se que estes se comportam de forma semelhante quando dissolvidos em dimetilsulfóxido. Os espectros de RMN indicam que a molécula de DMSO se coordena ao metal, formando, assim, compostos análogos aos compostos 4A e 2P, cujas estruturas foram resolvidas por difração de raios X. Entretanto, informações sobre a conformação estrutural

inicial dos compostos metálicos não puderam ser obtidas pela RMN, pois ambos não apresentaram solubilidade adequada para obtenção de espectros em solventes não coordenantes.

3.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Verificou-se o mesmo deslocamento batocrômico para todos os complexos de ± 20 nm com relação à purpurina livre. O deslocamento é menos expressivo que nos compostos com alizarina (Tab. 8).

TABELA 8 – Dados espectrais de UV-Vis para purpurina e os respectivos complexos em C₂H₅OH.

Composto	λ_{\max} (nm)	ϵ^* (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Cor
Purpurina	456; 483; 512	4017; 4692; 3372	Vermelho escuro
1P	477; 502; 535	8868; 12403; 10014	Púrpura
2P	475; 502; 535	8424; 11709; 9618	Púrpura
3P**	475; 502; 535	---	Púrpura

* Valores de ϵ referentes a uma unidade da molécula corante;

** Para o composto 3P, o cálculo dos valores de ϵ não foi possível, pois a composição dos complexos não está confirmada, o que inviabiliza o cálculo da concentração.

Observa-se um aumento drástico no coeficiente de extinção molar, onde os valores de ϵ referente aos complexos alcançam até o triplo dos valores de ϵ referentes a purpurina livre. Verifica-se ainda que a absorptividade molar desses compostos é maior que nos compostos com alizarina, uma vez que os compostos purpurínicos contém em sua estrutura um grupo OH adicional, o qual funciona como auxocromo e intensifica a cor^[33].

3.2.4 Difração de Raios X em Monocristais

Foram determinadas as estruturas moleculares dos compostos 1P e 2P, sendo que as estruturas obtidas estão condizentes com as caracterizações anteriores. O composto 1P é trinuclear. A determinação da estrutura desse composto auxiliou na proposta de estrutura do composto 3A, uma vez que esses compostos apresentam características espectroscópicas semelhantes. O composto 2P é um dímero análogo ao composto 4A. O modo de coordenação do ligante (HPurp)²⁻ em todos os compostos é idêntico ao modo de coordenação do ligante (Aliz)²⁻ e aos complexos históricos de Ca/Al^[6], onde os átomos de oxigênio 1,2-fenolatos e o oxigênio quinóide vizinho estão envolvidos na coordenação com os átomos de estanho formando anéis quelatos fundidos de cinco e de seis membros.

3.2.4.1 Estrutura Cristalina e Molecular do composto [(Bu₂Sn)₃(HPurp)₂O] (1P)

Os cristais do composto 1P foram obtidos a partir de evaporação lenta de uma solução acetônica. O composto cristaliza no grupo espacial monoclinico C/2c com $a = 32.781(1) \text{ \AA}$, $b = 19.475(1) \text{ \AA}$, $c = 21.045(1) \text{ \AA}$, $\beta = 127.434(2)^\circ$ e $Z = 8$.

A estrutura molecular contém um átomo de estanho heptacoordenado, dois átomos de estanho pentacoordenados, dois ligantes (Hpurp)²⁻ e por um átomo de oxigênio μ_3 -OXO, que se liga simultaneamente aos três átomos de estanho realizando uma ponte entre os metais. A estrutura, embora assimétrica, exibe um arranjo semelhante a uma borboleta, onde as asas seriam os ligantes purpurinatos, o corpo seriam os três centros metálicos e as antenas seriam os grupos butílicos dos átomos de estanho pentacoordenados Sn1 e Sn3.

O átomo de estanho central, heptacoordenado, possui geometria bipiramidal pentagonal ligeiramente distorcida. Os grupos butílicos ocupam as posições axiais com ângulo de ligação C21–Sn2–C25 de $159,4(4)^\circ$. O plano pentagonal é definido pelos átomos de oxigênio quinóide (O13 e O23) e pelos

átomos de oxigênio fenolato adjacentes (O12 e O22) de dois ligantes (Hpurp)²⁻ e pelo átomo de oxigênio tricoordenado central (O31). Embora os átomos de oxigênio fenolatos O12 e O22 sejam tricoordenados, os átomos de oxigênio quinóides possuem valores maiores de comprimentos de ligação Sn–O. A soma dos ângulos entre o átomo de estanho e os átomos pertencentes ao plano pentagonal é de 360,13°, próxima ao valor ideal de 360°.

Os átomos Sn1 e Sn3 possuem geometria bipirâmidal trigonal ligeiramente distorcida. Os grupos butílicos, que ocupam as posições axiais, formam ângulos de ligação C35–Sn1–C31 e C11–Sn3–C15 de 123,5(6)° e 131,7(5)°, respectivamente. O valor de 131,7° está muito próximo ao ângulo estimado pelos dados de RMN para o composto análogo 3A (133,2°). As posições equatoriais são ocupadas pelos oxigênios fenolatos do ligante e pelo átomo O31. Os valores dos comprimentos das ligações O11–Sn1 e O12–Sn1 são 2,135(5) e 2,126(9) Å, enquanto as ligações O21–Sn3 e O22–Sn3 medem 2,129(5) e 2,137(5) Å, respectivamente, o que mostra que os átomos Sn1 e Sn3 são cristalograficamente não equivalentes.

O átomo de oxigênio tricoordenado O31, realiza uma ponte entre os três átomos de estanho e forma, juntamente com os oxigênios fenolatos O12 e O22, dois anéis Sn₂O₂ fundidos. Os comprimentos de ligação Sn–O, com valores entre 2,078 e 2,341 Å, embora sejam maiores que a soma dos raios covalentes dos respectivos átomos (2,06 Å), são consideravelmente menor que a soma dos raios de van der Waals de 3,69 Å^[31], o que indica uma interação significativa entre esses átomos. A existência de átomos de estanho com geometrias diferentes na mesma unidade cíclica Sn₂O₂ provoca a formação de pontes Sn–O–Sn assimétricas com ângulos Sn–O–Sn variando entre 102,7(2) e 113,3(2)° e ângulos O–Sn–O entre 69,2 (2) e 73,6(2)°. Os ângulos de torção O31–Sn1–O12–Sn2 de -7,1(2)° e O31–Sn3–O22–Sn2 de -6,5(2)° indicam que os anéis não são coplanares.

O modo de coordenação tridentado do ligante permite a formação de anéis quelatos fundidos de cinco e de seis membros com ângulos O–Sn–O variando entre 69,2(2) e 74,9(2)°. Os ângulos menores referem-se ao plano pentagonal que envolve o átomo de estanho heptacoordenado. A menor distância Sn–O está

relacionada ao átomo de oxigênio fenolato da posição antraquinônica 2, uma vez que este também não se envolve não plano pentagonal e, conseqüentemente, não sofre influência dos efeitos estéricos pertinentes a esse plano. Os comprimentos de ligação C101–O11, C102–O12, C201–O21, C202–O22, que referem-se as ligações C–O coordenadas, são de, respectivamente, 1,309(9), 1,363(7), 1,302(10) e 1,337(8) Å, sendo que as distâncias de ligação mais longas estão relacionadas aos átomos de oxigênio tricoordenados, devido a maior densidade eletrônica em torno desses átomos. Os comprimentos das ligações C=O coordenadas de 1,249(8) Å para C203–O23 e 1,244(8) Å para C104–O13, são mais curtos que os comprimentos das ligações C=O não coordenadas, de 1,254(7) Å para C111–O14 e 1,274(9) Å para C211–O24, o que indica que não houve diminuição da ordem de ligação referente ao grupo C=O coordenado ao metal.

A coordenação provoca a distorção do anel antraquinônico. Conseqüentemente, os ligantes não são coplanares. As extremidades da estrutura antraquinônica dos dois ligantes que não se envolvem na esfera de coordenação se desviam em direções opostas formando diedros com ângulo diedral de 13,42°, conforme a Fig. 36.

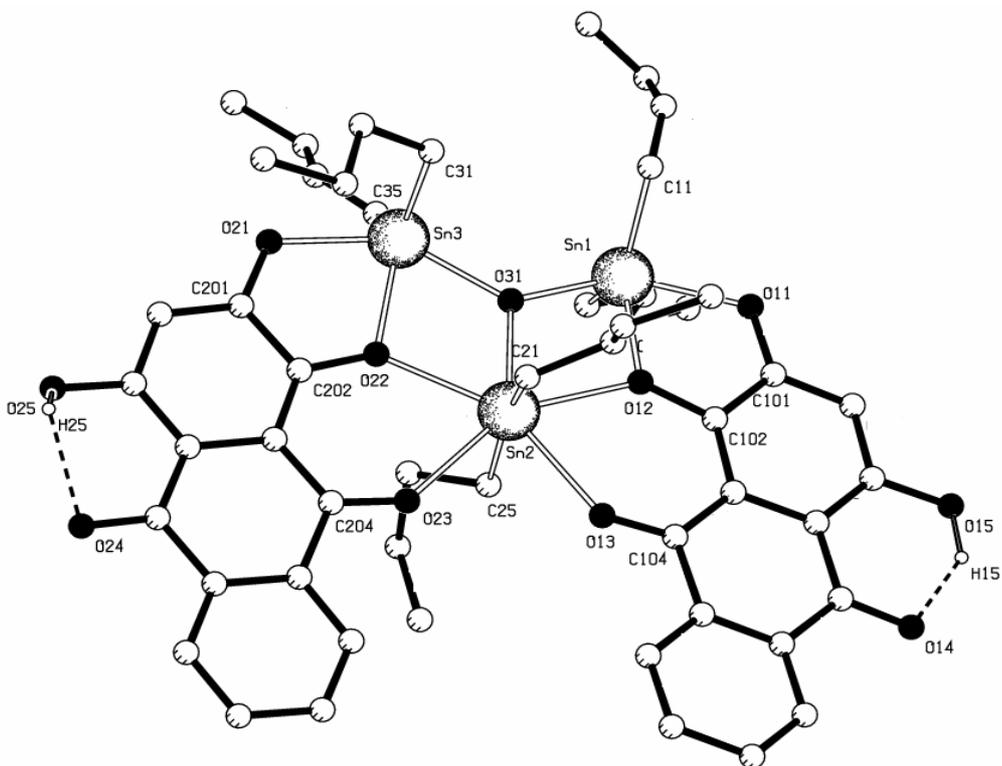


FIGURA 35 – Estrutura molecular do composto $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$ (**1P**) – Com exceção do H25 e H15, os demais átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. A ligação tracejada indica ligação de hidrogênio. $\text{O}(15)\text{--H}(15) = 0,983 \text{ \AA}$; $\text{H}(15)\text{--O}(14) = 1,679 \text{ \AA}$; $\text{O}(15)\text{--O}(14) = 2,511 \text{ \AA}$; $\text{O}(15)\text{--H}(15)\cdots\text{O}(14) = 139,69^\circ$; $\text{O}(25)\text{--H}(25) = 0,840 \text{ \AA}$; $\text{H}(25)\text{--O}(24) = 2,048 \text{ \AA}$; $\text{O}(25)\text{--O}(24) = 2,496 \text{ \AA}$; $\text{O}(25)\text{--H}(25)\cdots\text{O}(24) = 112,75^\circ$

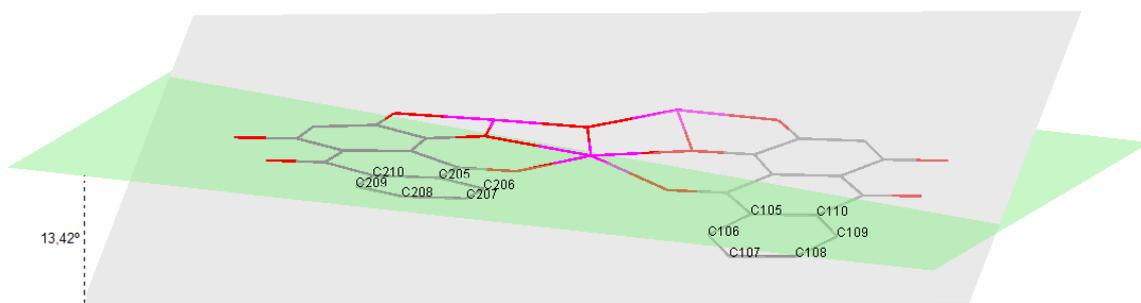


FIGURA 36 – Ângulos diedros formados a partir dos planos definidos pelos átomos C105 – C110 (cinza) e C205 – C210 (verde). Os grupos butílicos e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

TABELA 9 – Principais distâncias (Å) e ângulos (°) do complexo [(Bu₂Sn)₃(HPurp)₂O] (1P)

Sn(1)-O(31)	2,078(5)	O(31)-Sn(1)-O(12)	73,21(17)
Sn(1)-O(12)	2,126(5)	O(31)-Sn(1)-C(11)	98,6(3)
Sn(1)-C(11)	2,126(9)	O(12)-Sn(1)-C(11)	117,9(3)
Sn(1)-C(15)	2,130(9)	C(11)-Sn(1)-C(15)	131,7(5)
Sn(1)-O(11)	2,135(5)	O(31)-Sn(1)-O(11)	148,0(2)
Sn(2)-O(31)	2,095(5)	O(12)-Sn(1)-O(11)	74,91(19)
Sn(2)-C(21)	2,103(7)	C(21)-Sn(2)-C(25)	159,4(4)
Sn(2)-C(25)	2,105(7)	O(31)-Sn(2)-O(12)	69,20(17)
Sn(2)-O(12)	2,309(4)	O(31)-Sn(2)-O(22)	69,47(17)
Sn(2)-O(22)	2,342(4)	C(21)-Sn(2)-O(22)	91,0(2)
Sn(2)-O(13)	2,409(5)	O(12)-Sn(2)-O(22)	138,66(18)
Sn(2)-O(23)	2,474(5)	O(31)-Sn(2)-O(13)	139,96(17)
Sn(3)-O(31)	2,096(4)	O(12)-Sn(2)-O(13)	70,85(17)
Sn(3)-C(35)	2,100(14)	O(22)-Sn(2)-O(13)	150,47(18)
Sn(3)-C(31)	2,125(9)	O(31)-Sn(2)-O(23)	138,65(16)
Sn(3)-O(21)	2,129(5)	C(21)-Sn(2)-O(23)	81,6(3)
Sn(3)-O(22)	2,137(5)	O(12)-Sn(2)-O(23)	152,00(16)
O(11)-C(101)	1,309(9)	O(22)-Sn(2)-O(23)	69,22(16)
O(12)-C(102)	1,363(7)	O(13)-Sn(2)-O(23)	81,39(16)
O(13)-C(104)	1,244(8)	C(35)-Sn(3)-C(31)	123,5(6)
O(21)-C(201)	1,302(10)	O(31)-Sn(3)-O(21)	148,1(2)
O(22)-C(202)	1,337(8)	O(31)-Sn(3)-O(22)	73,63(18)
O(23)-C(204)	1,249(8)	O(21)-Sn(3)-O(22)	74,81(19)
		Sn(1)-O(12)-Sn(2)	103,46(16)
		Sn(3)-O(22)-Sn(2)	102,76(18)
		Sn(1)-O(31)-Sn(2)	113,2(2)
		Sn(1)-O(31)-Sn(3)	133,5(3)
		Sn(2)-O(31)-Sn(3)	113,3(2)

3.2.4.2 Estrutura Cristalina e Molecular do Composto [Bu₂Sn(HPurp)(DMSO)]₂ (2P)

Os cristais foram obtidos a partir da evaporação lenta e parcial de uma mistura de clorofórmio e dimetilsulfóxido na proporção 8:2. O composto 2P é um dímero análogo ao composto 4A e com estrutura molecular semelhante a do composto 2A. Cristaliza-se no grupo espacial monoclinico C2/c, com $a = 22.2024(5)$ Å, $b = 12.1939(3)$ Å, $c = 19.2449(4)$ Å, $\beta = 98.4640(10)^\circ$ e $Z = 8$.

