



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE SÍNTESE INORGÂNICA E BIOINORGÂNICA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DE COMPLEXOS  
ORGANOESTÂNICOS CONTENDO BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE  
AMINOÁCIDOS COM CARBONILAS DE Mo, W e Re.

Viner Sousa Lima

Orientador  
Sebastião de Souza Lemos

Brasília – DF  
2015

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

TESE APRESENTADA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE DOUTOR EM QUÍMICA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DE COMPLEXOS  
ORGANOESTÂNICOS CONTENDO BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE  
AMINOÁCIDOS COM CARBONILAS DE Mo, W e Re.

VINER SOUSA LIMA  
ORIENTADOR: SEBASTIÃO DE SOUZA LEMOS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

Brasília – DF

2015

---

## COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Viner Sousa Lima**, matrícula nº **11/0180160**, intitulada “**Síntese, caracterização e reatividade de complexos organoestânicos contendo bases de Schiff derivadas de aminoácidos com carbonilas de Mo. W e Re**”, apresentada no (a) sala PADCT do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 7 de agosto de 2015.

Prof. Dr. Sebastião de Souza Lemos  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang  
Membro Titular (UFSM / RS)

Prof. Dr. Karl E. Bessler  
Membro Titular (UnB)

Profa. Dra. Maryene Alves Camargo  
Membro Titular (IQ/UnB)

Profa. Dra. Aline Lima de Oliveira  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 7 de agosto de 2015.

*“We live on an island surrounded by a sea of ignorance. As our island of knowledge grows, so does the shore of our ignorance.”*

*John Archibald Wheeler*

*Ao Prof. Sebastião, pela amizade e pelos  
valiosos ensinamentos, inclusive em química,*

*Muito obrigado.*

## AGRADECIMENTOS

Aos professores: Dra. Aline Lima de Oliveira, Dr. Ernesto Schulz Lang, Dr. José Roberto dos Santos Politi, Dr. Karl Eberhard Bessler, Dra Maryene Alves Camargo pelas contribuições como membros da banca examinadora.

Aos professores: Dr. Adailton João Bortoluzzi, Dr. Gleison Antonio Casagrande, Dr. José Ricardo Sabino pela determinação das estruturas cristalinas/moleculares apresentadas nesse trabalho.

Ao professor Dr. Abram Ulrich pela disponibilização de infra-estrutura para análises de difração de raios X em monocristal e microanálise.

Aos professores Dr. Luciano Morais Lião e Dr. Luiz Henrique Keng Queiroz Jr., e ao técnico M. Sc. Luiz Eduardo C. Benedito pelas análises de ressonância magnética nuclear.

Ao professor Dr. Sérgio Macedo Soares, pela contribuição na síntese dos ligantes bases de Schiff e dos complexos carbonílicos de rênio.

À colega de laboratório Fernanda Sodré pelo trabalho e descontra o juntos.

Aos meus familiares, pelo incentivo incondicional e pela paciência.

À minha companheira, amiga, colega, incentivadora, guia e inspiradora Giselle Medeiros Lima, por tudo.

A todos os meus amigos, próximos ou distantes, por tornar todo o trabalho mais gratificante e prazeroso.

A todos os funcionários do IQ, que de alguma forma tornaram esse trabalho possível.

A todos os competentes integrantes da turma de 2006 de Bacharelado em Química da Universidade de Brasília, pelo exemplo constante e inspira o para a excelência.

## RESUMO

Neste trabalho retratamos a síntese e caracterização de complexos organoestânicos com bases de Schiff derivadas da condensação de aminoácidos com aldeídos e a reatividade destes complexos com carbonilas metálicas objetivando a formação de compostos heterobimetálicos do tipo  $[R_xSn(BS)][M(CO)_y]$ , onde  $x = 1, 2, \text{ ou } 3$ ; BS = base de Schiff derivada de aminoácido;  $M = Mo, W, \text{ ou } Re$ ;  $y = 3, 4 \text{ ou } 5$ . Foram utilizadas BSs já conhecidas e uma inédita na síntese dos complexos organoestânicos. Foram testados diversos precursores mono-, di- e triorganoestânicos e foram avaliadas diferentes possibilidades de rotas sintéticas de complexos com BSs, tendo sido obtidos cinco novos compostos puros e que puderam ser bem caracterizados, tanto em estado sólido quanto em solução, derivados do hexabutildiestanoxano, incluindo quatro estruturas resolvidas por difração de raios X em monocristal. A partir do dibutil(dimetóxi)estanano foi obtida uma estrutura por difração de raios X em monocristal de um novo complexo com BS, mas todos os produtos de reações com este precursor são extremamente instáveis à umidade e de difícil caracterização. Não foram isolados produtos puros com os precursores mono-organoestânicos. Foi demonstrada a eficiência da técnica de RMN para determinar a estrutura molecular dos compostos organoestânicos em solução utilizando parâmetros como deslocamento químico na RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  e  $^{119}Sn$ ; valores de acoplamentos  $^nJ(^{13}C-^{119}Sn)$ ; deslocamentos químicos na RMN de  $^{15}N$  em estado sólido *versus* solução; e HMBC  $^1H^{119}Sn$ . As estruturas observadas em estado sólido para os derivados do hexabutildiestanoxano, com o átomo de  $Sn^{IV}$  pentacoordenado em uma geometria bipiramidal trigonal não são mantidas em solução; em  $CDCl_3$  os complexos obtidos existem com o  $Sn^{IV}$  também pentacoordenado, mas sem o carboxilato em ponte e com uma interação fraca com o nitrogênio imínico dos ligantes. Os estudos de reatividade dos complexos organoestânicos obtidos com carbonilas homoléticas de Mo e W indicam que não há reação, enquanto os estudos com derivados mais reativos  $[Bu_4N][M(CO)_5Br]$  e  $[M(MeCN)_3(CO)_3]$  levam à decomposição dos complexos organoestânicos e respectivos ligantes. Os estudos de reatividade com carbonilas de Re mostraram tendência ainda mais acentuada de decomposição em relação ao Mo e W, mesmo com a carbonila homolética de Re e ainda mais acentuada com seus derivados.

## ABSTRACT

In this work we present the synthesis and characterization of organotin(IV) complexes with amino acid-derived Schiff bases and studies of reactivity of these complexes with metal carbonyls, aiming to obtain heterobimetallic compounds of general formula  $[R_xSn(SB)][M(CO)_y]$ , where  $x = 1, 2, \text{ or } 3$ ; SB = amino acid-derived Schiff base ligands;  $M = Mo, W, \text{ or } Re$ ;  $y = 3, 4 \text{ or } 5$ . We studied eight Schiff bases already known and a novel one in the synthesis of the organotin(IV) complexes. Mono- di- and triorganotin(IV) precursors in different synthetic routes to obtain the Schiff base complexes were also studied, and five novel complexes from the precursor hexabutyl-distannoxane were prepared in high yields and purity, being thoroughly characterized both in solution and solid state, including four structures resolved by single-crystal x-ray diffraction analysis. From dibutyl(dimethoxy)stannane, one structure was resolved by single-crystal x-ray diffraction, but all products from reactions with this precursor are highly moisture-sensitive and of difficult characterization. No pure products were isolated from the reactions with mono-organotin(IV) precursors. The efficiency of the NMR technique to elucidate organotin(IV) complexes structure in solution was widely demonstrated, and parameters such as  $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{119}Sn$  chemical shifts,  $^nJ(^{13}C-^{119}Sn)$  coupling values,  $^{15}N$  NMR chemical shifts in solution and solid state, and  $^1H^{119}Sn$  HMBC are discussed. Solid state structures, featuring a penta-coordinated tin(IV) atom in a trigonal bipyramidal geometry with three butyl groups in the equatorial positions and two oxygen atoms from the Schiff bases' carboxylate occupying the apical positions, are not retained in solution; in  $CDCl_3$ , the tin(IV) atom is also penta-coordinated, but the carboxylate bridging is lost and there is an interaction with the Schiff base's imine nitrogen. Reactivity studies of the Schiff base organotin(IV) complexes with the homoleptic carbonyls of Mo and W led to no reaction at all, while reactivity studies with the more active species  $[Bu_4N][M(CO)_5Br]$  and  $[M(MeCN)_3(CO)_3]$  led to the decomposition of organotin(IV) complexes and respective ligands. Reactivity studies of the organotin(IV) complexes with rhenium carbonyls shown an even more severe proneness to decomposition, and organotin(IV) complexes and ligands decompose even with the relatively inert  $Re_2(CO)_{10}$ .

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Bases de Schiff derivadas de aminoácidos.....	1
1.2. Características dos derivados organoestânicos.....	3
1.2.1. Complexos organoestânicos com bases de Schiff.....	4
1.3. RMN de organoestânicos.....	12
1.4. Complexos heterobimetálicos de Sn <sup>IV</sup> .....	18
2. OBJETIVOS.....	26
2.1. Objetivos gerais.....	26
2.2. Objetivos específicos.....	26
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
3.1. Síntese das Bases de Schiff.....	28
3.2. Síntese dos complexos organoestânicos: aspectos gerais....	30
3.3. TRIORGANOESTÂNICOS.....	32
3.3.1. Síntese.....	32
3.3.2. Estruturas cristalinas/moleculares dos complexos triorganoestânicos determinadas por meio de difração de raios X em monocristal.....	34
3.3.3. Espectrometria de absorção na região do infravermelho (iv) dos complexos triorganoestânicos.....	42
3.3.4. Espectrometria de ressonância magnética multinuclear (RMN) dos compostos triorganoestânicos.....	44
3.3.4.1. RMN bidimensional <sup>1</sup> H- <sup>119</sup> Sn dos complexos triorganoestânicos.....	47
3.3.4.2. RMN de <sup>15</sup> N dos complexos triorganoestânicos: solução e estado sólido.....	49
3.3.4.3. Decomposição da BS nas reações com halo-triorganoestânicos.....	51
3.4. DIORGANOESTÂNICOS.....	52

3.4.1.	Síntese.....	52
3.4.2.	Estrutura cristalina/molecular do complexo [Bu <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> (balabrsalH)(μ <sub>3</sub> -O)(μ-OH)] <sub>2</sub> ( <b>6</b> ).....	55
3.4.3.	Espectrometria de absorção na região do infravermelho (iv) dos compostos diorganoestânicos.....	61
3.4.4.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear dos compostos diorganoestânicos.....	62
3.5.	MONO-ORGANOESTÂNICO: Tricloro(fenil)estanano.....	65
3.6.	Reações com as bases de Schiff derivadas do 2-hidroxi-naftaldeído.....	66
3.7.	TESTES DE REATIVIDADE COM CARBONILAS METÁLICAS.....	68
3.7.1.	Reações.....	68
3.7.1.1.	Molibdênio e tungstênio.....	68
3.7.1.2.	Rênio.....	71
3.7.2.	Espectroscopia de absorção no infravermelho dos produtos das reações de organoestânicos com carbonilas metálicas.....	73
3.7.2.1.	Molibdênio e tungstênio.....	73
3.7.3.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear dos produtos das reações de organoestânicos com carbonilas metálicas.....	77
3.7.3.1.	Molibdênio e tungstênio.....	77
3.7.3.2.	Rênio.....	81
4.	CONCLUSÃO.....	85
5.	EXPERIMENTAL.....	88
6.	REFERÊNCIAS.....	98
	ANEXOS	

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

$\delta$	Deslocamento químico em ppm
$\nu_{as}$	Vibração de estiramento antissimétrico
$\nu_s$	Vibração de estiramento simétrico
<b>1</b>	[Bu <sub>3</sub> Sn(balabrsalH)]
<b>2</b>	[Bu <sub>3</sub> Sn(bphalabrsalH)]
<b>3</b>	[Bu <sub>3</sub> Sn(bababrsalH)]
<b>4</b>	[Bu <sub>3</sub> Sn(gababrsalH)]
<b>5</b>	[Bu <sub>3</sub> Sn(bphalapipH)]
<b>6</b>	[Bu <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> (balabrsalH)( $\mu_3$ -O)( $\mu$ -OH)] <sub>2</sub>
APT	<i>Attached Proton Test</i>
baba2hnH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada do ácido $\beta$ -aminobutírico e 2-hidroxinaftaldeído
bababrsalH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada do $\beta$ -aminobutírico e 5-bromosalicilaldeído
bala2hnH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada da $\beta$ -alanina e 2-hidroxinaftaldeído
balabrsalH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada da $\beta$ -alanina e 5-bromosalicilaldeído
bphala2hnH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada da $\beta$ -fenilalanina e 2-hidroxinaftaldeído
bphalabrsalH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada da $\beta$ -fenilalanina e 5-bromosalicilaldeído
BS	Base de Schiff
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CI <sub>50</sub>	Concentração inibitória média
dd	Dupleto de dupleto
dmp	3,5-dimetilpirazol
DMSO-d <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido deuterado
DNA	Ácido desóxirribonucleico
edtc	N,N'-Dietilditiocarbamato
<i>fac</i>	facial
GABA	Ácido $\gamma$ -aminobutírico

HMBC	<i>'Heteronuclear multiple bond correlation'</i>
HMQC	<i>'Heteronuclear multiple quantum correlation'</i>
hmpa	Hexametilfosforotriamida
IUPAC	<i>'International Union of Pure and Applied Chemistry'</i>
IV	Infravermelho
m	Multiplete
MCO <sub>x</sub>	Carbonilas de metais do grupo do cromo
NC	Número de coordenação
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program</i>
P.F.	Ponto de fusão
RAFC	Reação aza-Fiedel-Crafts
RMN	Ressonância magnética nuclear
RNA	Ácido ribonucleico
s	Singleto
t	Triplete
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametil silano
UV	Ultravioleta

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Atividade biológica dos compostos obtidos por Garza-Ortiz e colaboradores <sup>23</sup> .....	7
<b>Tabela 2.</b> Atividade citotóxica de compostos apresentados por Tian et al. <sup>24</sup> .....	9
<b>Tabela 3.</b> Deslocamentos químicos de RMN de <sup>119</sup> Sn e números de coordenação de alguns compostos organoestânicos.....	14
<b>Tabela 4.</b> Deslocamentos químicos de RMN de <sup>119</sup> Sn de uma série de compostos organoestânicos tetracoordenados <sup>37</sup> .....	14
<b>Tabela 5.</b> Compostos organoestânicos com diferentes números de coordenação em diferentes solventes e respectivos valores de <sup>3</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>13</sup> C). <sup>42</sup> .....	16
<b>Tabela 6.</b> Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para os complexos <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> e <b>5</b> .....	37
<b>Tabela 7.</b> Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados das estruturas moleculares/cristalinas dos compostos <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> e <b>5</b> .....	40
<b>Tabela 8.</b> Índice trigonal 'τ' para os complexos <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> e <b>5</b> .....	40
<b>Tabela 9.</b> Bandas selecionadas de infravermelho dos compostos <b>1</b> a <b>5</b> e respectivas BSs.....	43
<b>Tabela 10.</b> Sinais selecionados de RMN de <sup>1</sup> H dos compostos <b>1</b> a <b>5</b> e respectivas bases de Schiff.....	45
<b>Tabela 11.</b> Sinais selecionados de RMN de <sup>13</sup> C e <sup>119</sup> Sn dos compostos <b>1</b> a <b>5</b> e respectivas bases de Schiff.....	46
<b>Tabela 12.</b> Constantes de acoplamento e respectivos ângulos C-Sn-C previstos para os compostos <b>1</b> a <b>5</b> pela <b>Eq. 2</b> .....	47
<b>Tabela 13.</b> Dados de ligações de hidrogênio para o composto <b>6</b> .....	58
<b>Tabela 14.</b> Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo <b>6</b> .....	59
<b>Tabela 15.</b> Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados da estrutura cristalina/molecular do composto <b>6</b> .....	60
<b>Tabela 16.</b> Bandas selecionadas de infravermelho dos produtos de reações de bases de Schiff com o Bu <sub>2</sub> Sn(OMe) <sub>2</sub> .....	61

## LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

<b>Figura 1.</b> Complexos organoestânicos sintetizados por Garza-Ortiz e colaboradores. Figura adaptada. <sup>23</sup> .....	6
<b>Figura 2.</b> Estruturas cristalinas do complexo organoestânico com base de Schiff derivada de aminoácido ( <b>A</b> ) e seu aduto com o dicloro(difenil)estano ( <b>B</b> ), adaptado de Tian et al. <sup>24</sup> .....	8
<b>Figura 3.</b> Estrutura resolvida por difração de raios X em monocristal apresentadas por Baul et al. <sup>25</sup> .....	10
<b>Figura 4.</b> Estrutura do trifenil(tropolonato)estano, adaptado de Camacho-Camacho e colaboradores. <sup>33</sup> .....	13
<b>Figura 5.</b> Estruturas cristalinas/moleculares de dois tropolonatos de diorganoestânicos: <b>A</b> = Me <sub>2</sub> Sn(trop) <sub>2</sub> ; <b>B</b> = Bu <sub>2</sub> Sn(trop) <sub>2</sub> , adaptado de Camacho-Camacho e colaboradores. <sup>33</sup> .....	17
<b>Figura 6.</b> Estrutura cristalina/molecular de um composto heterobimetálico Ru/Sn, adaptado de Khan et al. <sup>50</sup> .....	21
<b>Figura 7.</b> Efeito inibitório do complexo heterobimetálico de Khan et al. sobre a enzima topoisomerase: 1) DNA controle; 2) enzima + DNA; 3) enzima + DNA + 4 µM do complexo; 4) enzima + DNA + 6 µM do complexo; 5) enzima + DNA + 8 µM do complexo. Figura adaptada de Khan et al. <sup>50</sup> .....	21
<b>Figura 8.</b> Estrutura cristalina/molecular de um complexo heterobimetálico de Sn-Mo, adaptada de Bo-Lin Zhu et al. <sup>56</sup> .....	22
<b>Figura 9.</b> Complexo $[(\text{Me}_3\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4))(\text{OC})_3\text{W}(\text{SnMe}_3)]$ , adaptada de Holger Bera et al. <sup>57</sup> .....	23
<b>Figura 10.</b> Complexo tetracarbonilmolibdênio com uma base de Schiff, de Burgess e colaboradores. <sup>69</sup> .....	24
<b>Figura 11.</b> <b>A:</b> complexo carbonílico dinuclear de rênio com uma base de Schiff derivada de aminoácido, mostrando o ácido carboxílico não envolvido na coordenação. <b>B:</b> complexo carbonílico de rênio com o nitrogênio imínico, o oxigênio fenólico e o oxigênio do carboxilato ligados ao átomo de rênio. Adaptado de Macedo et al. <sup>70</sup> .....	25
<b>Figura 12.</b> Bases de Schiff utilizadas nesse trabalho.....	28
<b>Figura 13.</b> Equilíbrio zwitteriônico em um α-aminoácido genérico (A) e no ácido γ-aminobutírico (B).....	29
<b>Figura 14.</b> Estruturas hipotéticas das bases de Schiff não isoladas gababrsalH <sub>2</sub> e bphalapipH <sub>2</sub> .....	30
<b>Figura 15.</b> Precursores organoestânicos estudados neste trabalho.....	30

<b>Figura 16.</b> Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo <b>1</b> . Operação de simetria $i: -x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$ .....	35
<b>Figura 17.</b> Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo <b>2</b> . Operação de simetria $i: -x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$ .....	35
<b>Figura 18.</b> Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo <b>3</b> . Operação de simetria $i: -x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$ .....	36
<b>Figura 19.</b> Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo <b>5</b> . Operação de simetria $i: x, -y + 1/2, z - 1/2$ .....	36
<b>Figura 20.</b> Arranjo supramolecular do composto <b>1</b> , evidenciando a polimerização unidimensional por meio de pontes de carboxilato.....	37
<b>Figura 21.</b> Possíveis configurações para ligantes bidentados em ponte. Nos complexos organoestânicos apresentados neste trabalho, sempre é observada a configuração <i>syn-anti</i> , sendo que $M = Sn^{IV}$ e $X = \text{oxigênio}$ .....	41
<b>Figura 22.</b> Estrutura proposta para o composto <b>4</b> .....	44
<b>Figura 23.</b> Espectro de RMN de HMBC $^1H-^{119}Sn$ do complexo $[Bu_3Sn(bphalabrsalH)]$ ( <b>2</b> ).....	48
<b>Figura 24.</b> Espectros de RMN de $^{15}N$ em solução ( <b>A</b> ) e em estado sólido ( <b>B</b> ) do complexo $[Bu_3Sn(bababrsalH)]$ ( <b>3</b> ).....	50
<b>Figura 25.</b> Espectro de RMN de $^1H$ do produto da reação da $balabrsalH_2$ com o $Ph_3SnCl$ . ....	51
<b>Figura 26.</b> Mecanismo de hidrólise ácida da base de Schiff $balabrsalH_2$ .....	53
<b>Figura 27.</b> Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo $[Bu_4Sn_2(balabrsalH)(\mu_3-O)(\mu-OH)]_2$ ( <b>6</b> ) com as distâncias Sn2-O3, Sn2-O4 e N44-O5 destacadas.....	57
<b>Figura 28.</b> Representação do plano envolvendo os quatro átomos de $Sn^{IV}$ no complexo <b>6</b> .....	57
<b>Figura 29.</b> Interações intra- e intermoleculares via ligações de hidrogênio envolvendo duas unidades $[Bu_4Sn_2(LH)(\mu_3-O)(\mu-OH)]_2$ .....	58
<b>Figura 30.</b> Região selecionada ( $400$ a $1800\text{ cm}^{-1}$ ) do espectro de absorção na região do infravermelho do produto da reação da $balabrsalH_2$ com o $Bu_2SnCl_2$ .....	62
<b>Figura 31.</b> Análises de RMN de $^1H$ ( <b>A</b> ) e $^{13}C$ ( <b>B</b> ) do produto da reação do $Bu_2Sn(OMe)_2$ com a $balabrsalH_2$ .....	63
<b>Figura 32.</b> Espectros de RMN de $^{119}Sn$ do material de partida $Bu_2Sn(OMe)_2$ utilizado neste trabalho em 2012 ( <b>A</b> ) e 2015 ( <b>B</b> ).....	64
<b>Figura 33.</b> Espectros de RMN de $^1H$ do produto da reação do $Bu_2SnCl_2$ com a $balabrsalH_2$ com ( <b>A</b> ); e sem a adição de trietilamina ( <b>B</b> ).....	65

<b>Figura 34.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto da reação do $\text{Bu}_2\text{SnO}$ com a bala2hnH <sub>2</sub> .....	66
<b>Figura 35.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do produto da reação da bphala2hnH <sub>2</sub> com o hexabutildiestanoxano.....	67
<b>Figura 36.</b> Exemplo de um complexo heterobimetálico Sn/Mo pretendido neste trabalho.....	68
<b>Figura 37.</b> Exemplo de composto heterobimetálico pretendido nas reações com carbonilas de rênio. OR representa outra BS interagindo com o átomo de rênio, também pelo oxigênio fenólico, tal como é observado em Macedo et al. <sup>85, 86</sup> .....	72
<b>Figura 38.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do produto da reação multicomponente entre a $\beta$ -fenilalanina, 5-bromosalicilaldeído, hexabutildiestanoxano e $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sob radiação UV.....	74
<b>Figura 39.</b> Região selecionada ( $400$ a $2000\text{ cm}^{-1}$ ) de espectro de absorção na região do infravermelho do produto da reação entre o complexo $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsal})]$ (1) e $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}]$ .....	75
<b>Figura 40.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho do produto da reação do complexo $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$ (1) com o $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (A) e o complexo (1) puro (B).....	76
<b>Figura 41.</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do produto da reação multicomponente entre $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ , $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ e bphalabrsalH <sub>2</sub> .....	77
<b>Figura 42.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto da reação do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com o complexo $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$ sob radiação ultravioleta.....	78
<b>Figura 43.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ do complexo puro $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$ (1), A, e do produto da reação deste complexo com o $\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ , B.....	79
<b>Figura 44.</b> Comparação entre os espectros de RMN de $^1\text{H}$ dos produtos da reação multicomponente entre $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ , $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ e balabrsalH <sub>2</sub> com a utilização de trietilamina no meio reacional (A, M = Mo), ou sem a trietilamina (B, M = W).....	80
<b>Figura 45.</b> Espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}$ dos produtos das reações multicomponente entre $\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ , $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ e balabrsalH <sub>2</sub> com a utilização de trietilamina no meio reacional (A, M = Mo), ou sem a trietilamina (B, M = W).....	81
<b>Figura 46.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ (A) e $^{119}\text{Sn}$ (B) do produto obtido da reação multicomponente entre a bala2hnH <sub>2</sub> , $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ e $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ .....	82
<b>Figura 47.</b> Análises de RMN de $^1\text{H}$ (A) e $^{119}\text{Sn}$ (B) do produto da reação entre $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$ (1) e $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ .....	83
<b>Figura 48.</b> Análises de RMN de $^1\text{H}$ (A) e $^{119}\text{Sn}$ (B) do produto da reação do complexo de rênio $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{fac-bphala2hn})(\text{CO})_3]\cdot\text{CHCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ com o $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ .....	84

<b>Esquema 1.</b> Representação da formação de uma base de Schiff derivada de aminoácido.....	2
<b>Esquema 2.</b> Síntese de triarilmetanos (3) a partir de aldiminas (1) passando pelo intermediário (2). <sup>49</sup> .....	19
<b>Esquema 3.</b> Rota sintética de um complexo heterobimetálico Sn-Mo, adaptado de Bo-Lin Zhu et al. <sup>56</sup> .....	22

# 1. INTRODUÇÃO

A química de coordenação é um campo extremamente vasto e é estudada, formalmente, ao menos desde o final do século XIX, tanto pelo interesse na compreensão das características estruturais de compostos de coordenação quanto pelas mais variadas aplicações em áreas como catálise, medicina, química de materiais, química analítica entre outras.

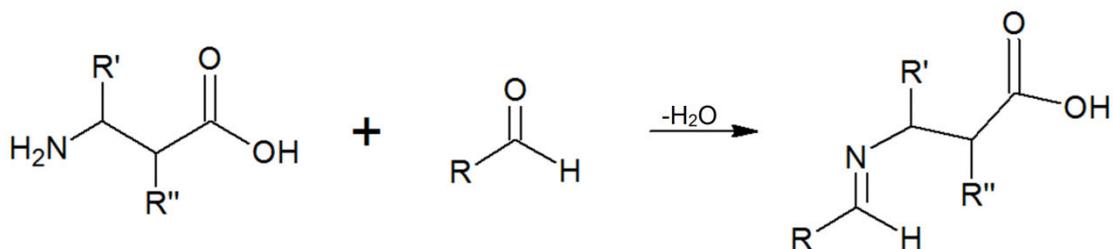
A busca por agentes complexantes é parte fundamental do estudo da química de coordenação, já que, em função do ligante, diferentes características estruturais e propriedades são obtidas nos complexos formados. Nesse sentido, os ligantes do tipo base de Schiff têm sido amplamente estudados por algumas características favoráveis: rotas sintéticas versáteis, boa solubilidade em diversos solventes, possibilidade de inclusão de centros estereogênicos, boa estabilidade térmica, propriedades biológicas relevantes, potencial para coordenação com diversos elementos, inclusive estabilizando vários números de oxidação.<sup>1</sup>

## 1.1. Bases de Schiff derivadas de aminoácidos

Bases de Schiff (BSs) são definidas como “iminas contendo um grupo hidrocarbonil ligado ao átomo de nitrogênio  $R_2C=NR'$  ( $R' \neq H$ )” (IUPAC), podendo o termo ser considerado como sinônimo de ‘azometina’. Apesar dessa definição relativamente simples, o conceito tem sido utilizado em diversas pesquisas baseando-se, principalmente, no histórico de utilização e síntese desses compostos: são preparadas, normalmente, por meio da condensação de uma amina primária com um aldeído ou cetona e, portanto, as características e grupos funcionais presentes nos precursores vão definir as características finais das BSs.<sup>1</sup>

Nesse sentido, BSs derivadas de aminoácidos figuram como uma classe interessante de compostos, onde podem ser aproveitadas tanto a versatilidade dos aminoácidos, principalmente pelas cadeias laterais, quanto a vantagem da ocorrência natural dessas moléculas em sistemas biológicos, o que tende a facilitar a aceitação pelo organismo de uma droga, por exemplo.<sup>2,3</sup> O Esquema

1 traz uma representação da reação de um  $\beta$ -aminoácido genérico com um aldeído genérico, formando a BS.



**Esquema 1.** Representação da formação de uma base de Schiff derivada de aminoácido

Apesar da quantidade significativa de trabalhos reportando a síntese de BSs a partir de  $\alpha$ -aminoácidos e cetonas, essa condensação é sensivelmente mais eficiente para  $\beta$ -aminoácidos e aldeídos. Em solução, os  $\alpha$ -aminoácidos exibem uma tendência acentuada à formação de 'Zwitterions', ou seja, uma molécula neutra, mas com cargas positivas e negativas em sua estrutura (IUPAC) – comportamento também observado em cadeias maiores ( $\gamma$ -aminoácidos e maiores).<sup>4</sup> Esse equilíbrio zwitteriônico dificulta bastante a formação dos ligantes pretendidos, e as BSs utilizadas nesse trabalho foram, em sua maioria, derivadas de  $\beta$ -aminoácidos, já conhecidas desse grupo de pesquisa.<sup>5</sup> Os aldeídos são claramente mais reativos para a formação das BSs pela maior eletrofilicidade e reatividade da carbonila, quando comparada à das cetonas.