A estrutura é composta por dois átomos de estanho heptacoordenados na forma de bipirâmide pentagonal ligeiramente distorcida. As posições axiais são ocupadas pelos grupos butílicos que formam ângulos C–Sn–C de $165,7(2)^\circ$, aproximadamente 4° maior que para o composto 4A, o que indica que o plano equatorial provoca uma repulsão ligeiramente maior no composto 2P. O plano pentagonal é ocupado por um átomo de oxigênio do DMSO e por quatro átomos de oxigênio do ligante (HPurp)²⁻, sendo que um deles se coordena aos dois centros metálicos.

Assim como nos compostos 2A e 4A, o dímero contém o anel central Sn₂O₂ com a participação do átomo de oxigênio fenolato adjacente ao átomo de oxigênio quinóide. O anel possui comprimentos de ligação Sn–O de $2,266(2)$ e $2,491(2)$ Å. Os valores são menores que a soma dos raios de van der Waals de $3,69$ Å^[31]. Os ângulos O–Sn–O e Sn–O–Sn são respectivamente de $69,69^\circ$ e $110,45^\circ$. Nesse composto também se observa a planaridade no anel Sn₂O₂, confirmada pelo ângulo de torção Sn–O…Sn–O igual a $0,0^\circ$.

No composto 2P, a soma dos ângulos entre o átomo de estanho e os átomos equatoriais é $360,0^\circ$, consistente com o valor ideal de 360° . Para o composto 4A a soma é $360,4^\circ$, o que indica pequenos desvios à planaridade.

Os anéis quelatos fundidos de cinco e seis membros formam, respectivamente, ângulos Sn–O–Sn de $73,66(9)^\circ$ e $69,19(9)^\circ$. A distância Sn–O mais curta, a qual refere-se ao átomo de oxigênio fenolato O1 é $2,127(2)$ Å, igual ao composto 4A. As distâncias C1–O1 e C2–O2 são de $1,302(4)$ e $1,320(4)$ Å. As distâncias de ligação C=O coordenada e não coordenada são, respectivamente,

de 1,242(5) e 1,281(5) Å. A distância C=O não coordenada é mais longa que no composto 4A, pois o átomo de oxigênio quinóide não coordenado se envolve em uma ligação de hidrogênio intramolecular com o grupo OH adjacente.

No composto 2P, verifica-se desvio consideravelmente menor entre os anéis antraquinônicos comparado ao composto 4A. A distância entre os planos formados pelos anéis extremos dos esqueletos antraquinônicos é de 0,23 Å. O pequeno valor indica que o complexo 2P é quase planar.

Todas as diferenças estruturais encontradas entre os compostos 4A e 2P estão, obviamente, relacionadas à existência do grupo OH adicional no composto 2P. Verifica-se que o grupo confere comprimentos de ligação Sn–O mais curtos, o que desencadeia outras diferenças estruturais entre os dois compostos.

A distância de ligação S=O de 1,529 Å é ligeiramente mais longa que no composto 4A (1,506 Å), o que é condizente com os resultados dos espectros de infravermelho. A frequência de absorção referente ao estiramento S=O é ligeiramente menor, pois ligações mais longas vibram em frequências menores.

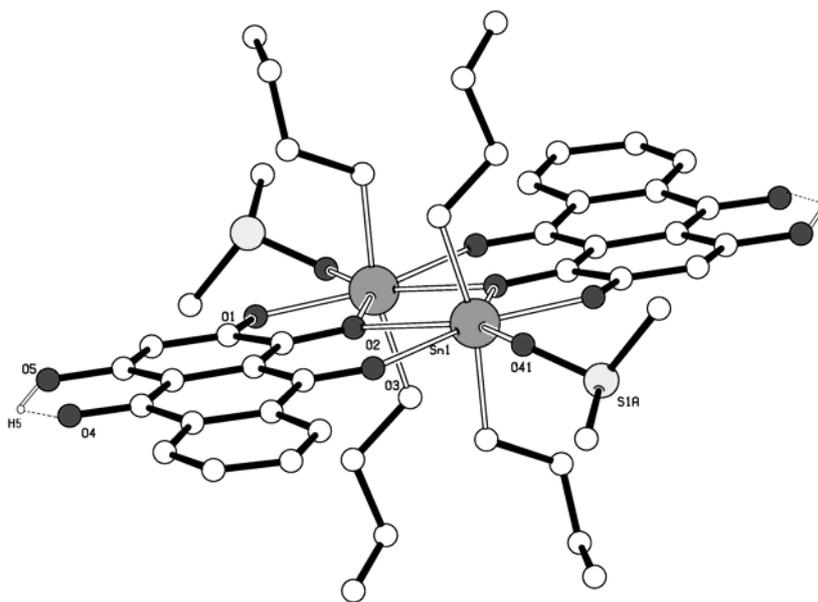


FIGURA 37 – Estrutura molecular do composto $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HPurp})(\text{DMSO})]_2$ (2P) – Com exceção do H5, os demais átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. A ligação tracejada indica ligação de hidrogênio. $\text{O}(5)\text{--H}(5) = 1,120 \text{ \AA}$; $\text{H}(5)\text{--O}(4) = 1,426 \text{ \AA}$; $\text{O}(5)\text{--O}(4) = 2,488 \text{ \AA}$; $\text{O}(5)\text{--H}(5)\cdots\text{O}(4) = 155,2^\circ$

TABELA 10 – Principais distâncias (Å) e ângulos (°) dos complexos análogos [Bu₂Sn(Aliz)(DMSO)]₂ (4A) e [Bu₂Sn(HPurp)(DMSO)]₂ (2P)

	4A	2P
Sn(1)-C(21)	2,116(3)	2,104(5)
Sn(1)-C(31)	2,123(3)	2,112(5)
Sn(1)-O(1)	2,127(2)	2,127(3)
Sn(1)-O(2) ⁱ	2,212(2)	2,266(2)
Sn(1)-O(2)	2,582(2)	2,491(2)
Sn(1)-O(3)	2,4716(18)	2,373(3)
Sn(1)-O(41)	2,322(2)	2,331(3)
O(1)-C(1)	1,306(3)	1,302(4)
O(2)-C(2)	1,330(3)	1,320(4)
O(3)-C(4)	1,232(3)	1,242(5)
O(4)-C(11)	1,237(4)	1,281(5)
O(5)-C(13)	---	1,340(5)
O(41)-S(1A)	1,506(2)	1,529(3)
C(21)-Sn(1)-C(31)	161,00(11)	165,73(19)
O(1)-Sn(1)-O(2) ⁱ	74,91(7)	73,66(9)
O(1)-Sn(1)-O(41)	77,15(8)	75,42(11)
O(2) ⁱ -Sn(1)-O(2)	70,70(3)	69,54(9)
O(41)-Sn(1)-O(3)	71,44(7)	72,23(11)
O(3)-Sn(1)-O(2)	66,21(3)	69,19 (9)
Sn(1) ⁱ -O(2)-Sn(1)	109,30(3)	110,46(9)

3.3 Conclusões

Alizarina e purpurina formam complexos diorganoestânicos do tipo $[R_2SnL]$ e $[(Bu_2Sn)_3(L)_2O]$ (R = metil ou butil; L = alizarinato²⁻ ou purpurinato²⁻). Os complexos butilestânicos apresentam boa solubilidade em solventes apolares como $CHCl_3$ e CH_2Cl_2 , em contraste aos complexos metílicos, os quais são praticamente insolúveis em solventes usuais.

Os complexos possuem cores mais intensas que os respectivos corantes na forma livre. Observa-se um aumento drástico do coeficiente de extinção molar (ϵ) acompanhado pelo deslocamento batocrômico das bandas de absorção no visível.

O modo de coordenação dos ligantes L encontrado em todos os complexos é idêntico àquele observado nos complexos históricos de cálcio e alumínio. Os ligantes L se coordenam aos átomos de estanho de forma tridentada, exclusivamente por meio dos átomos de oxigênio fenolatos nas posições 1 e 2 e pelo átomo de oxigênio quinóide adjacente, formando anéis quelatos de cinco e de seis membros. O átomo de oxigênio 1 atua como ponte formando um anel Sn_2O_2 .

Os complexos do tipo $[Bu_2SnL]$ cristalizam na forma de dímeros com átomos de estanho heptacoordenados, sendo que a esfera de coordenação contém ainda uma molécula de H_2O ou de DMSO como co-ligante. O complexo do tipo $[(Bu_2Sn)_3(L)_2O]$ possui arranjo estrutural semelhante a uma borboleta, com dois átomos de estanho pentacoordenados, um átomo de estanho heptacoordenado e os dois ligantes nas extremidades. A estrutura molecular conta também com um átomo de oxigênio do tipo μ_3 -oxo que encontra-se tricoordenado aos três átomos de estanho e forma dois anéis Sn_2O_2 .

Os complexos contendo DMSO como co-ligante apresentam espécies mononucleares em solução com sítio de estanho pentacoordenado, em contraste aos dímeros encontrados na estrutura cristalina.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes e solventes

Os solventes foram adquiridos da Vetec e Cromoline e os reagentes foram adquiridos da Aldrich, Merck, BDH e Fluka. Todos foram utilizados sem purificação.

4.2. Instrumentação e Técnicas Experimentais

As temperaturas de fusão foram determinadas em capilares abertos utilizando-se o aparelho MELT-TEMP II.

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos na Central Analítica do Instituto de Química da UnB. Utilizou-se um espectrômetro FT-IR BOMEM modelo BM 100 que compreende a região entre 4000 – 400 cm^{-1} . Todos os compostos obtiveram seus espectros registrados em pastilhas de KBr na proporção 2/150 mg e em uma emulsão em óleo mineral (nujol) mantidas entre placas de KBr.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C e ^{119}Sn , adquiridos no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UnB, foram registrados no espectrômetro VARIAN MERCURY plus 300 (300 MHz para ^1H). Os espectros foram obtidos nos solventes deuterados CDCl_3 e DMSO-d_6 , e as referências internas utilizadas foram TMS, para o os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C e SnMe_4 , para os espectros de RMN de ^{119}Sn (frequência: 111,81 Hz).

As determinações dos teores de carbono, hidrogênio e enxofre dos compostos sintetizados foram realizadas em um analisador CHNS modelo EA 1108 da FISOONS, no laboratório de Microanálise do Departamento de Química da Universidade de São Carlos – UFSCar.

Os espectros de ultravioleta-visível (UV-VIS) foram obtidos no Laboratório de Química Inorgânica Preparativa do Instituto de Química da UnB. Foi utilizado o

espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UVmini-1240 e etanol como solvente para todos os espectros.

As determinações estruturais de raios X em monocristal foram realizadas no laboratório do Grupo de Cristalografia de Pequenas Moléculas e Novos Compostos do Instituto de Física de São Carlos – USP pelo professor Javier Ellena. Para as medições, utilizou-se o difratômetro automático NONIUS KAPPA CCD, com radiação da linha K_{α} do molibdênio (0,71073) e monocromador de grafite.

4.3. Preparação dos complexos com alizarina

4.3.1 Síntese dos complexos $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (1A) e $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2A)

O complexo 1A foi preparado dissolvendo-se parcialmente 240,0 mg (1 mmol) de H_2Aliz em 50 mL de metanol sob agitação. Adicionaram-se 248,0 mg (1 mmol) de Bu_2SnO e a mistura foi colocada em refluxo durante 3 h à temperatura média de 65 °C. A solução, que inicialmente era de coloração castanha, adquiriu coloração púrpura escura. Após refluxo, a solução foi deixada em repouso por 24 h. O precipitado microcristalino de cor púrpura formado foi filtrado a pressão reduzida e secado ao ar. Rendimento: 0,915 g (88%).

O complexo 2A foi obtido a partir da recristalização do complexo 1A em uma mistura de etanol e clorofórmio na proporção (1:1). Houve formação de cristais escuros de cor púrpura na forma de prismas alongados.

Complexo 1A

- p. f.: 175°C

- Análise elementar é consistente com a composição $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$. Encontrado: C 52,49; H 5,01%; calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Sn}$ (521,18 g mol⁻¹): C 52,25; H 5,57%.

- I.V. (Nujol) cm⁻¹: 3665 (f), 3406 (f), 3201 (f), 1634 (M), 1587 (f), 1575 (mf), 1518 (M), 1415 (M), 1350 (F), 1285 (F), 1253 (F), 1209 (M), 1186 (M), 1146 (M), 1084 (f), 1017 (M), 879 (f), 843 (f), 823 (M), 719 (M), 666 (f), 589 (f),

- λ_{max} : 484 nm

Complexo 2A:

- p. f.: 212 °C

- Análise elementar: encontrado C 51,46; H 5,61%; calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Sn}$ ($535,20 \text{ g mol}^{-1}$): C 53,72 ; H 5,57%.

- IV (Nujol) cm^{-1} : idêntico ao composto 1A

- λ_{max} : 483 nm

4.3.2 Preparação do complexo $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3\text{O}(\text{Aliz})_2]$ (3A)

720,0 mg (3 mmol) de H_2Aliz foram dissolvidos parcialmente em 50 mL de metanol sob agitação e aquecimento brando (40 °C). Adicionaram-se 497,0 (2 mmol) de Bu_2SnO e a mistura foi colocada em refluxo durante 3 h com temperatura média de 65 °C. A solução, que inicialmente era de coloração castanha, adquiriu coloração vermelha intensa. Após refluxo, a solução foi deixada em repouso por 24 h. O precipitado formado foi filtrado à pressão reduzida e secado ao ar. Obteve-se 510 mg (86%). Não foi possível obter cristais adequados para a difração de raios X, pois, após diversas tentativas de recristalização em solventes usuais não coordenantes, como acetona e clorofórmio, houve formação apenas de cristais geminados.

- p. f.: 189 – 190 °C

- Análise elementar: encontrado C 50,55; H 5,42%; calculado para $\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{O}_9\text{Sn}_3$ ($1191,16 \text{ g mol}^{-1}$): C 52,25; H 5,57%.

- IV (KBr) cm^{-1} : 2957 (M), 2924 (M), 2870 (f), 1652 (M), 1622 (M), 1586 (M), 1574 (f), 1534 (F), 1460 (F), 278 (F), 1249 (F), 1209 (M), 1184 (M), 1147 (f), 1012 (M), 836 (M), 769 (f), 720 (M), 667 (f), 599 (M).

- RMN (CDCl_3) ppm ^1H : 8,50 (m, 2H, C_8H); 8,35 (m, 2H, C_5H); 7,93 (d, 2H, C_3H); 7,83 (m, 4H, C_6H , C_7H); 7,04 (d, 2H, C_4H); 1,10 – 1,76 (m, 36H, CH_2); 0,92 (t, 12H, CH_3); 0,67 (t, 6H, CH_3).

^{13}C { ^1H }: 186,4; 181,0; 162,2; 151,2; 135,0; 134,5; 134,2; 132,9; 127,2; 126,8; 124,1; 120,9; 119,2; 116,3; 33,9; 27,5; 27,4; 27,2; 26,9; 26,1; 24,5; 13,6; 13,5.

^{119}Sn { ^1H }: - 401,9 (1Sn, Sn_{hepta}); -123,3 (2Sn, Sn_{penta})

- λ_{max} : 494 nm

4.3.3 Preparação do complexo [Bu₂Sn(Aliz)(DMSO)] – Composto 4A

Foram dissolvidos 240 mg (1 mmol) de H₂Aliz em 10 mL de uma mistura de CHCl₃/DMSO (8:2) sob agitação e adicionou-se 248 mg (1 mmol) de Bu₂SnO. A mistura foi colocada em refluxo durante 6 h com temperatura média de 60 °C. Após refluxo, a solução foi imediatamente colocada em uma placa de Petri para evaporação do CHCl₃. Foram obtidos cristais de cor púrpura na forma de prismas adequados para difração de raios X após secá-los ao ar sobre papel de filtro. Rendimento: 0,414 g (83%)

- Análise elementar: encontrado C 50,73; H 5,59; S 6,79%; calculado para C₂₄H₃₀O₅SSn (549,25 g mol⁻¹): C 52,48; H 5,51; S 6,84%.

- IV (KBr) cm⁻¹: 2957 (f), 2923 (f), 2856 (f), 1638 (F), 1590 (M), 1515 (F), 1445 (F), 1341 (F), 1282 (F), 1252 (F), 1208 (M), 1184 (M), 1145 (M), 1016 (M), 1000 (M), 961 (M), 824 (M), 715 (M), 665 (M), 590 (f).

- RMN (DMSO-d₆) ppm ^1H : 8,11 (m, 2H, C₅H, C₈H); 7,77 (m, 2H, C₆H, C₇H); 7,49 (d, 1H, C₃H); 6,78 (d, 1H, C₄H); 1,17 – 1,73 (m, 12H, CH₂); 0,78 (t, 6H, CH₃)

^{119}Sn { ^1H }: - 172,8 (1Sn, Sn_{penta})

- λ_{max} : 482 nm

4.3.4 Síntese do complexo [Me₂Sn(Aliz)] – Composto 5A

Foram dissolvidos 80 mg (2 mmol) de NaOH em 50 mL de metanol sob agitação e adicionado 240 mg (1 mmol) de H₂Aliz e 219 mg (1 mmol) de

Me_2SnCl_2 . A mistura foi refluxada durante 3 h à temperatura média de 60 °C. Após resfriamento da solução, o sólido, de cor púrpura, foi filtrado a pressão reduzida. Devido a baixa solubilidade do produto em solventes usuais, não foi possível recristalizá-lo. Rendimento: 0,380 mg (94%)

- p. f.: não funde abaixo de 300 °C.

- Análise elementar é consistente com a composição $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O})]$: C 45,74; H 3,38%; calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Sn}$ ($404,97 \text{ g mol}^{-1}$): C .47,29; H 3,48%.

- IV (Nujol) cm^{-1} : 3465 (f), 3345 (f), 1642 (F), 1588 (f), 1577 (f), 1530 (M), 1417 (M), 1353 (F), 1287 (F), 1251 (F), 1208 (f), 1188 (f), 1148 (M), 1088 (mf), 1019 (f), 826 (f), 716 (M), 666 (f), 591 (f).

- RMN (DMSO- d_6) ppm: ^1H : 8,12 (m, 2H, C_5H , C_8H); 7,78 (m, 2H, C_6H , C_7H); 7,51 (d, 1H, C_3H); 6,79 (d, 1H, C_4H); 0,69 (t, 6H, CH_3).

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$: - 139,0 (1Sn, Sn_{penta})

- λ_{max} : 482 nm

4.4. Preparação dos complexos com purpurina

4.4.1 Preparação do complexo $[\text{Bu}_6\text{Sn}_3\text{O}(\text{HPurp})_2]$ – Composto 1P

A preparação é análoga à preparação do complexo alizarínico. Foram dissolvidos parcialmente 768,0 mg (3 mmol) de H_2Purp em 50 mL de metanol sob agitação e aquecimento brando (40° C). Adicionou-se 497,0 (2 mmol) de Bu_2SnO e a mistura foi refluxada durante 3 h à temperatura média de 65 °C. A solução, que inicialmente era de coloração vermelha, adquiriu coloração violeta escura. Após refluxo, a solução foi deixada em repouso por 24 h. O precipitado formado foi filtrado a pressão reduzida e secado ao ar. O rendimento da reação foi 83%. Por evaporação lenta de uma solução em acetona, foram obtidos cristais escuros de cor púrpura na forma de bastões. Rendimento: 1,223 g (83,4%)

- p. f.: não funde abaixo de 300 °C.

- Análise elementar: encontrado C 49,04; H 5,22%; calculado para $C_{52}H_{66}O_{11}Sn_3$ (1223,16 g mol⁻¹): C 50,89; H 5,42%.

- I.V. (KBr) cm⁻¹: 3069 (mf), 2955 (M), 2924 (M), 2853 (f), 1627 (mf), 1611 (M), 1575 (F), 1533 (f), 1472 (f), 1452 (F), 1406 (M), 1369 (M), 1299 (F), 1258 (M), 1208 (M), 1027 (f), 971 (M), 846 (f), 701 (f), 623 (M), 418 (f).

- RMN (CDCl₃) ppm ¹H: 14,50 (s, 2H, C₄-OH); 8,53 (m, 2H, C₈H); 8,40 (m, 2H, C₅H); 7,85 (m, 4H, C₆H, C₇H); 6,55 (s, 2H, C₃H); 1,13 – 1,74 (m, 36H, CH₂); 0,92 (t, 12H, CH₃); 0,68 (t, 6H, CH₃).

¹³C {¹H}: 184,5; 181,8; 165,5; 165,1; 150,0; 135,4; 134,4; 133,9; 132,7; 127,0; 126,6; 112,5; 108,4; 103,7; 34,4; 27,5; 27,1; 26,9; 26,1; 24,6; 13,5; 13,4.

¹¹⁹Sn {¹H}: – 415,8 (1Sn, Sn_{hepta}); –123,6 (2Sn, Sn_{penta})

- λ_{max} (nm): 477 (inflexão); 502; 535 (inflexão).

4.4.2 Preparação do complexo [Bu₂Sn(HPurp)(DMSO)] – Composto 2P

Foram dissolvidos 256 mg (1 mmol) de H₂Purp em 10 mL de uma mistura de CHCl₃/DMSO (8:2) sob agitação e adicionou-se 248 mg (1 mmol) de Bu₂SnO. A mistura foi refluxada durante 6 h à temperatura média de 60 °C. Houve mudança de cor da solução de vermelho para violeta escuro. Após refluxo, o solvente CHCl₃ foi evaporado para obter microcristais escuros de cor púrpura na forma de prismas, os quais foram secados ao ar sobre papel de filtro. Rendimento: 0,540 g (95%)

- Análise elementar: encontrado C 48,89; H 4,56 S 2,41%; calculado para C₂₄H₃₀O₆SSn (565,25 g mol⁻¹): C 51,00; H 5,35; S 5,67%.

- I.V. (KBr) cm⁻¹: 2955 (M), 2923 (M), 2853 (f), 1625 (f), 1607 (f), 1569 (F), 1520 (f), 1470 (f), 1436 (M), 1397 (M), 1370 (M), 1306 (F), 1258 (F), 1208 (M), 1026 (f), 996 (f), 973 (M), 954 (f), 973 (M), 863 (f), 702 (f), 623 (M), 418 (f).

- RMN (DMSO-d₆, 70°C) ppm ¹H: 15,11 (s, 1H, C₄-OH); 8,19 (m, 2H, C₅H, C₈H); 7,77 (m, 2H, C₆H, C₇H); 6,25 (s, 1H, C₃H); 1,23 – 1,56 (m, 12H, CH₂); 0,81 (t, 6H, CH₃)

- λ_{max} (nm): 475 (inflexão); 502; 535 (inflexão).

4.4.3 Preparação do complexo [Me₂Sn(HPurp)] – Composto 3P

Foram dissolvidos 80 mg (2 mmol) de NaOH em 50 mL de metanol sob agitação e adicionou-se 256 mg (1 mmol) de H₂Purp e 219 mg (1 mmol) de Me₂SnCl₂. A mistura foi refluxada durante 3 h à temperatura média de 60 °C. Após resfriamento da solução, o precipitado formado foi filtrado a pressão reduzida. O rendimento da reação foi 84 %. Devido a baixa solubilidade do produto em solventes usuais, não foi possível obter cristais adequados para a difração de raios X em monocristal. Rendimento: 0,338 g (84%)

- p. f.: não funde abaixo de 300 °C.

- Análise elementar é consistente com a composição [Me₂Sn(HPurp)]: C 47,69; H 3,05%; calculado para C₁₆H₁₂O₅Sn (402,96 g mol⁻¹): C . 47,53; H 2,99%.

- I.V. (Nujol) cm⁻¹: 3624 (mf), 3367 (f), 2728 (mf), 1611 (M), 1576 (F), 1524 (M), 1377 (F), 1302 (F), 1256 (F), 1208 (M), 1028 (f), 975 (M), 847 (f), 700 (f), 627 (f), 411 (mf).

- RMN (DMSO-d₆) ppm ¹H: 15,28 (s, 1H, C₄-OH); 8,17 (m, 2H, C₅H, C₈H); 7,77 (m, 2H, C₆H, C₇H); 6,24 (s, 1H, C₃H); 0,69 (t, 6H, CH₃).

- λ_{max} (nm): 475 (inflexão) ; 502; 535 (inflexão).

4.5. Preparação de compostos utilizando outros corantes hidroxiantraquinônicos

4.5.1 Reação de Bu₂SnO com 1,8-dihidroxiantraquinona (1,8-DHAQ)

240,0 mg (1 mmol) de 1,8-DHAQ foram dissolvidos parcialmente em 50 mL de metanol sob aquecimento de 60 °C e com agitação. Adicionaram-se 248,0 mg (1 mmol) de Bu₂SnO e a mistura foi refluxada durante 3 h à temperatura média de 68 °C. A solução, que inicialmente era de coloração amarela, adquiriu coloração

vermelha após adição do óxido. Após refluxo, a solução foi deixada em repouso por 24 h. O precipitado formado, de cor amarela, foi filtrado a pressão reduzida e secado ao ar. O espectro de infravermelho indicou que o precipitado obtido correspondia a 93% do reagente 1,8-DHAQ. Foram realizadas tentativas de reação em outros solventes como clorofórmio e acetona, mas o resultado obtido foi o mesmo.

4.5.2 Reação de Me_2SnCl_2 com 1,8-dihidroxiantraquinona

Foram dissolvidos 80 mg (2 mmol) de NaOH em 50 mL de metanol sob agitação e adicionados 240 mg (1 mmol) de 1,8-DHAQ e 219 mg (1 mmol) de Me_2SnCl_2 . A mistura foi refluxada durante 3 h à temperatura média de 60 ° C. Após resfriamento da solução, o precipitado formado foi filtrado a pressão reduzida. O espectro de infravermelho desse material indicou que se tratava de uma mistura das matérias-primas. Após evaporação lenta do filtrado, o sólido remanescente foi analisado e o espectro de infravermelho também indicou mistura das matérias-primas, sem indícios de reação.

4.5.3 Reação de Bu_2SnO com 1,4-dihidroxiantraquinona (quinizarina – H_2Quin)

Em um balão, foram dissolvidos completamente 120,0 mg (0,5 mmol) de H_2Quin em 30 mL de metanol sob agitação. Adicionaram-se 124,0 mg (0,5 mmol) de Bu_2SnO e a mistura foi colocada em refluxo durante 3 h com temperatura média de 65 °C. A solução, que inicialmente era de coloração amarela, adquiriu coloração vermelha após adição do óxido. Após refluxo, a solução foi deixada em repouso por 24 h. O precipitado obtido, de cor levemente amarela, foi filtrado a pressão reduzida e secado ao ar. O espectro de infravermelho do precipitado mostrou que se tratava do reagente Bu_2SnO e este foi recuperado em quase sua totalidade. Foram realizadas tentativas em outros solventes como clorofórmio e acetona, mas não se observou indício de reação.

4.5.4 Reação de Me_2SnCl_2 com 1,4-dihidroxiantraquinona (quinizarina – H_2Quin)

Foram dissolvidos 80 mg (2 mmol) de NaOH em 50 mL de metanol sob agitação e adicionou-se 240 mg (1 mmol) de quinizarina e 219 mg (1 mmol) de Me_2SnCl_2 . A mistura foi refluxada durante 3 h à temperatura média de 60 ° C. Após resfriamento da solução, o precipitado formado foi filtrado a pressão reduzida. O espectro de infravermelho indicou que houve recuperação de aproximadamente 92% da quinizarina utilizada, sem indícios de reação.

4.5.5 Reação de Bu_2SnO com 1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona (quinalizarina – H_4Qal)

Em um balão, foram dissolvidos parcialmente 136,0 mg (0,5 mmol) de quinalizarina em 50 mL de metanol e, em seguida, acrescentaram-se 124,0 mg (0,5 mmol) de Bu_2SnO . A mistura foi refluxada durante 3 h à temperatura média de 68 °C. A solução, que inicialmente era de coloração vermelha, adquiriu coloração púrpura intensa após o consumo do óxido. Após refluxo, a solução foi deixada em repouso por 24 h. O precipitado formado, de cor púrpura, foi isolado após filtração a pressão reduzida e secagem ao ar. O espectro de infravermelho indicou a formação de um novo composto e o espectro de RMN de ^{119}Sn em CDCl_3 mostrou a existência de cinco átomos de estanho não equivalentes, indicando uma possível mistura de produtos. Entretanto, mesmo após tentativas sucessivas de recristalização em diversos solventes, como acetona, clorofórmio e metanol, não foi possível isolar pelo menos um dos componentes.

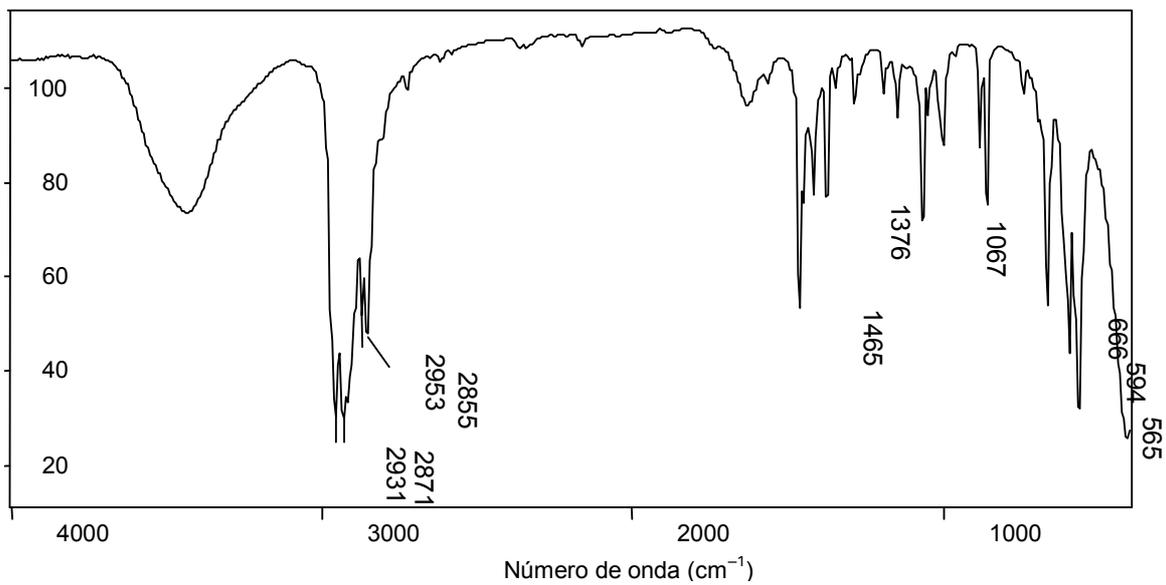
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Price In *Comprehensive Coordination Chemistry*, Gillard, R. D.; McCleverty, J. A., eds.; Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1987, p. 35.
- [2] Goldani, E.; *Period. Tchê Quim.* **2005**, 2(1), 61.
- [3] Backer, J. R.; *Principles of Biological Microtechnique, a Study of Fixation and Dyeing*, Methuen & CO LTD, London, 1958, cp. 11.
- [4] Guzel, B.; Akgerman, A; *J. Superc. Fluids* **2000**, 18, 247.
- [5] Miliani, C.; Romani, A.; Favaro, G.; *Spectrochim. Acta.* **1998**, 54a, 581.
- [6] Wunderlich, C.; Bergerhoff, G.; *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1185.
- [7] Churchill, M. R.; Keil, K. M.; Gilmartin, B. P.; Schuster J.; Keister J. B. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4361.
- [8] Churchill, M. R.; Keil, K. M.; Bright, F.V.; et. al. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5807.
- [9] Filgueiras, C. A. L. *Química Nova* **1998**, 21(2), 176.
- [10] Martins, J. C.; Biesemans, M.; Willem, R.; *Prog. Nuc. Mag. Res. Spect.* **2000**, 36, 271.
- [11] Farfán, N.; Mancilla, T.; Santillan, R.; Gutiérrez, A.; Rivera, L. S.; Beltrán, H.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3481.
- [12] Ma, C.; Han Y.; Zhang, R.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1675.
- [13] Yin, H. D.; Wang, Q. B.; Xue, S. C.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 435.
- [14] Zhou Y.; Jiang T; Ren, S.; Yu, J.; Xia, Z.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2186.
- [15] Rivera, L. S.; Tellez, R. G.; Mendoza, G. L; Pacheco, A. M.; Flores, E; Ho, H.; Barba, V.; Fernandez, F. J.; Cabirol, N.; Beltran, H.; *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5370.
- [16] Galani, A.; Demertzi, D. K.; Kourkoumelis N.; Koutsodimou, A.; Dokorou V.; Ciunik, Z.; Russo, U.; Demertzis, M. A. *Polyhedron*, **2004**, 23, 2021.
- [17] Demertzi, D. K.; Dokorou V.; Jasinski, J. P.; Opolski, A.; Wiecek, J.; Zervou, M.; Demertzis, M. A.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1800.
- [18] *SciFinder Scholar Version 2004.2, Research Program; Copyright ©2004 American Chemical Society.*
- [19] Szorcsik A.; Nagy, L.; Sletten, J.; Szalontai, G.; Kamu, E.; Fiore, T.; Pellerito, L.; Kálmán, E.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1145.