Há uma série de estudos demonstrando a atividade de BSs derivadas de aminoácidos em diversos campos, como bactericidas e fungicidas, e sua eficiência como biomiméticos.<sup>6</sup> Entretanto existe uma tendência crescente de avaliar a atividade não somente desses compostos isolados, mas sim como ligantes em complexos metálicos, já que, apesar de ser inegável a atividade biológica (bactericidas, fungicidas, analgésicos, antitumorais, etc.) dos agentes complexantes e dos íons isoladamente, existe um sinergismo quando unem-se as características favoráveis das BSs derivadas de aminoácidos às dos íons metálicos ideais.<sup>2, 3, 7-9</sup>

## 1.2. Características dos derivados organoestânicos

Compostos organoestânicos têm sido utilizados historicamente como estabilizantes de polímeros e, principalmente, como biocidas para agricultura e para proteção de cascos de embarcações. Esse uso está associado à eficiência dos organoestânicos na eliminação de bactérias, fungos e até moluscos, mas com baixa toxicidade para organismos superiores, como mamíferos.<sup>10,11</sup>

Quando em sistemas biológicos, os compostos organoestânicos são, normalmente, convertidos ao óxido de estanho(IV),  $\text{SnO}_2$ , insolúvel em pH biológico e em geral inofensivo ao meio ambiente. Ainda assim, tem havido restrições de uso dessa classe de compostos devido aos danos causados em ecossistemas por uso desordenado.<sup>12-14</sup>

Em pesquisas mais recentes, há um interesse acentuado em se atingir maior equilíbrio entre a atividade desejada e a toxicidade dos organoestânicos, tanto na atividade biocida quanto em antineoplásicos. Nesse sentido, diversos fatores influenciam diretamente o comportamento dos complexos organoestânicos em sistemas biológicos: o número e a natureza dos substituintes orgânicos, a natureza dos ligantes em um complexo, a estrutura do complexo, entre outros.<sup>9, 15, 16</sup>

É sabido que os orbitais 5d vazios nos átomos de estanho(IV) possuem energia adequada para sofrer hibridização, proporcionando elevada flexibilidade da esfera de coordenação e, portanto, uma variedade de números e poliedros de coordenação do átomo de estanho(IV) são esperados.<sup>17, 18</sup>

Muitos compostos organometálicos de  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  de fórmula geral  $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ , onde  $n = 2$  ou  $3$ ,  $\text{R} =$  grupo orgânico e  $\text{X} =$  átomo doador como  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{O}$ , existem, em estado sólido, como espécies associadas por pontes desses grupos  $\text{X}$ . O composto  $\text{Ph}_3\text{SnF}$  em estado sólido forma um polímero linear com o átomo de estanho(IV) pentacoordenado em uma geometria bipiramidal trigonal em torno do átomo de estanho(IV), com os ângulos  $\text{Sn-F-Sn} = \text{F-Sn-F} = 180^\circ$ .<sup>19</sup>

O composto  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  tem o átomo de estanho hexa-coordenado em um poliedro de coordenação octaédrico fortemente distorcido, com quatro átomos

de cloro no plano equatorial e as metilas ocupando as posições axiais. Das quatro ligações Sn-Cl, duas tem a distância bastante coerente com uma ligação covalente, medindo aproximadamente a soma dos raios covalentes dos dois átomos (2,40 Å); as outras duas ligações Sn-Cl, entretanto, são bem mais longas, medindo 3,54 Å, pouco menos que a soma dos raios de van der Waals dos dois átomos (3,92 Å). Estas interações mais longas que a soma dos raios covalentes, mas menores que a soma dos raios de van der Waals, ou “*non-bonded interactions*” (interações não ligadas) são comuns na química do estanho(IV) e determinantes nos arranjos supramoleculares dos compostos em estado sólido e nas interações intra- e intermoleculares quando em solução.<sup>20</sup>

Compostos desse tipo ( $R_nSnX_{4-n}$ , onde  $n = 2$  ou  $3$ ,  $R =$  grupo orgânico e  $X =$  átomo doador como F, Cl, O) onde  $X =$  oxigênio exibem, talvez, a maior tendência de associação e, dentre as diversas estruturas resolvidas por difração de raios X em monocristal de compostos do tipo  $R_nSn(OR')_{4-n}$ ,  $R =$  grupo orgânico e  $R'$  cadeia de um ligante,  $n = 2$  ou  $3$ , são raros os casos com o estanho tetra-coordenado, dependendo, em geral, de ligantes volumosos para impedir a polimerização e aumento do NC do estanho.<sup>17</sup>

Estudos que relacionam a estrutura com atividade dessa classe indicam que os compostos mono- e diorganoestânicos estão entre os de maior atividade, acompanhados pelos triorganoestânicos tetraédricos (não muito comuns), e bipiramidais trigonais em conformação trans.<sup>15</sup>

As diferenças na atividade em função dos diferentes possíveis grupos orgânicos ligados ao estanho ainda são de interpretação complexa, e não existe uma tendência única que indique grupos mais ativos. Dessa forma, têm-se buscado atingir especificidade e seletividade na atividade biológica dos organoestânicos em função do melhor ajuste entre os ligantes e os substituintes orgânicos, em número e natureza.<sup>15, 21</sup>

### **1.2.1. Complexos organoestânicos com bases de Schiff**

Já há algum tempo tem sido estudado o potencial sinergismo entre as propriedades desejáveis dos organoestânicos associados às bases de Schiff, notadamente as derivadas de aminoácidos. Na década de 1990, Mala Nath e

colaboradores sintetizaram e caracterizaram 14 complexos organoestânicos com bases de Schiff derivadas de sete aminoácidos diferentes e realizaram testes de atividade antimicrobial e antitumoral, observando, em todos os casos, atividade superior à carboplatina e cisplatina.<sup>22</sup>

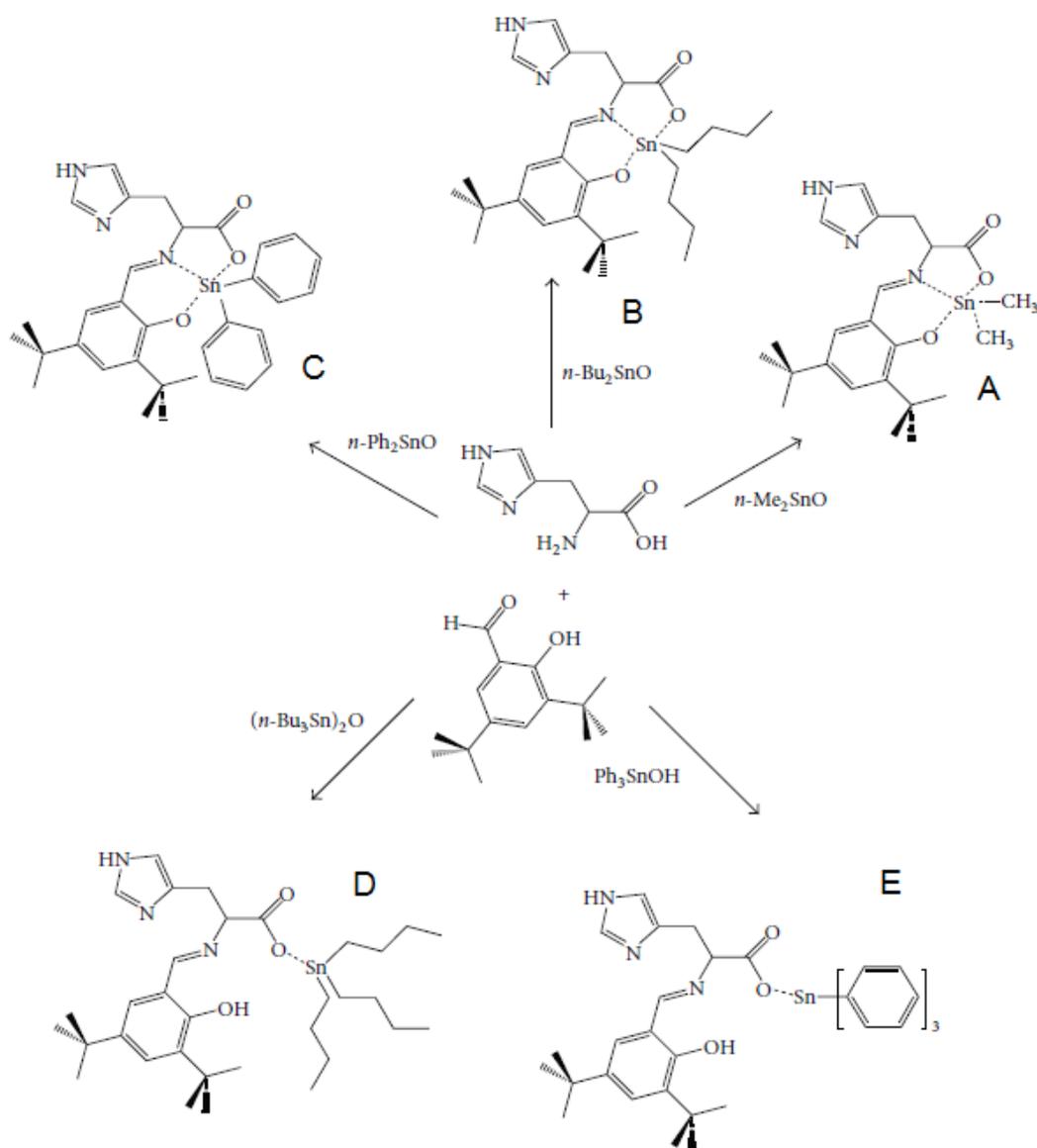
Ainda em 1998, Ngho Khang Goh e colaboradores sintetizaram uma série de organoestânicos com bases de Schiff derivadas de  $\omega$ -aminoácidos, caracterizaram, incluindo duas estruturas por difração de raios X, e avaliaram a atividade fungicida desses complexos, que se mostraram satisfatoriamente ativos contra o *Ceratocystis ulmi*, causador de uma doença conhecida como grafiose, observada em algumas plantas.<sup>15</sup>

Em 2013, Adriana Garza-Ortiz e colaboradores sintetizaram e caracterizaram cinco novos compostos organoestânicos com bases de Schiff derivadas da L-histidina. Os compostos foram caracterizados por infravermelho, ressonância magnética multinuclear e tiveram sua atividade biológica testada contra uma série de bactérias.<sup>23</sup>

As propostas desses autores de estrutura em estado sólido são baseadas em relações já bem estabelecidas para análises de infravermelho desse tipo de composto: banda de absorção do grupo C=O do ácido carboxílico ausente com a complexação; surgimento dos estiramentos COO do carboxilato; deslocamento para maiores frequências das absorções relativas às ligações C=N e C=C com a complexação; diferença entre os estiramentos simétrico e antissimétrico do carboxilato. Essas informações somadas levam à proposta, para o estado sólido, dos compostos obtidos por Garza-Ortiz et al. como indicado na Figura 1.<sup>23</sup>

Nas análises de RMN, os autores exploraram diversas possibilidades da técnica (além das mais simples, de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{119}\text{Sn}$ ) na caracterização dos compostos: HMQC (*heteronuclear multiple quantum correlation*, ou correlação heteronuclear de quantum múltiplo) de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , utilizado para atribuir com precisão as ressonâncias observadas nas análises unidimensionais de  $^1\text{H}$ ; medidas dos valores de  $^1\text{J}(^{13}\text{C}$ - $^{117/119}\text{Sn})$ , que os autores utilizaram para corroborar as evidências do número de coordenação do átomo de estanho obtidas do deslocamento químico na RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ;  $^3\text{J}(^1\text{H}$ - $^{119}\text{Sn})$  que permite propor a coordenação do átomo de nitrogênio ao átomo de estanho nos compostos diorganoestânicos penta-coordenados apresentados pelos autores;

análises comparativas em estado sólido; e simulações teóricas, levando à sugestão de que as estruturas propostas para o estado sólido são mantidas em solução.<sup>23</sup>



**Figura 1.** Complexos organoestânicos sintetizados por Garza-Ortiz e colaboradores.

Figura adaptada.<sup>23</sup>

Alguns testes selecionados de atividade biológica estão resumidos na Tabela 1. Dos cinco compostos testados pelos autores, quatro apresentaram atividade contra pelo menos uma das cepas de bactérias testadas. Interessante notar a atividade dos compostos D e E, ambos triorganoestânicos tetracoordenados, em relação à espécie *Staphylococcus aureus*. Segundo os

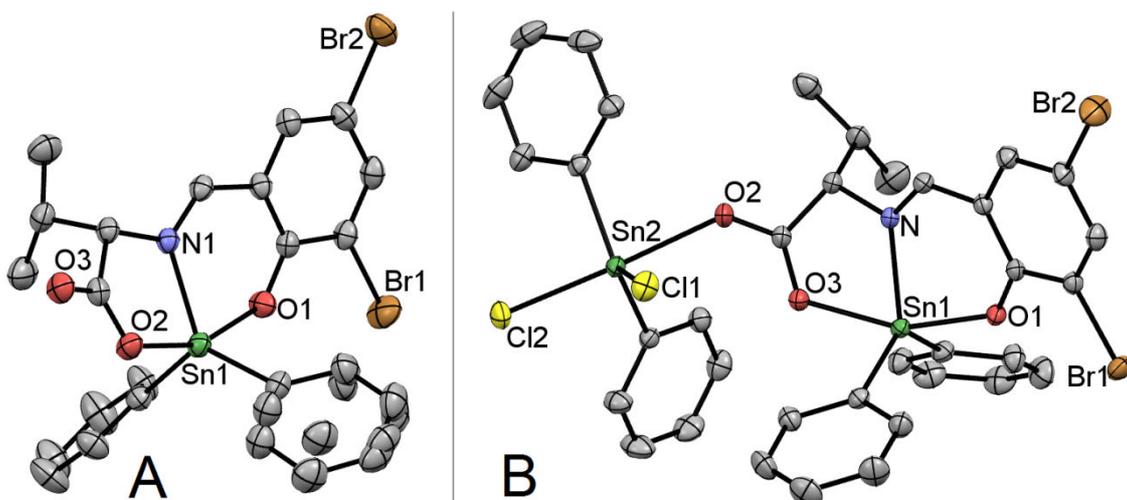
autores, estes compostos foram mais ativos, inclusive, que as drogas de referência vancomicina e cloranfenicol, indicando o potencial dos organoestânicos, especialmente tetracoordenados, como antibióticos.<sup>23</sup>

**Tabela 1.** Atividade biológica dos compostos obtidos por Garza-Ortiz e colaboradores<sup>23</sup>

Cepa	Atividade do composto <sup>a</sup>				
	A	B	C	D	E
<i>Staphylococcus aureus</i>	+	-	-	++	+++
<i>Proteus mirabilis</i> RTX337	+	+	-	-	-
<i>Pseudomona aeruginosa</i>	+	-	-	-	-
<i>Salmonella typhi</i>	-	+	-	-	-
<i>Salmonella typhimurium</i>	-	+	-	-	-

<sup>a</sup> O grau de efetividade foi determinado através da medida do diâmetro da zona de inibição causada pelo composto. A atividade foi classificada pelos autores em 4 níveis, sendo (-) não efetivo, (+) pouco efetivo, (++) moderadamente efetivo e (+++) bastante efetivo.

Em 2006, Lajjin Tian e colaboradores sintetizaram e caracterizaram oito novos complexos organoestânicos com bases de Schiff, sendo quatro mononucleares e quatro adutos destes com o dicloro(difenil)estano. Um destes complexos e seu aduto tiveram a estrutura resolvida por difração de raios X em monocristal, como indicado na Figura 2. No complexo organoestânico (**A**), a base de Schiff atua como ligante tridentado, e o átomo de Sn<sup>IV</sup> está em uma geometria bipiramidal trigonal distorcida, com as duas fenilas e o átomo de nitrogênio imínico ocupando o plano equatorial e os dois átomos de oxigênio (fenólico e do carboxilato) nas posições axiais. O aduto dinuclear formado com o dicloro(difenil)estano (**B**) tem parâmetros geométricos em torno do átomo de estanho Sn1 praticamente idênticos aos do complexo que lhe deu origem, exibindo apenas uma ligação Sn–O<sub>carboxilato</sub> um pouco mais longa em função da retirada de elétrons pela interação com o átomo de estanho Sn2, do dicloro(difenil)estano; a geometria em torno do Sn2 também é de uma bipirâmide trigonal distorcida, com os átomos de cloro e oxigênio Cl2 e O2 nas posições axiais e o átomo de cloro Cl1 e dois átomos de carbono das fenilas ocupando as posições equatoriais.<sup>24</sup>



**Figura 2.** Estruturas cristalinas do complexo organoestânico com base de Schiff derivada de aminoácido **(A)** e seu aduto com o dicloro(difenil)estano **(B)**, adaptado de Tian et al.<sup>24</sup>

Os autores analisaram estes oito complexos por, além de outras técnicas, ressonância magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$ , e observaram, para os complexos mononucleares, sempre uma única ressonância entre -332 e -337 ppm, coerente com complexos organoestânicos penta-coordenados em solventes não-coordenantes ( $\text{CDCl}_3$ , neste caso). Para os adutos, em todos os complexos, dois sinais distintos foram observados, um na mesma faixa observada para os complexos mononucleares e outro entre -45 e -46 ppm, coerente com uma espécie tetra-coordenada de estanho. Os autores propõem, portanto, que a ligação  $\text{Sn2-O2}$  observada em estado sólido é perdida em solução de clorofórmio, dando origem às espécies tetra- e penta-coordenadas observadas.<sup>24</sup>

Dois dos complexos mononucleares e um dos adutos apresentados por Tian et al. tiveram sua atividade antitumoral testada contra linhagens de células de câncer de colo do útero, câncer de cólon e câncer de mama. Os resultados indicam que os compostos são extremamente ativos se comparados ao fármaco padrão, cisplatina, sendo o aduto dinuclear apresentado na Figura 2 **(B)** o mais ativo. A Tabela 2 mostra os dados de  $\text{CI}_{50}$  (concentração inibitória média) dos compostos testados pelos autores e a comparação com a cisplatina.<sup>24</sup>

**Tabela 2.** Atividade citotóxica de compostos apresentados por Tian et al.<sup>24</sup>

Composto	CI50 ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )		
	HeLa	CoLo205	MCF-7
1	1,96	1,99	2,14
3	3,31	11,60	5,74
7	0,16	1,10	0,28
cisplatina	4,81	13,94	18,73

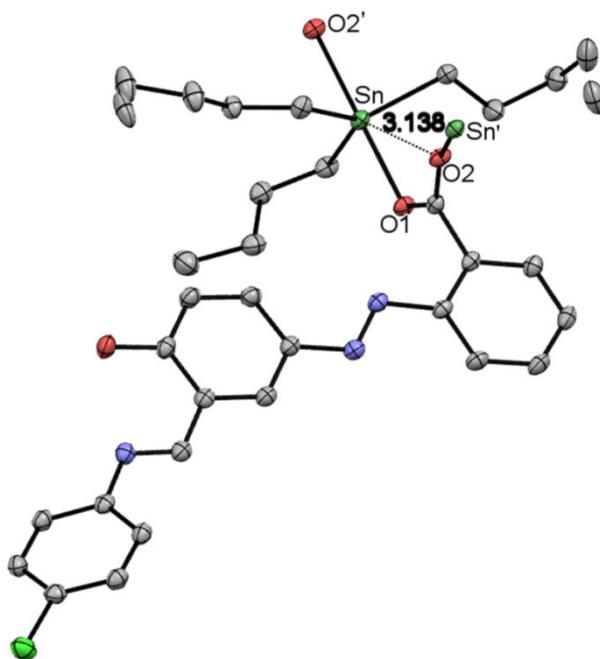
HeLa: câncer de colo do útero; CoLo205: câncer de cólon; MCF-7: câncer de mama

Em 2004, Tushar Baul e colaboradores sintetizaram 5 complexos do tipo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{LH})]$ , onde LH = ligante do tipo base de Schiff monoaniônico e caracterizaram por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , absorção na região do infravermelho e espectroscopia Mössbauer de  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , além de duas estruturas resolvidas por difração de raios X em monocristal. Adicionalmente, um dos compostos teve a atividade avaliada como biocida para um estágio larval do mosquito *Aedes aegypti*, com grande potencial de aplicação, principalmente se consideradas a bio-degradabilidade do complexo e a ausência do desenvolvimento de resistência ao complexo pelo mosquito estudado.<sup>25</sup>

A Figura 3 mostra uma das estruturas resolvidas por difração de raios X em monocristal apresentadas por Baul et al. Trata-se de um composto com o átomo de estanho com número de coordenação 5+1, ou seja, 5 ligações covalentes mais uma interação não ligada, em que as 5 ligações covalentes formam uma geometria bipiramidal trigonal distorcida. As ligações Sn-O1 e Sn-O2' têm comprimentos dentro da faixa esperada para ligações covalentes Sn-O, com 2,21 e 2,45 Å, respectivamente. A interação Sn-O2, entretanto, é sensivelmente mais longa, ainda que menor que a soma dos raios de van der Waals do estanho e do oxigênio (3,69 Å). A outra estrutura resolvida por difração de raios X e as demais análises levam os autores a propor que os 5 complexos triorganoestânicos têm estruturas semelhantes.<sup>25</sup>

As análises de RMN mostram, para todos os compostos, os acoplamentos  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  na faixa de 336 a 362 Hz em  $\text{CDCl}_3$ , coerente com compostos de estanho tetra-coordenados, como é melhor discutido na seção de RMN de organoestânicos (seção 1.3). Adicionalmente, os deslocamentos observados na RMN de  $^{119}\text{Sn}$  são, para todos os complexos apresentados por Baul et al.

próximos de 116 ppm, o que é, mais uma vez, coerente com espécies tetra-coordenadas de estanho em solução. Esses dados indicam que, em solução, é perdida não apenas a interação longa Sn-O2 observada em estado sólido, mas também é quebrada a ligação Sn-O2' gerando espécies de estanho essencialmente tetra-coordenadas com uma geometria tetraédrica em torno do átomo de estanho.<sup>25</sup>



**Figura 3.** Estrutura resolvida por difração de raios X em monocristal apresentadas por Baul et al.<sup>25</sup>

Interações não covalentes entre átomos são cruciais para a estrutura e função de macromoléculas. Apesar de individualmente mais fracas que ligações covalentes formais, o efeito cumulativo deste tipo de interação é bastante significativo. Em macromoléculas como proteínas, DNA (ácido desoxirribonucleico) ou RNA (ácido ribonucléico), as estruturas terciárias e quaternárias são governadas por interações não ligantes, e a forma mais estável dessas macromoléculas é, comumente, aquela em que este tipo de interação é maximizado. Ademais, a eficiência catalítica de enzimas é devida em grande medida a este tipo de interação, e as teorias mais modernas para explicar a catálise enzimática prevêem que as interações não covalentes entre enzimas e substratos são otimizadas durante o estado de transição na reação – os sítios ativos da enzima são complementares ao estado ativado pelo qual o

substrato passa, e não ao substrato individualmente, o que só é possível com o efeito dinâmico e reversível de interações não-ligantes.<sup>26</sup>

O grande valor da compreensão não só da estrutura básica, mas das interações secundárias, tanto em estado sólido quanto em solução, de complexos organoestânicos que se pretende utilizar em sistemas biológicos emerge, portanto, da importância que as interações não ligantes têm na forma de atuação destes compostos *in vivo*.

Esses trabalhos evidenciam o potencial dos complexos organoestânicos com bases de Schiff como biocidas e antitumorais, sendo estas as aplicações mais comuns e estudadas. Ressalte-se que outras áreas, como catálise, biotecnologia e química analítica têm estudado e aproveitado, também, a versatilidade dessa classe de compostos.<sup>27-29</sup>

Apesar de existirem alguns trabalhos semelhantes aos apresentados, ainda há muito que se desenvolver, tanto na obtenção de novos compostos mais ativos e seletivos quanto no sentido de aprimorar a compreensão da relação estrutura X atividade. Fatores como a estrutura do complexo organoestânico, o número de coordenação, a quantidade e a natureza dos grupos orgânicos ligados ao átomo de estanho(IV), e a natureza dos átomos do ligante que interagem (seja covalentemente ou em interações mais fracas) com o átomo de estanho(IV) são determinantes para a atividade dos compostos organoestânicos, incluídos, obviamente, aqueles com bases de Schiff. Tendências diversas, por vezes contrárias, podem ser traçadas em função da aplicação pretendida.

Considerando compostos do tipo  $R_nSnX_{4-n}$ , onde R = grupo orgânico, X ≠ carbono (proveniente de ligantes ou átomos livres) e  $n = 1 - 4$ , aqueles com  $n = 3$  parecem, no geral, mais ativos como biocidas enquanto aqueles com  $n = 2$  mostram maior atividade antitumoral.<sup>30</sup>

Dentre aqueles com maior atividade biocida, ou seja,  $R_3SnX$ , estudos indicam que o grupo X tem pouca influência na atividade do composto, a não ser quando ele promove um aumento na solubilidade do complexo organoestânico ou quando o grupo X, isoladamente, possui alguma atividade biocida. Alguns estudos apontam para certa especificidade em relação às espécies mais sensíveis quando se varia o grupo R em compostos  $R_3SnX$ : quando R = metil, é observada uma maior toxicidade em insetos; R = etil,

pequenos mamíferos; R = n-propil é eficiente contra bactérias Gram-negativas; R = fenil ou butil, fungos e moluscos. <sup>10, 30</sup>

Dentre os compostos com reconhecida atividade antitumoral,  $R_2SnX_2$ , o grupo X possui um papel fundamental na citotoxicidade e reatividade do íon metálico, além da seletividade em função da cadeia do ligante. Bases de Schiff com átomos doadores O e N têm se mostrado eficientes na formação de complexos diorganoestânicos com excelente atividade antitumoral. <sup>31, 32</sup>

Considerando o ganho que se tem, em termos de eficiência no uso de materiais e tempo, com a síntese direcionada de compostos com aplicação específica quando é possível sistematizar a relação estrutura X atividade de uma série de compostos, uma área que parece especialmente relevante e ao mesmo tempo deficitária de estudos amplos é a caracterização estrutural em solução de compostos organoestânicos e a sua contraposição à caracterização em estado sólido. Vários estudos apresentam estruturas cristalinas/moleculares de compostos desse tipo enquanto a atividade biológica acontece eminentemente em solução.

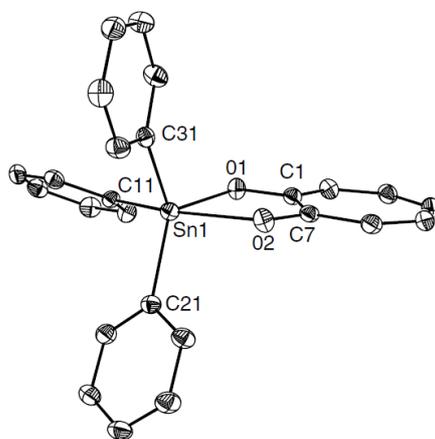
### 1.3. RMN de compostos organometálicos de $Sn^{IV}$

A ressonância magnética nuclear (RMN) tem sido utilizada com bastante sucesso na elucidação estrutural de compostos, principalmente em solução, já há algumas décadas. A faixa de deslocamentos nas análises de RMN de  $^{119}Sn$  é bastante ampla, com cerca de 6500 ppm, indo de -2500 a +4000 ppm, com os organometálicos de estanho(IV) ficando, em geral, na faixa de -900 a 200 ppm. <sup>30, 33 - 35</sup>

Essa faixa ampla indica grande sensibilidade do deslocamento químico mesmo a pequenas variações estruturais e no ambiente químico do átomo de estanho. A grande sensibilidade é bastante proveitosa na elucidação estrutural desses compostos em solução, já que permite, por exemplo, fazer relações quase diretas entre o deslocamento químico e o número de coordenação (NC) do átomo de estanho: para compostos organoestânicos, com  $Sn^{IV}$  deslocamentos (em ppm) de -900 a -700: NC = 8; -700 a -400: NC = 7; -400 a -

200: NC = 6; -200 a -50: NC = 5; e para valores de -50 aos positivos associados com NC = 4.<sup>36</sup>

É evidente que esses valores não são absolutos, e existem faixas de sobreposição entre os deslocamentos observados para cada número de coordenação. Fatores diversos influenciam o deslocamento químico, notadamente os átomos doadores ligados ao centro metálico. Um exemplo de como a seqüência descrita acima deve ser entendida como uma tendência e não uma regra são os tropolonatos de trifenil- e tributilestanano,  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{trop})$  e  $\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{trop})$ , trop = tropolonato, descritos por Carlos Camacho-Camacho e colaboradores, representado, o primeiro, na Figura 4.<sup>33</sup>



**Figura 4.** Estrutura do trifenil(tropolonato)estano, adaptado de Camacho-Camacho e colaboradores.<sup>33</sup>

Ambos os compostos,  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{trop})$  e  $\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{trop})$ , são, segundo defendem os autores, pentacoordenados, sendo que o deslocamento do primeiro aparece em  $\delta$  -181,9, dentro da previsão para compostos pentacoordenados, e o segundo em  $\delta$  42,1. A mesma tendência é observada para a série de tetraorganoestânicos com metila butila e fenila, como indicado na Tabela 3.

A tendência de maior blindagem do átomo de estanho com o aumento da coordenação é, sem dúvida, esperada. Mas os dados da Tabela 3 evidenciam que a natureza dos grupos orgânicos ligados ao átomo de estanho, por si só, já causa uma grande variação nessa tendência: cadeias carbônicas maiores, com mais elétrons disponíveis (para efeitos indutivos) também causam um acentuado efeito de blindagem.

**Tabela 3.** Deslocamentos químicos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  e números de coordenação de alguns compostos organoestânicos

Composto	NC	$\delta^{119}\text{Sn}$ (ppm)
$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{trop})$	5	-181,9
$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{trop})$	5	42,1
$\text{Me}_4\text{Sn}$	4	0
$\text{Bu}_4\text{Sn}$	4	-11,5
$\text{Ph}_4\text{Sn}$	4	-130,0

De maneira análoga ao efeito observado pela variação dos grupos orgânicos, é esperado que a natureza dos átomos doadores presentes nos ligantes de complexos organoestânicos afetem significativamente o deslocamento químico. A Tabela 4 apresenta uma série de compostos simples com o mesmo número de coordenação e mesmo substituinte orgânico, alterando-se apenas o átomo doador ligado ao estanho.<sup>37</sup>

**Tabela 4.** Deslocamentos químicos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de uma série de compostos organoestânicos tetracoordenados<sup>37</sup>

Composto	NC	Solvente	$\delta^{119}\text{Sn}$ (ppm)
$\text{Ph}_3\text{SnCl}$	4	$\text{CDCl}_3$	-44,7
$\text{Ph}_3\text{SnBr}$	4	$\text{CDCl}_3$	-59,8
$\text{Ph}_3\text{SnI}$	4	$\text{CDCl}_3$	-112,8
$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{S}$	4	Puro	-48,7

A Tabela 4 evidencia, novamente, uma tendência e não uma definição: os átomos doadores ligados ao centro metálico exercem um efeito de desblindagem acompanhando, aproximadamente, a série espectroquímica de ligantes.<sup>37</sup>

Somando-se às informações obtidas através do deslocamento químico nas análises de  $^{119}\text{Sn}$ , alguns estudos mostram que é possível estabelecer relações entre os valores dos acoplamentos Sn-H e Sn-C com os ângulos C-Sn-C, especialmente para di- e triorganoestânicos. As relações mais comumente utilizadas são  $^{2,3}J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$  e  $^{1,3}J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ .

Otera e colaboradores, na década de 1980, propuseram uma relação linear entre o valor do acoplamento  ${}^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$  e o ângulo C-Sn-C para complexos envolvendo dimetilestananos, seguindo a Equação 1.<sup>38</sup> Howard e colaboradores, avaliando, além desta equação, parâmetros como  ${}^nJ(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  e  $\delta^{119}\text{Sn}$ , propuseram que o  ${}^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$  é de grande valor na elucidação estrutural de compostos organoestânicos em solução e, especialmente na presença de solventes coordenantes, é um parâmetro mais preciso que  ${}^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ .<sup>39</sup>

$$\angle\text{C-Sn-C} = 2,28|{}^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})| - 46,4 \quad \text{Eq. 1}$$

Como forma de contornar as possíveis dificuldades em se mensurar esses valores de acoplamento Sn-H, têm sido aplicadas com bastante sucesso as técnicas de HMQC e HMBC (*heteronuclear multiple bond correlation*, ou correlação heteronucliar de múltiplas ligações) para compostos organoestânicos. Martins e colaboradores publicaram, em 2000, um artigo de revisão com bastantes parâmetros e otimizações na seqüência de pulso que permitem aplicar essas técnicas bidimensionais com muita eficiência aos compostos de estanho.<sup>40</sup>

Ainda na década de 1980, Holeček e colaboradores propuseram uma relação análoga, também linear, relacionando o valor do acoplamento  ${}^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  com o ângulo C-Sn-C em compostos tributilestanano, representada na Equação 2. Os autores demonstraram, também, que essas relações, especialmente os valores do deslocamento  $\delta^{119}\text{Sn}$  e o do acoplamento  ${}^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ , podem ser aplicadas com boa precisão para outros organoestânicos, em especial trifenilestânicos.<sup>36, 41, 42</sup>

$$|{}^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})| = (9,99 \pm 0,73)\theta - (746 \pm 100) \quad \text{Eq. 2}$$

Outro parâmetro indicativo da estrutura dos compostos organoestânicos em solução é o valor do acoplamento  ${}^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ . Apesar de não haver uma equação relacionando linearmente o valor do acoplamento com ângulos de ligação, a grande variedade de compostos conhecidos com esse valor

determinado torna possível fazer inferências acerca da hibridização do átomo de estanho em função da magnitude desse acoplamento: M. Nádvořník e colaboradores propuseram uma faixa entre 58 e 71 Hz para  $sp^3$  e de 73 a 80 para  $sp^2$ . A Tabela 5 resume os dados de alguns compostos que exemplificam essa tendência.<sup>42</sup>

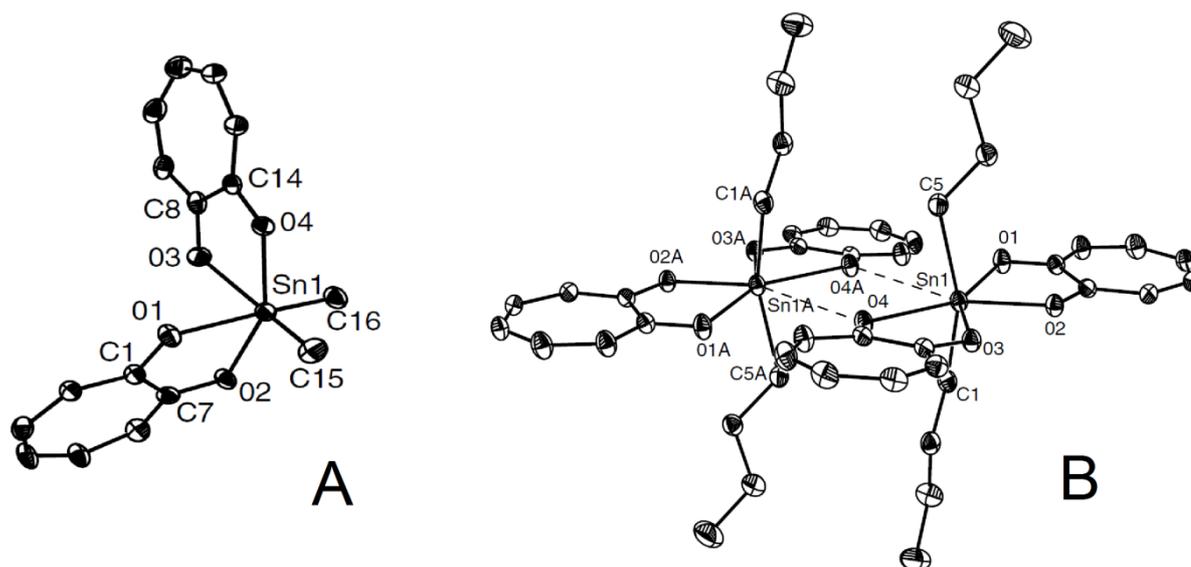
**Tabela 5.** Compostos organoestânicos com diferentes números de coordenação em diferentes solventes e respectivos valores de  ${}^3J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ .<sup>42</sup>

Composto	Solvente	N.C.	${}^3J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$
$[\text{Bu}_3\text{Sn}]_2\text{O}$	Puro	4	58,1
$\text{Bu}_3\text{SnCl}$	$\text{CDCl}_3$	4	65,8
	$\text{DMSO-d}_6$	5	73,8
$\text{Bu}_3\text{SnBr}$	Puro	4	63,5
	$\text{DMSO-d}_6$	5	74,8
$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{edtc})^1$	Puro	4	66,0
	$\text{Hmpa}^2$	5	76,2

<sup>1</sup> N,N'-Dietilditiocarbamato

<sup>2</sup> Hexametilfosforotriamida

A interpretação conjunta dessas informações obtidas por RMN permite análises bastante completas da estrutura em solução de compostos organoestânicos. Outro exemplo do trabalho de Camacho-Camacho e colaboradores ilustra a contraposição da elucidação de estruturas em estado sólido por difração de raios X à elucidação em solução por ressonância magnética nuclear. A Figura 5 mostra as estruturas cristalinas/moleculares de dois tropolonatos de diorganoestânicos: **A** =  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$ ; **B** =  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$ .<sup>33</sup>



**Figura 5.** Estruturas cristalinas/moleculares de dois tropolonatos de diorganoestânicos: **A** =  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$ ; **B** =  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$ , adaptado de Camacho-Camacho e colaboradores.<sup>33</sup>

Fica clara a diferença entre os compostos ilustrados na Figura 5, onde o derivado do dimetilestanano é uma espécie hexa-coordenada monomérica, enquanto o derivado do dibutilestanano é uma espécie com um número de coordenação que pode ser escrito como 6+1, ou seja, seis ligações covalentes mais uma interação longa Sn-O, do tipo *non-bonding interaction*, com comprimento de 3,35 Å (soma dos raios de van der Waals de Sn e O = 3,69 Å).<sup>33</sup>

Os autores utilizaram, então, análises de RMN em estado sólido e solução para avaliar a estrutura destes complexos em solução. A comparação do deslocamento químico na RMN de  $^{119}\text{Sn}$  em estado sólido e em solução fornece o primeiro indício de que a interação mais fraca Sn-O observada em estado sólido é perdida em solução: para o  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$  (Figura 5 **A**), há pouca variação sendo  $\delta$  -195,5 e -202 os deslocamentos em solução e estado sólido, respectivamente. Para o  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$  (Figura 5 **B**), essa diferença é mais acentuada, sendo  $\delta$  -232,0 e -269,5 para solução e estado sólido, respectivamente. Essas observações são coerentes com a diminuição do número de coordenação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$  em solução e, portanto, diminuição na blindagem do átomo de  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ .<sup>33</sup>

Adicionalmente, os autores avaliaram as alterações no acoplamento  $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  em estado sólido *versus* solução, e o seguinte resultado foi observado: para o  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  aumenta de 629 Hz em estado sólido para 701,6 Hz em solução; em sentido oposto, para o  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  diminui de 875 Hz em estado sólido para 703,0 Hz em solução. Aplicando Equação 2 descrita aqui e equivalente para dimetilestananos,<sup>36, 43</sup> os autores propõem que estas alterações observadas no valor do acoplamento estão relacionadas a um aumento do ângulo C-Sn-C para o  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$  e diminuição deste ângulo para o  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$  indo do estado sólido para solução – novamente coerente com a perda da interação fraca adicional Sn-O presente no  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$  em estado sólido. Esses parâmetros juntos permitiram aos autores propor que as estruturas destes dois compostos são muito mais semelhantes entre si em solução comparadas ao estado sólido.<sup>33</sup>

#### 1.4. Complexos heterobimetálicos de $\text{Sn}^{\text{IV}}$

Complexos heterobimetálicos exibem um grande potencial de aplicação em diversas áreas e têm sido bastante estudados, notadamente em química de materiais, catálise e em aplicações biológicas e medicinais. Esse potencial está ligado às possibilidades adicionais, em relação aos complexos monometálicos, quando da inclusão de diferentes metais: ligação seletiva; atuação cooperativa dos centros metálicos; diferentes funções nos diferentes centros; levando a compostos bi- ou multi-funcionais.<sup>44, 45</sup>

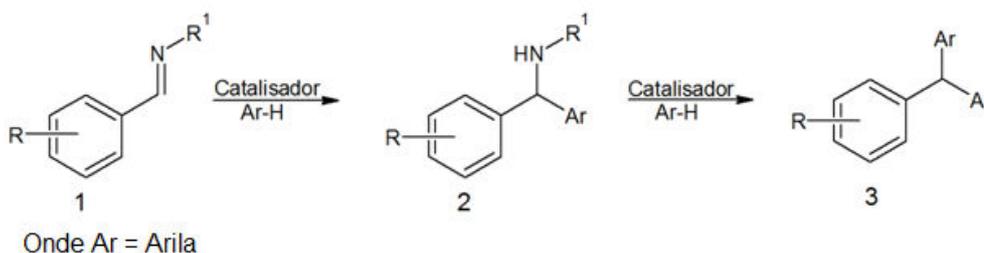
Há diversos exemplos na natureza de sistemas multimetálicos com interações cooperativas, com casos bastante estudados em metaloproteínas e metaloenzimas: a eficiente reação redox na citocromo c oxidase, com os centros Fe/Cu; ou a Cu/Zn superóxido dismutase, amplamente estudada por seu mecanismo de funcionamento e interesse estrutural, inclusive na construção de biomiméticos são apenas dois casos clássicos e estudados há décadas.<sup>46</sup>

Há interesse especial em complexos heterobimetálicos do tipo “*early-late transition metals*”, ou seja, onde os centros metálicos são metais do início e do final do grupo de transição. Isto porque essa combinação pode aproveitar-se

das características diversas dos dois átomos – um ácido de Lewis, deficitário em elétrons; e uma base, rica em elétrons – com diferentes sítios de reação, forte atividade *redox* em condições brandas, propriedades catalíticas bifuncionais. Esse tipo de combinação de metais com diferentes características, novamente a espelho do que ocorre na natureza, independe da existência de ligação metal-metal: há exemplos extrema eficiência bi- ou multifuncional em compostos bimetálicos seja com os centros distantes na estrutura de complexos; próximos, mas sem ligação direta; ou com ligação metal-metal.<sup>49</sup>

Caso análogo ao dos complexos heterobimetálicos do tipo “*early-late transition metals*” e de igual interesse é a formação de um complexo envolvendo metais de transição e elementos representativos, que funcionariam, estes últimos, como ácidos de Lewis – B, Al, Si ou Sn, por exemplo.<sup>47, 48</sup>

Nesse sentido, Paresh N. Chatterjee e colaboradores apresentaram, em 2013, um artigo que avalia a atividade e seletividade de um catalisador heterobimetálico Ir-Sn para a reação conhecida como aza-Friedel-Crafts (RAFC). É relativamente difícil parar essa reação com iminas aromáticas no segundo estágio da reação (2), com uma única substituição, já que as aminas geradas são suscetíveis a uma segunda reação de Friedel-Crafts em meio ácido, levando a uma espécie triarila, como indicado no Esquema 2.<sup>49</sup>



**Esquema 2.** Síntese de triarilmetanos (3) a partir de aldiminas (1) passando pelo intermediário (2).<sup>49</sup>

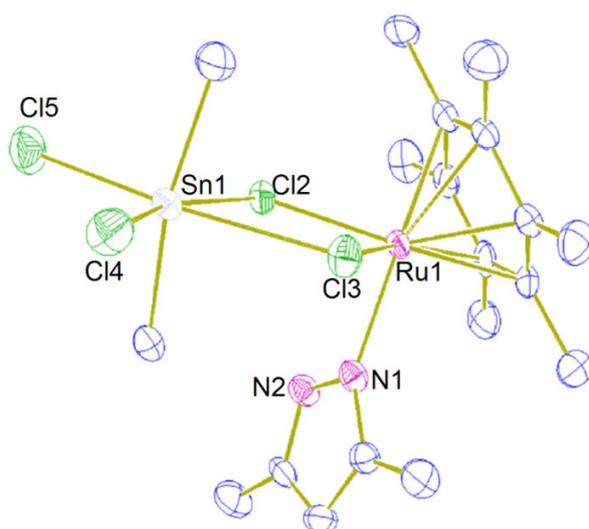
Segundo os autores, utilizando um dos catalisadores heterobimetálico Ir-Sn por eles sintetizado, foi possível isolar o intermediário 2, como indicado no Esquema 2, com rendimentos entre 77% e 93%, com formação de triarilmetanos (3) de, no máximo, 10%, para uma série de aldiminas e arilas diferentes, enquanto em reações apenas com o precursor de estanho, apenas

com o precursor de irídio, ou sem catalisador são obtidos um rendimentos muito baixos ou nenhuma reação.<sup>49</sup>

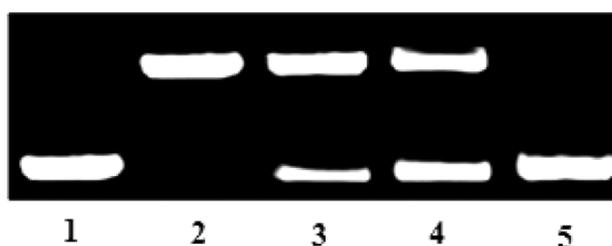
Também em 2013, Rais A. Khan e colaboradores apresentaram um novo complexo heterobimetálico Ru-Sn, ( $\eta^6$ -hexamethylbenzene)Ru(dmp)( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (dmp = 3,5-dimetilpirazol), e estudaram sua forma de interação com DNA e inibição da enzima topoisomerase I, responsável pela catálise de alterações topológicas do DNA durante a replicação, transcrição, recombinação, reparo, condensação da cromatina e segregação de cromossomos.<sup>50</sup>

O complexo apresentado por Khan et al. foi obtido de uma reação multicomponente relativamente simples, onde foram reagidos o precursor de rutênio,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ , o 3,5-dimetilpirazol e, após 30 min. de agitação em diclorometano, foi adicionado o dicloro(dimetil)estano. Depois da evaporação do solvente, os autores obtiveram o produto cristalino em 68 % de rendimento. O complexo existe como um monômero em estado sólido, com o átomo de estanho(IV) em uma geometria octaédrica, com 4 ligantes cloro nas posições equatoriais e duas metilas nas posições axiais, como indicado na Figura 6. Os comprimentos de ligação do átomo de estanho com os átomos de cloro são diferentes entre si: as ligações Sn-Cl terminais (Sn-Cl4 e Sn-Cl5) são cerca de 0,4 Å mais curtas que as ligações Sn- $\mu$ -Cl (cloro em ponte), e estas últimas diferem entre si por cerca de 0,15 Å (Sn- $\mu$ -Cl2 = 2,95 Å; Sn- $\mu$ -Cl3 = 2,80 Å), diferença atribuída à ligação de hidrogênio existente N2-H...Cl2, deixando a ligação Sn-Cl2, portanto, mais longa.<sup>50</sup>

O interesse no estudo de inibidores de topoisomerase reside no potencial desses compostos como antitumorais e anti-proliferativos.<sup>51,52</sup> Após estudos comprobatórios da interação eficiente do complexo heterobimetálico com o DNA, os autores estudaram a inibição da topoisomerase, baseando-se em análises eletroforese em gel: quando a mistura dessa enzima com o DNA é adicionada de quantidades crescentes do complexo Sn-Ru, o enovelamento da molécula de DNA aumenta sensivelmente, o que indica inibição da ação da topoisomerase. Com uma concentração de 8  $\mu$ M do complexo, os autores reportam inibição total da ação da enzima. A Figura 7 mostra os resultados dessas análises de eletroforese em gel.<sup>50</sup>



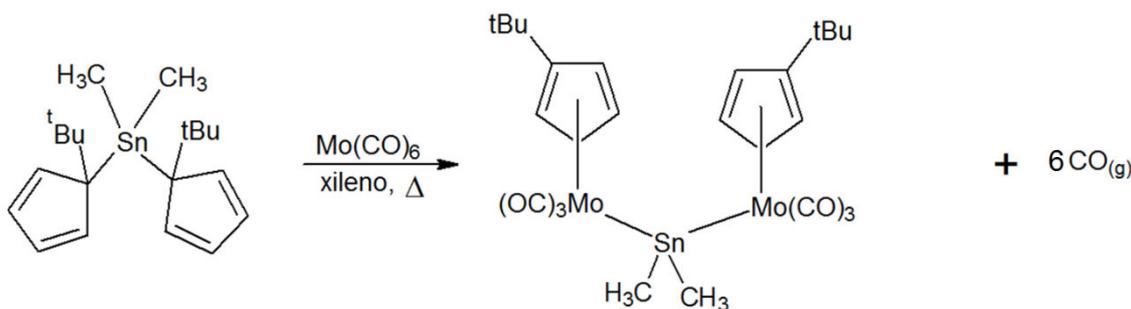
**Figura 6.** Estrutura cristalina/molecular de um composto heterobimetálico Ru/Sn, adaptado de Khan et al.<sup>50</sup>



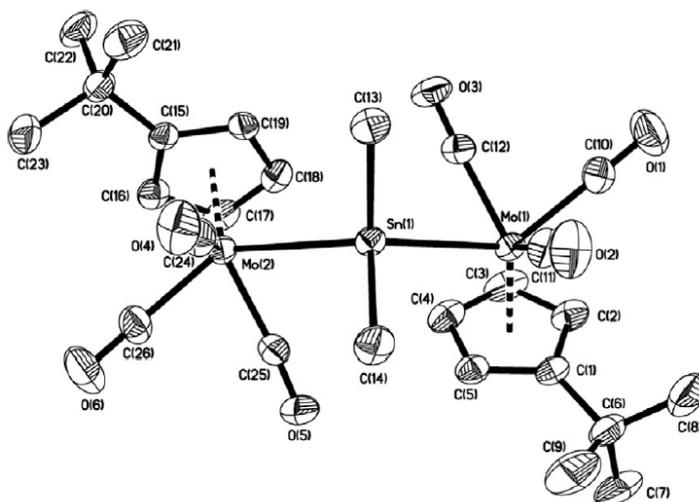
**Figura 7.** Efeito inibitório do complexo heterobimetálico de Khan et al. sobre a enzima topoisomerase: 1) DNA controle; 2) enzima + DNA; 3) enzima + DNA + 4 µM do complexo; 4) enzima + DNA + 6 µM do complexo; 5) enzima + DNA + 8 µM do complexo. Figura adaptada de Khan et al.<sup>50</sup>

Uma classe de compostos heterobimetálicos de grande interesse, tanto para estudo de características estruturais como pelas possíveis aplicações em catálise e biotecnologia, é a que envolve  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  e carbonilas do grupo do cromo –  $\text{M}(\text{CO})_6$ , onde  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ . Esses compostos enquadram-se bem na analogia com compostos bimetálicos do tipo “*early-late transition metals*”, mencionada ao início desta seção, onde o  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  funcionaria como ácido de Lewis, já que forma facilmente compostos hipervalentes com bases de Lewis, e o centro  $\text{M}(\text{CO})_6$  funcionaria como a base de Lewis, com o metal em estado de oxidação zero.<sup>48, 53–55</sup>

Há exemplos desse tipo de composto, inclusive com estruturas cristalinas/moleculares resolvidas por difração de raios X em monocristal, por exemplo, os compostos apresentados por Bo-Lin Zhu e colaboradores em 2012. A Figura 8 mostra um exemplo retirado do trabalho deste autor, obtido em uma reação extremamente interessante de migração de ligante, como indicado no Esquema 3.<sup>56</sup>



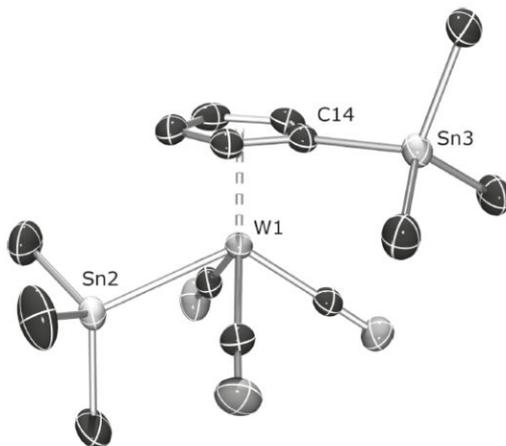
**Esquema 3.** Rota sintética de um complexo heterobimetálico Sn-Mo, adaptado de Bo-Lin Zhu et al.<sup>56</sup>



**Figura 8.** Estrutura cristalina/molecular de um complexo heterobimetálico de Sn-Mo, adaptada de Bo-Lin Zhu et al.<sup>56</sup>

A variedade de formas estruturais dessa classe de compostos é bastante ampla. A Figura 8 mostra um exemplo relativamente comum de derivado do centro  $M(CO)_6$ , que envolve a substituição de 3 carbonilas por uma ligação do tipo  $\eta^5$  com um grupo ciclopentadienil (ou um derivado deste, no caso, terc-butilciclopentadienil). Outros trabalhos mostram complexos do tipo  $Sn/M(\eta^5-C_5H_4R)(CO)_3$  com estruturas variadas, envolvendo ligação M-Sn ou não.<sup>58, 59</sup> A

Figura 9 mostra um composto deste tipo apresentado por Holger Bera e colaboradores onde um substituinte do ligante ciclopentadienil é o trimetilestanano, com uma ligação direta Sn-C ao ciclo.<sup>57</sup>



**Figura 9.** Complexo  $[\{\text{Me}_3\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{OC})_3\text{W}(\text{SnMe}_3)]$ , adaptada de Holger Bera et al.<sup>57</sup>

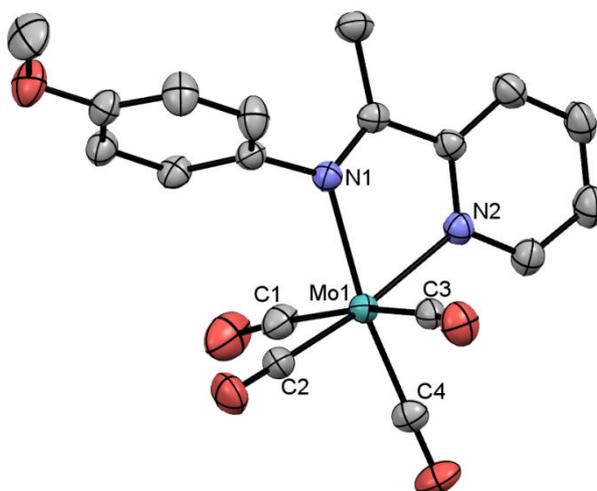
A formação de complexos bimetálicos  $\text{Sn}/\text{M}(\text{CO})_x$ ,  $x = 3 - 5$ , envolvendo a reação direta de um precursor organoestânico com carbonilas metálicas do tipo  $\text{M}(\text{CO})_6$ , com liberação de CO, é relativamente difícil, frente à estabilidade e inércia da espécie  $\text{M}(\text{CO})_6$ . Assim sendo, mais comuns são os compostos preparados a partir de derivados de  $\text{M}(\text{CO})_6$ , como  $\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$  já comentado,  $\text{LM}(\text{CO})_5$ ;<sup>60</sup>  $\text{LM}(\text{CO})_3^-$ ;<sup>61</sup> reações de adição oxidativa;<sup>62</sup> reações com uso de radiação ultravioleta para ativar os compostos  $\text{M}(\text{CO})_6$ , liberando uma ou mais carbonilas;<sup>63</sup> reações com um derivado bastante mais reativo e conhecido já há algum tempo,  $(\text{CH}_3\text{CN})\text{M}(\text{CO})_3$ ;<sup>64</sup> entre outros derivados.

Existem alguns trabalhos que tratam de complexos organoestânicos com bases de Schiff, mas ainda é um campo aberto, especialmente quando se trata da caracterização e definição das características estruturais e conformacionais em estado sólido e as diferenças quando em solução.

Apesar de evidenciado o potencial de se atingir uma grande atividade e seletividade com essa classe de compostos, ainda mais escassos são os trabalhos acerca dos complexos heterobimetálicos envolvendo os organoestânicos e carbonilas de metais do grupo do cromo,  $\text{MCO}_x$ . Não é de nosso conhecimento nenhum caso onde foi utilizado um complexo organoestânico com base de Schiff diretamente como ligante para uma

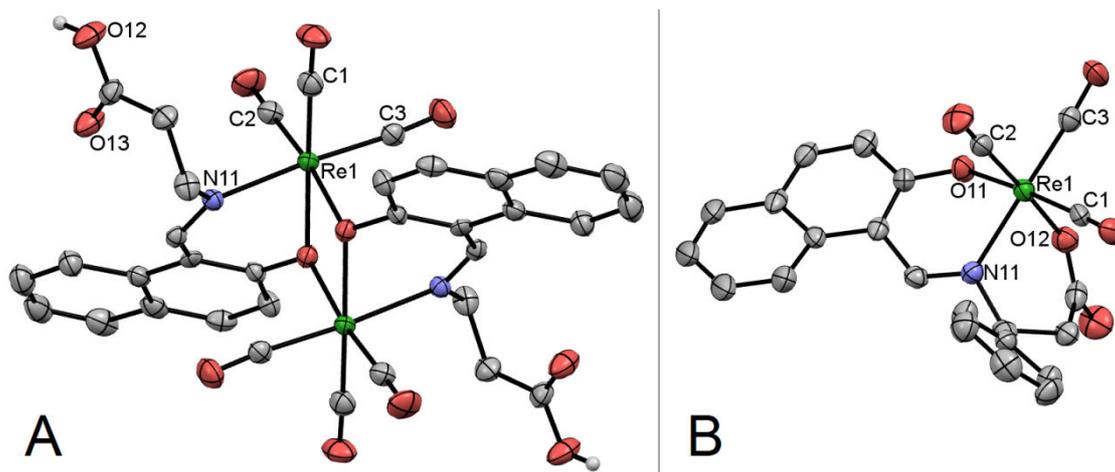
carbonila do tipo  $MCO_x$ ,  $M = Cr, Mo$  ou  $W$ . São conhecidos, entretanto, alguns exemplos de complexos monometálicos de carbonilas de molibdênio e tungstênio com ligantes bases de Schiff, notadamente com ligações  $M-N_{\text{imínico}}$ ,  $M = Mo$  ou  $W$ .<sup>65-69</sup>

Burgess e colaboradores apresentaram, no ano 2000, três complexos tetracarbonilmolibdênio com bases de Schiff contendo duas iminas, com estruturas resolvidas por difração de raios X em monocristal. Em todos os casos as BSs atuam como ligantes bidentados pelos dois nitrogênios imínicos, como exemplificado na Figura 10.<sup>69</sup>



**Figura 10.** Complexo tetracarbonilmolibdênio com uma base de Schiff, de Burgess e colaboradores.<sup>69</sup>

Foram apresentados pelo nosso grupo de pesquisa complexos de carbonilas de rênio com bases de Schiff derivadas de aminoácidos, envolvendo esferas de coordenação apenas com o nitrogênio imínico e um oxigênio fenólico, ou incluindo também um átomo de oxigênio do carboxilato proveniente do aminoácido como átomos coordenados ao átomo de rênio. A Figura 11 exemplifica estes dois casos.<sup>70</sup>



**Figura 11. A:** complexo carbonílico dinuclear de rênio com uma base de Schiff derivada de aminoácido, mostrando o ácido carboxílico não envolvido na coordenação. **B:** complexo carbonílico de rênio com o nitrogênio imínico, o oxigênio fenólico e o oxigênio do carboxilato ligados ao átomo de rênio. Adaptado de Macedo et al.<sup>70</sup>

Destes exemplos, evidenciando as possibilidades de formação de complexos de carbonilas dos metais do grupo de cromo e de rênio com bases de Schiff, com variadas formas de coordenação, somados à já discutida aplicabilidade de complexos organoestânicos com esta mesma classe de ligantes, e considerado ainda o potencial das variadas características obtidas em compostos heterobimetálicos, emerge a motivação para a preparação de complexos heterobimetálicos Sn/M, M = Mo, W ou Re com ligantes bases de Schiff derivadas de aminoácidos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos gerais

- Sintetizar e caracterizar novos compostos organoestânicos com bases de Schiff em diferentes condições reacionais;
- Avaliar a reatividade dos complexos organoestânicos contendo bases de Schiff com carbonilas metálicas de Cr, Mo e Re na formação de complexos heterobimetálicos;
- Estudar o modo de coordenação, em estado sólido e em solução, das bases de Schiff com os organoestânicos, e dos possíveis complexos heterobimetálicos obtidos.

### 2.2. Objetivos específicos

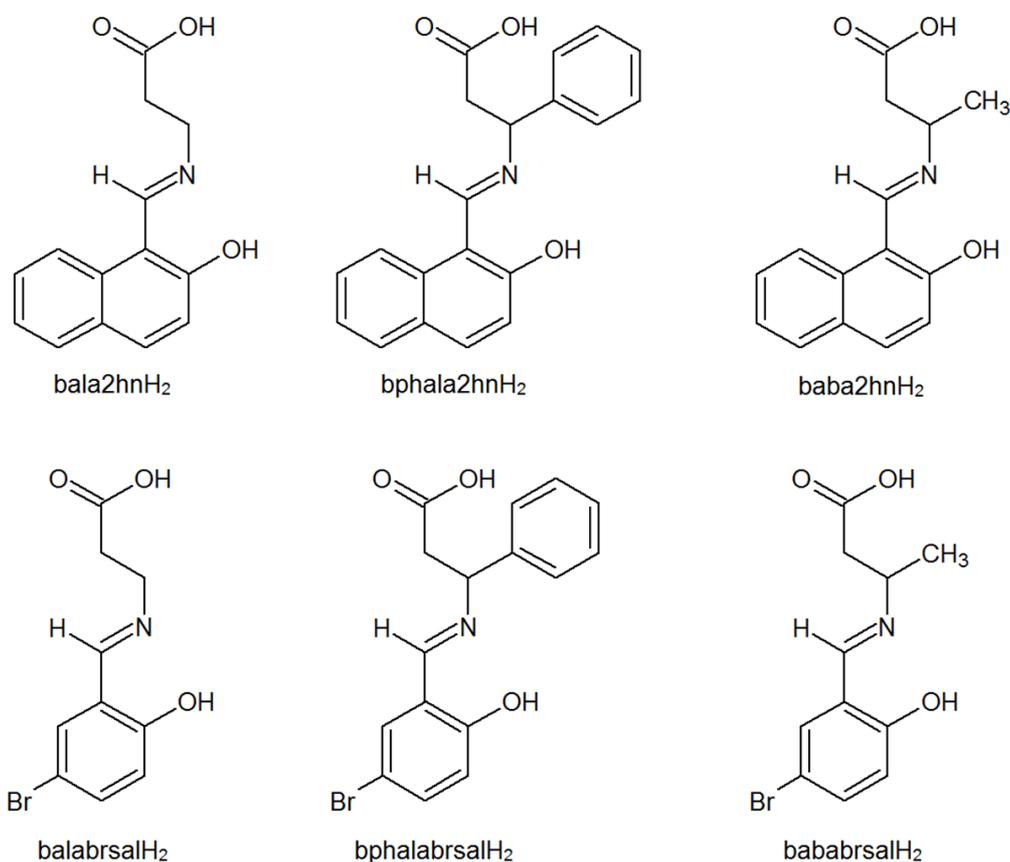
- Avaliar as estratégias de síntese de complexos organometálicos de Sn<sup>IV</sup>:  
i) com bases de Schiff derivadas de aminoácidos previamente preparadas ou ii) utilizando uma mistura multicomponente (aminoácido/aldeído/composto organoestânico);
- Avaliar as estratégias de síntese dos complexos heterobimetálicos: i) reação de M(CO)<sub>x</sub> (M = Mo, W ou Re x = 3 – 6), com os complexos organoestânicos com as bases de Schiff; ii) reação multicomponente de M(CO)<sub>x</sub> com o precursor organoestânico e a BS isolada; iii) reação multicomponente de M(CO)<sub>x</sub> com o precursor organoestânico, o aminoácido e o aldeído precursores da BS;
- Caracterizar as eventuais novas bases de Schiff sintetizadas, os complexos de Sn<sup>IV</sup> com BSs, e os respectivos complexos heterobimetálicos organoestânicos com MCO<sub>x</sub> por meio de ponto de fusão; espectroscopia de absorção no infravermelho; espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N e <sup>119</sup>Sn, tanto uni- quanto bidimensional, em estado sólido e em solução; e difração de raios X em monocristal, quando possível.