- [20] Gielen, M.; Dalil, H.; Ghys, L.; Boduszek, B.; Tiekink, E. R.; Martins, J. C.; Biesemans, M.; Willem, R; *Organometallics* **1998**, *17*, 4259.
- [21] Kayser, F.; Biesemans, M.; Bouâlam M. ; Tiekink, R. T. ; Khloufi, A. E. ; Piret, J. M. ; Bouhdid, A. ; Jurkschat, K. ; Gielen, M. ; Willem, R. ; *Organometallics*, **1994**, *13*, 1098.
- [22] Deb, B. K.; Ghosh, A. K.; *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1241.
- [23] Bessler, K. E.; Santos, J. A.; Deflon, V. M.; Lemos, S. S.; Niquet, E.; Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 742.
- [24] Flett, M. S. C.; *J. Chem. Soc.* **1948**, 1441
- [25] Poller, R. C.; *The Chemistry of Organotin Compounds*, Academic Press, New York, 1979, p. 221.
- [26] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., John Wiley, New York, 1986, pp. 269.
- [27] Bagno, A.; Casella, G. Saielli, G.; *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 37.
- [28] Holeček, J.; Nádvorník, M.; Handlíř, K.; *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 299.
- [29] Holeček, J.; Lyčka, A.; *Inorg, Chim. Acta* **1986**, *118*, L15.
- [30] McMurry, J.; *Química Inorgânica vol. 1.* 4ª ed., Ed. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1997, p. 499.
- [31] Bondi, B.; *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [32] <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS>, (Spectral Database for Organic Compounds), acessado em fevereiro de 2007.
- [33] Allinger, N. L.; Cava, P. M.; Johnson C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L.; *Química Orgânica.* 2ª ed. Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1978, p. 714.
- [34] Coppens, P.; Leiserowitz L.; Rabinovich D.; *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 1035.
- [35] Enraf-Nonius (1997-2000). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [36] Otwinowski, Z.; Minor, W; *HKL Denzo and Scalepack*. In *Methods in Enzymology*, 276, edited by C.W. Carter, Jr. & R.M. Sweet pp. 307-326, New York: Academic Press, 1997.
- [37] Sheldrick, G.M. *SHELXS-97*. Program for Crystal Structure Resolution. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [38] Sheldrick, G.M. *SHELXL-97*. Program for Crystal Structures Analysis. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [39] Blessing, R.H.; *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33.

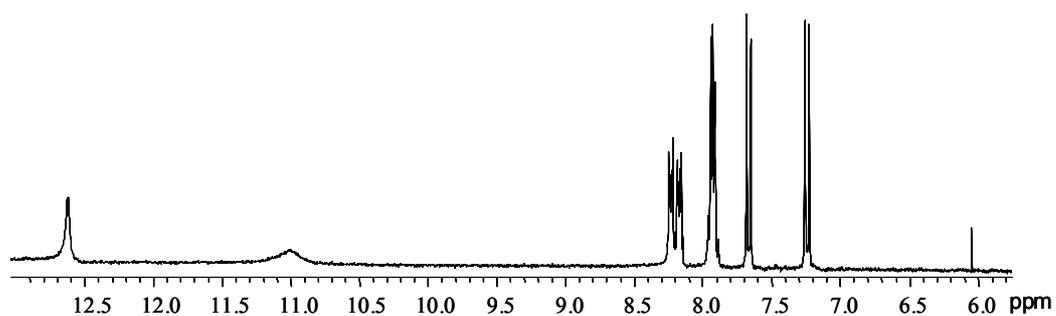
ANEXO 01: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

IV 1: Espectro de IV em KBr do Bu₂SnO

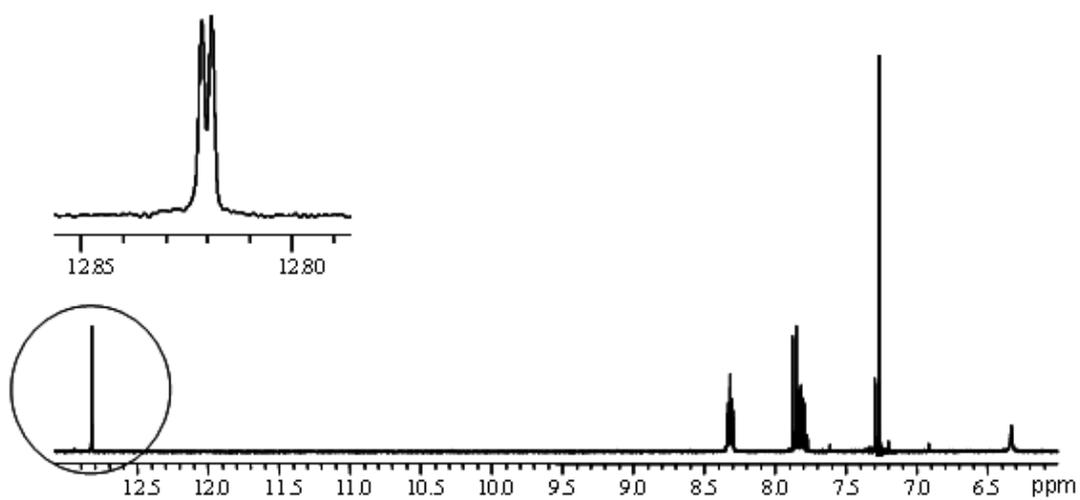


ANEXO 02: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

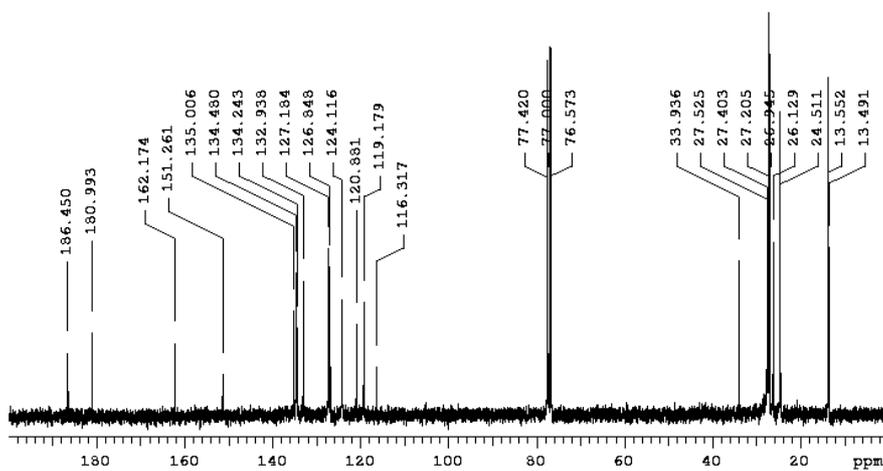
RMN 1: Espectro de RMN de ^1H da alizarina em DMSO-d_6



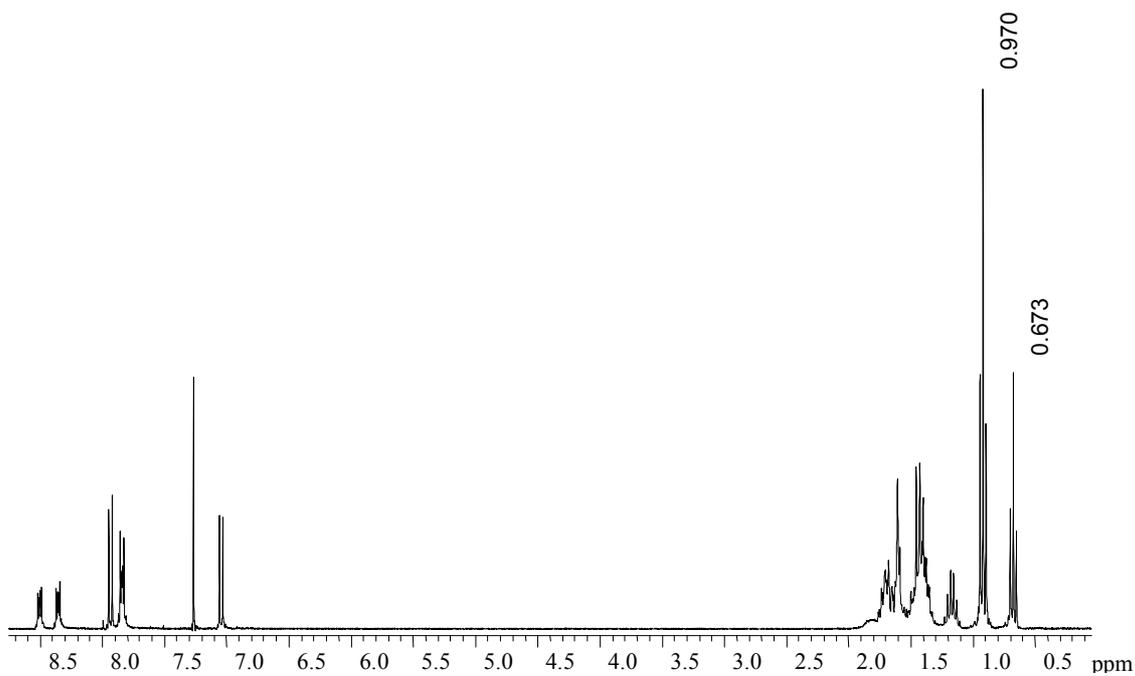
RMN 2: Espectro de RMN de ^1H da alizarina em CDCl_3



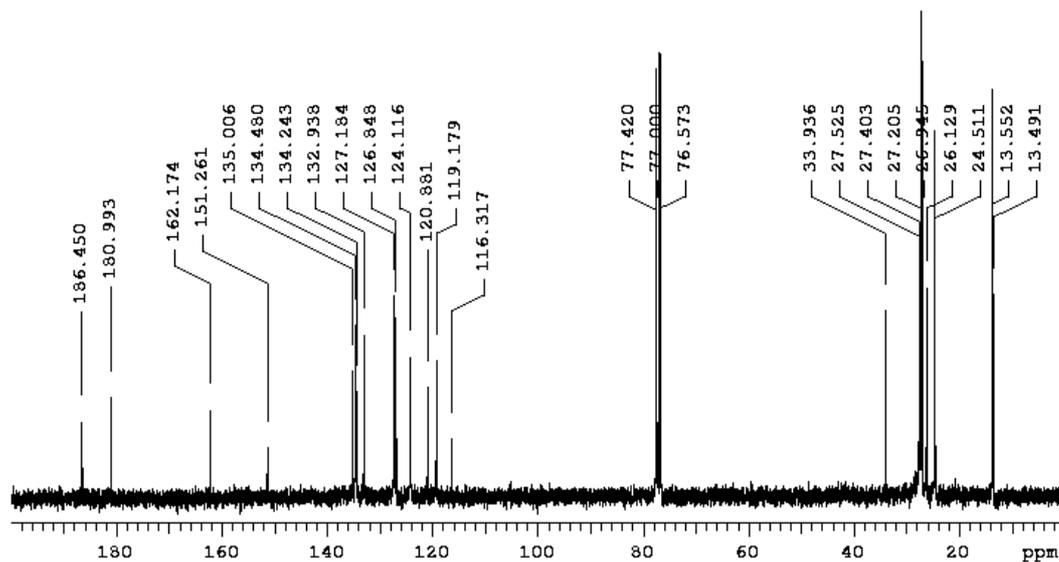
RMN 3: Espectro de RMN ^{13}C da alizarina em DMSO-d_6



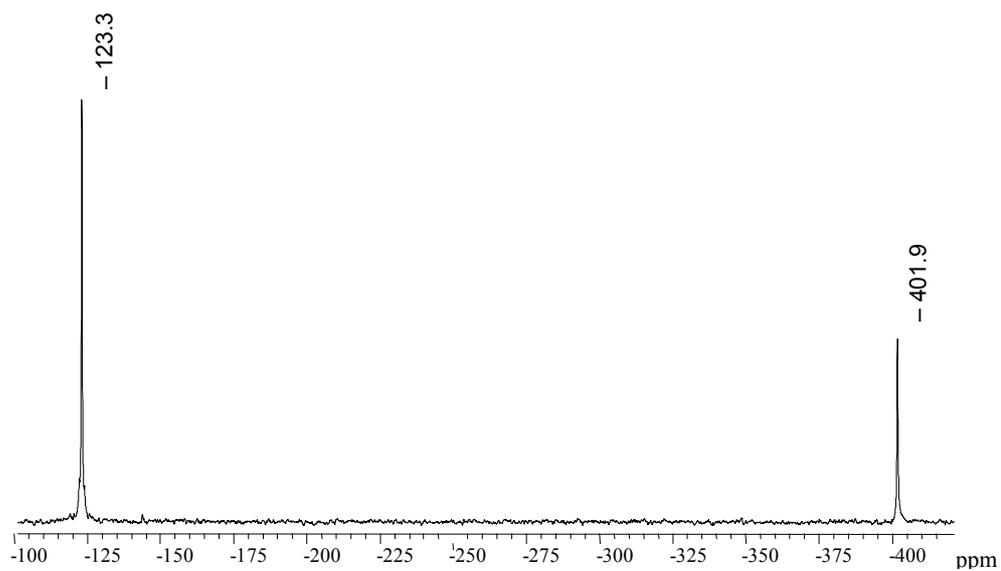
RMN 4: Espectro de RMN ^1H de $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}]$ (3A) em CDCl_3