- Investigar, através das técnicas de análise mencionadas e da comparação entre elas, o modo de coordenação dos compostos obtidos no que diz respeito ao número de coordenação do centro metálico, às ligações existentes, à existência de interações fracas entre o átomo de estanho(IV) com átomos doadores do ligante que não estejam coordenados, à existência de interações metal-metal no caso dos complexos heterobimetálicos pretendidos, e às diferenças entre essas propriedades dos compostos quando em estado sólido ou solução.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Síntese das bases de Schiff

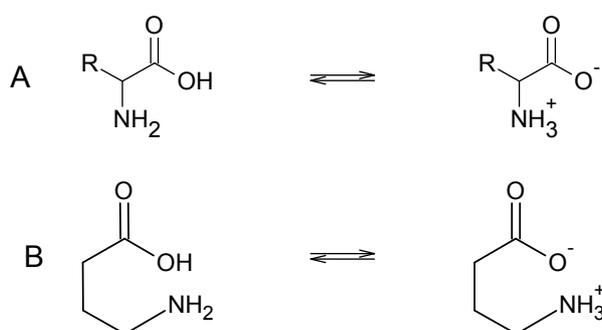
Foram utilizadas neste trabalho as bases de Schiff derivadas da condensação do 2-hidroxi-naftaldeído ou do 5-bromosalicilaldeído com a  $\beta$ -alanina ou  $\beta$ -fenilalanina ou ácido  $\beta$ -aminobutírico, sintetizadas conforme descrito em trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa.<sup>5</sup> A Figura 12 mostra essas BSs.



**Figura 12.** Bases de Schiff utilizadas nesse trabalho

Essas bases de Schiff são de fácil preparação: com a reação em refluxo de metanol por 1 h do aminoácido e aldeído pretendidos são obtidos os produtos em rendimentos relativamente altos (88 - 97 %) e em alguns casos com boa cristalinidade.

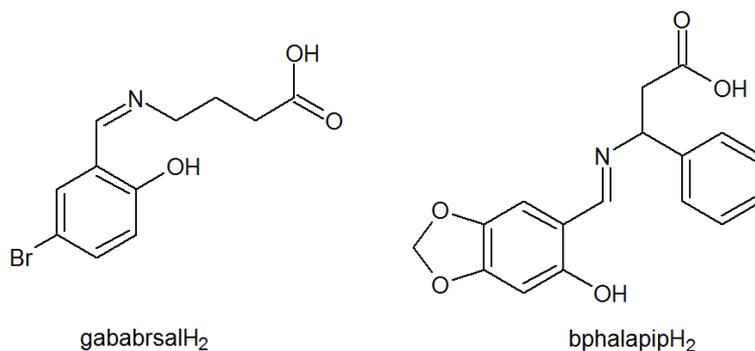
Além das BSs representadas na Figura 12, foi utilizada também a base de Schiff derivada da condensação do 5-bromosalicilaldeído com o ácido  $\gamma$ -aminobutírico, mas não obtivemos sucesso em isolar essa base de Schiff, provavelmente devido ao equilíbrio zwitteriônico presente (Figura 13), e, portanto, ela somente foi utilizada nas reações multicomponente.



**Figura 13.** Equilíbrio zwitteriônico em um  $\alpha$ -aminoácido genérico (A) e no ácido  $\gamma$ -aminobutírico (B)

Este equilíbrio dificulta a reação de formação da BS porque o par de elétrons da amina, que faria o ataque nucleofílico ao carbono da carbonila do aldeído fica comprometido com o próton adicionado na formação da espécie  $\text{RNH}_3^+$ . Adicionalmente, o ácido carboxílico do aminoácido, que poderia funcionar como um iniciador da reação de condensação na formação da BS, deixando a carbonila do aldeído mais ativa, eletrofílica, não está mais disponível com a formação do zwitterion.

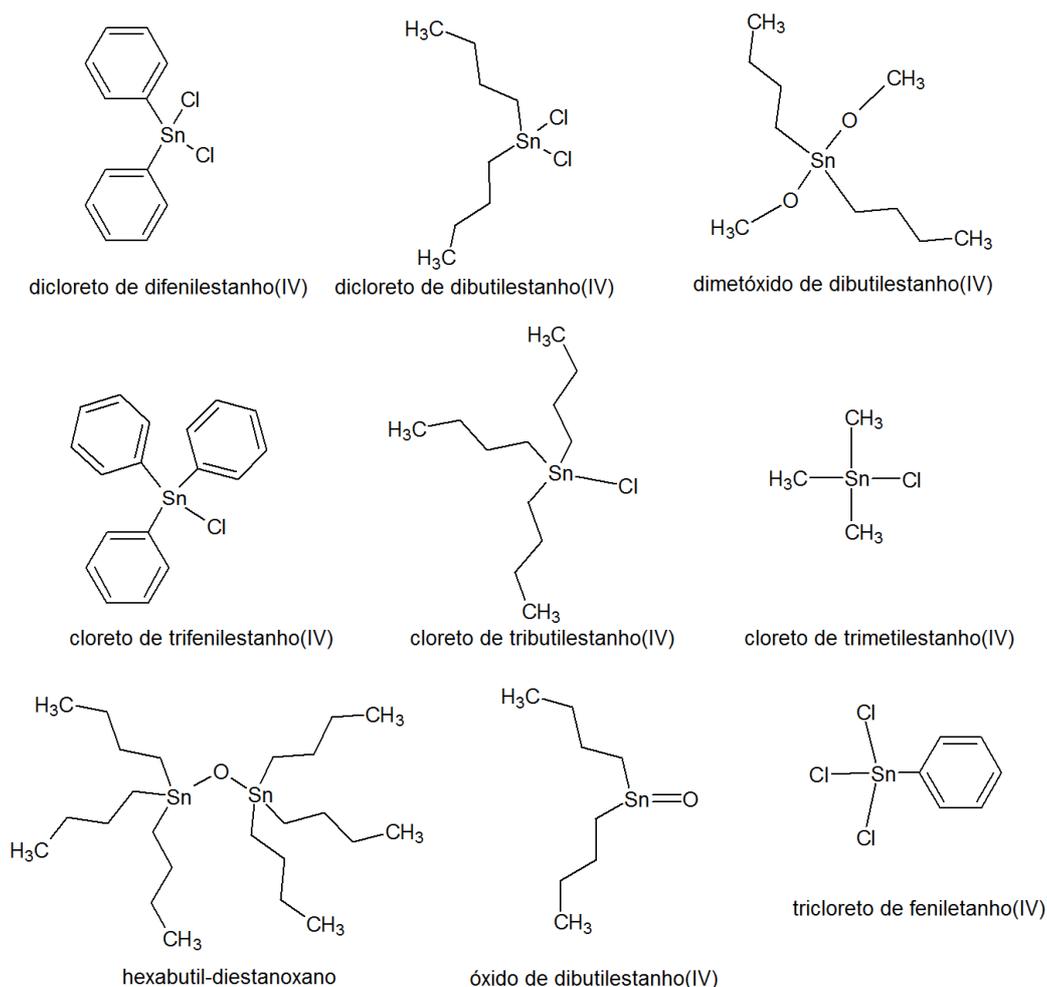
Também em reações multicomponente, foi estudada a BS derivada da condensação do hidroxipiperonal com a  $\beta$ -fenilalanina. Esse composto não pôde ser totalmente explorado devido à limitação na disponibilidade do precursor piperonal. A Figura 14 mostra a estrutura hipotética (já que não foram isoladas) destas duas bases de Schiff



**Figura 14.** Estruturas hipotéticas das bases de Schiff não isoladas gababrsalH<sub>2</sub> e bphalapipH<sub>2</sub>

### 3.2. Síntese dos complexos organoestânicos: aspectos gerais

A Figura 15 mostra os precursores organoestânicos que foram avaliados neste trabalho.



**Figura 15.** Precursores organoestânicos estudados neste trabalho

Foram adotadas as seguintes estratégias para a síntese dos complexos:

- a) Reação com as bases isoladas: reação das bases de Schiff isoladas, na forma neutra, com o precursor organometálico de  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ;
- b) Metodologia multicomponente onde são misturados o aldeído, o aminoácido e o precursor organometálico, no mesmo meio reacional;
- c) Metodologia análoga as descritas em (a) ou (b) com a adição de trietilaminas ao meio reacional;
- d) Reação dos precursores metálicos com o sal de potássio das respectivas BSs.

O fato de não termos isolado as BSs derivadas do ácido  $\gamma$ -aminobutírico ou do hidroxipiperonal, mas termos obtido sucesso em isolar e caracterizar, tanto em estado sólido quanto em solução, complexos organometálicos com as BSs derivadas da condensação do ácido  $\gamma$ -aminobutírico com o 5-bromosalicilaldeído e da  $\beta$ -fenilalanina com o hidroxipiperonal, indica que a reação multicomponente adotada nestas sínteses trata-se de um exemplo de reação “*template*”, ou seja, um caso em que o agente complexante orgânico não se forma isoladamente, mas é obtido prontamente na presença do íon metálico em função das alterações que este promove no sistema reacional: efeitos eletrônicos, estéricos e de transferência de energia.<sup>71</sup>

Este tipo de favorecimento à formação de um agente complexante (e, freqüentemente, de um composto de coordenação com este agente) na presença de íons metálicos é conhecido há décadas e há exemplos, inclusive, de reações *template* na obtenção de complexos com bases de Schiff.<sup>71, 72</sup>

### 3.3. TRIORGANOESTÂNICOS

#### 3.3.1. Síntese

As reações com halo-triorganoestananos não levaram a produtos isoláveis, sendo recuperadas resinas escuras dessas tentativas. É observada a decomposição da base de Schiff (nas análises de RMN de  $^1\text{H}$  que foram possíveis realizar, em função da baixa solubilidade) que pode estar relacionada com a hidrólise ácida da imina: a possível reação deste precursor organoestânico com as bases de Schiff liberaria HX no meio, que pode desencadear uma reação praticamente inversa àquela da condensação do aldeído à amina. A discussão do mecanismo dessa hidrólise ácida é aprofundada na seção que trata das reações com precursores diorganoestânicos, 3.4.1.

Como estratégia para superar o inconveniente da liberação de HX no meio reacional, buscamos, dentre os triorganoestânicos, algum com um grupo de saída mais favorável, sendo o  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  um bom candidato. Este é um composto dinuclear de estanho, com duas unidades  $[\text{Bu}_3\text{Sn}]^+$  ligadas por um átomo de oxigênio em ponte, como indicado na Figura 15.

O hexabutildiestanoxano foi, então, avaliado como alternativa para contornar a decomposição observada com os halo-organoestânicos, já que a reação deste precursor com as BSs libera  $\text{H}_2\text{O}$  no meio reacional. Foram obtidos cinco novos compostos, puros e em altos rendimentos, praticamente estequiométricos, com todas as bases de Schiff derivadas do 5-bromosalicilaldeído testadas, e também com a base de Schiff derivada do 2-hidroxipiperonal, bphalpipH<sub>2</sub>, sendo quatro desses produtos adequados para difração de raios X em monocristal.

As estratégias (a) e (b) levaram aos mesmos produtos, mas com uma pequena vantagem na metodologia (a) em termos de rendimento e cristalinidade dos produtos. Essa diferença pode estar relacionada com a liberação de água no meio quando a base de Schiff é formada *in situ*. Outro fator avaliado e que se mostrou determinante para a cristalinidade dos produtos foi a concentração: em sínteses utilizando mais de 0,01 mmol de precursor

organoestânico por mL de solvente no meio reacional, o produto obtido é amorfo ou microcristalino.

A metodologia multicomponente (b) viabilizou a síntese de compostos de coordenação com as BSs gababrsalH<sub>2</sub> e bphalapipH<sub>2</sub>, inviável pela estratégia (a), já que estas BSs não puderam ser isoladas. A formação do produto foi comprovada por análises de RMN, IV e, no caso do complexo [Bu<sub>3</sub>Sn(bphalapipH)], por difração de raios X em monocristal. O complexo [Bu<sub>3</sub>Sn(gababrsalH)] não é cristalino e nem foi possível obter material adequado para difração de raios X por técnicas de recristalização (misturas de solventes, difusão de solventes, abaixamento de temperatura, etc.).

Nas reações com o hexabutildiestanoxano, seja pela metodologia (a) ou (b), o tempo e a temperatura foram parâmetros estudados sistematicamente, chegando a um ponto ideal de maior economia (temperatura/tempo) com rendimentos ótimos: sem aquecimento, uma hora de agitação é necessária para se obter os produtos, sendo que tempos superiores não levam a alterações sensíveis; sob refluxo de metanol (64°C), vinte minutos são suficientes para a obtenção dos produtos.

O sucesso na obtenção dos compostos triorganoestânicos com as BSs utilizando o hexabutildiestanoxano, [Bu<sub>3</sub>Sn(balbrsalH)] (1), [Bu<sub>3</sub>Sn(bphalabrsalH)] (2), [Bu<sub>3</sub>Sn(bababrsalH)] (3), e [Bu<sub>3</sub>Sn(gababrsalH)] (4), foi o que motivou testes de reatividade deste precursor organometálico com a base de Schiff derivada da condensação da β-fenilalanina com o 2-hidroxiiperonal. Esse aldeído é de disponibilidade limitada, como dito anteriormente, e poucas reações poderiam ser realizadas, tendo sido preferida, então, uma condição em que houvesse boa expectativa de sucesso na síntese do complexo (por similaridade com compostos análogos), o que de fato foi atingido. As reações multicomponente utilizando este aldeído em condições semelhantes às utilizadas para a síntese do complexo (4) levaram ao produto [Bu<sub>3</sub>Sn(bphalapipH)] (5), puro, cristalino, e também em bons rendimentos.

Todos os precursores utilizados (agentes complexantes e organoestânicos) apresentam boa solubilidade em metanol, e este solvente também se mostrou adequado para a obtenção de cristais, seja por evaporação direta do solvente da reação, seja por recristalização, sendo, portanto, o solvente preferido para as sínteses. Entretanto, foram testados em

alguns casos outros solventes para sínteses, análises (RMN), e recristalização, também eficientes: a síntese em clorofórmio ou acetonitrila também é possível, mas com menores rendimentos; as análises de RMN foram realizadas em  $\text{CDCl}_3$ , mas também foi possível obter bons resultados em metanol deuterado ou  $\text{DMSO-d}_6$ ; a recristalização é bastante eficiente em clorofórmio.

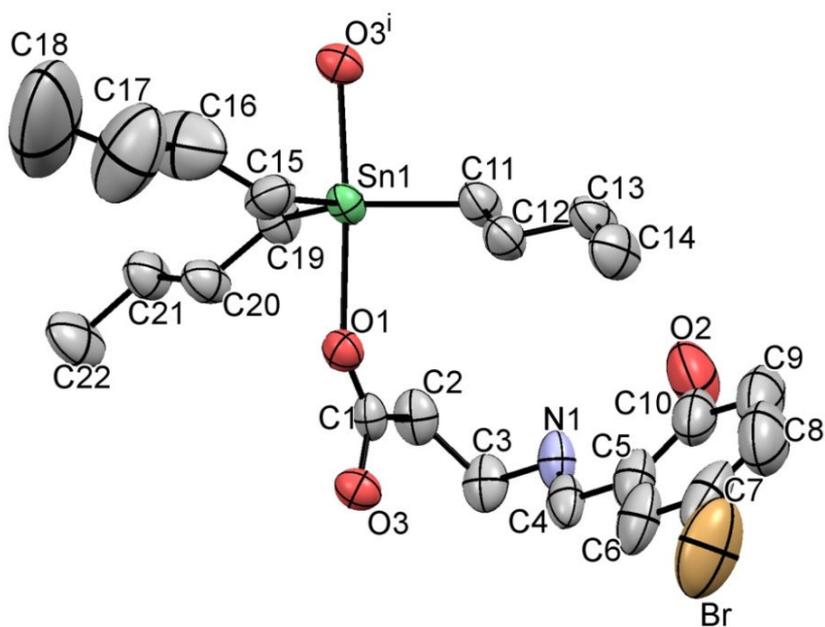
O fato de termos isolado com sucesso, em altos rendimentos, complexos organoestânicos com essa série de BSs indica que a liberação de HX no meio reacional promovida pelos halo-triorganoestânicos é, de fato, um complicador da reação e promove decomposição das BSs e do complexo que eventualmente se forme. A liberação de HX não é, entretanto, o único complicador na síntese de complexos a partir de precursores triorganoestânicos, já que em nenhum caso obtivemos sucesso na preparação destes compostos de coordenação com as bases de Schiff derivadas do 2-hidroxinaftaldeído

### **3.3.2. Estruturas cristalinas/moleculares dos complexos triorganoestânicos determinadas por meio de difração de raios X em monocristal**

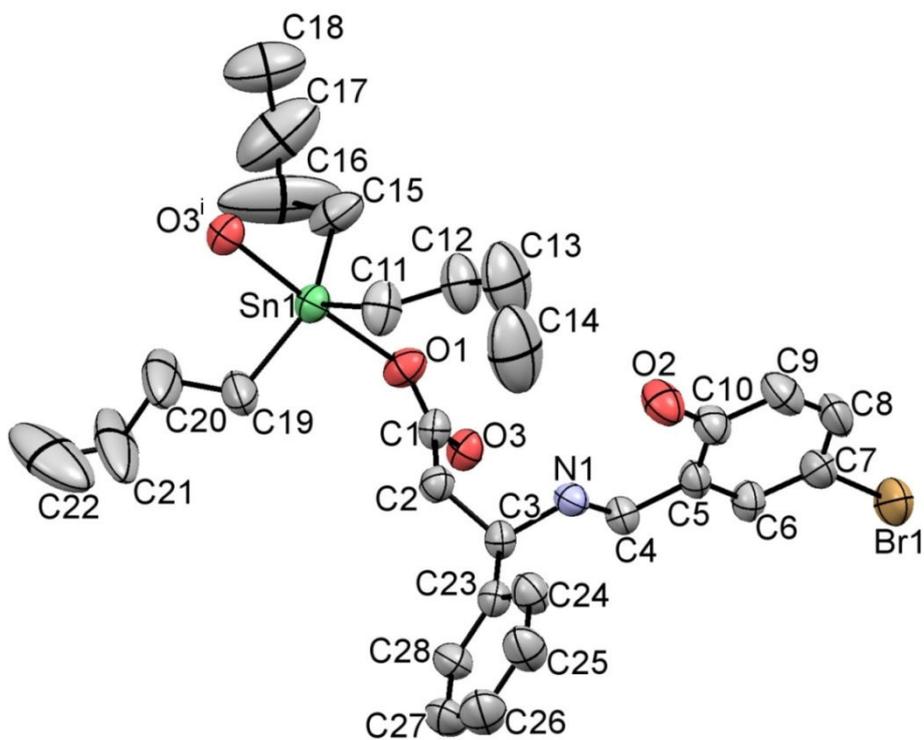
Foram obtidos cristais adequados para análise de difração de raios X pela reação do hexabutildiestanoxano com as bases de Schiff obtidas a partir de todos os  $\beta$ -aminoácidos testados com o 5-bromosalicilaldeído,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balbrsalH})]$  (**1**),  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bphalabrsalH})]$  (**2**),  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bababrsalH})]$  (**3**), e também pela reação com a base de Schiff derivada da condensação da  $\beta$ -fenilalanina com o 2-hidroxipiperonal,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bphalapipH})]$  (**5**). Os cristais amarelados adequados para análise de difração de raios X em monocristal foram obtidos mediante a lenta evaporação da solução metanólica dos complexos **1**, **2**, **3** e **5**.

As Figuras 16, 17, 18 e 19 mostram representações ORTEP dos complexos **1**, **2**, **3** e **5**, respectivamente. Todos os complexos cristalizam com estrutura semelhante, contendo um átomo de estanho em uma geometria bipiramidal trigonal, com os ligantes de forma *trans*, ou seja, com o íon metálico central coordenado por três átomos de carbono (das butilas) no plano

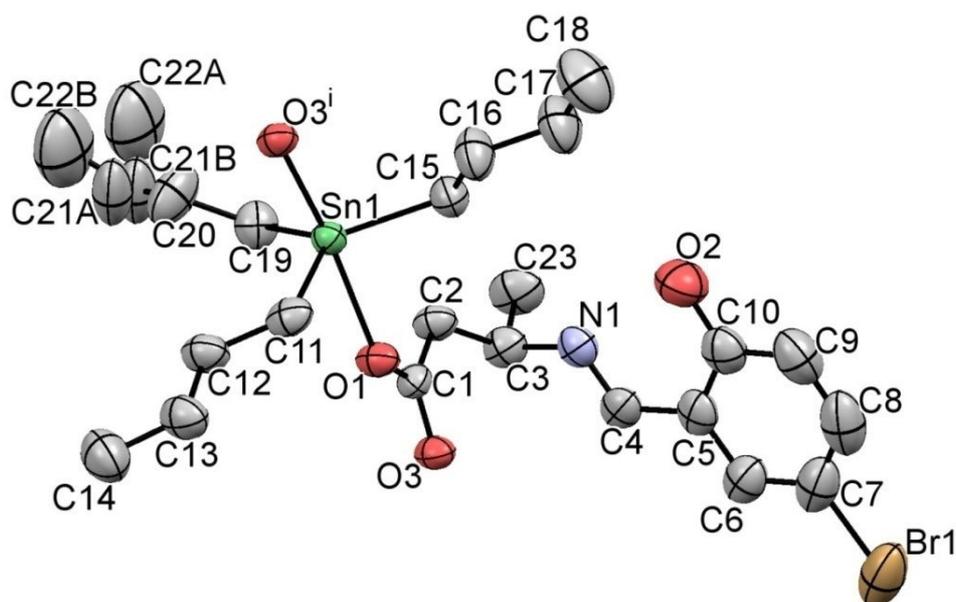
equatorial, e dois oxigênios (dos carboxilatos das bases de Schiff) nas posições axiais.



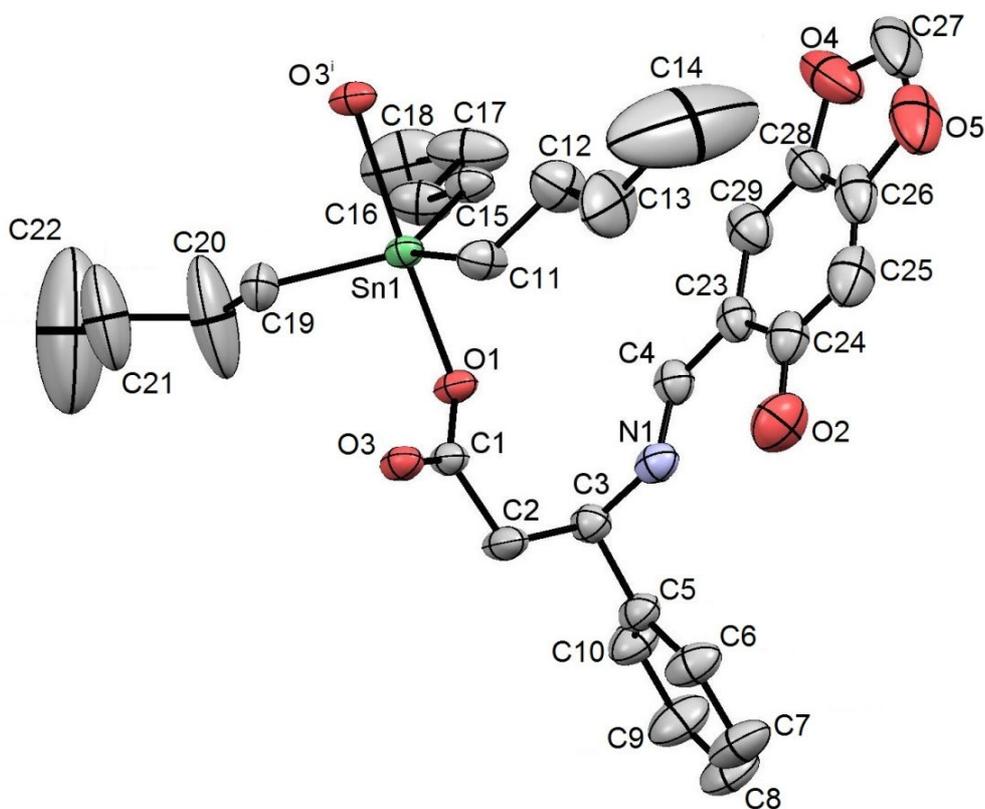
**Figura 16.** Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo 1. Operação de simetria *i*:  $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$ .



**Figura 17.** Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo 2. Operação de simetria *i*:  $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$ .

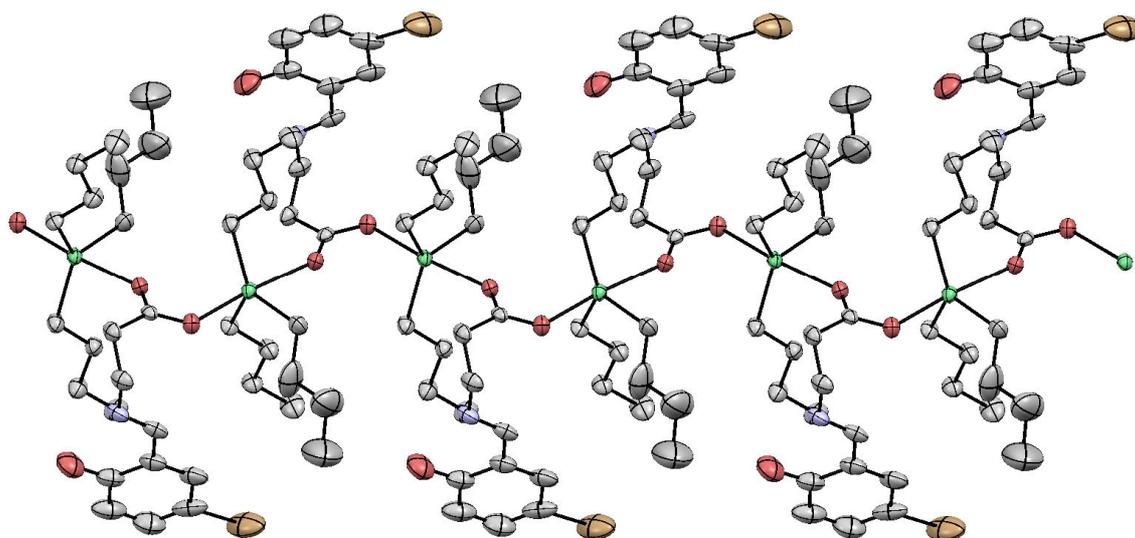


**Figura 18.** Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **3**. Operação de simetria  $i: -x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$ .



**Figura 19.** Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **5**. Operação de simetria  $i: x, -y + 1/2, z - 1/2$ .

Todas as estruturas resolvidas revelam as bases de Schiff atuando como ligantes monoaniônicos bidentados em ponte entre dois átomos de estanho, formando uma cadeia unidimensional de polimerização ao longo do eixo 'b'. Os oxigênios fenólicos (que se mantém protonados) e os nitrogênios imínicos não interagem com o átomo de estanho. A Figura 20 exemplifica essa cadeia polimérica, mostrando o arranjo supramolecular do composto **1**.



**Figura 20.** Arranjo supramolecular do composto **1**, evidenciando a polimerização unidimensional por meio de pontes de carboxilato.

Na Tabela 6 encontram-se sumarizados os principais dados cristalográficos relativos aos complexos **1**, **2**, **3** e **5**.

**Tabela 6.** Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para os complexos **1**, **2**, **3** e **5**

Identificação	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
Fórmula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> BrNO <sub>3</sub> Sn	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> BrNO <sub>3</sub> Sn	C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> BrNO <sub>3</sub> Sn	C <sub>29</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>5</sub> Sn
Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	561,13	637,21	574,14	602,32
Temperatura(K)	210(2)	210(2)	210(2) K	296(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c

**Tabela 6. (continuação)**

Identificação	1	2	3	5
Cor	Amarelo	Amarelo	Amarelo pálido	Amarelo
Tamanho do cristal (mm)	1,0 x 0,05 x 0,05	0,4 x 0,4 x 0,1	0,2 x 0,1 x 0,05	0,5x0,16x 0,09
<i>a</i> (Å)	14,9437(19)	9,0850(10)	9,4326(9)	13,2772(2)
<i>b</i> (Å)	10,0920(7)	10,2220(10)	10,5930(7)	22,9776(4)
<i>c</i> (Å)	18,0928(17)	31,595(2)	27,028(3)	10,2160(2)
$\alpha$ (°)	90,0	90,0	90,0	90,0
$\beta$ (°)	110,727(8)	90,0	99,465(8)	100,271(10)
$\gamma$ (°)	90,0	90,0	90,0	90,0
Volume (Å <sup>3</sup> )	2552,0(4)	2934,1(5)	2663,9(4)	3066,73(9)
<i>F</i> (000)	1136	1296	1164	1248
<i>Z</i>	4	4	4	4
Densidade calculada(g/cm <sup>3</sup> )	1,460	1,441	1,432	1,305
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	2,587	2,258	2,480	0,868
Índices limite	$-17 \leq h \leq 17$ $-11 \leq k \leq 12$ $-21 \leq l \leq 21$	$-11 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 12$ $-38 \leq l \leq 29$	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 13$ $-33 \leq l \leq 24$	$-17 \leq h \leq 17$ $-29 \leq k \leq 30$ $-13 \leq l \leq 13$
Reflexões coletadas/Rint	15948 / 0,0942	9368 / 0,0425	14727 / 0,0578	25484 / 0,0341
Reflexões observadas [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	4483	5655	5206	7528
Correção da absorção	Integração	Integração	Integração	-
Transmissão max./min.	0,7718 / 0,5796	0,7750 / 0,3139	0,7835 / 0,5795	0,9260 / 0,6709

**Tabela 6. (continuação)**

Identificação	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
Dados/parâmetros	4483/253	5655 / 309	5206/272	7528 /327
Qualidade do ajuste em $F^2$	0,685	0,972	0,855	1,040
R1 final / índices wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0568 / 0,1513	0,0454 / 0,1037	0,0407 / 0,0807	0,0557 / 0,1485
Índices R (todos os dados)	0,1181 / 0,1951	0,0644; 0,1116	0,0824 / 0,0908	0,0997 / 0,1732
Maior diferença pico/vale ( $e\text{Å}^{-3}$ )	1,508 / -1,365	0,608 / -0,693	0,806 / -1,015	1.020 / -0.614

Na Tabela 7 estão listados alguns ângulos e comprimentos de ligação selecionados dos complexos **1**, **2**, **3** e **5**. As ligações Sn-C, do estanho com os átomos de carbono das butilas, ficam entre 2,118 (6) Å e 2,157(7) Å, coerente com ligações covalentes, dentro da faixa observada para compostos similares.<sup>73, 74</sup>

Os ângulos C-Sn-C mostram um desvio significativo dos 120° esperados para a geometria bipiramidal trigonal, mas, como indicado na Tabela 8, o índice de distorção geométrica,  $\tau$ , descrito por Addison e colaboradores, está entre 0,74 e 0,88 para os compostos **1**, **2,3** e **5**, indicando que a geometria em torno do átomo de estanho é, de fato, mais próxima de uma bipirâmide trigonal do que de uma pirâmide de base quadrada.<sup>75</sup>

**Tabela 7.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados das estruturas moleculares/cristalinas dos compostos **1**, **2**, **3** e **5**

Distância (Å)	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
Sn(1)-C(15)	2,140(9)	2,139(10)	2,143(5)	2,126(5)
Sn(1)-C(11)	2,132(6)	2,138(7)	2,133(5)	2,128(5)
Sn(1)-C(19)	2,128(6)	2,157(7)	2,136(4)	2,118(6)
Sn(1)-O(3 <sup>i</sup> )	2,237(5)	2,199(5)	2,185(3)	2,207(3)
Sn(1)-O(1)	2,352(5)	2,400(5)	2,425(3)	2,398(3)
O(1)-C(1)	1,228(9)	1,241(8)	1,254(5)	1,222(5)
O(3)-C(1)	1,286(8)	1,272(8)	1,276(5)	1,275(5)
Ângulo (°)				
C(19)-Sn(1)-C(11)	129,7(3)	122,4(4)	118,2(2)	120,9(3)
C(19)-Sn(1)-C(15)	115,6(3)	122,1(5)	121,6(2)	120,8(3)
C(11)-Sn(1)-C(15)	114,5(3)	114,6(4)	118,7(2)	117,4(2)
C(19)-Sn(1)-O(1)	90,6(2)	85,0(3)	87,05(17)	95,9(2)
C(11)-Sn(1)-O(1)	89,4(2)	91,3(3)	82,46(17)	94,7(2)
C(15)-Sn(1)-O(1)	84,8(3)	84,2(3)	88,26(16)	88,9(18)
C(19)-Sn(1)-O(3 <sup>i</sup> )	91,6(2)	96,2(3)	96,78(17)	85,9(2)
C(11)-Sn(1)-O(3 <sup>i</sup> )	93,4(2)	95,3(3)	88,88(17)	89,7(2)
C(15)-Sn(1)-O(3 <sup>i</sup> )	89,3(2)	87,9(3)	96,27(17)	84,9(18)
O(1)-Sn(1)-O(3 <sup>i</sup> )	174,08(18)	171,35(17)	171,34(11)	173,5(11)
O(1)-C(1)-O(3)	124,2(6)	122,2(6)	122,4(4)	123,9(4)

**Tabela 8.** Índice trigonal 'τ' para os complexos **1**, **2**, **3** e **5**

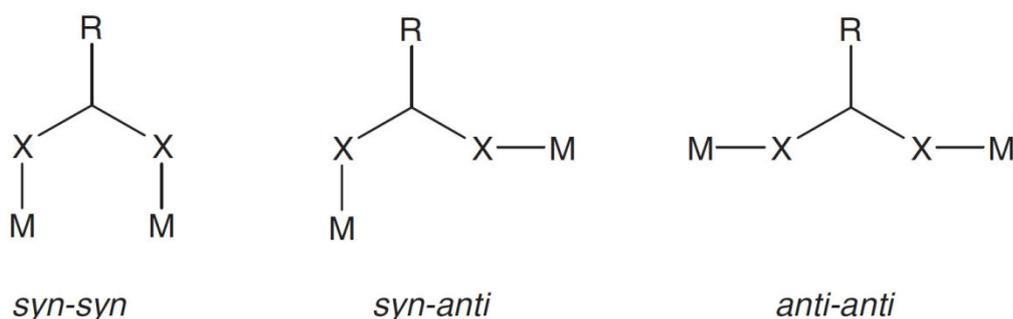
Composto	τ <sup>a</sup>
<b>1</b>	0,74
<b>2</b>	0,81
<b>3</b>	0,83
<b>5</b>	0,88

<sup>a</sup>  $\tau = (\beta - \alpha)/60$ , sendo  $\beta$  e  $\alpha$  os dois maiores ângulos em um complexo penta-coordenado. Para uma bipirâmide trigonal ideal,  $\beta = 180$  e  $\alpha = 120$ , de modo que  $\tau = 1$ ; para uma pirâmide de base quadrada ideal,  $\beta = \alpha = 180$ , tornando-se zero.<sup>75</sup>

O átomo de estanho Sn1 no composto **1** está deslocado 0,054 Å do plano equatorial formado pelos átomos de carbono C11, C15 e C19, enquanto nos compostos **2**, **3** e **5**, esta variação é mais pronunciada, sendo 0.120 Å, 0.150Å,

e 0,117 Å, respectivamente. Essa diferença pode ser atribuída a uma menor repulsão estérica do composto **1** em relação aos compostos **2**, **3** e **5**, em função do substituinte presente em C3 – hidrogênio em **1**, fenila em **2** e **5**, e metila em **3**.