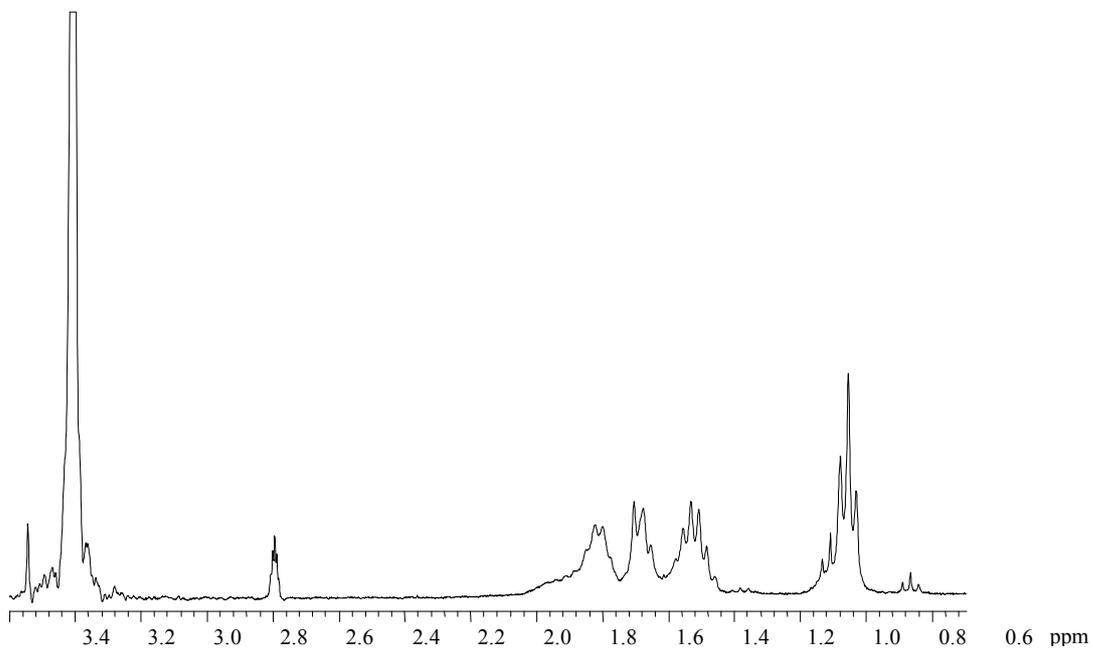
RMN 5: Espectro de RMN ^{13}C de $(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}$ (3A) em CDCl_3



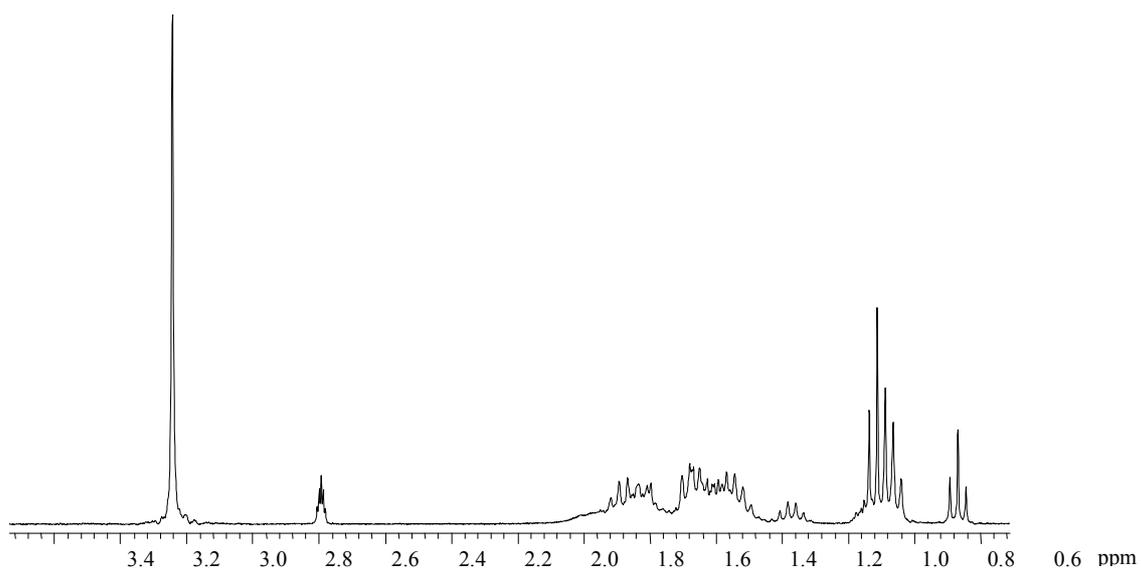
RMN 6: Espectro de RMN ^{119}Sn de $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}]$ (3A) em CDCl_3



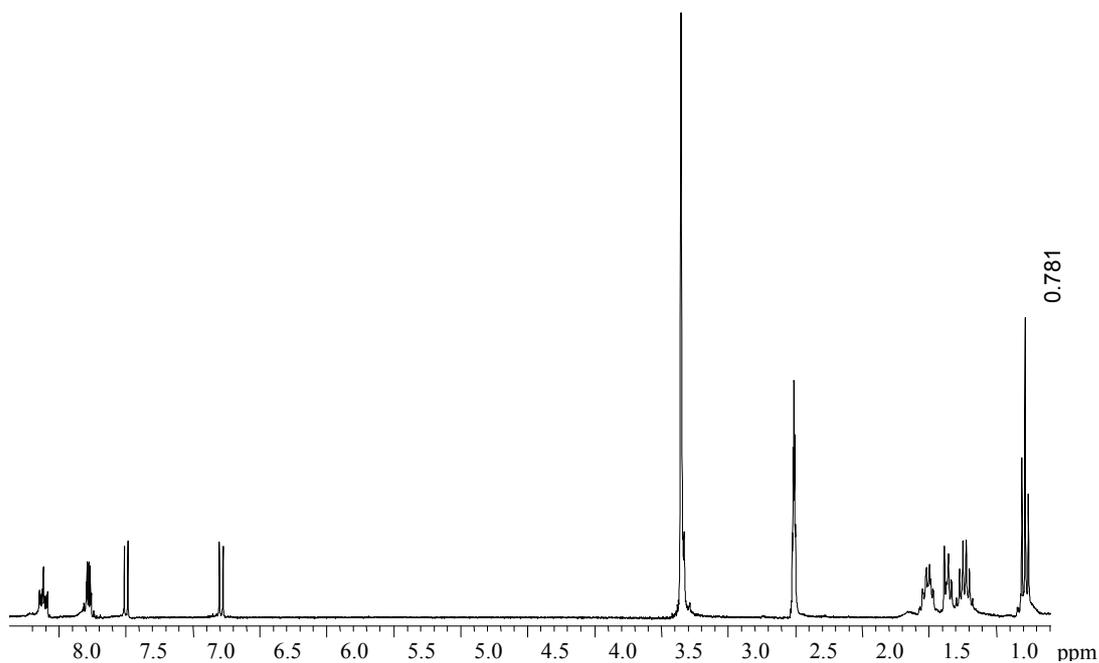
RMN 7: Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Bu}_2\text{Sn}_3(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ (1A) em CDCl_3 com 20% de DMSO-d_6



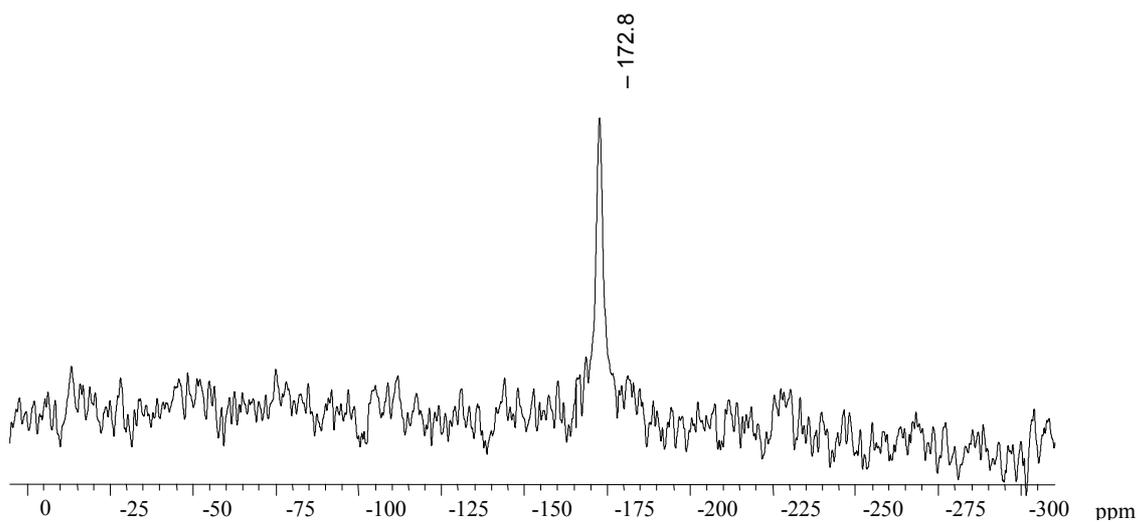
RMN 8: Espectro de RMN de ^1H de $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}]$ (3A) em CDCl_3 com 20% de DMSO-d_6



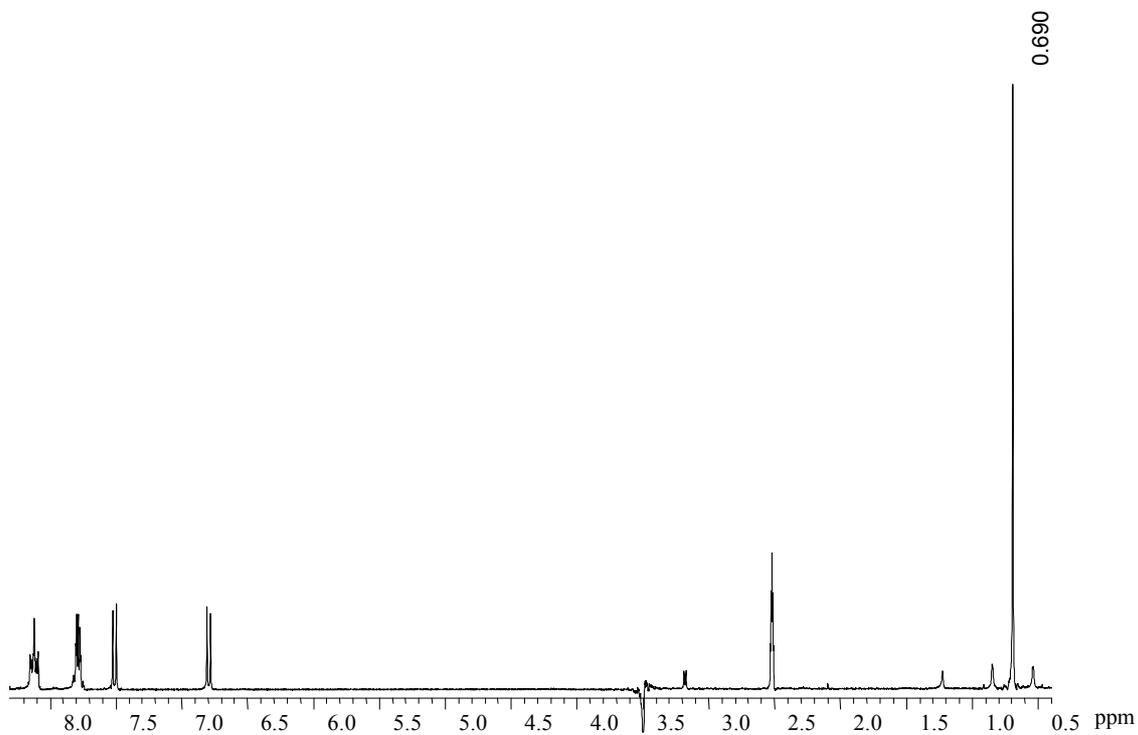
RMN 9: Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]$ (4A) em DMSO-d_6



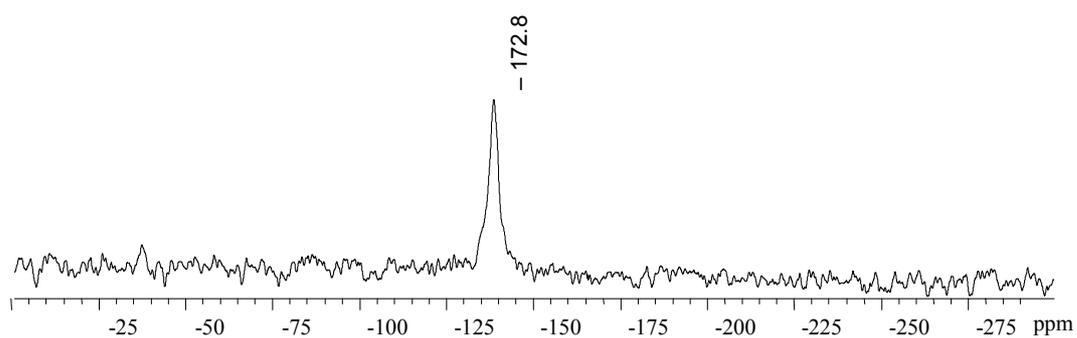
RMN 10: Espectro de RMN de ^{119}Sn de $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]$ (4A) em DMSO-d_6



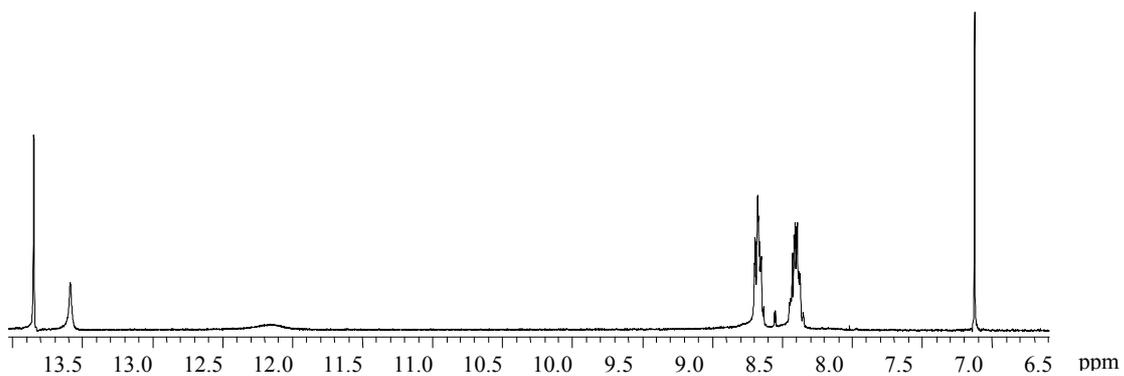
RMN 11: Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Aliz})]$ (5A) em DMSO-d_6 (Pré-saturação do sinal de água em 3,5 ppm)



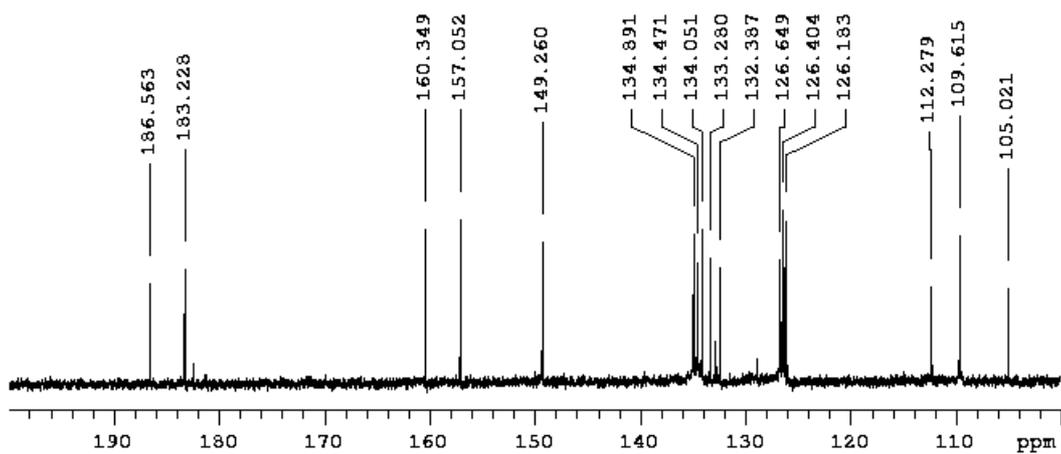
RMN 12: Espectro de RMN de ^{119}Sn de $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Aliz})]$ (5A) em DMSO-d_6