São observados dois comprimentos de ligação diferentes entre o átomo de estanho(IV) e os átomos de oxigênio nas posições axiais dos grupos carboxilato: 2,352(5); 2,400(5); 2,425(3); e 2,398(3) para Sn1-O1 e 2,237(5); 2,199(5); 2,185(3); 2,207(3) para Sn1-O3<sup>i</sup>. O menor comprimento de ligação observado para Sn1-O3<sup>i</sup> é justificável pelo maior caráter covalente nesta ligação, acompanhado, em todos os casos, por um encurtamento da ligação C1-O1 em relação a C1-O3. Este comportamento é comumente observado para ligantes carboxilato atuando em ponte.<sup>76, 77</sup> Particularmente para compostos organoestânicos poliméricos ou macrocíclicos, também é comum a configuração observada na Figura 20 do tipo *syn-anti* (Figura 21) em complexos com ligantes bidentados atuando em ponte.<sup>30</sup>



**Figura 21.** Possíveis configurações para ligantes bidentados em ponte. Nos complexos organoestânicos apresentados neste trabalho, sempre é observada a configuração *syn-anti*, sendo que M = Sn<sup>IV</sup> e X = oxigênio.

Os ângulos O1-Sn1-O3<sup>i</sup> são de 174.08(18)°, 171.35(17)°, 171.34(11)° e 173,5(11)° para **1**, **2**, **3** e **5**, respectivamente, com a abertura deste ângulo orientada na direção de um eixo de ligação Sn-C, sempre oposta ao maior ângulo C-Sn-C.

Foi observada desordem ocupacional nas cadeias butílicas dos compostos **1**, **2**, **3** e **5**, como esperado.<sup>78, 79</sup> A aquisição dos dados para os compostos **1-3** foi feita a 210 K a fim de garantir que a desordem térmica fosse mínima. Para o composto **5** o resfriamento durante a análise não foi possível,

mas isso não prejudicou sensivelmente a qualidade dos dados. O complexo **3** exibe a maior desordem na cadeia butílica. Como indicado na Figura 18, o refinamento para esta estrutura foi realizado admitindo duas posições diferentes para os átomos de carbono com a maior desordem, nomeados como C21a/C21b e C22a/C22b, com a ocupância fixada em 0,5 para cada posição.

Compostos similares já foram descritos, tanto com cadeias unidimensionais poliméricas, através dos átomos de oxigênio de carboxilatos, quanto com compostos moleculares.<sup>79, 80</sup>

Hong e colaboradores apresentaram complexos organoestânicos com uma base de Schiff derivada de hidrazona, com uma esfera de coordenação envolvendo três átomos de oxigênio (dois carboxilatos e um isopropil) e um átomo de nitrogênio das posições equatoriais, e duas butilas nas posições axiais. Apesar da coordenação diferente dos compostos apresentados em nosso trabalho, o comprimento da ligação Sn-O equivalente à Sn1-O3<sup>i</sup> descrita aqui é de 2,305 Å, e as ligações equivalentes a C1-O1 e C1-O3 medem 1,232 e 1,272 Å, respectivamente, em total acordo com os valores encontrados em nossos compostos. Os autores reportam ainda comprimentos de ligação Sn-C medindo 2,110 e 2,119 Å, um pouco menores do que o observado em nossos compostos, coerente com os carbonos em posições axiais, sujeitos a um menor impedimento estérico.<sup>79</sup>

Liu e colaboradores apresentaram complexos organoestânicos em cadeias poliméricas unidimensionais com carboxilato em ponte, e há grande conformidade entre esses compostos e os descritos em nosso trabalho, tanto no que diz respeito aos comprimentos de ligação Sn-O – uma mais curta, com 2,225(16) Å, mais covalente, e a outra mais longa, 2,355(16) Å – quanto em relação à forma de coordenação do carboxilato em ponte, do tipo *syn-anti*.<sup>80</sup>

### **3.3.3. Espectrometria de absorção na região do infravermelho (iv) dos complexos triorganoestânicos**

A Tabela 9 mostra algumas bandas selecionadas das absorções dos complexos **1 – 5** e das respectivas bases de Schiff livres, quando existentes. É possível observar um comportamento semelhante ao que já existe descrito

para casos similares na literatura e também já foi observado em compostos análogos com cádmio(II) e mercúrio(II) preparados neste laboratório: o estiramento C=O da carboxila desaparece com a coordenação, indicando que o hidrogênio ácido não está mais presente e que há interação metal-oxigênio.<sup>5,81</sup>

Também é possível observar na Tabela 9 uma variação consideravelmente pequena do estiramento C=N da imina, o que está em acordo com o que foi observado nas estruturas obtidas por difração de raios X: em estado sólido não existe interação Sn-N.

**Tabela 9.** Bandas selecionadas de infravermelho dos compostos **1** a **5** e respectivas BSs

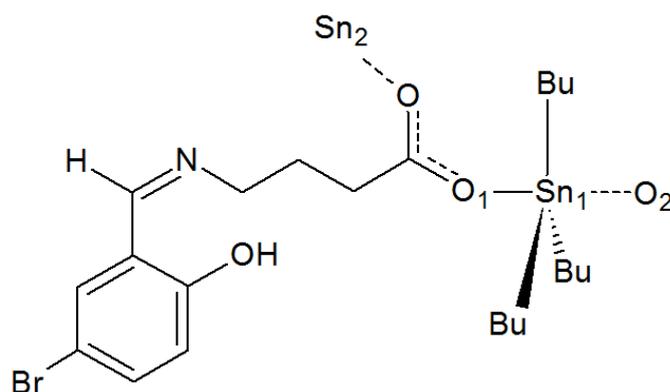
Composto	$\nu$ C=O	C=N	$\nu_{as}$ COO	$\nu_s$ COO	$\Delta\nu$ COO
balabrsalH <sub>2</sub>	1718	1659	1576	1410	
Bu <sub>3</sub> Snbalabrs ( <b>1</b> )	-	1634	1584, 1557	1479, 1461	121
bphalabrsalH <sub>2</sub>	1705	1627	1570	1370	
Bu <sub>3</sub> Snbphalabrs ( <b>2</b> )	-	1634	1589, 1561	1412, 1394	195
bababrsalH <sub>2</sub>	1716	1676	1560	1397	
Bu <sub>3</sub> Snbababrs ( <b>3</b> )	-	1636	1589, 1560	1477, 1457	132
Bu <sub>3</sub> Sngababrs ( <b>4</b> )	-	1636	1582, 1557	1478, 1461	121
Bu <sub>3</sub> Snbphalapip ( <b>5</b> )	-	1635	1578, 1557	1414, 1394	184

Valores em cm<sup>-1</sup>

É possível fazer uma análise interessante e prever alguns aspectos da forma de coordenação do carboxilato com base na diferença entre os valores de estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) e antissimétrico ( $\nu_{as}$ ) do carboxilato ( $\Delta\nu$ COO). Existe certa linearidade entre a faixa de valor observado para o  $\Delta\nu$ COO e a forma de coordenação da carboxila como monodentada, bidentada ou em ponte e, nos compostos **1** a **5**, essa diferença fica na faixa de 121 a 195 cm<sup>-1</sup>, dentro do previsto para uma ligação em ponte do carboxilato, mais uma vez coerente com os dados obtidos por difração de raios X.<sup>81</sup>

A consistência desses dados, somados aos já discutidos na seção de difração de raios X, é bastante útil no sentido de extrapolar algumas propriedades e características estruturais para os compostos que não possuem estrutura resolvida por difração de raios X ou onde não foi possível isolar a

base de Schiff: baseando-se na semelhança entre os dados das análises em estado sólido, é possível propor que, independente de ter sido utilizada a metodologia de síntese (a) para os compostos **1** a **3** e (b) para os compostos **4** e **5**, os complexos formados possuem muita semelhança entre si. A Figura 22 mostra uma proposta de estrutura para o complexo **4** – análoga à resolvida por difração de raios X em monocristal para os demais complexos desta série.



Onde Bu = Butila

**Figura 22.** Estrutura proposta para o composto **4**

### 3.3.4. Espectrometria de ressonância magnética multinuclear (RMN) dos compostos triorganoestânicos

Os complexos triorganoestânicos obtidos nesse trabalho são, como já comentado, extremamente solúveis em clorofórmio, sendo esse o solvente utilizado para todas as análises de RMN em solução. Entretanto, é possível análises em diversos outros solventes, como metanol, etanol, DMSO e acetonitrila.

A Tabela 10 reúne os valores de deslocamento na RMN de  $^1\text{H}$  para os hidrogênios fenólico e imínico dos compostos **1** a **5** e respectivas bases livres (quando existentes). É de se notar que, nas bases livres, as ressonâncias relativas aos hidrogênios ácidos (carboxílico e fenólico) não são sempre observáveis: dependendo da BS, do solvente e da concentração, há casos em que não se observa nenhuma ressonância, apenas uma ou as duas, fato relacionado com a troca química desses prótons ácidos. Com a complexação,

é sempre observado um sinal, relativo ao hidrogênio fenólico, indicando que a base não está na forma dianiônica. O sinal relativo ao hidrogênio imínico exibe alteração consideravelmente pequena, mas inconclusiva acerca da possibilidade de interação Sn-N dos compostos quando em solução.

**Tabela 10.** Sinais selecionados de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos **1** a **5** e respectivas bases de Schiff

Composto	$\delta$ OH	$\delta$ CH=N
balabrsalH <sub>2</sub>	13,47	8,55
[Bu <sub>3</sub> Sn(balabrsalH)] ( <b>1</b> )	13,35	8,32
bphalabrsalH <sub>2</sub>	13,25	8,66
[Bu <sub>3</sub> Sn(bphalabrsalH)] ( <b>2</b> )	13,34	8,38
bababrsalH <sub>2</sub>	13,42	8,57
[Bu <sub>3</sub> Sn(bababrsalH)] ( <b>3</b> )	13,40	8,33
[Bu <sub>3</sub> Sn(gababrsalH)] ( <b>4</b> )	13,49	8,26
[Bu <sub>3</sub> Sn(bphalapipH)] ( <b>5</b> )	13,98	8,20

Valores em ppm

A Tabela 11 mostra valores selecionados de deslocamento dos compostos **1** a **5** e respectivas BSs (quando existentes) nas análises de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{119}\text{Sn}$ . Os sinais relativos aos carbonos do carboxilato, da imina e do fenol são facilmente associáveis aos valores indicados na tabela com uma análise de APT, que foi utilizada com sucesso neste e em outros trabalhos realizados por este grupo.<sup>5</sup>

É de se notar uma alteração significativa no deslocamento do carbono do carboxilato, indicando que há coordenação por este grupo ao átomo de estanho, coerente com as observações em estado sólido. O sinal relativo ao grupo azometino segue o mesmo padrão já observado no espectro de  $^1\text{H}$ , com deslocamento consideravelmente pequeno, mas não desprezível e, portanto, inconclusivo a respeito da interação Sn-N. O deslocamento observado para o carbono fenólico sofre ainda menos alteração que o imínico e, associado isso ao observado nos espectros de  $^1\text{H}$ , é muito pouco provável que haja interação desse oxigênio com o átomo de estanho.

Nas análises de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ , todos os compostos apresentam um único sinal entre 111,06 e 118,84, o que representa uma variação de 13,8 a 21,6 ppm para região mais positiva do espectro em relação ao precursor organoestânico, estando o átomo de estanho, nos complexos, menos blindado. Como é muito improvável que o número de coordenação tenha diminuído (no precursor,  $\text{NC} = 4$ ), esse deslocamento deve estar associado com a alteração no ambiente químico em torno do  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ : continua ligado a um átomo de oxigênio, mas agora proveniente de uma carboxila, além da possibilidade de uma interação (ainda que não seja uma ligação covalente formal) com o átomo de nitrogênio imínico.

**Tabela 11.** Sinais selecionados de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{119}\text{Sn}$  dos compostos **1 a 5** e respectivas bases de Schiff

	$^{13}\text{C}$			$^{119}\text{Sn}$
	COO	C=N	COH <sub>fenol</sub>	
balabrsalH <sub>2</sub>	172,84	165,15	160,39	-
[Bu <sub>3</sub> Sn(balabrsalH)] ( <b>1</b> )	176,49	164,54	160,30	118,22
bphalabrsalH <sub>2</sub>	172,23	164,71	159,84	-
[Bu <sub>3</sub> Sn(bphalabrsalH)] ( <b>2</b> )	175,68	163,98	160,06	117,63
bababrsalH <sub>2</sub>	172,19	163,34	159,77	-
[Bu <sub>3</sub> Sn(bababrsalH)] ( <b>3</b> )	176,27	162,72	160,22	114,50
[Bu <sub>3</sub> Sn(gababrsalH)] ( <b>4</b> )	178,27	163,85	160,35	111,06
[Bu <sub>3</sub> Sn(bphalapipH)] ( <b>5</b> )	175,78	163,57	161,85	118,84
Sn <sub>2</sub> Bu <sub>6</sub> O	-	-	-	97,21

Valores em ppm

Como indicado na introdução desse trabalho, existem aproximações para se prever o ângulo C-Sn-C em solução para compostos triorganoestânicos baseando-se nos valores do acoplamento  $^{1,3}J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ . A Tabela 12 reúne os valores desse acoplamento para os compostos **1 a 5** e o respectivo ângulo previsto segundo a Equação 2.<sup>36</sup>

$$|{}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})| = (9,99 \pm 0,73)\theta - (746 \pm 100) \quad \text{Eq. 2}$$

**Tabela 12.** Constantes de acoplamento e respectivos ângulos C-Sn-C previstos para os compostos **1** a **5** pela **Eq. 2**

Composto:	${}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ (Hz)	${}^3J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ (Hz)	Ângulo C-Sn-C previsto (°)
<b>1</b>	356,0	65,2	110,3
<b>2</b>	354,9	65,8	110,1
<b>3</b>	356,6	65,2	110,4
<b>4</b>	356,6	64,6	110,4
<b>5</b>	356,0	66,3	110,3

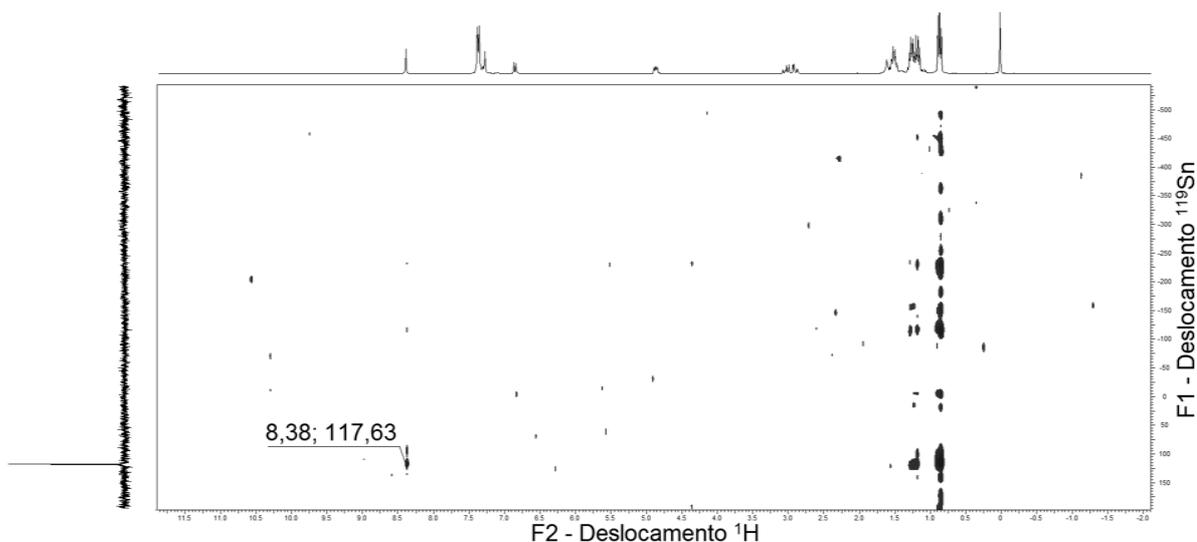
Os ângulos previstos pela Equação 2, para todos os compostos, ficam bem próximo dos 110°, coerente com um tetraedro levemente distorcido. Isso indica que a estrutura de bipirâmide trigonal observada em estado sólido não está mais presente em solução, o que é plausível, considerando a natureza menos covalente (cerca de 0,2 Å mais longa) de uma das ligações Sn-O do carboxilato em ponte. Os valores de  ${}^3J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$  apresentados corroboram essa idéia, já que ficam na faixa prevista para um átomo de Sn<sup>IV</sup> tetracoordenado, que é de 58 a 71 Hz, enquanto a faixa esperada para o átomo pentacoordenado é de 73 a 80 Hz.<sup>42</sup>

### 3.3.4.1. RMN bidimensional ${}^1\text{H}$ - ${}^{119}\text{Sn}$ dos complexos triorganoestânicos

Com o intuito de melhor elucidar a existência ou não de interação Sn-N em solução, realizamos análises de RMN bidimensional  ${}^1\text{H}$ - ${}^{119}\text{Sn}$ , que são relativamente complexas, e dependem de certas otimizações para que o experimento possa ser realizado em um tempo viável.<sup>40</sup> Mesmo em condições melhoradas, foi necessário um experimento de cerca de 40 horas de duração para obter um resultado razoável e, portanto, um único composto, (**2**), foi analisado.

A Figura 23 mostra o espectro de HMBC  ${}^1\text{H}$ - ${}^{119}\text{Sn}$  do composto **2**. A grande quantidade de ruído observada entre 0,8 e 1,2 ppm, considerado o eixo

F2, do  $^1\text{H}$ , era esperada em função da quantidade de hidrogênios das butilas e do acoplamento entre eles e o átomo de estanho. De todo modo, com um corte na altura adequada, é possível observar um sinal relativo a um possível acoplamento entre o átomo de hidrogênio imínico e o átomo de estanho, destacado na Figura 23. Não foi possível quantificar esse acoplamento, mas não há dúvida que se trata de um  $^3J$ , já que a outra possibilidade de interação seria pela estrutura da BS a partir do carboxilato, o que resultaria em um  $^7J$ , dificilmente visível em um HMBC  $^1\text{H}$ - $^{119}\text{Sn}$ .



**Figura 23.** Espectro de RMN de HMBC  $^1\text{H}$ - $^{119}\text{Sn}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bphalabrsalH})]$   
(2)

Essa análise indica que existe alguma interação do tipo *non-bonded interaction* entre o átomo de nitrogênio do grupo azometina com o átomo de estanho quando o composto está em solução de clorofórmio, interação não observada em estado sólido. O fato do deslocamento químico do estanho em solução e dos acoplamentos  $^nJ(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn})$  serem coerentes com o previsto para uma espécie tetra-coordenada, enquanto nessa análise é observado um indício de uma espécie com o estanho penta-coordenado (três átomos de carbono, um oxigênio do carboxilato e o nitrogênio do grupo azometina), deve estar relacionado com, principalmente, dois fatores:

- a natureza dos átomos envolvidos, notadamente a eletro-negatividade do nitrogênio imínico das bases de Schiff;
- a natureza da interação Sn-N, que deve ser consideravelmente mais longa que uma ligação covalente entre esses átomos.

Esses fatores influenciam no ambiente químico percebido pelo átomo de estanho e no grau de acoplamento entre ele e o átomo de nitrogênio, tornando difícil perceber essa interação nas outras análises.

Devido às semelhanças estruturais entre os compostos, tanto em estado sólido quanto em solução, propõe-se que essa interação esteja presente em todos os complexos triorganoestânicos sintetizados neste trabalho (compostos **1 a 5**).

### **3.3.4.2. RMN de $^{15}\text{N}$ dos complexos triorganoestânicos: solução e estado sólido**

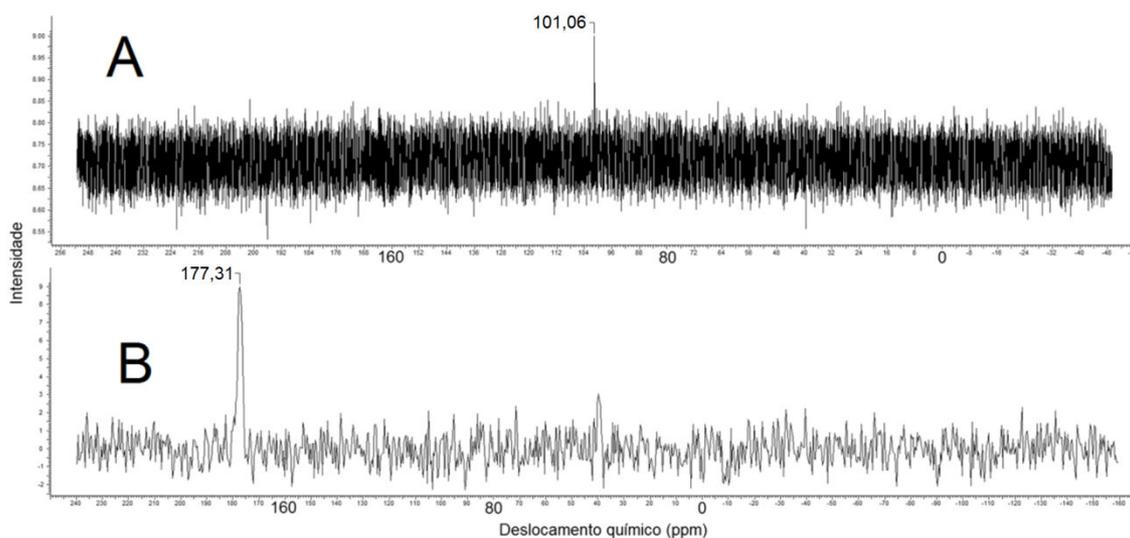
Ainda com o intuito de elucidar a estrutura em solução dos complexos **1 - 5** foram feitas análises de RMN de  $^{15}\text{N}$  (abundância natural), tanto em solução quanto em estado sólido. Esse tipo de análise tem uma grande desvantagem em termos de sensibilidade e, portanto, tempo de experimento: apesar de ser possível obter espectros de RMN de  $^{14}\text{N}$ , que tem abundância natural de mais de 99 % e receptividade de  $1,01 \times 10^{-3}$  em relação ao  $^1\text{H}$  (a receptividade do  $^{13}\text{C}$  em relação ao  $^1\text{H}$  é de  $1,70 \times 10^{-4}$ ),  $^{14}\text{N}$  é um núclídeo quadrupolar, com spin nuclear 1. O  $^{15}\text{N}$ , por sua vez, tem abundância natural de 0,37 % e, nessa condição, receptividade de  $3,85 \times 10^{-6}$  em relação ao  $^1\text{H}$ ; ainda assim, tendo spin  $\frac{1}{2}$ , gera sinais muito mais finos para RMN. Para contornar a pouca abundância, é comum utilizar compostos enriquecidos com  $^{15}\text{N}$  na síntese de produtos que se pretende analisar por RMN.<sup>82</sup>

Comparações diretas de análises de RMN de  $^{15}\text{N}$  em solução e em estado sólido têm sido utilizadas com sucesso, por exemplo, na determinação estrutural de bases de Schiff, avaliando a existência e força de ligação de hidrogênio intramolecular;<sup>83</sup> investigações conformacionais de triazinas;<sup>84</sup> e mesmo estudos estruturais de enzimas em solução e estado sólido.<sup>85</sup>

A vantagem de utilizar esta técnica para avaliar a interação Sn-N no caso dos complexos **1 – 5** apresentados aqui reside no fato de já termos a garantia de que, em estado sólido, esta interação não existe: os dados de difração de raios X em monocristal mostram que a distância Sn-N em todos os complexos

é, pelo menos, maior que 5 Å. Grandes alterações no ambiente químico do nitrogênio quando em solução são forte indício dessa interação.

Nós não dispomos de aminoácidos enriquecidos para síntese das bases de Schiff utilizadas neste trabalho e, considerando a conseqüente demora e dificuldade para se fazer as análises de  $^{15}\text{N}$ , tanto em estado sólido quanto em solução de  $\text{CDCl}_3$ , foi analisado satisfatoriamente apenas um dos compostos, o complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bababrsalH})]$  (**3**). A Figura 24 mostra os espectros de RMN de  $^{15}\text{N}$  do complexo **3** em solução e em estado sólido.

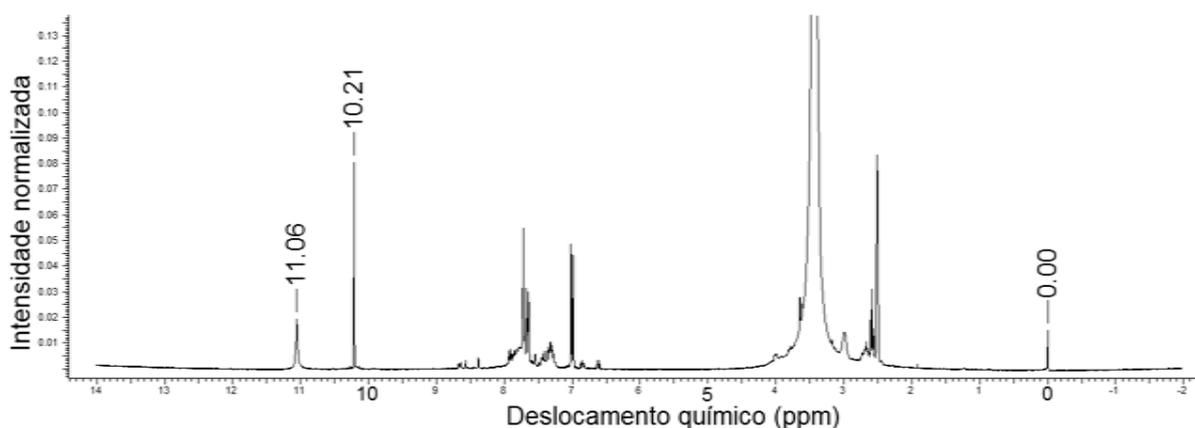


**Figura 24.** Espectros de RMN de  $^{15}\text{N}$  em solução (**A**) e em estado sólido (**B**) do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bababrsalH})]$  (**3**)

A blindagem observada na Figura 24 do nitrogênio imínico em solução de cerca de 75 ppm em relação ao estado sólido indica uma mudança considerável no ambiente químico. Ligações de hidrogênio podem causar variações sensíveis no deslocamento químico do  $^{15}\text{N}$ , mas o comportamento esperado seria o oposto, ou seja, maior blindagem quando em estado sólido.<sup>83</sup> Essas análises somadas aos dados de RMN bidimensional nos levam a propor que deve haver, em solução de  $\text{CDCl}_3$ , uma interação fraca Sn-N.

### 3.3.4.3. Decomposição da BS nas reações com halo-triorganoestânicos

As reações com halo-trioeganoestânicos não levaram a produtos isoláveis, sendo recuperadas resinas escuras dessas tentativas. É observada a decomposição da base de Schiff (nas análises de RMN de  $^1\text{H}$  que foram possíveis realizar) que pode estar relacionada com a hidrólise ácida da imina. A Figura 25 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação da balabrsalH<sub>2</sub> com o Ph<sub>3</sub>SnCl, onde o sinal relativo ao hidrogênio imínico, em torno de 8,5 ppm, aparece em proporções desprezíveis em relação ao sinal do hidrogênio do aldeído, em 10,21 ppm.



**Figura 25.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação da balabrsalH<sub>2</sub> com o Ph<sub>3</sub>SnCl.

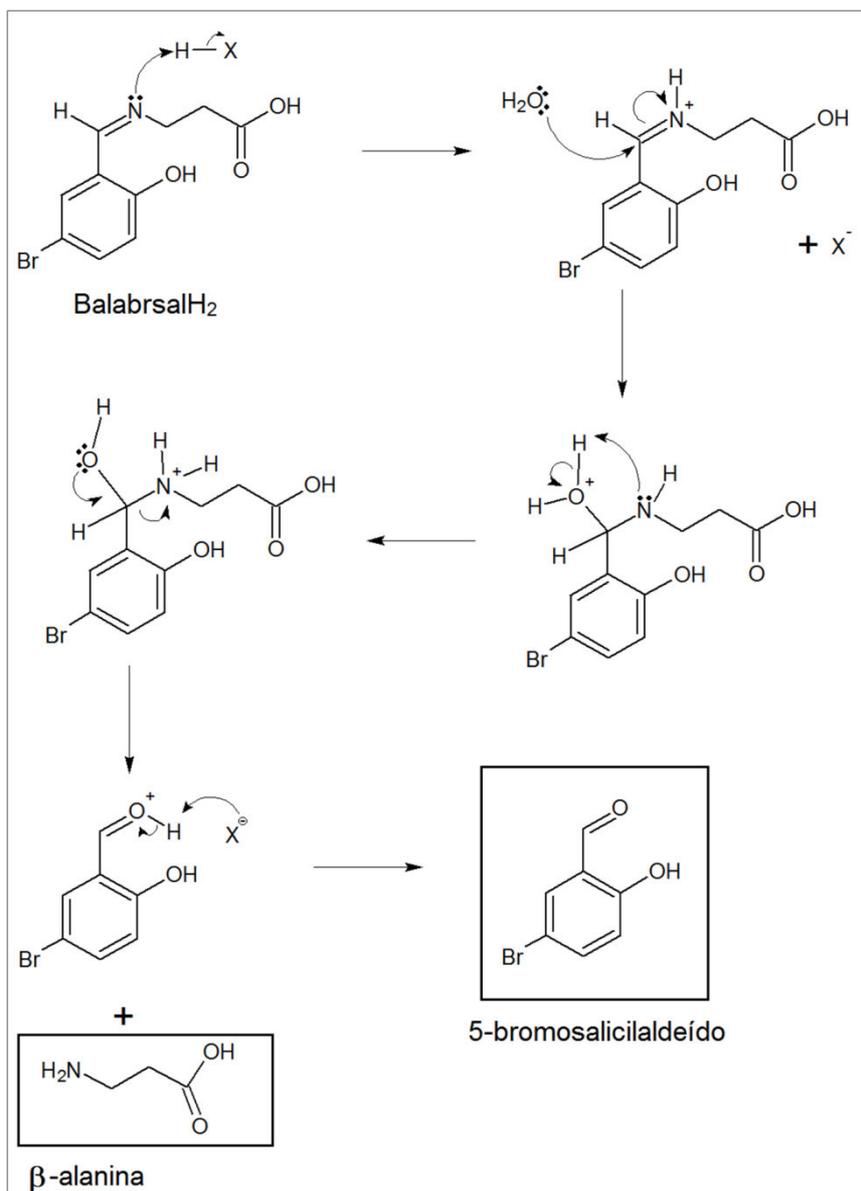
## 3.4. DIORGANOESTÂNICOS

### 3.4.1. Síntese

Os precursores diorganoestânicos têm características intermediárias na série  $R_xSnL_{4-x}$ , onde  $x = 0-4$  e L é um ligante monoaniônico. A reatividade dessa série acompanha, aproximadamente, a acidez de Lewis do  $Sn^{IV}$ , ou seja,  $SnX_4 > RSnX_3 > R_2SnX_2 > R_3SnX > R_4Sn$ , sendo que essa ordem é influenciada em grande medida pela natureza de R e X.

As reações com os halogenetos de diorganoestânicos foram infrutíferas seguindo as estratégias (a) e (b). Em todos os casos é observada a decomposição total ou parcial da base de Schiff, sendo observada, na maioria dos casos, a retomada (estratégia a) ou manutenção (estratégia b) da presença do aldeído no meio, confirmada por espectroscopia de RMN de  $^1H$  (seção 3.4.3). Essa decomposição, ou hidrólise ácida da imina, é conhecida e esperada nas sínteses estudadas aqui, já que a reação das BSs utilizadas com halogenetos de organoestânicos libera HX no meio. A Equação 3 mostra um exemplo desta reação com liberação de HX e a Figura 26 o provável mecanismo da hidrólise ácida das bases de Schiff, tendo sido tomada a  $balabrsalH_2$  e um diorganoestânico apenas como exemplo, mas o mesmo raciocínio pode ser expandido para todos os agentes complexantes e precursores metálicos utilizados aqui.<sup>86 - 88</sup>





**Figura 26.** Mecanismo de hidrólise ácida da base de Schiff balabrsalH<sub>2</sub>

As estratégias (c) e (d) visaram, portanto, controlar o pH do meio reacional, seja tornando o HX formado indisponível, na estratégia (c), com o uso de trialquilaminas; ou removendo completamente a sua presença no meio, na estratégia (d), onde a reação liberaria KX no meio, como indicado na Equação 4 a seguir.



A estratégia (c) mostrou-se relativamente eficiente em evitar a decomposição das bases de Schiff no meio ácido no caso da reação com o

dibutil(dicloro)estanano, chegando-se a uma proporção de cerca de 4 x 1 de manutenção da base íntegra em relação ao aldeído no produto de uma reação deste tipo. Essa eficiência somente foi possível utilizando trietilamina destilada e seca, com a reação realizada em metanol também seco e sob fluxo contínuo de argônio.

Entretanto, formou-se uma mistura de compostos de difícil separação/purificação, não tendo sido possível isolar nenhum produto com pureza suficiente para ser bem caracterizado. Análise da mistura produto desta reação é brevemente apresentada na seção 3.4.3, ressonância magnética multinuclear.

A estratégia (d) mostrou-se ainda menos eficiente que a (c) em render produtos puros, indicando que a decomposição das BSs utilizadas neste trabalho pode ocorrer não apenas pelo mecanismo de hidrólise apresentado na Figura 26, mas também com íons metálicos atuando como catalisadores como comentado mais adiante, na seção 3.6.

Em caminho análogo ao que foi traçado na síntese dos complexos triorganoestânicos, foram buscados precursores diorganoestânicos que não liberam HX no meio reacional com as BSs estudadas: já que as estratégias de remover HX do meio não se mostraram eficientes, passamos a precursores organoestânicos com outros grupos de saída, o  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  e  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ . O primeiro, assim como o hexabutildiestanoxano, liberaria apenas água no meio reacional; e o segundo liberaria metanol – solvente utilizado nas reações, ou seja, um ótimo grupo de saída, fazendo do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  um interessante candidato à síntese dos complexos organoestânicos com as BSs.

As reações com o dibutil(oxo)estanano não levaram a produtos isoláveis, apesar de haver na literatura compostos muito semelhantes aos pretendidos aqui partindo deste precursor, inclusive um com uma das bases de Schiff que utilizamos em nosso laboratório. Em todas as reações, seja pela estratégia (a) ou (b), foi possível observar, nas análises de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  o desaparecimento do sinal relativo à imina e reaparecimento do sinal do aldeído precursor das BSs utilizadas.<sup>22</sup>

Nas reações utilizando o dibutil(dimetóxi)estanano como material de partida, análises de absorção na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear indicam que foram obtidos complexos com as bases de

Schiff derivadas do 5-bromosalicilaldeído. Entretanto, os produtos obtidos são sensíveis à umidade e ao ar, gerando rapidamente, mesmo em solução, vários produtos de difícil separação.

Em reações do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a balabrsalH<sub>2</sub> em metanol seco e com borbulhamento de argônio durante toda a reação, foi obtido um produto cristalino, mas que exposto ao ar torna-se amorfo em poucos minutos. Apesar da alta sensibilidade à umidade, foi possível realizar uma análise de difração de raios X em monocristal em baixa temperatura do complexo obtido, o  $[\text{Bu}_4\text{Sn}_2(\text{balabrsalH})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OH})]_2$  (**6**).

Análise de RMN dos cristais do composto **6** rapidamente separados e dissolvidos em  $\text{CDCl}_3$  indica a presença de algumas espécies distintas de estanho penta- ou hexa-coordenado. Essa multiplicidade de produtos encontrados pode estar associada a alguns fatores:

- a conhecida tendência dos compostos diorganoestânicos em formar espécies associadas, com NC = 5 ou 6, via pontes de haleto, oxigênio ou mesmo ligantes atuando de forma bidentada (e.g. carboxilatos);

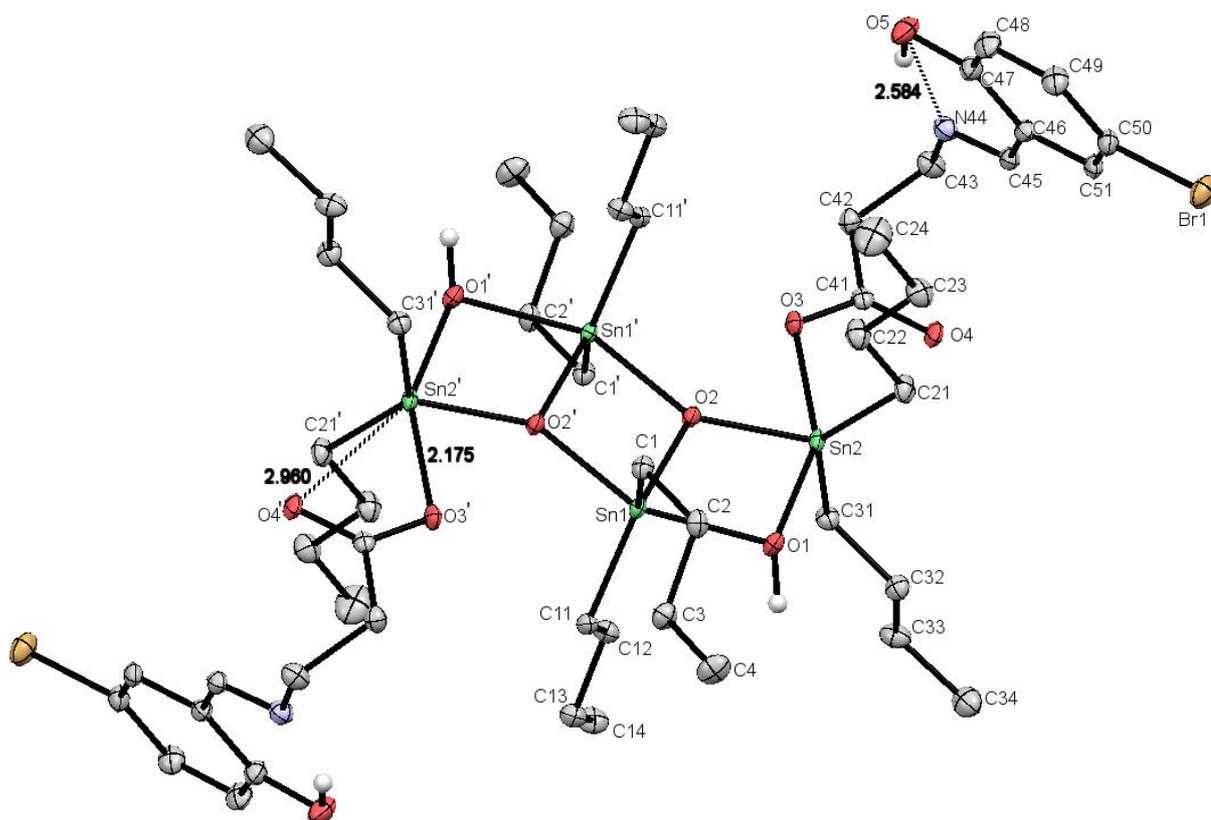
- a pureza do reagente do material de partida de  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  foi acompanhada por RMN de  $^{119}\text{Sn}$  ao longo de 2 anos e, desde as primeiras reações estudadas neste trabalho, já haviam ao menos quatro espécies de estanho presentes, este número aumentando para até 10 espécies ao longo do tempo.

### **3.4.2. Estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Bu}_4\text{Sn}_2(\text{balabrsalH})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OH})]_2$ (**6**)**

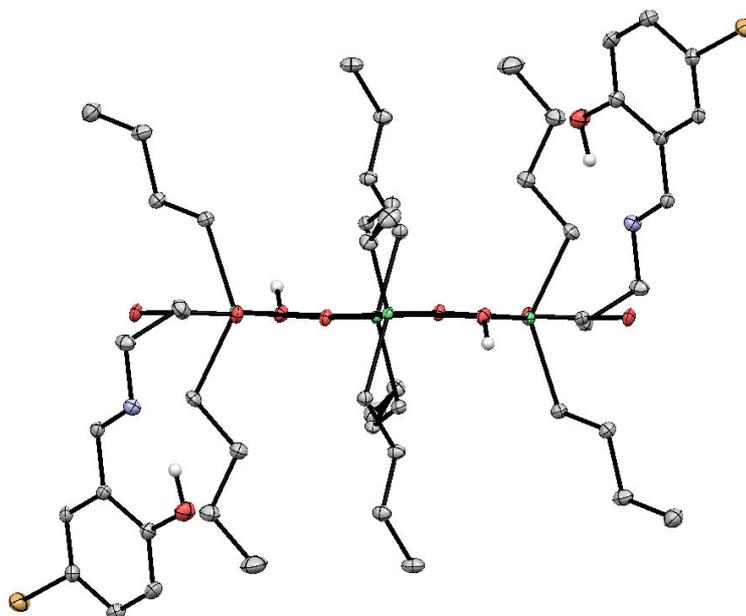
Foram obtidos cristais adequados para análise de difração de raios X em monocristal pela reação do dibutil(dimetóxi)estano com a balabrsalH<sub>2</sub> em refluxo de metanol seco sob fluxo constante de argônio, seguida da lenta evaporação do solvente, gerando o composto  $[\text{Bu}_4\text{Sn}_2(\text{balabrsalH})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OH})]_2$  (**6**). Os cristais amarelos obtidos são bastante instáveis à umidade e perdem a cristalinidade em cerca de 15 minutos de exposição ao ar. Em solução, a cristalinidade se mantém por cerca de 48 horas de exposição ao ar.

A Figura 27 mostra representação ORTEP do composto **6**, evidenciando a unidade tetranuclear formada, com duas espécies distintas de estanho ligadas por ligantes hidroxó e oxo em ponte com par correspondente gerado por simetria. Uma das espécies de estanho, identificada como Sn1, é penta-coordenada, com o átomo de estanho ligado a dois átomos de oxigênio em ligações  $\mu_3\text{-O}$  (ou seja, cada átomo de oxigênio ligado a três átomos de estanho), um átomo de oxigênio de um hidroxó  $\mu\text{-OH}$  que faz ponte com a espécie Sn2, e dois átomos de carbono provenientes das duas butilas. A segunda espécie, Sn2, tem um número de coordenação que pode ser escrito como  $5 + 1$ , ou seja, 5 ligações covalentes e uma interação adicional maior que a soma dos raios covalentes (2,14 Å) mas menor que a soma dos raios de van der Waals (3,69 Å) do estanho e do oxigênio, medindo 2,96 Å. A esfera de coordenação do Sn2 envolve, portanto, um ligante oxo  $\mu_3\text{-O}$  (com dois átomos Sn1); um átomo de oxigênio de um hidroxó  $\mu\text{-OH}$ , dois átomos de oxigênio do carboxilato da base de Schiff, sendo uma ligação covalente formal e uma interação mais fraca; e os dois átomos de carbono provenientes das duas butilas.

A Figura 28 mostra a planaridade do sistema tetra-Sn. As distâncias Sn1-Sn1' e Sn1-Sn2 são 3,35 e 3,37 Å, respectivamente, ambas significativamente menores que o dobro do raio de van der Waals do estanho (4,34 Å), indicando que pode haver uma interação Sn-Sn neste composto em estado sólido.

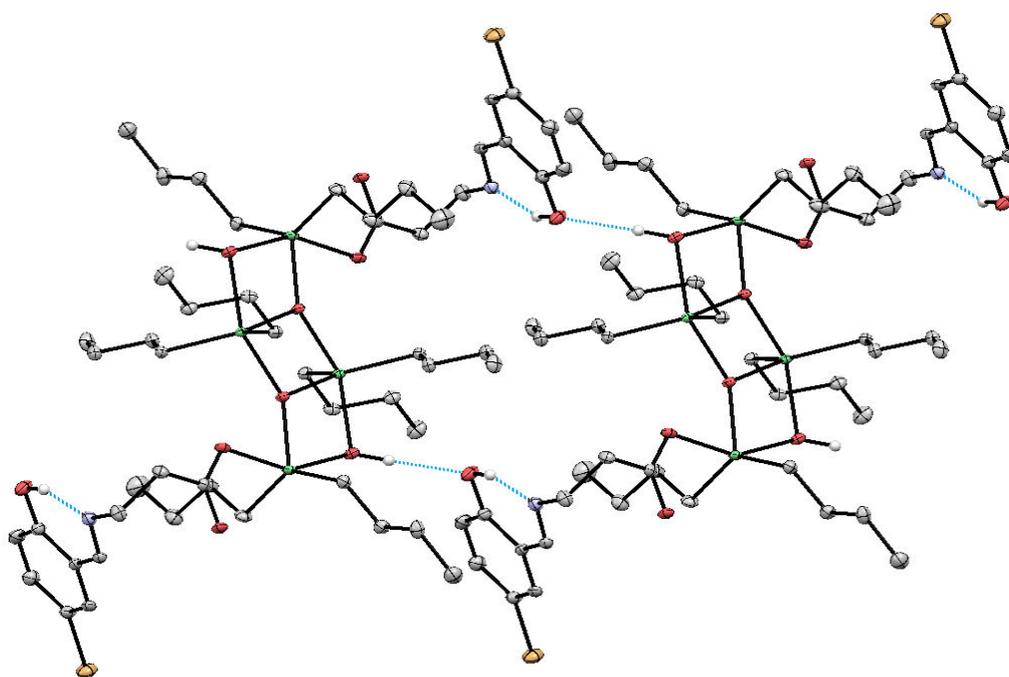


**Figura 27.** Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo  $[\text{Bu}_4\text{Sn}_2(\text{balabrsalH})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OH})]_2$  (**6**) com as distâncias Sn2-O3, Sn2-O4 e N44-O5 destacadas.



**Figura 28.** Representação do plano envolvendo os quatro átomos de  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  no complexo **6**.

A Figura 29 mostra que há a formação de um dímero por meio de ligações de hidrogênio intermoleculares entre o ligante hidroxilo de uma unidade e o fenol da segunda. Há ainda ligações de hidrogênio intramoleculares entre o fenol e a imina da base de Schiff. Os dados de distâncias e ângulos destas ligações de hidrogênio estão listados na Tabela 13. Na Tabela 14 encontram-se sumarizados os principais dados cristalográficos relativos ao complexo **6**.



**Figura 29.** Interações intra- e intermoleculares via ligações de hidrogênio envolvendo duas unidades  $[\text{Bu}_4\text{Sn}_2(\text{LH})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OH})]_2$

**Tabela 13.** Dados de ligações de hidrogênio para o composto **6**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1)...O(5)#2	0,93	2,02	2,943(4)	176
O(5)-H(5)...N(44)	0,94	1,72	2,583(4)	152

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: #1  $-x+1, -y+1, z+2$ ; #2  $x+1, y, z$

**Tabela 14.** Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo **6**

Fórmula empírica	C <sub>52</sub> H <sub>92</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Sn <sub>4</sub>
Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	1539,85
Temperatura (K)	100(2)
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Cor	Amarelo
Tamanho do cristal (mm)	0,200 x 0,200 x 0,060
<i>a</i> (Å)	11,0155(4)
<i>b</i> (Å)	11,0702(4)
<i>c</i> (Å)	14,5124(5)
$\alpha$ (°)	97,226(2)
$\beta$ (°)	109,5080(10)
$\gamma$ (°)	102,455(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1590,79(10)
F(000)	768
Z	1
Densidade calculada (g/cm <sup>3</sup> )	1,607
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	14,214 mm <sup>-1</sup>
Índices limite	-12 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 12 -17 ≤ l ≤ 17
Reflexões coletadas/Rint	20025/0,0399
Correção da absorção	Semi-empírico
Transmissão max./min	0,846/0,597
Dados/parâmetros	5731/320
Qualidade do ajuste em F <sup>2</sup>	1,077
R1 final / índices wR2 [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0,0301/0,0782
Índices R(todos os dados)	0,0330/0,0812
Maior diferença pico/vale (eÅ <sup>-3</sup> )	1,097/-0.795

Na tabela 15 estão listados alguns ângulos e comprimentos de ligação selecionados do complexo **6**. As ligações Sn-C mostram pouca variação entre si e, como esperado, ficam dentro da faixa prevista para ligações covalentes entre estes dois átomos. As ligações Sn-O<sub>carboxilato</sub> são

sensivelmente mais curtas que as observadas para os compostos **1**, **2**, **3** e **5** apresentados, efeito possivelmente relacionado com o menor impedimento estérico com um grupo butila a menos no composto **6**. Os comprimentos das ligações Sn1-O2 e Sn2-O2, com 2,040 e 2,015 Å respectivamente, são ainda mais curtos, coerente com o átomo de oxigênio atuando como ligante  $\mu_3$ -O.

**Tabela 15.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados da estrutura cristalina/molecular do composto **6**

Distância (Å)		Ângulo (°)	
Sn(1)-C(1)	2,135(3)	O(2)-Sn(1)-	72,82(9)
Sn(1)-C(11)	2,135(3)	O(2)-Sn(1)-C(1)	110,90(12)
Sn(1)-O(1)	2,176(2)	O(2)#1-Sn(1)-	96,70(11)
Sn(1)-O(2)	2,040(2)	O(2)-Sn(1)-	119,39(11)
Sn(1)-O(2)#1	2,124(2)	O(2)#1-Sn(1)-	97,65(11)
Sn(2)-C(21)	2,134(3)	C(1)-Sn(1)-	129,71(13)
Sn(2)-C(31)	2,141(3)	O(2)-Sn(1)-O(1)	73,64(8)
Sn(2)-O(2)	2,015(2)	O(2)#1-Sn(1)-	146,15(9)
Sn(2)-O(3)	2,175(2)	C(1)-Sn(1)-O(1)	99,26(11)
Sn(2)-O(1)	2,218(2)	C(11)-Sn(1)-	94,77(11)
Sn(2)-O(4)	2,960(3)	O(2)-Sn(2)-	112,94(12)
		O(2)-Sn(2)-	110,82(12)
		C(21)-Sn(2)-	136,17(13)
		O(2)-Sn(2)-O(3)	78,73(8)
		C(21)-Sn(2)-	98,12(12)
		C(31)-Sn(2)-	92,47(12)
		O(2)-Sn(2)-O(1)	73,21(8)
		C(21)-Sn(2)-	92,17(13)
		C(31)-Sn(2)-	98,04(11)
		O(3)-Sn(2)-O(1)	151,94(8)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+2

Há alguns casos descritos na literatura de compostos análogos, envolvendo unidades tetranucleares de estanho  $\mu$ -OH/ $\mu_3$ -O, inclusive em casos com uma esfera de coordenação bastante semelhante ao composto **6** apresentado aqui, com ligantes contendo carboxilato atuando de forma unidentada e com uma interação adicional longa.<sup>89-91</sup> O composto [Et<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>COO)( $\mu_3$ -O)( $\mu$ -OH)]<sub>2</sub>, apresentado por Jia Yan et al., guarda grande semelhança estrutural com o composto **6** apresentado aqui, e a esfera

de coordenação, os ângulos, comprimentos de ligações e até o arranjo supramolecular observado já são, portanto, conhecidos para este tipo de composto.<sup>91</sup> Não é de nosso conhecimento, entretanto, nenhuma estrutura descrita envolvendo unidades tetranucleares de estanho com ligações  $\mu$ -OH/ $\mu_3$ -O com ligantes base de Schiff.

### 3.4.3. Espectrometria de absorção na região do infravermelho (iv) dos compostos diorganoestânicos

As análises de absorção na região do IV dos produtos das reações com o dibutil(dimetóxi)estano mostram que houve reação, se consideradas as mudanças de absorção em relação às bases de Schiff livres, mas que há mistura de produtos.

Uma característica nos espectros de absorção na região do infravermelho que distingue sensivelmente esses produtos dos complexos obtidos a partir dos triorganoestânicos é a manutenção da banda associada ao estiramento C=O da carboxila, como indicado na Tabela 16. Essa característica é mantida mesmo em produtos de reações em diferentes estequiometrias, indicando que uma parte da base de Schiff se mantém com o ácido carboxílico.

**Tabela 16.** Bandas selecionadas de infravermelho dos produtos de reações de bases de Schiff com o  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$

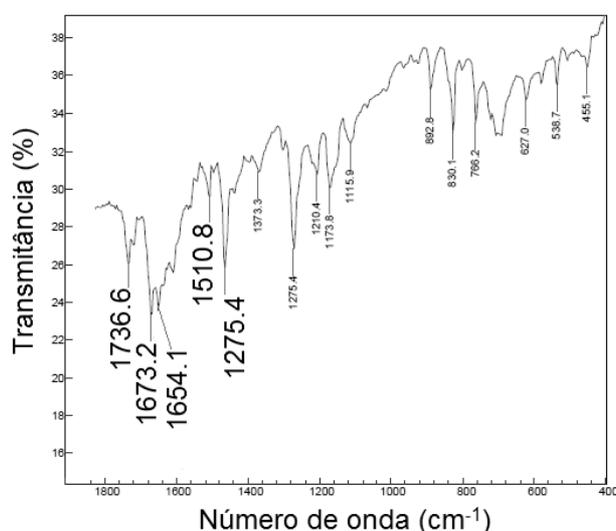
Composto <sup>a</sup>	$\nu$ COOH	C=N
balabrsalH <sub>2</sub>	1718	1659
SnBu <sub>2</sub> (balabrsalH)	1722	1635
bphalabrsalH <sub>2</sub>	1705	1628
SnBu <sub>2</sub> (bphalabrsalH)	1736	1631
bababrsalH <sub>2</sub>	1716	1676
SnBu <sub>2</sub> (bababrsalH)	1737	1649

Valores em  $\text{cm}^{-1}$

<sup>a</sup> Os espectros obtidos são pouco definidos e, portanto, as fórmulas e valores apresentados visam apenas ilustrar a natureza dos produtos dessa classe de reação, e não caracterizar compostos puros isolados.

Os produtos dessa classe de reação exibem espectros de absorção na região do infravermelho pouco definidos, com bandas relativamente largas, e muitas de difícil associação a algum grupo específico. Esses dados, somados às análises de ressonância magnética nuclear, discutidas na seção 3.4.3, nos levam a propor que há uma mistura de produtos de difícil separação para esta classe de reações.

As análises de absorção na região do infravermelho evidenciam a quebra das bases de Schiff nas reações com os halo-diorganoestânicos estudados neste trabalho. A Figura 30 exemplifica o tipo de decomposição observada, mostrando uma parte do espectro de absorção no IV do produto da reação da balabrsalH<sub>2</sub> com dibutil(dicloro)estânico. Não é mais observável a banda relativa ao estiramento C=N da imina, e as bandas são, no geral, largas e pouco intensas, ao que atribuímos haver também mistura de vários produtos de decomposição (decarboxilação, deaminação)



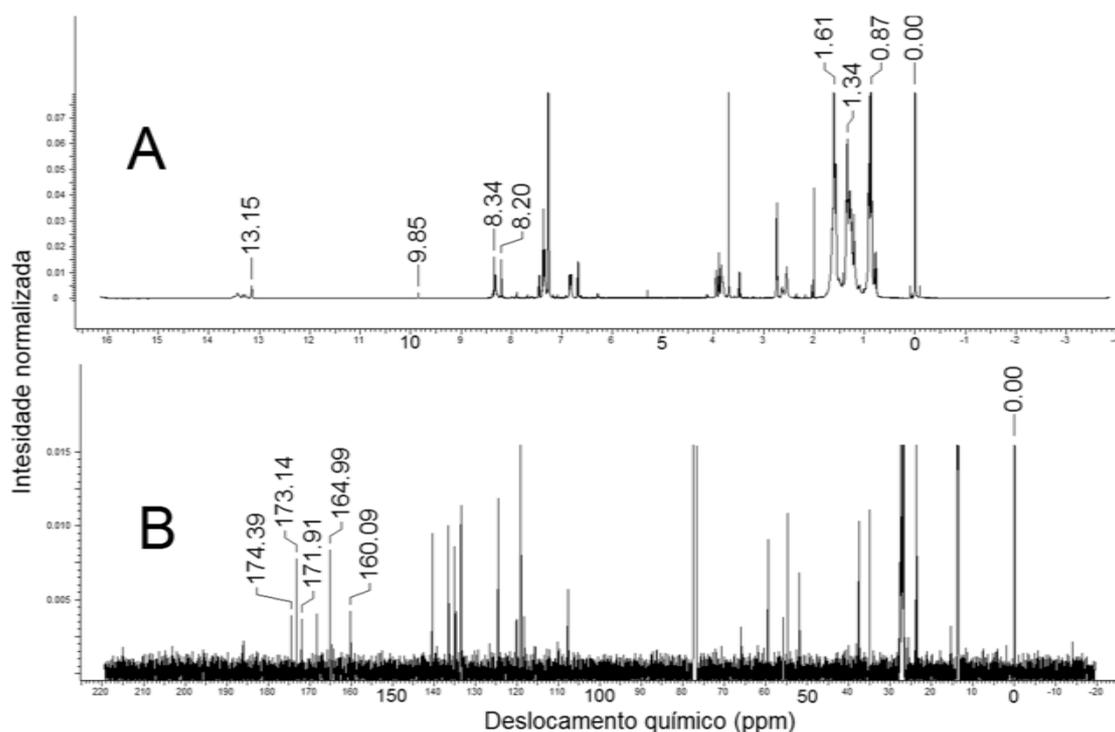
**Figura 30.** Região selecionada (400 a 1800 cm<sup>-1</sup>) do espectro de absorção na região do infravermelho do produto da reação da balabrsalH<sub>2</sub> com o Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>

#### 3.4.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear dos compostos diorganoestânicos

As análises de RMN dos produtos das reações do Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub> com bases de Schiff foram mais elucidativas que as análises de absorção na região

do infravermelho no sentido de mostrar a existência de mais de um composto e, principalmente, da degradação progressiva ao longo do tempo, mesmo armazenado em condições adequadas, do material de partida organoestânico utilizado.

A Figura 31 mostra os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a  $\text{balabrsalH}_2$ , com algumas ressonâncias destacadas, que indicam mais de um produto. Análises logo após a cristalização do produto dessa reação comparadas com análises do produto deixado exposto ao ar por algumas horas apontam para uma mistura ainda maior de compostos.