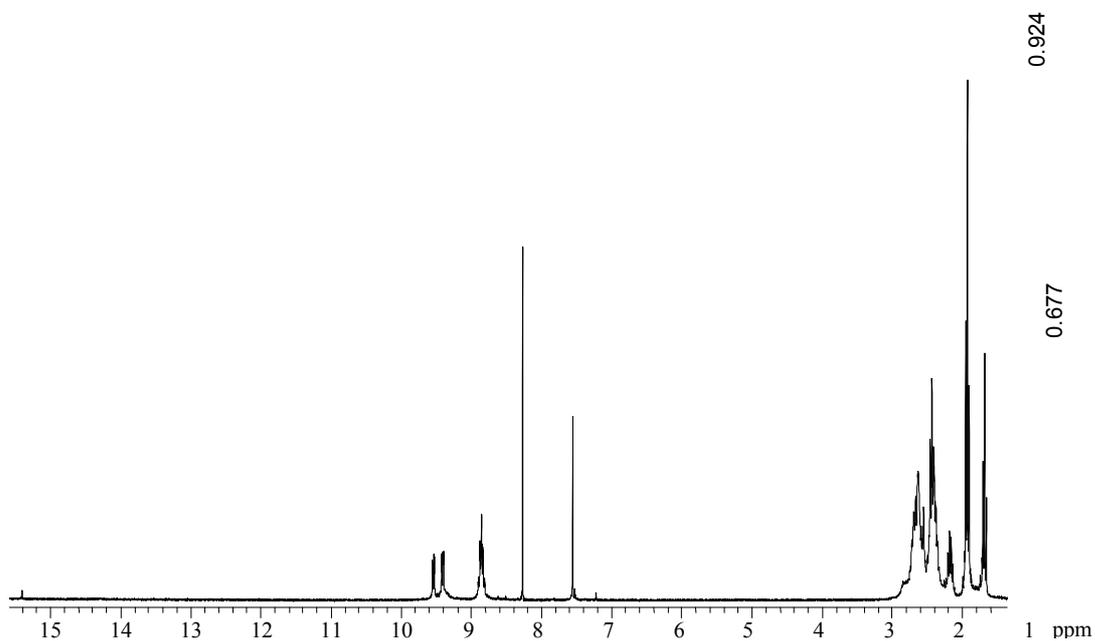
RMN 13: Espectro de RMN de ^1H de H_3Pur_6 em DMSO-d_6



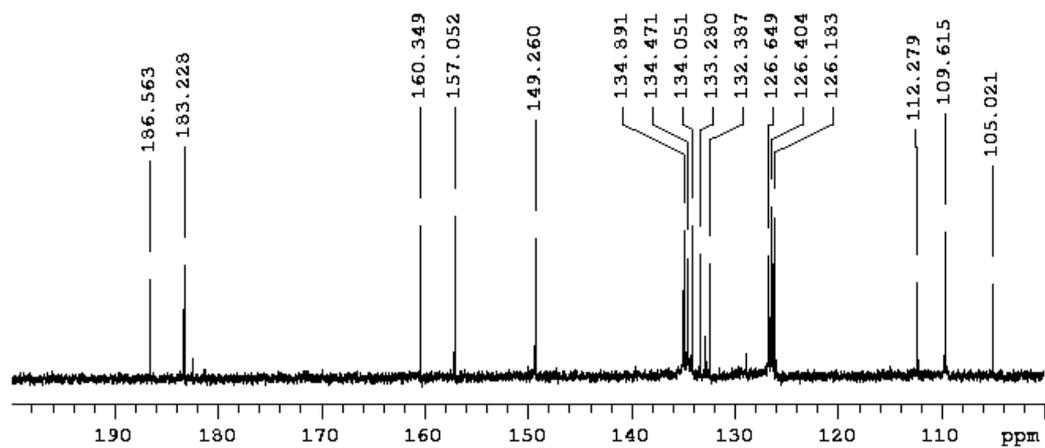
RMN 14: Espectro de RMN de ^{13}C de H_3Pur_6 em DMSO-d_6



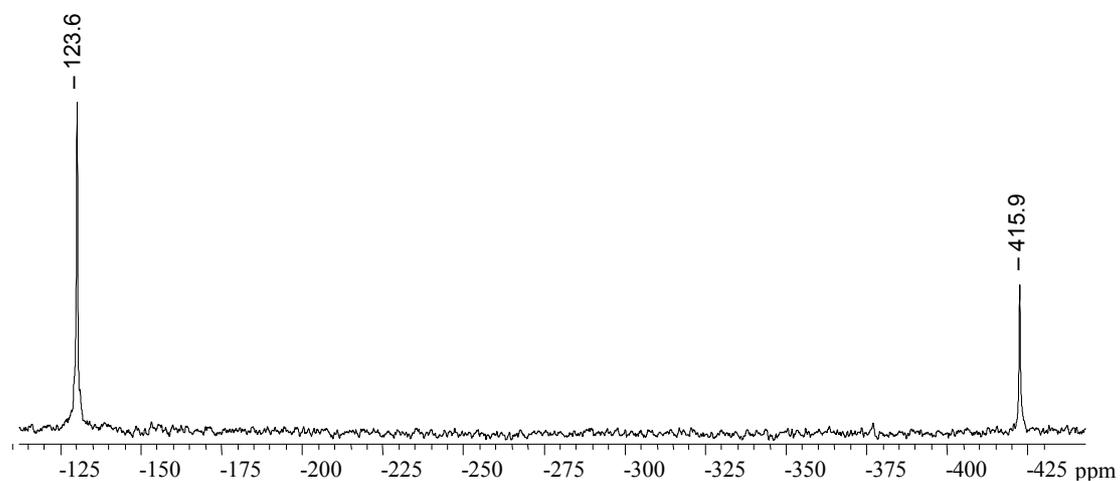
RMN 15: Espectro de RMN de ^1H de $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$ (1P) em CDCl_3



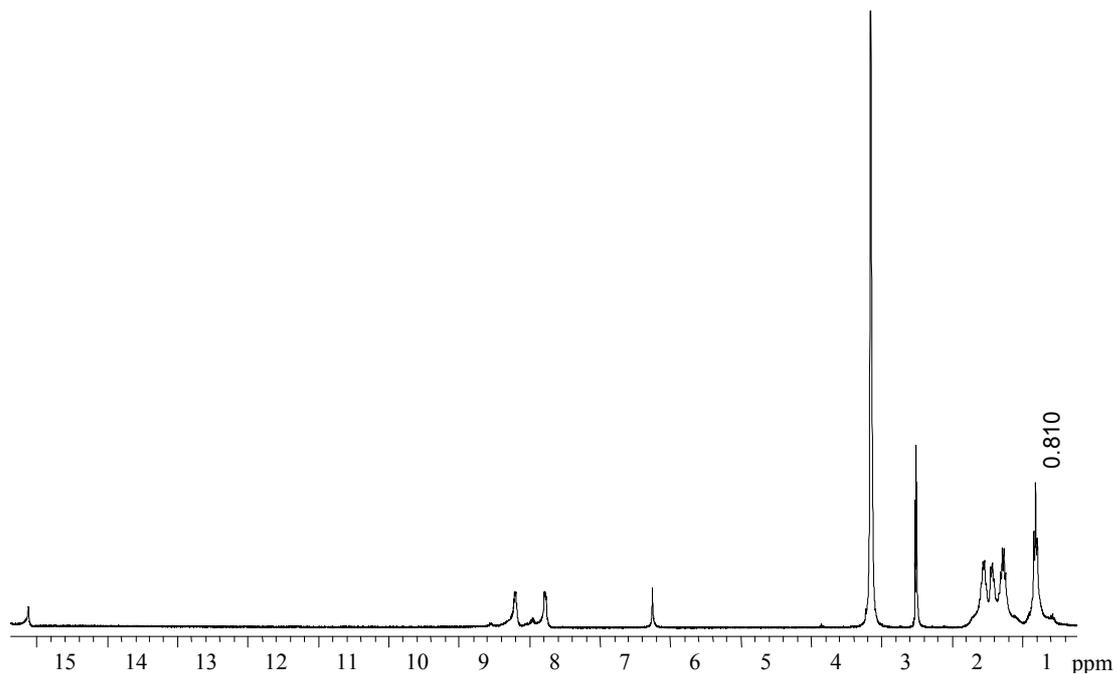
RMN 16: Espectro de RMN de ^{13}C de $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$ (1P) em CDCl_3



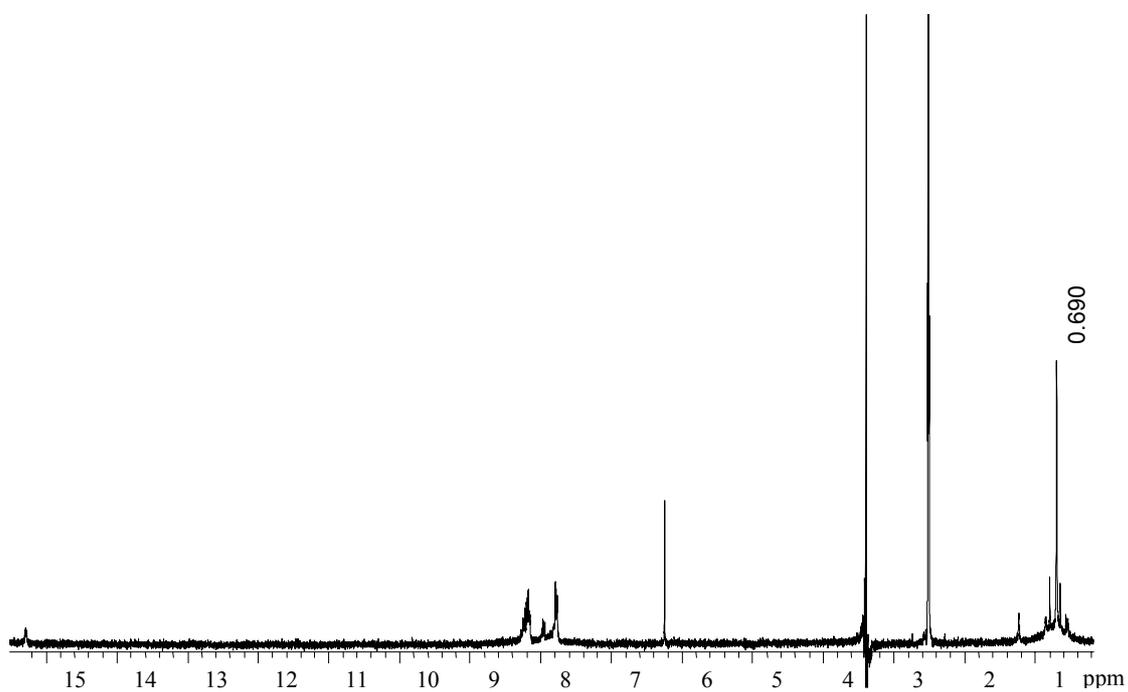
RMN 17: Espectro de RMN de ^{119}Sn de $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{HPurp})_2\text{O}]$ (1P) em CDCl_3



RMN 18: Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HPurp})(\text{DMSO})]$ (2P) em $\text{DMSO}-d_6$

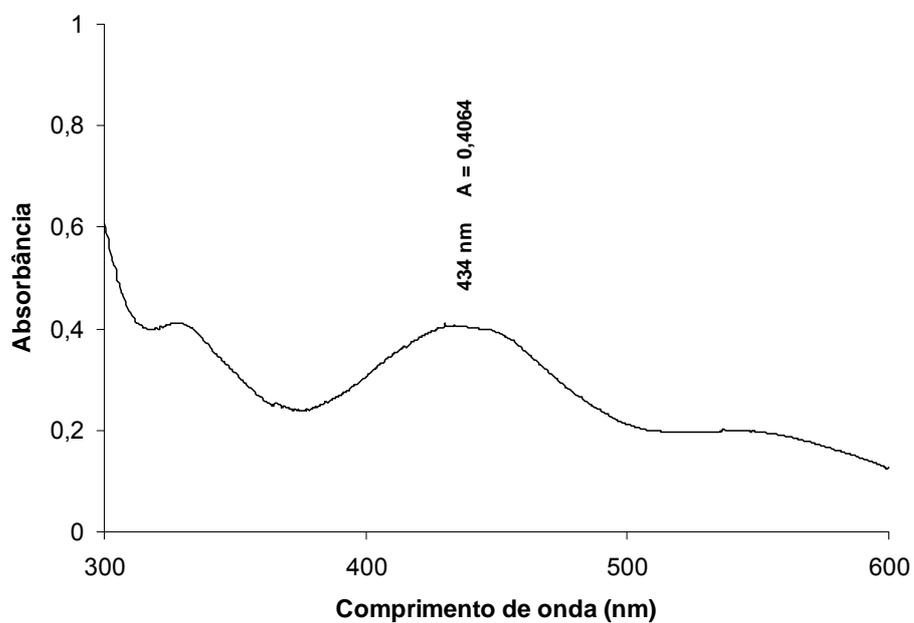


RMN 19: Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{HPurp})]$ (3P) em DMSO-d_6

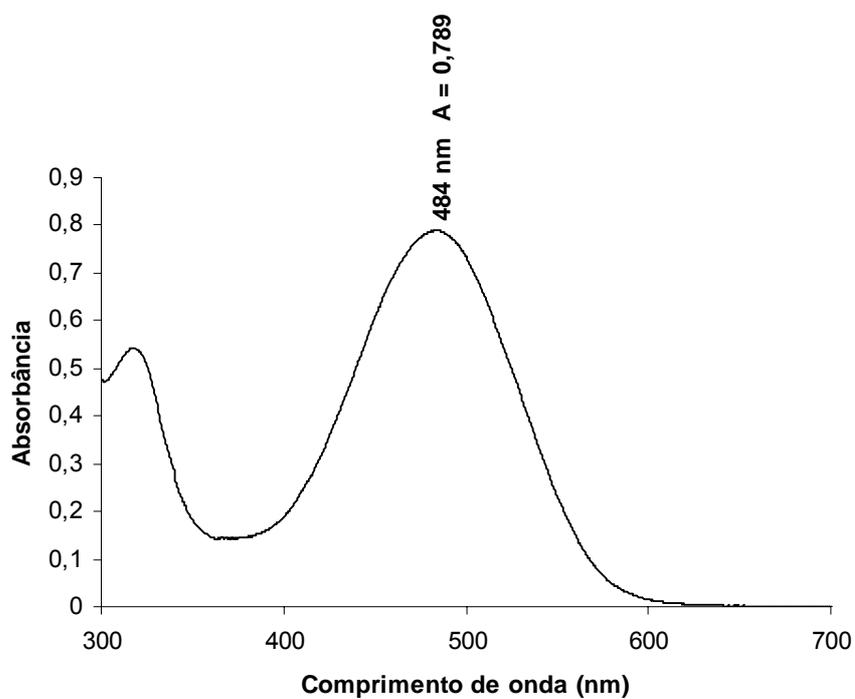


ANEXO 3 – ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL – UV-VIS

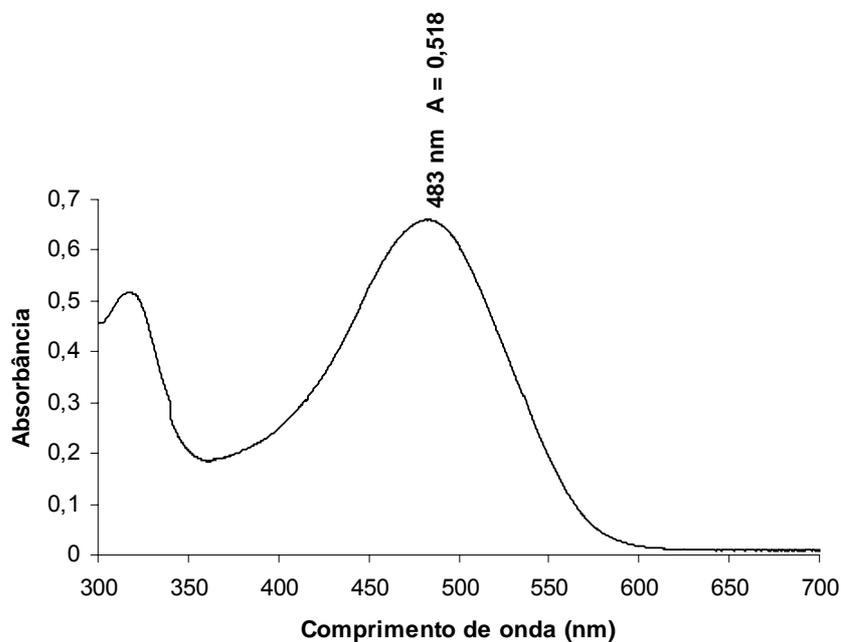
VIS 1 – Espectro de UV-Vis da alizarina em C_2H_5OH , $1,41 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$