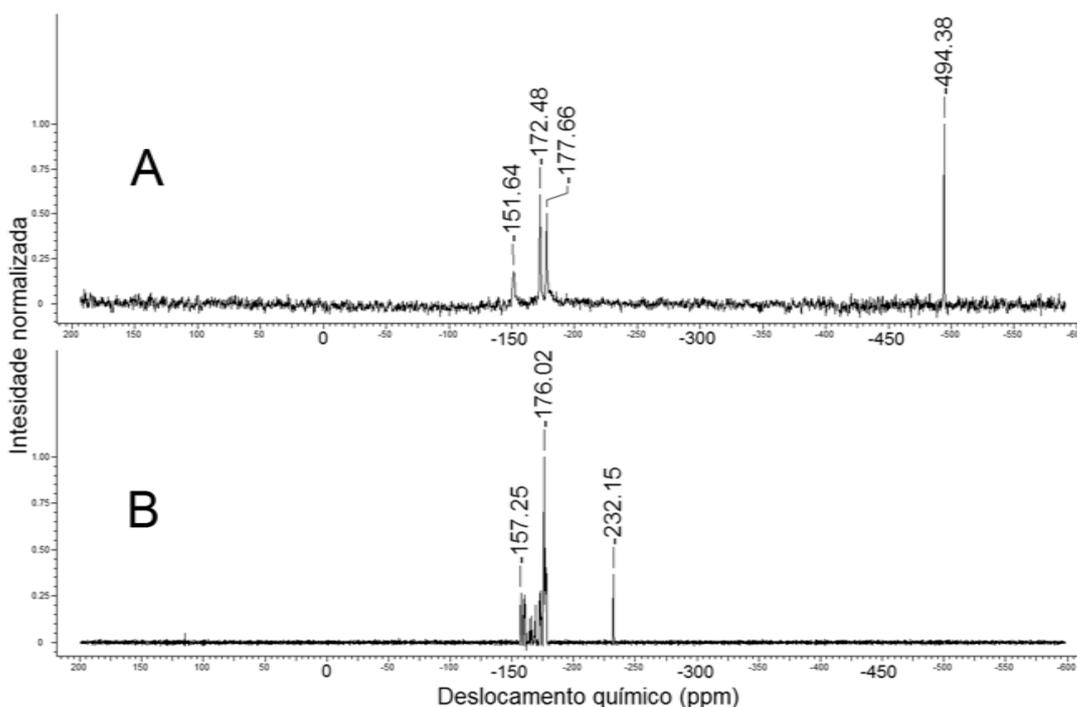


**Figura 31.** Análises de RMN de  $^1\text{H}$  (A) e  $^{13}\text{C}$  (B) do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a  $\text{balabrsalH}_2$

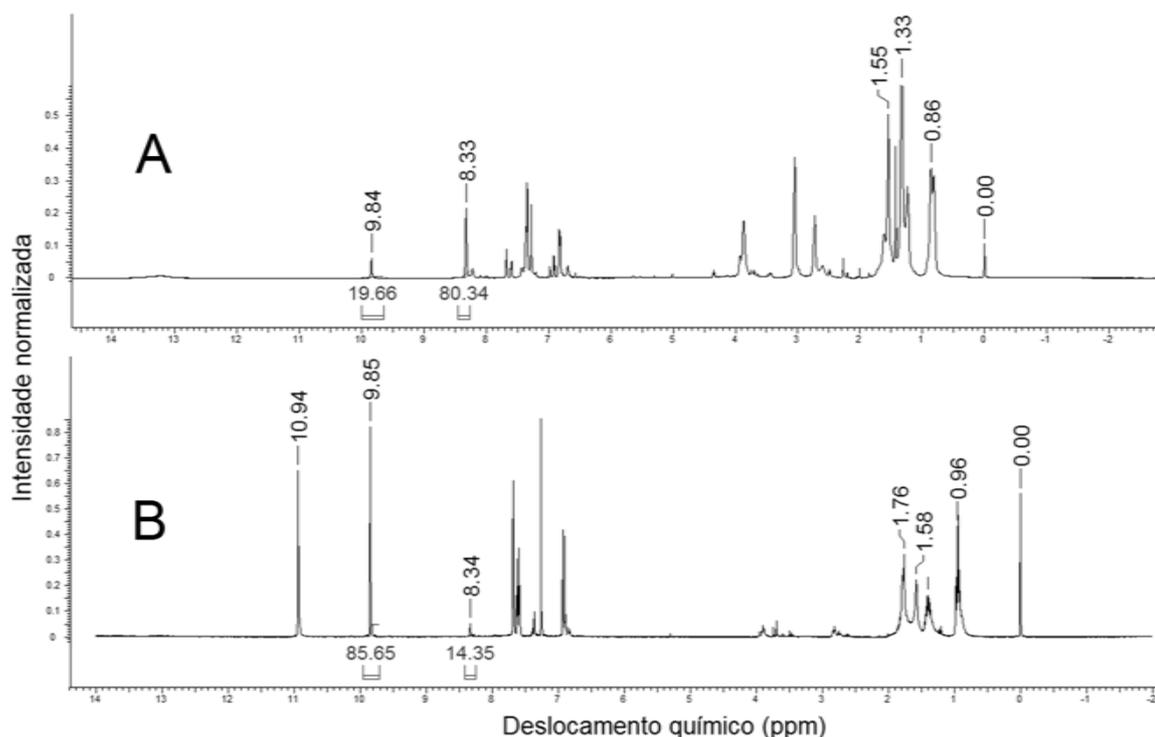
As análises de  $^{119}\text{Sn}$  do material de partida  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  utilizado na síntese dos diorganoestânicos indicam uma mistura de compostos, com três ressonâncias próximas, entre -151 e -177 ppm (região onde é previsto o átomo de estanho penta-coordenado), somando cerca de 86 % da área dos sinais observados, e outra ressonância em -494 ppm. Após dois anos de acompanhamento, mudanças significativas são observadas: não há mais o

composto na região prevista para estanho hepta-coordenado, há o surgimento de uma espécie provavelmente hexa-coordenada, em -232 ppm, e há uma concentração de diversas ressonâncias entre -157 e -176 ppm. A Figura 32 mostra estes espectros

Como indicado nas seções de síntese e de análise de absorção na região do infravermelho, as reações das bases de Schiff com halo-diorganoestânicos levam, no geral, à quebra das BSs. Entretanto, a Figura 33 mostra que a estratégia (c), adição de trietilamina à reação, tem considerável sucesso em manter a integridade do ligante, se considerada a integração da área do sinal da ressonância do hidrogênio imínico da BS em relação ao hidrogênio do aldeído precursor. Ainda assim, a falta de pureza e dificuldade de isolar os produtos comprometem melhores caracterizações.



**Figura 32.** Espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  do material de partida  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  utilizado neste trabalho em 2012 (A) e 2015 (B).



**Figura 33.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  com a balabrsal $\text{H}_2$  com (A); e sem a adição de trietilamina (B)

### 3.5. MONO-ORGANOESTÂNICO: Tricloro(fenil)estano

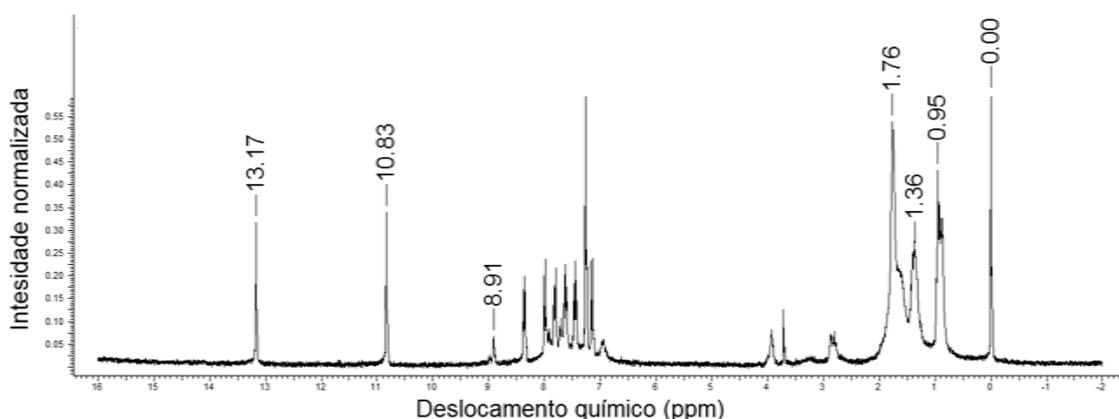
Essa classe de precursores organoestânicos foi avaliada, mas as experiências anteriores com os compostos tri- e diorganoestânicos implicam em expectativas pouco favoráveis à obtenção dos complexos com um mono-organoestânico. Este precursor é muito reativo, como é esperado se comparada a reatividade dessa classe às demais avaliadas ( $\text{R}_3\text{SnX} < \text{R}_2\text{SnX}_2 < \text{RSnX}_3$ ); além disso, o único precursor do tipo  $\text{RSnX}_3$  disponível em nosso laboratório tem  $\text{X} = \text{Cl}$ , e a liberação de  $\text{HX}$  já se mostrou insustentável para as BSs estudadas aqui.

Reações com esse precursor foram, como antevisto, todas infrutíferas, sendo observada, sempre, decomposição da base de Schiff. O pH do meio reacional, com a reação em metanol, fica em cerca de 3 desde poucos minutos após a adição do precursor organoestânico e se mantém assim até a evaporação do solvente, indicando que pode haver alguma formação de complexo, mas a liberação de  $\text{HCl}$  no meio promove, rapidamente, a hidrólise da imina da BS e outras reações, como decarboxilação, deaminação, etc.

A reação é de difícil controle, mas a estratégia (d), com as BSs derivadas do 5-bromosalicilaldeído, levou a uma mistura de produtos, com cerca de 45% de rendimento, considerado o sinal do hidrogênio imínico na RMN de  $^1\text{H}$  (Anexo 4). Entretanto, esta mistura também é de difícil purificação e por nenhuma técnica foi possível chegar a um produto com pureza suficiente para ser bem caracterizado.

### 3.6. Reações com as bases de Schiff derivadas do 2-hidroxinaftaldeído

As reações com as bases de Schiff derivadas do 2-hidroxinaftaldeído foram, em todos os casos, infrutíferas. É observada rápida degradação do produto das reações, levando a sólidos ou resinas escuras e intratáveis. Em alguns casos, onde se conseguiu dissolver alguma porção desses produtos para análises de RMN, é patente o desaparecimento do sinal relativo ao hidrogênio imínico (RMN de  $^1\text{H}$ ) em detrimento da presença do hidrogênio do aldeído, além de outros sinais de prováveis decomposições do aminoácido. A Figura 34 é representativa da decomposição observada por RMN.

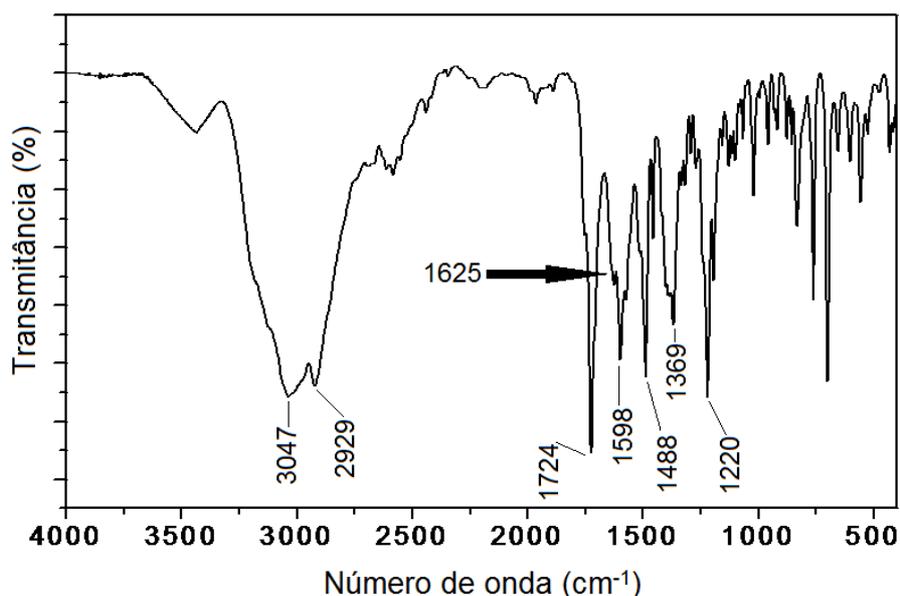


**Figura 34.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  com a bala2hnH<sub>2</sub>

As análises de absorção na região do infravermelho também evidenciam a quebra das bases de Schiff derivadas do 2-hidroxi-1-naftaldeído nas reações com os organoestânicos estudados neste trabalho. A Figura 35 exemplifica o tipo de decomposição observada, mostrando o espectro de absorção no IV do

produto da reação da  $\text{bphala2hnH}_2$  com o hexabutildiestanoxano. Nesse espectro é possível observar o aparecimento de uma banda em  $1724\text{ cm}^{-1}$ , de estiramento  $\nu\text{ C=O}$ , que não é observada na BS livre. A imina, que absorve em  $1625\text{ cm}^{-1}$  na BS, aparece apenas como um ombro (indicado pela seta) em uma banda larga em  $1598\text{ cm}^{-1}$  que aparece nesse produto. Reações com outros precursores organoestânicos levaram a decomposições semelhantes ou ainda maiores, com espectros de absorção no IV de difícil interpretação.

É provável que reações semelhantes à hidrólise ácida da BS, apresentada na Figura 26, estejam acontecendo independentemente da acidez do meio; essa proposição é razoável já que, dependendo do centro metálico e da imina envolvidos, o próprio íon metálico pode funcionar como catalisador da hidrólise destes compostos. Este tipo de decomposição de iminas por hidrólise catalisada por ácido, base, ou íon metálico é conhecida pelo menos desde a década de 1980, com os trabalhos de Anadi D. Dash e colaboradores.<sup>86, 87</sup>



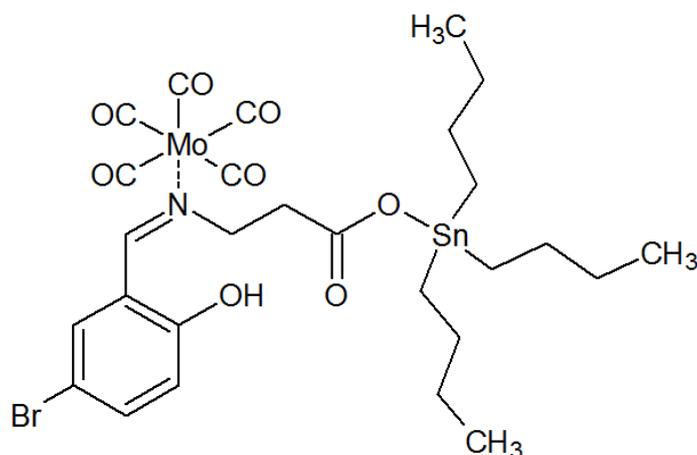
**Figura 35.** Espectro de absorção na região do infravermelho do produto da reação da  $\text{bphala2hnH}_2$  com o hexabutildiestanoxano

## 3.7. TESTES DE REATIVIDADE COM CARBONILAS METÁLICAS

### 3.7.1. Reações

#### 3.7.1.1. Molibdênio e tungstênio

A Figura 36 exemplifica o tipo de composto heterobimetálico pretendido, com um complexo triorganoestânico contendo a base de Schiff utilizando um dos átomos doadores disponíveis, o nitrogênio imínico, para coordenar uma carbonila metálica, no exemplo  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ . As análises de RMN do complexo **1** descrito aqui apontam para o estanho com número de coordenação 5, havendo uma interação relativamente fraca com o nitrogênio imínico, e, portanto a possibilidade de, na presença das carbonilas metálicas, o estanho ficar estritamente com  $\text{NC} = 4$  (ou 5, em estado sólido) e o ligante atuar de forma bidentada O-N com o estanho e o molibdênio.



**Figura 36.** Exemplo de um complexo heterobimetálico Sn/Mo pretendido neste trabalho.

Foram avaliadas as seguintes rotas sintéticas visando a obtenção de compostos heterobimetálicos do tipo  $[\text{R}_x\text{Sn}(\text{BS})][\text{M}(\text{CO})_y]$ , onde R = metila, butila ou fenila; x = 1, 2 ou 3; BS = base de Schiff mono- ou dianiônica; M = Mo ou W; e y = 3 a 6:

- i) Reação com  $\text{M}(\text{CO})_6$ ;

- ii) Reação com um derivado do tipo  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}]$ ;
- iii) Reação *in situ* com  $\text{M}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3$ ;

Apesar de já termos constatado a impossibilidade de se obter os complexos organoestânicos puros com bases de Schiff derivadas do 2-hidroxi-naftaldeído, ou a partir de precursores organoestânicos do tipo  $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ , onde  $\text{R} = 1$  ou  $2$ , ou  $\text{X} = \text{haletos}$ , esses reagentes não foram descartados nas reações para obtenção de heterobimetálicos. Isso porque, a exemplo do observado na síntese dos complexos **4** e **5**, reações *template* diferentes, agora com a presença das carbonilas metálicas, não podem ser descartadas. Adicionalmente, como se pretende que o  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  atue como o ácido de Lewis nos heterobimetálicos em analogia aos compostos do tipo *early-late transition metals*, comentados na introdução, menos grupos  $\text{R}$ , ou a manutenção de haletos no complexo final tornaria os precursores do tipo  $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ ,  $\text{R} = 1$  ou  $2$ , ou  $\text{X} = \text{haletos}$ , mais favoráveis (mais ácidos) que os triorganoestânicos puros obtidos (**1 - 5**).

A rota de síntese (i), com carbonilas homolépticas,  $\text{M}(\text{CO})_6$ , foi avaliada por três diferentes estratégias: a) reação com um complexo organoestânico isolado do tipo  $[\text{R}_3\text{SnBS}]$ ; b) reação com uma BS e um precursor organoestânico do tipo  $[\text{R}_x\text{SnL}_{4-x}]$ , onde  $\text{R} = \text{grupo orgânico}$ ,  $\text{L} = \text{haletos ou oxigênio}$   $x = 1 - 3$  ou c) reação com um aldeído, um aminoácido e um precursor organoestânico do mesmo tipo descrito em (b). Essa rota, independentemente das possíveis estratégias descritas, não exibe reação alguma, sendo possível recuperar os materiais de partida inalterados.

Esse comportamento é comum, em função da alta estabilidade e inércia destes compostos, que satisfazem a regra dos 18 elétrons.<sup>17</sup> Isso nos levou a avaliar as demais estratégias, com derivados ou em condições que aumentem a reatividade dos  $\text{M}(\text{CO})_6$ .

A exposição do sistema a radiação ultravioleta (UV) é uma técnica relativamente comum utilizada para aumentar a reatividade de carbonilas homolépticas de metais do grupo do cromo, já que promove a quebra da ligação  $\text{M-CO}$ , formando espécies  $\text{M}(\text{CO})_x$ ,  $x < 6$ , com evolução de  $\text{CO}$ .<sup>63</sup> Avaliamos, portanto a rota (i) descrita acima, considerando também as três possíveis estratégias (a), (b) e (c), com a utilização de radiação UV. Nosso

sistema seguiu uma montagem descrita comumente na literatura para este tipo de reação, com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 450 W de potência, e frascos de quartzo para as reações.

Nas reações com a utilização de radiação UV e partindo de complexos triorganoestânicos com bases de Schiff  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{BS})]$  ou de reações multicomponente com as bases de Schiff preparadas previamente, é observada a decomposição dos reagentes, mesmo em períodos curtos de exposição (aproximadamente 5 minutos). Os produtos obtidos são resinas amorfas escuras pouco solúveis em vários solventes testados. É possível que a radiação aplicada seja suficiente para promover a quebra das BSs utilizadas, seja por hidrólise ou outros mecanismos, ainda que complexadas ao estanho.

Nas reações com a utilização de radiação UV em reações multicomponente com um precursor organoestânico, um aldeído, um aminoácido e  $\text{M}(\text{CO})_6$ , é possível recuperar uma parte de complexo organoestânico formado e uma parte de  $\text{M}(\text{CO})_6$ , indicando que a degradação promovida pela radiação UV está provavelmente associada principalmente à base de Schiff ou o complexo formados, e não aos seus precursores.

As rotas (ii) e (iii), utilizando os derivados  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}]$  e  $\text{M}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3$ , buscaram condições de maior reatividade em relação às carbonilas homolépticas, mas em condições mais brandas que a utilização de radiação ultravioleta.

Utilizando o derivado  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}]$  é observada rápida degradação dos reagentes, independentemente de se partir de um complexo triorganoestânico com base de Schiff isolado ou em reações multicomponente. Espectros de absorção na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear dos produtos dessa classe de reação evidenciam claramente esta degradação. Novamente essa decomposição deve estar associada à hidrólise da imina da BS, com possibilidade de catalise ácida ou básica pelo par iônico  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$  e  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}]^-$ , mas, neste caso, certamente com quebra adicional do aminoácido e do aldeído.

Os precursores do tipo  $\text{M}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3$  utilizados na metodologia (iii) foram preparados segundo metodologias padrão descritas na literatura.<sup>64</sup> Entretanto, devido à sensibilidade destes compostos à água e ao  $\text{O}_2$  (do ar ou

dissolvidos no solvente), eles não foram isolados, mas utilizados sempre em reações *in situ*.

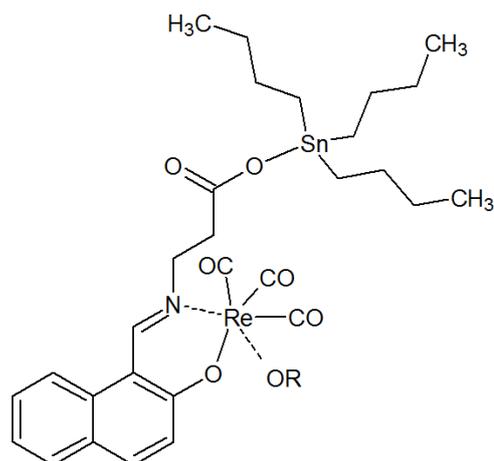
Em reações do  $M(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3$  com complexos organoestânicos isolados,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{BS})]$ , foi observada total inércia, sendo recuperado o complexo organoestânico inalterado. O derivado da carbonila metálica, como esperado, sofre degradação ao longo do tempo se exposto ao ar/umidade.

Em reações multicomponente deste composto carbonílico com bases de Schiff e precursores organoestânicos foi observado comportamento semelhante ao da síntese dos organoestânicos com BSs: onde se obtinha a formação de complexo (hexabutildiestanoxano + BSs derivadas do 5-bromosalicilaldeído), estes são formados normalmente e o  $M(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3$  permanece no meio reacional até degradar; onde era observada a degradação das BSs (diorganoestânicos + BSs), esta continua acontecendo, em maior grau.

### 3.7.1.2. Rênio

Como alternativa ao insucesso em isolar compostos heterobimetálicos de estanho(IV) com ligantes bases de Schiff e carbonilas metálicas do grupo do cromo, aproveitamo-nos da experiência deste grupo de trabalho com carbonilas de rênio para avaliar a reatividade dos complexos organoestânicos como ligantes para esta classe de carbonilas metálicas também.<sup>92</sup>

A Figura 37 exemplifica o tipo de composto pretendido nas reações com carbonilas de rênio. Essa proposta é baseada no sucesso deste grupo de trabalho em isolar um complexo de rênio com a base de Schiff  $\text{bala2hnH}_2$  em que o carboxilato não interage com o átomo de rênio, ficando disponível para coordenação com os organoestânicos, que é a forma de complexação observada nos compostos apresentados **1 – 5**. Outras possibilidades, com diferentes BSs e diferentes espécies  $\text{Re}(\text{CO})_x$  também são, obviamente, possíveis.<sup>92</sup>



**Figura 37.** Exemplo de composto heterobimetálico pretendido nas reações com carbonilas de rênio. OR representa outra BS interagindo com o átomo de rênio, também pelo oxigênio fenólico, tal como é observado em Macedo et al.<sup>70, 92</sup>

As estratégias adotadas foram semelhantes às descritas na avaliação da reatividade com as carbonilas do grupo do cromo. Inicialmente, partindo da possibilidade mais simples, foi avaliada a reatividade de um complexo organoestânico isolado,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{BS})]$ , com a carbonila homoléptica de rênio(0), o decacarbonilrênio(0). Diferentemente da inércia observada com as carbonilas homolépticas de Mo ou W, foi observada total decomposição do complexo organoestânico, com produtos resinosos, e nenhum sinal identificável da BS em análises de RMN. Ainda com o decacarbonilrênio(0) foram avaliadas reações multicomponente envolvendo este precursor, um aminoácido, um aldeído e um organoestânico, também sem sucesso: não foi observada a formação da BS nesse sistema.

Avaliou-se também a reatividade dos organoestânicos com dois halo-derivados da carbonila homoléptica de rênio: o bromopentacarbonilrênio(I) e o tribromotricarbonilrenato de tetrabutilamônio. Partindo do  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ , foram avaliadas também as rotas comuns descritas anteriormente, com um complexo organoestânico isolado,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{BS})]$ , ou em reações multicomponente com um precursor organoestânico e uma BS. No primeiro caso, a reação  $\text{ReBr}(\text{CO})_5 + [\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{BS})]$ , é observada a decomposição quase total da base de Schiff, e nem o aldeído precursor é identificável em quantidades relevantes nos produtos. Análises de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  apontam para a formação de  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$ . No segundo caso,  $\text{ReBr}(\text{CO})_5 + \text{R}_a\text{SnX}_{4-a} + \text{BS}$ , é possível identificar a presença de

uma proporção bastante pequena de BS em relação ao organoestânico, menos de 5 % considerando a integração dos sinais na ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ . Os produtos dessas reações são pouco solúveis em diversos solventes e as análises foram limitadas.

Em reações do  $[\text{N}(\text{Et})_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$  com os complexos  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{BS})]$  isolados ou em reações multicomponente envolvendo  $[\text{N}(\text{Et})_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3] + (\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O} + \text{BS}$ , novamente apenas traços de BS são detectáveis nos produtos (< 3 %) e análises de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  apontam para a formação do  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$ .

Foi avaliado também o que seria um caminho inverso de síntese dos complexos heterobimetálicos Sn/Re: a reação de um complexo isolado de uma base de Schiff com rênio e um precursor organoestânicos. Estudamos um complexo de rênio com a BS  $\text{bphala2hnH}_2$ , produzido pelo grupo de trabalho deste laboratório, o  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{fac-bphala2hn})(\text{CO})_3] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *fac* = facial.<sup>70,92</sup> Análises do produto da reação deste complexo com o  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  novamente mostram decomposição quase total da BS e análises de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  apontam formação de uma espécie de estanho tetracoordenado simples, como  $\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{Ac})$ , Ac = acetato.

### **3.7.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho dos produtos das reações de organoestânicos com carbonilas metálicas**

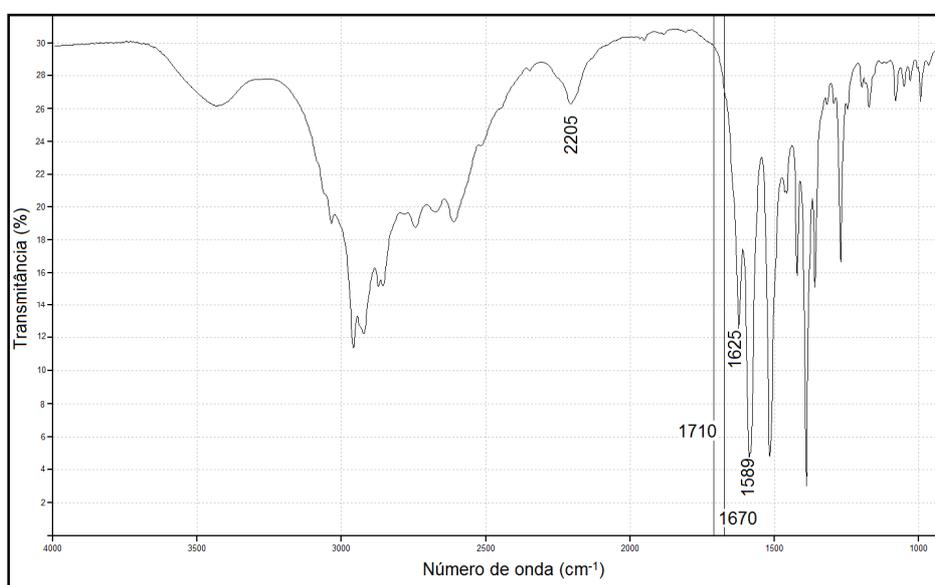
#### **3.7.2.1. Molibdênio e tungstênio**

Na primeira abordagem avaliada, reação direta de complexos  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{BS})]$  com carbonilas homolépticas,  $\text{M}(\text{CO})_6$ , foi possível recuperar os materiais de partida inalterados, sendo dispensados, então, maiores comentários sobre as análises desses produtos.

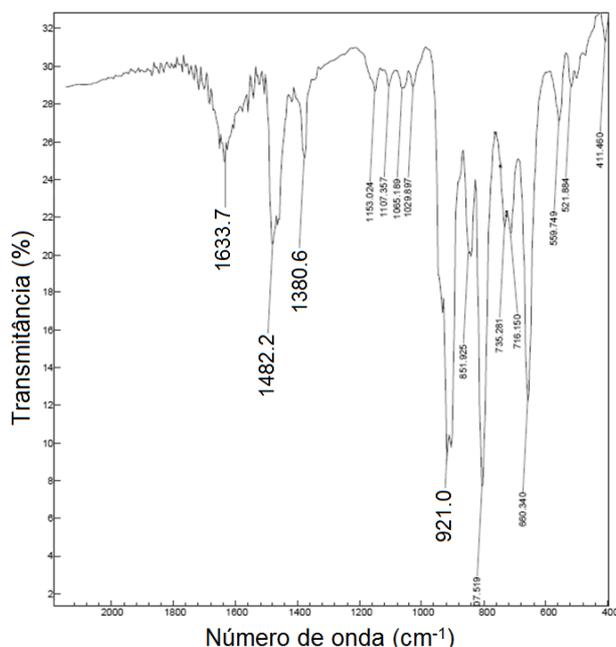
Utilizando a radiação ultravioleta como forma de tornar as carbonilas homolépticas mais ativas, as reações com complexos organoestânicos isolados,  $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{BS})]$ , ou reações multicomponente com as bases de Schiff já isoladas e um precursor organoestânico, geraram produtos resinosos, que não

puderam ser analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Em reações multicomponente com um aldeído, um aminoácido, um precursor organoestânico e  $M(CO)_6$  sob radiação UV, as análises de absorção no IV indicam a formação de base de Schiff, com o desaparecimento da banda característica do aldeído ( $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ ) e possivelmente a formação de uma porção do complexo da BS com o precursor organoestânico, sem a banda do estiramento  $\nu\text{ C=O}$  do carboxilato protonado ( $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ ). Não foi possível evidenciar, entretanto, a formação de um complexo heterobimetálico. A Figura 38 mostra o espectro do produto da reação multicomponente entre  $\beta$ -fenilalanina, 5-bromosalicilaldeído, hexabutildiestanoxano e molibdênio hexacarbonil sob radiação UV.

Nas reações utilizando o derivado  $[Bu_4N][M(CO)_5Br]$ , é observada forte decomposição das bases de Schiff utilizadas, ou a não formação da BS quando em reações multicomponente. A Figura 39 exemplifica o tipo de espectro de absorção na região do infravermelho obtido com este tipo de reação. A intensidade, largura e posição relativa das absorções deixam clara a decomposição da BS.