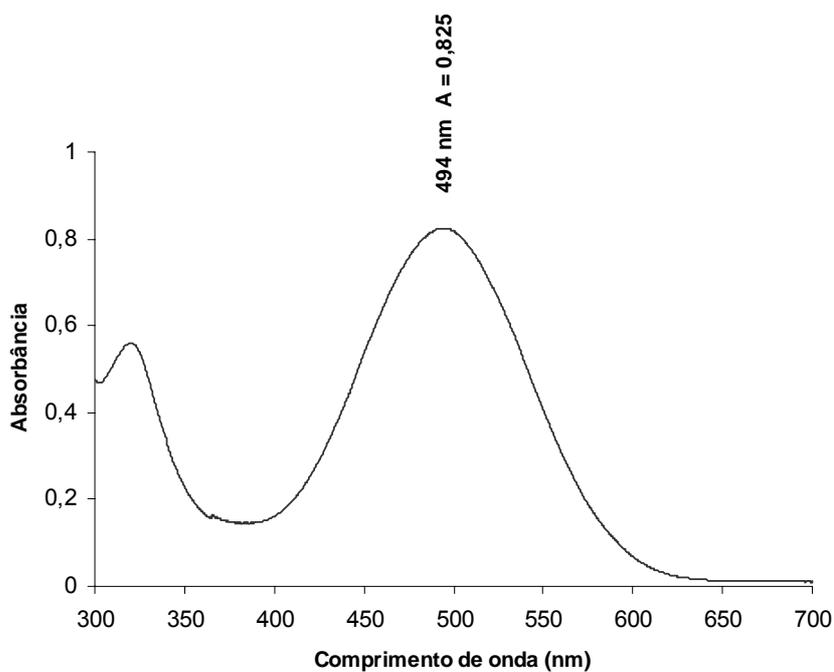
VIS 2 – Espectro de UV-Vis de $[Bu_2Sn(Aliz)(H_2O) \cdot CH_3OH]$ (1A) em C_2H_5OH



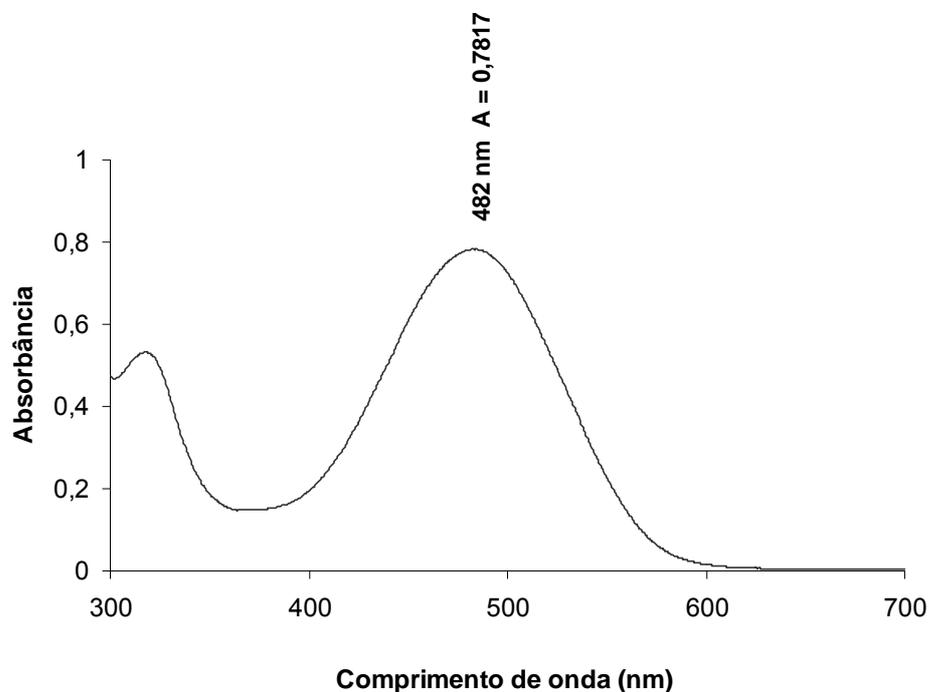
VIS 3 – Espectro de UV-Vis de $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ (2A) em $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $1,29 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



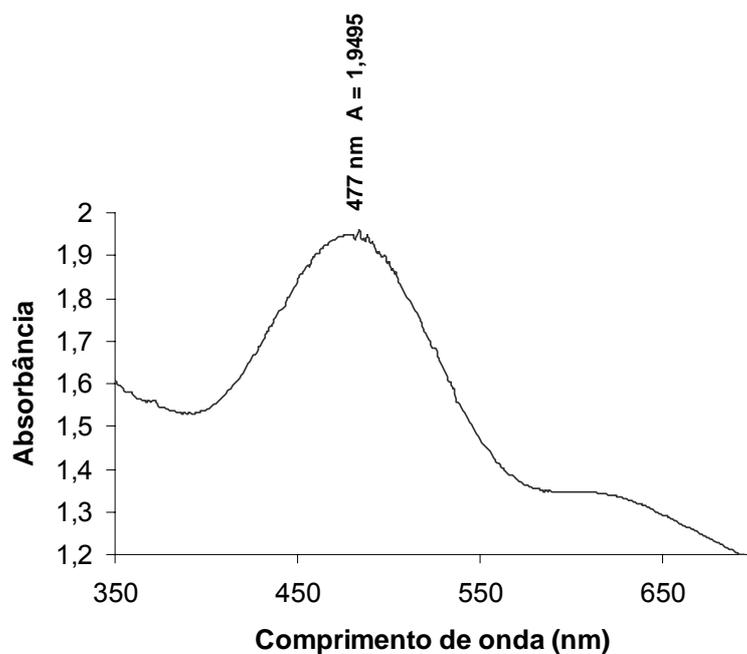
VIS 4 – Espectro de UV-Vis de $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Aliz})_2\text{O}]$ (3A) em $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $8,73 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



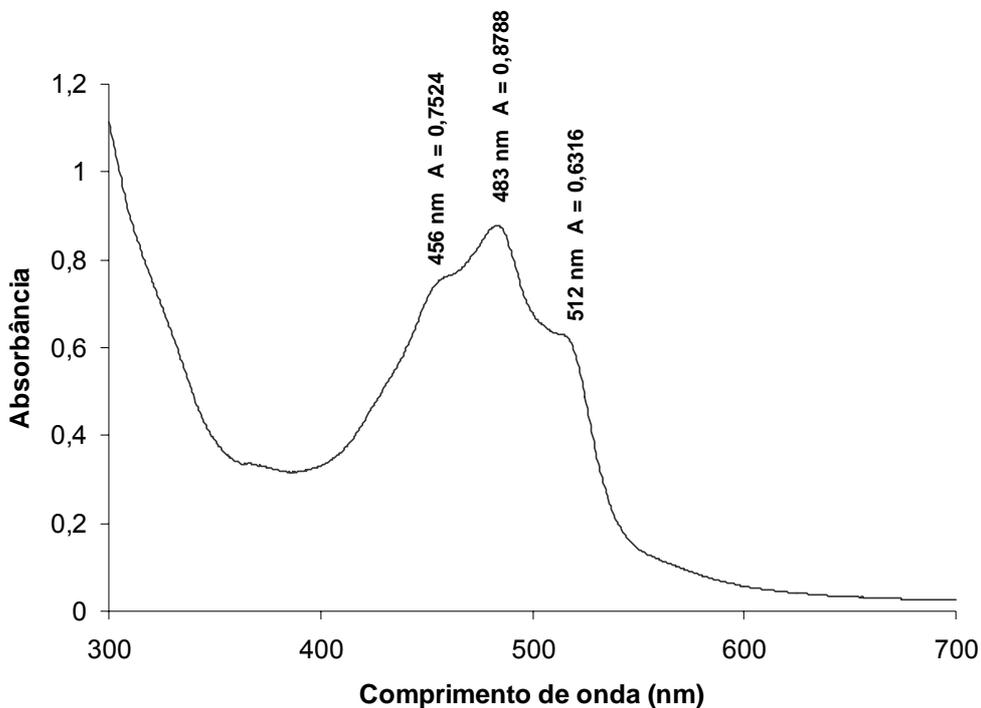
VIS 5 – Espectro de UV-Vis de $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{DMSO})]_2$ (4A) em $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $1,31 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



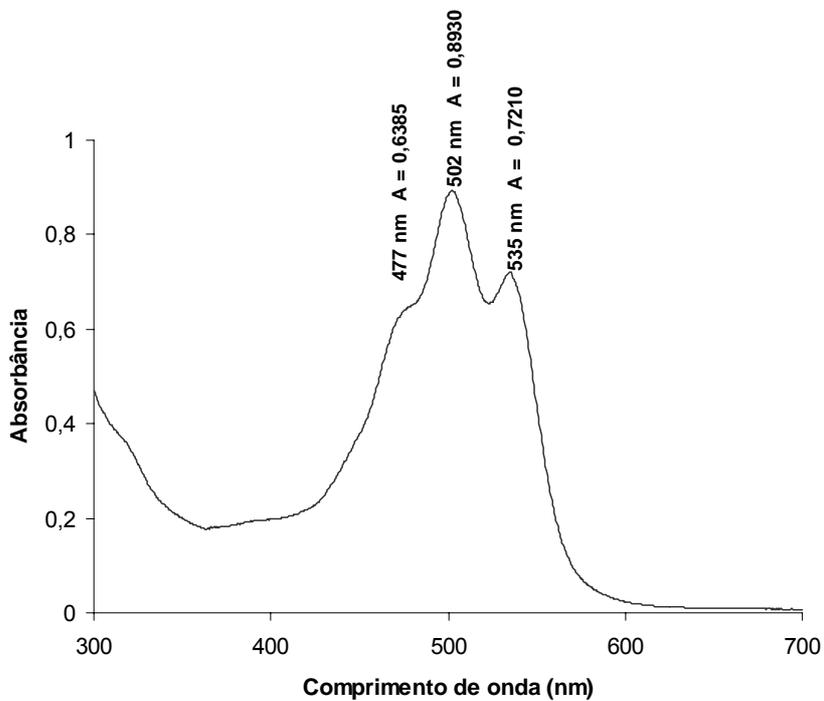
VIS 6 – Espectro de UV-Vis de $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Aliz})]$ (5A) em $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



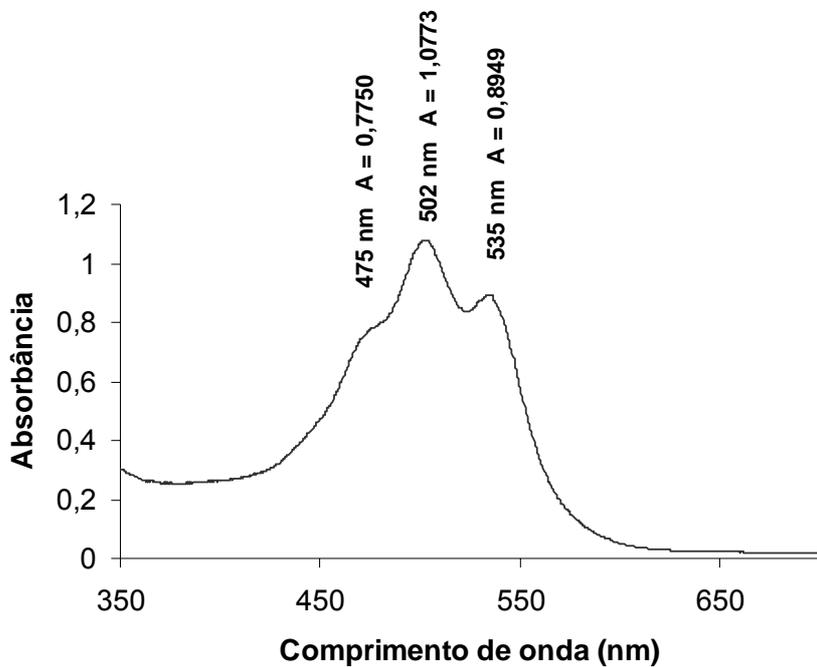
VIS 7 – Espectro de UV-Vis da purpurina em C₂H₅OH, 1,87 x 10⁻⁴ mol · L⁻¹



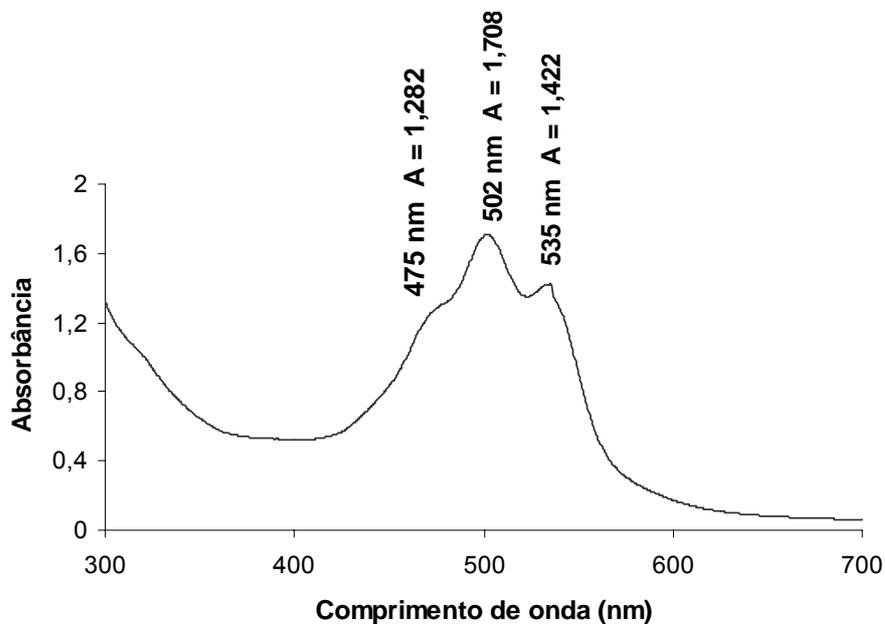
VIS 8 – Espectro de UV-Vis de (Bu₂Sn)₃(HPurp)₂O (1P) em C₂H₅OH, 3,60 x 10⁻⁵ mol · L⁻¹



VIS 9 – Espectro de UV-Vis de $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{HPurp})(\text{DMSO})]_2$ (2P) em $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $9,20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



Vis 10 – Espectro de UV-VIS de $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{HPurp})]$ (3P) em $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



ANEXO 4 – TABELAS COMPLETAS DOS DADOS CRISTALOGRÁFICOS E REFINAMENTOS DAS ESTRUTURAS DETERMINADAS

Tabela A1: Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura do complexo $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Aliz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2$ (2A)

Fórmula molecular	$[\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Sn}] \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Massa Molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	535.19
Temperatura	120(2) K
Comprimento / Radiação	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Parâmetros da cela unitária	$a = 9.4812(2)$ Å $\alpha = 67.753(1)^\circ$ $b = 10.5207(2)$ Å $\beta = 78.231(1)^\circ$ $c = 13.3513(2)$ Å $\gamma = 70.246(1)^\circ$
Volume	$1155.68(4)$ Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1.538 Mg/m ³
Coeficiente de Absorção	1.142 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	$0.28 \times 0.12 \times 0.10$ mm ³
Método / Variação θ (°)	3.30 to 25.00°
Índices (h, k, l)	$-11 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -15 \leq l \leq 15$
Reflexões coletadas	7650
Reflexões independentes / R_{int}	4073 [$R(\text{int}) = 0.0191$]
Absorções corrigidas	Gaussian ^[34]
Transmissão min. / max.	0.896 e 0.732
Refinamento de estrutura	Matriz completa dos mínimos quadrados em F^2
Parâmetros de refinamento	4073 / 0 / 284
“Goodness-of-fit” sobre F^2	1.112
Fatores R finais [$ I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0235, wR2 = 0.0589$
Programas usados	COLLECT ^[35] , HKL Denzo and Scalepack ^[36] SHELXS-97 ^[37] , SHELXL-97 ^[38]

Tabela A2 – Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura do complexo $(\text{Bu}_2\text{Sn})_3(\text{Purp})_2\text{O}$ (1P)

Fórmula molecular	$\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{O}_{11}\text{Sn}_3$
Massa Molar (g mol^{-1})	1223.12
Temperatura	150.0(1) K
Comprimento / Radiação	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c
Parâmetros da cela unitária	$a = 32.781(1)$ Å $b = 19.475(1)$ Å $\beta = 127.434(2)^\circ$ $c = 21.045(1)$ Å
Volume	$10668.4(8)$ Å ³
Z	8
Densidade (calculada)	1.523 Mg/m ³
Coeficiente de Absorção	1.449 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	$0.24 \times 0.20 \times 0.14$ mm ³
Método / Variação θ (°)	3.16 até 25.00°
Índices (h, k, l)	$-38 \leq h \leq 38, -22 \leq k \leq 23, -24 \leq l \leq 25$
Reflexões coletadas	26450
Reflexões independentes / R_{int}	9338 [$R_{\text{int}} = 0.0618$]
Absorções corrigidas	Semi-empírica ^[39]
Transmissão min. / max.	0,848 e 0,679
Refinamento de estrutura	Matriz completa dos mínimos quadrados em F^2
Parâmetros de refinamento	9338 / 4 / 673
“Goodness-of-fit” sobre F^2	1.048
Fatores R finais [$l > 2\sigma(l)$]	$R1 = 0.0487, wR2 = 0.1095$
Programas usados	COLLECT ^[35] , HKL Denzo and Scalepack ^[36] SHELXS-97 ^[37] , SHELXL-97 ^[38]

Tabela A3 – Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento dos complexos análogos [Bu₂Sn(Aliz)(DMSO)]₂ (4A) e [Bu₂Sn(HPurp)(DMSO)]₂ (2P)

Complexo	4A	2P
Fórmula molecular	C ₂₄ H ₃₀ O ₅ SSn	C ₂₄ H ₃₀ O ₆ SSn
Massa Molar (g·mol ⁻¹)	549.23	565.23
Temperatura	293(2) K	293(2) K
Comprimento / Radiação	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P-1	C2/c
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 10.2360(3) Å <i>b</i> = 11.8310(3) Å <i>c</i> = 11.8780(3) Å α = 69.379(2)° β = 71.096(2)° γ = 70.525(2)°	<i>a</i> = 22.2024(5) Å <i>b</i> = 12.1939(3) Å <i>c</i> = 19.2449(4) Å β = 98.4640(10)°
Volume	1234.00(6) Å ³	5153.5(2) Å ³
Z	2	8
Densidade (calculada)	1.478 mg/m ³	1.457 mg/m ³
Coefficiente de Absorção	1.151 mm ⁻¹	1.107 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0.30 x 0.29 x 0.28 mm ³	0.14 x 0.12 x 0.04 mm ³
Método / Variação θ (°)	3.02 até 27.47°.	3.03 até 27.47°
Índices (h, k, l)	-1328 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -1428 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -1528 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflexões coletadas	10416	20665
Reflexões independentes / R _{int}	5630 [R(int) = 0.0189]	5860 [R(int) = 0.0344]
Absorções corrigidas	Gaussian ^[30]	Semi-empírica ^[35]
Transmissão min. / max.	0.807 e 0.672	0.829 e 0.766
Refinamento de estrutura	Matriz completa dos mínimos quadrados em F ²	Matriz completa dos mínimos quadrados em F ²
Parâmetros de refinamento	5630 / 0 / 285	5860 / 0 / 318
“Goodness-of-fit” sobre F ²	1.083	1.020
Fatores R finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0851	R1 = 0.0412, wR2 = 0.1064
Programas usados	COLLECT ^[35] , HKL Denzo and Scalepack ^[36] , SHELXS-97 ^[37] , SHELXL-97 ^[38]	COLLECT ^[35] , HKL Denzo and Scalepack ^[36] , SHELXS-97 ^[37] , SHELXL-97 ^[38]

ANEXO 5 – Trabalhos Apresentados em Congressos e Reuniões

Trabalho 1 – 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Corantes organoestânicos: Preparação e estrutura de um complexo dibutilestânico com 1,2-dihidroxiantraquinona (alizarina).

Adriana T. de Sousa¹ (PG), Karl E. Bessler^{1*} (PQ), Javier Ellena² (PQ), Sebastião de S. Lemos¹ (PQ).

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília DF, *bessler@unb.br; ²Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13660-970 São Carlos SP.

Palavras Chave: Alizarina, organometálicos, estrutura.

Introdução

Complexos de 1,2-dihidroxiantraquinona (alizarina) com alumínio e cálcio figuram entre os pigmentos vermelhos mais antigos, utilizados em pinturas e no tingimento de tecidos¹. A composição exata e a estrutura desses pigmentos eram desconhecidas durante muito tempo. Recentemente a estrutura cristalina e molecular de um Al-Ca-complexo foi esclarecida por difração de raios X^{1,2}. Apresentamos aqui o primeiro exemplo de um derivado organometálico da alizarina.

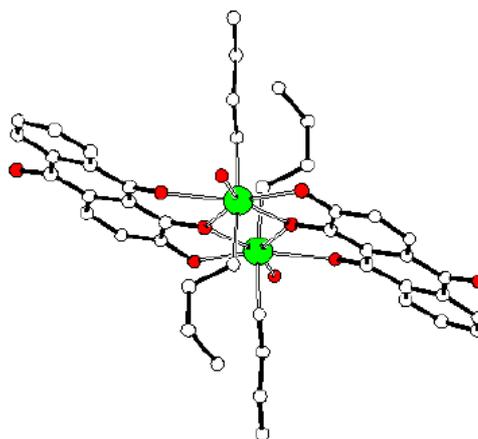
Resultados e Discussão

Alizarina (H₂aliz) reage com óxido de dibutilestanho em metanol, formando um precipitado vermelho microcristalino, com ponto de fusão de 175 °C, solúvel em CHCl₃ ou CH₂Cl₂ e insolúvel em outros solventes. A análise elemental (CH) corresponde à composição Bu₂Sn(aliz)·(H₂O). O espectro de RMN de ¹¹⁹Sn em CDCl₃ apresenta um sinal em δ = -402 ppm que corresponde ao estanho heptacoordenado. Por evaporação lenta de uma solução em mistura de clorofórmio e etanol foram obtidos cristais da composição Bu₂Sn(aliz)·H₂O·C₂H₅OH, adequados para difratometria de raios X. O composto cristaliza no grupo espacial triclinico P $\bar{1}$ com *a* = 9,4812(2), *b* = 10,5207(2), *c* = 13,3513(2) Å, α = 67,753(1), β = 78,231(1), γ = 70,246(1)° e *Z* = 2. Os fatores finais de refinamento são R1 = 0,0235 e wR2 = 0,0589. A estrutura molecular corresponde a dímeros de [(Bu₂Sn(aliz)(H₂O))₂] com duas moléculas de etanol solvatadas. O modo de coordenação do diânion da alizarina é idêntico àquele encontrado nos seus complexos com Al/Ca^{1,2}, sendo que os dois oxigênios fenolatos e o oxigênio quinóide adjacente encontram-se envolvidos na coordenação com o estanho. O átomo de oxigênio em posição 1 atua como ponte com formação de um ciclo de diestano-dioxano.

Os átomos de estanho são heptacoordenados em forma de bipirâmide pentagonal distorcida. As butilas encontram-se nas posições axiais. As posições meridionais são ocupadas por quatro átomos de oxigênio da alizarina, formando dois quelatos de cinco átomos, e por uma molécula de água. As moléculas de etanol encontram-se

envolvidas em uma complicada rede de ligações de hidrogênio.

Figura 1. Estrutura molecular do dímero [Bu₂Sn(aliz)(H₂O)]₂.



Conclusões

Alizarina forma complexos diorganoestânicos estáveis que apresentam boa solubilidade em solventes clorados, em contraste aos seus complexos com cátions metálicos que são praticamente insolúveis em solventes comuns.

Agradecimentos

CNPQ, Proj. n° 471314/2003-0
FINEP/CT-INFRA, Proj. n° 0970/01

¹ Wunderlich, C. H. e Bergerhoff, G. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1185.

² Wunderlich, C. H. e Bergerhoff, G. *Z. Kristallogr.* **1993**, *207*, 185.

Trabalho 2 - XIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry

Organotin dyes: Preparation and structure of a new dialkyltin complex with 1,2,4-trihydroxyanthraquinone (purpurin)

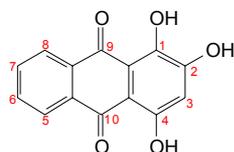
Adriana T. de Sousa (PG)¹, Karl E. Bessler (PQ)^{1*}, Javier Ellena (PQ)², Sebastião de S. Lemos (PQ)¹

¹ Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70904-970 Brasília DF, * bessler@unb.br, ² Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13660-970 São Carlos SP

Keywords: Purpurin, organometallics, X-ray structure

Introduction

Purpurin (1,2,4-trihydroxyanthraquinone) is a red dye-stuff, which has been obtained from madder root (*Rubia tinctorum*) since 3000 B.C.



Its Ca/Al complex was used for textile dyeing for centuries. However, the structure of this complex was determined only in 1994 by single crystal X-ray diffraction¹. Recently we presented the first organotin complex of alizarin (1,2-dihydroxyanthraquinone)². In this work, we describe the preparation and X-ray structure of a new dialkyltin complex with purpurin.

Results and Discussion

Purpurin ($H_2\text{purp}$) reacts with dibutyltin oxide in methanol and forms a dark violet precipitate, soluble in CHCl_3 or CH_2Cl_2 . Elemental analysis is consistent with the composition $\text{Bu}_6\text{Sn}_3\text{O}(\text{purp})_2$. The Sn^{119} NMR spectrum in CDCl_3 exhibits two signals at -123 and -415 ppm, which correspond to pentacoordinated and heptacoordinated tin atoms. Dark violet crystals suitable for X-ray diffraction studies were obtained by slow evaporation of an acetonetic solution. The crystal belongs to the monoclinic system in space group $C2/c$ with $a = 32.781(1) \text{ \AA}$, $b = 19.475(1) \text{ \AA}$, $c = 21.045(1) \text{ \AA}$, $\beta = 127.434(2)^\circ$ and $Z = 8$. The final refinement indices are $R1 = 0.0487$ and $wR2 = 0.1095$. The molecular structure confirms the proposed composition. The coordination mode of the purpurin dianion is identical to that found in its Al/Ca complex¹ and analogous to the alizarin dianion in its dibutyltin complex², where the 1,2 phenolate oxygen atoms and the adjacent quinoid oxygen atom are involved in coordination with tin atoms.

The molecular structure contains two equivalent purpurinate ligands, two pentacoordinated and one heptacoordinated tin atoms in form of slightly distorted trigonal and pentagonal bipyramids respectively. The butyl groups occupy the axial

positions. The three tin atoms are linked together by a μ_3 -oxo bridge in meridional position. The meridional positions are completed by oxygen atoms from the purpurinate ligands, forming five and six membered chelates. Each pentacoordinated tin atom is bonded to 1,2-phenolate oxygens of one purpurinate ligand, while the heptacoordinated tin is bonded simultaneously to a 1-phenolate and the adjacent quinoid oxygen atoms from two ligands. The $\text{OSn}_3(\text{purp})_2$ fragment has an almost planar arrangement. The additional oxygen atoms present on the 4,10 positions of the ligand are not involved in coordination with the tin atoms.

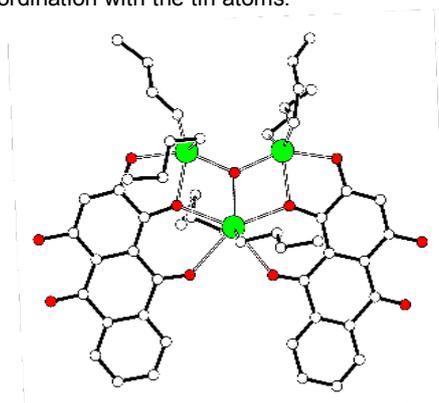


Figure 1. Molecular structure of $\text{Bu}_6\text{Sn}_3\text{O}(\text{purp})_2$

Conclusion

Purpurin forms stable dialkyltin complexes which present good solubility in less polar solvents like CHCl_3 or CH_2Cl_2 , in contrast to their complexes with metallic cations which are insoluble in ordinary solvents.

Acknowledgements

CNPQ, Proj. n° 471314/2003-0
FINEP/CT-INFRA, Proj. n° 0970/01

¹ Wuderlich, C. H.; Bergerhoff, K. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1185.

² Sousa, A. T.; Bessler, K.E.; Ellena, J.; Lemos, S. S., *Abstracts of the 28th Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brazil, 2005.

Trabalho 3 - 27th Latin American Congress on Chemistry and 6th International Congress on Chemistry and Chemical Engineering – Havana, Cuba.

ORGANOTIN DYES: NEW DIALKYL TIN COMPLEXES OF ALIZARIN AND PURPURIN

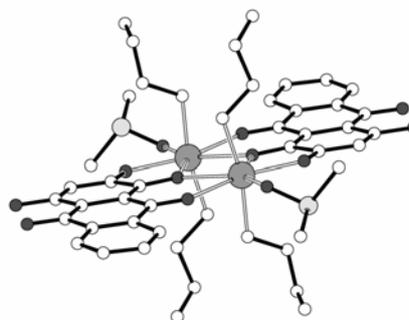
Adriana T. de Sousa¹, Karl E. Bessler^{1*}, Javier Ellena², Sebastião de S. Lemos¹

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 70904-970 Brazil, *bessler@unb.br;

²Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13660-770 São Carlos-SP, Brazil

Introduction: Alizarin (1,2-dihydroxyantraquinone) and purpurin (1,2,4-trihydroxyantraquinone) are the main components of a natural dye from madder root. Their Ca/Al complexes have been used as dyes for centuries. The structures of these complexes were determined only in 1994 by single crystal X-ray diffraction¹. Recently we presented the first organotin complex of alizarin². In this work we describe the preparation and structures of two analogous organotin complexes of alizarin and purpurin involving DMSO as co-ligand.

Results: The complexes were obtained by reaction of alizarin or purpurin with dibutyltin oxide in DMSO/methanol. The products were characterized by elemental analysis (CH), FT-IR spectra and multinuclear RMN spectra (¹H, ¹³C, and ¹¹⁹Sn) in solution. Single crystal X-ray diffraction revealed analogous molecular structures for both complexes, corresponding to the dimers [(Bu₂Sn(L)(DMSO))₂]. The coordination



The molecular structure of [(Bu₂Sn(purp)(DMSO))₂]

mode of the alizarin or purpurin dianion is identical with that found in the corresponding Al/Ca complexes¹, where the 1,2 phenolate oxygen and the adjacent quinoid oxygen atoms are involved in coordination. The tin atoms are heptacoordinated in form of a slightly distorted pentagonal bipyramid with the butyl groups in axial positions. The meridional positions are occupied by four oxygen atoms from the quelating ligands and one oxygen atom of DMSO.

¹ Wunderlich, C. H.; Bergerhoff, G.; *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1185.

² Sousa, A. T.; Bessler, K. E.; Ellena, J.; Lemos, S. S.; *Abstracts of the 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brazil, 2005.