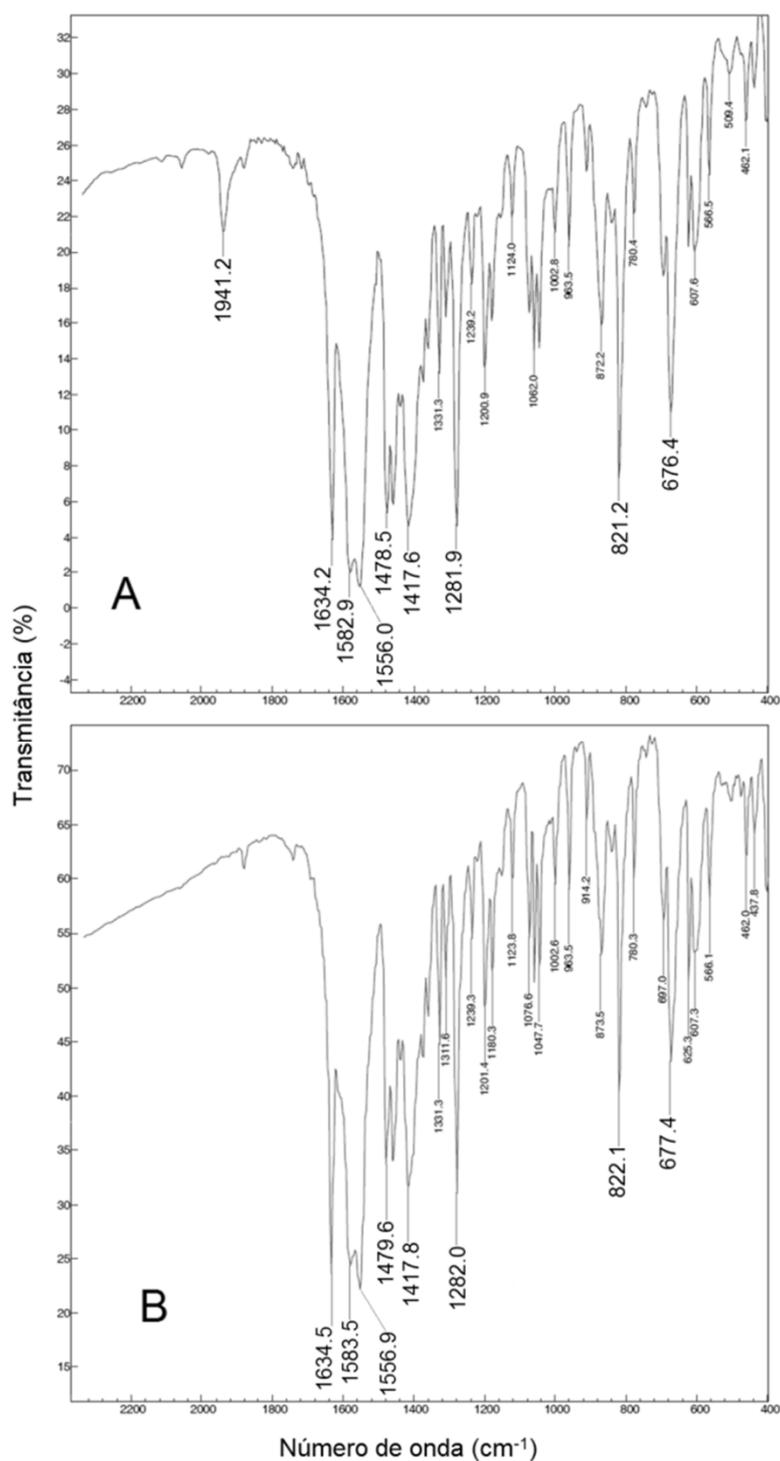


**Figura 38.** Espectro de absorção na região do infravermelho do produto da reação multicomponente entre  $\beta$ -fenilalanina, 5-bromosalicilaldeído, hexabutildiestanoxano e  $Mo(CO)_6$  sob radiação UV.



**Figura 39.** Região selecionada ( $400$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ ) de espectro de absorção na região do infravermelho do produto da reação entre o complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsal})]$  (**1**) e  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}]$

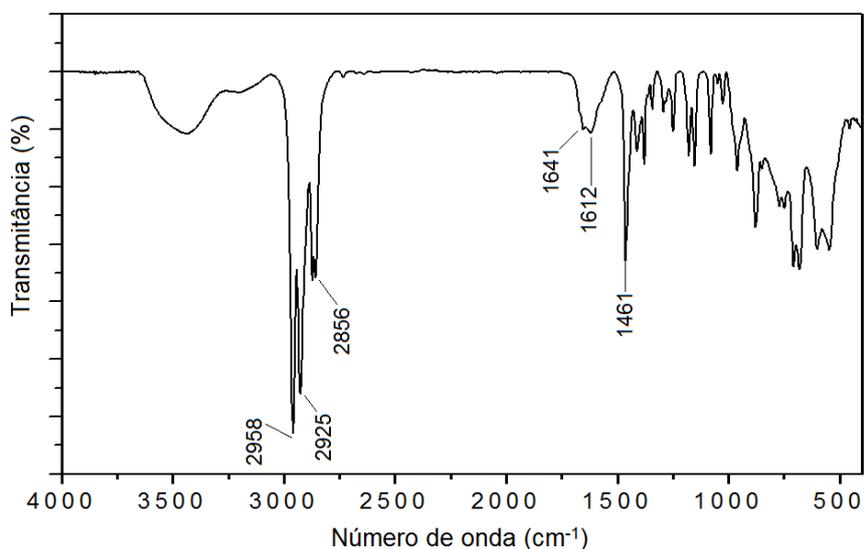
Nas reações utilizando o derivado  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$  diretamente com complexos organoestânicos isolados, as análises de absorção na região do infravermelho mostram claramente que não há alteração no complexo  $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{BS})]$  e, portanto, não há reação. A Figura 40 mostra a comparação entre os espectros do produto da reação do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$  (**1**) com o  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$  (**A**) e o complexo (**1**) puro (**B**).



**Figura 40.** Espectros de absorção na região do infravermelho do produto da reação do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$  (**1**) com o  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$  (**A**) e o complexo (**1**) puro (**B**).

Nas reações multicomponente entre  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ , uma base de Schiff e um precursor organoestânico, as análises de infravermelho apontam para a decomposição da base de Schiff e manutenção do organoestânico

relativamente íntegro. A Figura 41 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho do produto da reação entre  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ ,  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  e bphalabrsalH<sub>2</sub>, sob atmosfera inerte e  $\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_3)_3$ , exemplificando o tipo de decomposição observada.



**Figura 41.** Espectro de absorção na região do infravermelho do produto da reação multicomponente entre  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ ,  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  e bphalabrsalH<sub>2</sub>

Os testes de reatividade com carbonilas de rênio levaram a compostos resinosos, que não foram analisados por espectroscopia de absorção no IV.

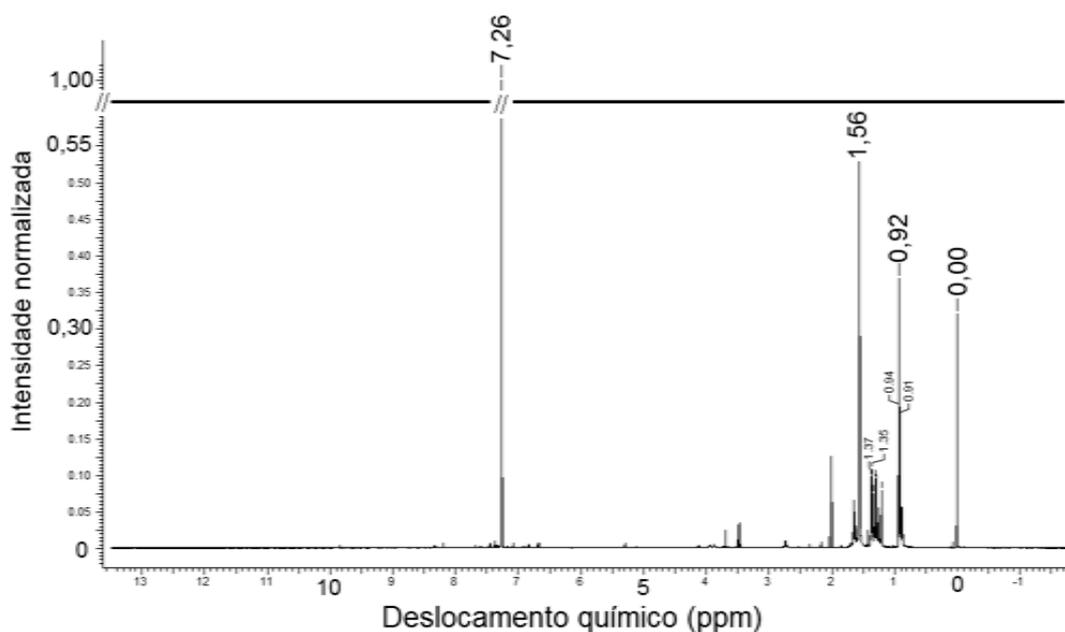
### 3.7.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear dos produtos das reações de organoestânicos com carbonilas metálicas

#### 3.7.3.1. Molibdênio e tungstênio

Utilizando a radiação ultravioleta como forma de tornar as carbonilas homolépticas mais ativas, as reações com complexos organoestânicos isolados,  $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{BS})]$ , ou reações multicomponente com as bases de Schiff já isoladas e um precursor organoestânico, geraram produtos resinosos, e análise de RMN de <sup>1</sup>H mostra a completa decomposição da BS, enquanto o

organoestânico se mantém relativamente íntegro. A Figura 42 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  com o complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$  sob radiação UV.

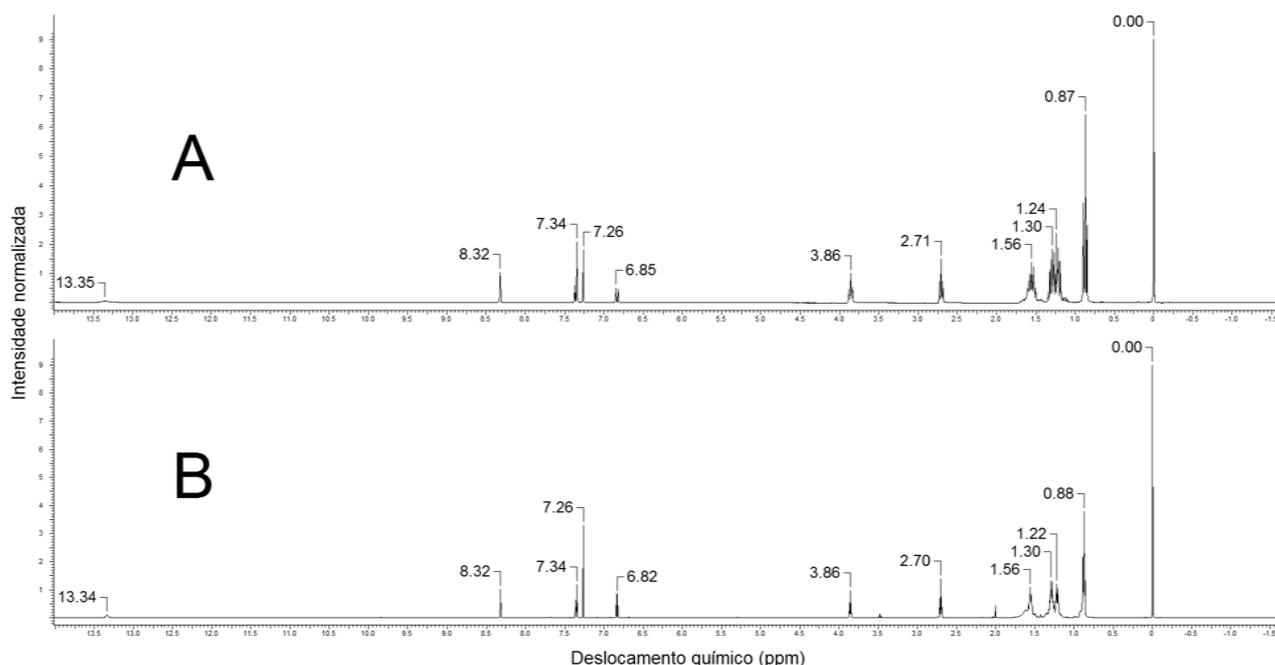
Na Figura 42 é possível perceber que restam apenas traços da base de Schiff no produto da reação e mesmo a região de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (0,9 a 1,6 ppm) das butilas do organoestânico aparecem com uma quantidade de impurezas.



**Figura 42.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  com o complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$  sob radiação ultravioleta

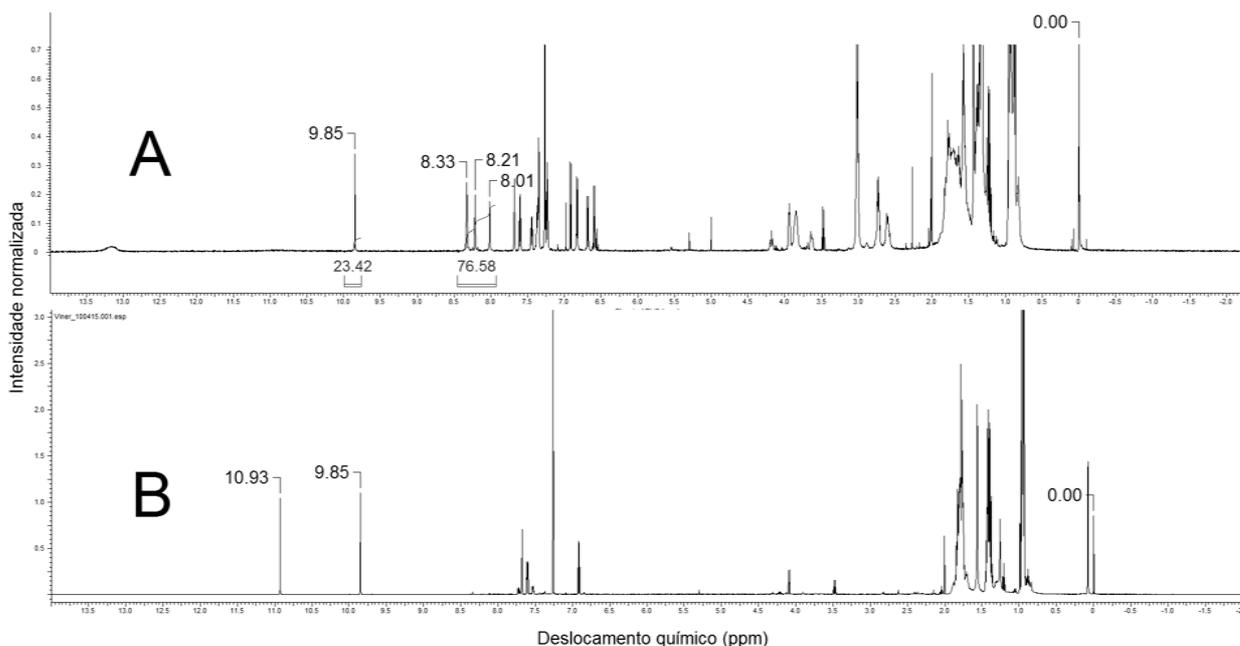
A baixa solubilidade dos produtos de reações envolvendo o precursor  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}]^-$  tornou inviáveis análises dos produtos das reações envolvendo este material.

Nas reações utilizando os compostos do tipo  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ , as análises de RMN confirmaram o comportamento constatado por análises de absorção na região do infravermelho: reagindo este derivado carbonílico com um complexo organoestânico já formado, não há reação. A Figura 43 mostra os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo puro  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$  (1), A, e do produto da reação deste complexo com o  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ , B.



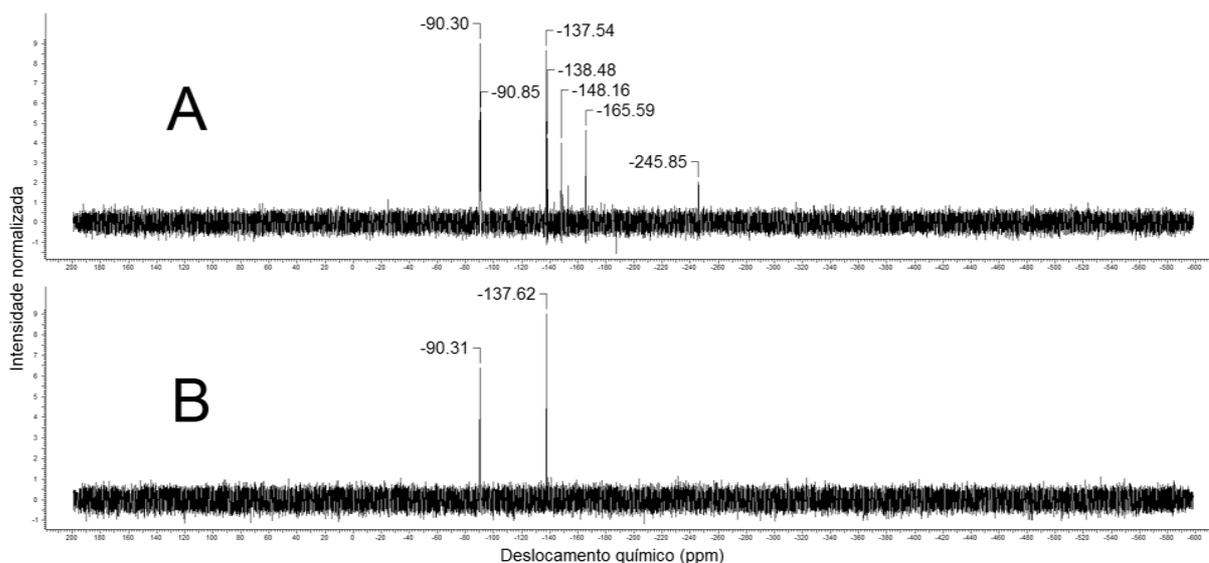
**Figura 43.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo puro  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$  (**1**), **A**, e do produto da reação deste complexo com o  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ , **B**.

Nas reações do  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$  com uma base de Schiff e um precursor organoestânico é observada a quebra da base, em maior ou menor grau dependendo da técnica utilizada. A Figura 44 mostra a comparação entre os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos produtos da reação entre  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$  com o  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  e a  $\text{balabrsalH}_2$  com a utilização de trietilamina no meio reacional (**A**,  $\text{M} = \text{Mo}$ ), ou sem a trietilamina (**B**,  $\text{M} = \text{W}$ ). No espectro **A** é possível perceber que há certo sucesso em manter a base de Schiff íntegra frente à hidrólise e formação do aldeído; porém, forma-se uma mistura de diversos produtos difíceis de serem isolados. A integração das três ressonâncias associadas ao hidrogênio imínico no espectro **A** (8,33; 8,21 e 8,01 ppm) soma cerca de 76,6 % em área em relação à ressonância do hidrogênio do aldeído (9,85 ppm). Sem a utilização de trietilamina (**B**), há a decomposição praticamente total da BS, restando apenas traços (menos de 5 % em área) do sinal relativo à ressonância do hidrogênio imínico no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .



**Figura 44.** Comparação entre os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos produtos da reação multicomponente entre  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ ,  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  e  $\text{balabrsalH}_2$  com a utilização de trietilamina no meio reacional (**A**,  $\text{M} = \text{Mo}$ ), ou sem a trietilamina (**B**,  $\text{M} = \text{W}$ )

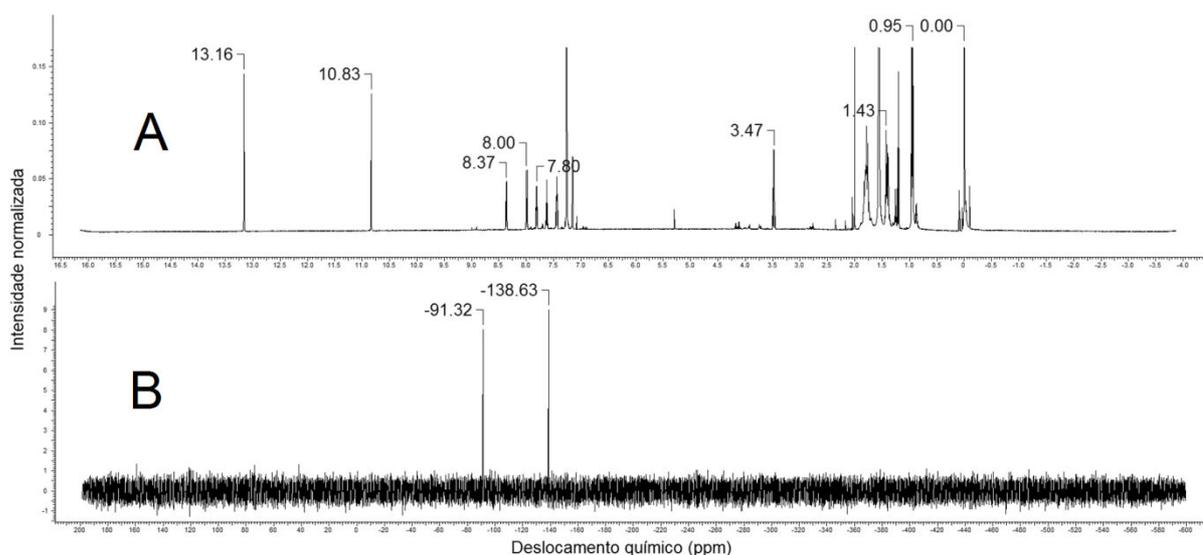
A Figura 45 mostra os espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  dos produtos dessas reações multicomponente entre  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ ,  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  e  $\text{balabrsalH}_2$  com a utilização de trietilamina no meio reacional (**A**,  $\text{M} = \text{Mo}$ ), ou sem a trietilamina (**B**,  $\text{M} = \text{W}$ ). Essas análises acompanham a lógica observada nos espectros de  $^1\text{H}$ : com a utilização de trietilamina, parte da BS se mantém sem decomposição, entretanto há uma mistura de diversos produtos, sendo observados, pelo menos, 7 ressonâncias distintas na região prevista para compostos penta- ou hexa-coordenados; sem a utilização da trietilamina, os espectros de  $^1\text{H}$  indicam que a base sofre decomposição e não há muita mistura nos produtos, sendo as duas ressonâncias no espectro de  $^{119}\text{Sn}$  (-90,3 e -137,6 ppm) provavelmente associadas a produtos de hidrólise e/ou compostos penta-coordenados associados via pontes de cloro do  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ .<sup>16</sup> Para termos de comparação, o deslocamento do  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  em  $\text{CDCl}_3$  é 127 ppm.



**Figura 45.** Espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  dos produtos das reações multicomponente entre  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ ,  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  e  $\text{balabrsalH}_2$  com a utilização de trietilamina no meio reacional (**A**,  $\text{M} = \text{Mo}$ ), ou sem a trietilamina (**B**,  $\text{M} = \text{W}$ ).

### 3.7.3.2. Rênio

Em sentido oposto ao observado com as carbonilas de metais do grupo do cromo, as análises de RMN das reações de organoestânicos com carbonilas homoléticas de rênio mostram a decomposição dos precursores. Em reação multicomponente entre a  $\text{bala2hnH}_2$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  e  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ , foi observado comportamento parecido com a reação deste precursor organoestânico com  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$  e  $\text{balabrsalH}_2$ , sem utilização de trietilamina: há a decomposição da BS e formam-se derivados do  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ , provavelmente penta-coordenados em solução de  $\text{CDCl}_3$ . A Figura 46 mostra os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{119}\text{Sn}$  do produto da reação em comento. A ressonâncias dos hidrogênios fenólico e do aldeído do 2-hidroxi-1-naftaldeído puro em  $\text{CDCl}_3$  aparecem em 13,1 e 10,7 ppm, respectivamente.



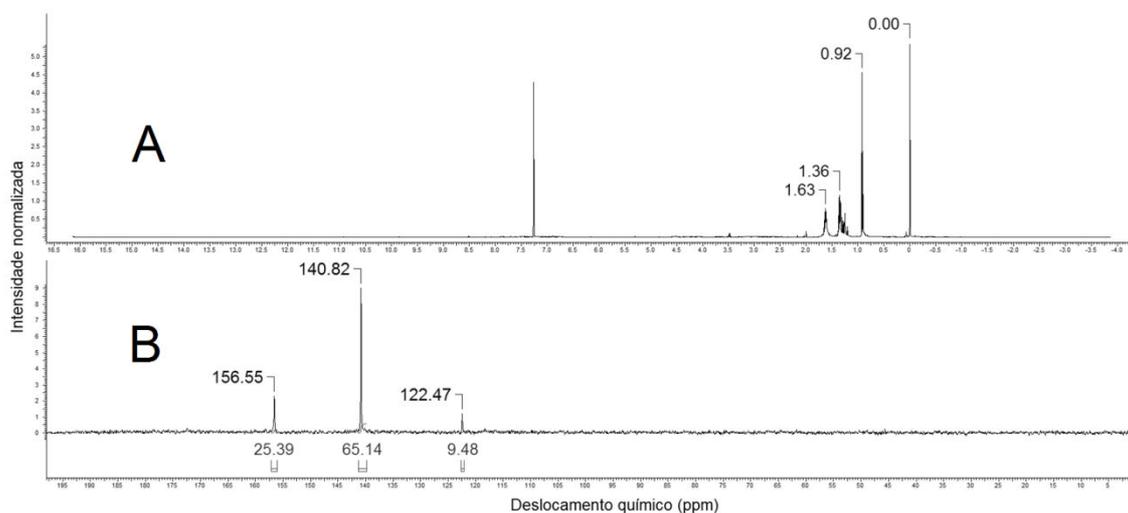
**Figura 46.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (A) e  $^{119}\text{Sn}$  (B) do produto obtido da reação multicomponente entre a bala  $2\text{hnH}_2$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  e  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$

As reações com os halo-derivados das carbonilas de rênio mostram, nas análises de RMN, comportamento bastante semelhante entre si, indicando a decomposição das bases de Schiff nos espectros de  $^1\text{H}$  e provável formação do composto  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  nos espectros de  $^{119}\text{Sn}$ , com uma ressonância em cerca de 140 ppm (Anexo 5). O deslocamento do  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  na RMN de  $^{119}\text{Sn}$  é de 141 ppm em  $\text{CDCl}_3$ .<sup>42</sup>

As análises do produto da reação entre o composto (1) descrito aqui,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$ , e o  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  mostram, entretanto, além da decomposição de maior parte do complexo da BS e formação do  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$ , dois compostos de estanho adicionais misturados, como indicado na Figura 47.

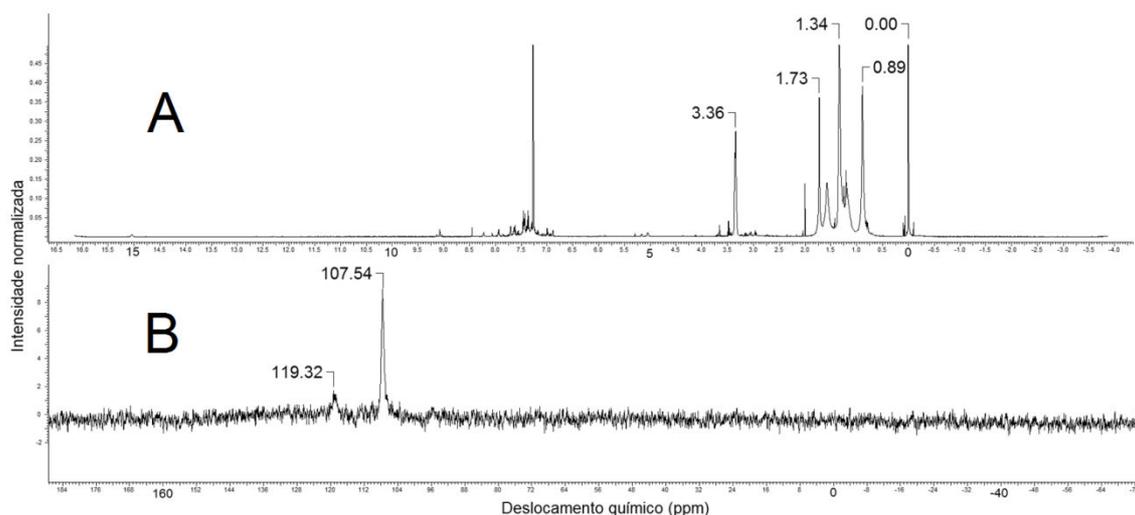
A Figura 47 indica que o  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  é o composto de estanho majoritário presente no produto dessa reação, com mais de 65 % em relação ao total. A ressonância observada em 122,5 ppm, menos de 10 % do total de compostos de estanho observados, pode estar relacionada com a presença de uma pequena quantidade do composto (1) não reagido, sendo  $\delta^{119}\text{Sn}$  118,22 para este complexo, a diferença de deslocamento explicada pela sujeição a efeitos de concentração e presença de outros compostos em solução. A outra ressonância, em 156,5 ppm, correspondente a pouco mais de 25 % dos compostos de estanho no produto da reação em tela, pode estar associada a interações do  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  com outras espécies em solução, como outro brometo

ou mesmo a espécie  $\text{Re}(\text{CO})_5$  mas não é possível concluir em nenhuma direção com as análises de que dispomos, nem tão pouco isolar esse tipo de composto.



**Figura 47.** Análises de RMN de  $^1\text{H}$  (A) e  $^{119}\text{Sn}$  (B) do produto da reação entre  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$  (1) e  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$

Análises de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do complexo de rênio  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{fac-bphala2hn})(\text{CO})_3]\cdot\text{CHCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  com o  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  mostram novamente a decomposição do complexo da BS, não obstante a elevada inércia desse complexo com o fragmento robusto  $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}^+$ . Análise de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  do produto desta reação mostra uma ressonância principal, em 107 ppm, provavelmente associada a uma espécie do tipo  $\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OR})$ , onde OR é algum fragmento oxigenado da BS (para fins de comparação,  $\delta^{119}\text{Sn}$   $\text{Bu}_3\text{SnOC}(\text{O})\text{Me}$  106,9); e uma outra minoritária em 119 ppm, também relativa à espécie  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  associada a um fragmento oxigenado, possivelmente o ácido 1-naftóico ou um fragmento semelhante do naftaldeído (para fins de comparação,  $\delta^{119}\text{Sn}$   $\text{Bu}_3\text{SnOC}(\text{O})\text{Ph}$  113,4). A Figura 48 mostra os espectros em questão.



**Figura 48.** Análises de RMN de  $^1\text{H}$  (A) e  $^{119}\text{Sn}$  (B) do produto da reação do complexo de rênio  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{fac-bphala2hn})(\text{CO})_3]\cdot\text{CHCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  com o  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$

Chama bastante a atenção o contraste que observamos entre a reatividade de duas séries de bases de Schiff nos trabalhos deste laboratório, aquelas derivadas do 5-bromosalicilaldeído e as derivadas do 2-hidroxinaftaldeído. Independentemente do aminoácido utilizado, foi obtido sucesso na preparação de complexos triorganoestânicos com as BSs derivadas do 5-bromosalicilaldeído, mas em nenhum caso (com precursores mono- di- ou triorganoestânicos) foram obtidos complexos isoláveis com as BSs derivadas do 2-hidroxinaftaldeído.

Em sentido oposto, em trabalhos anteriores com o rênio, não foi obtido sucesso em nenhuma síntese com as BSs derivadas do 5-bromosalicilaldeído, mas foram obtidos e bem caracterizados complexos contendo BSs derivadas do 2-hidroxinaftaldeído.<sup>92</sup> Essa tendência oposta de reatividade pode ser o que impediu a formação dos heterobimetálicos Sn/Re com qualquer das bases de Schiff estudadas.

## 4. CONCLUSÃO

Foram testados diversos compostos mono, di e triorganoestânicos e foram avaliadas diferentes possibilidades de rotas sintéticas de complexos destes com bases de Schiff derivadas de aminoácidos, sendo oito desses ligantes já conhecidos anteriormente deste grupo de trabalho e um inédito. Foi demonstrada a importância da metodologia multicomponente na obtenção dessa classe de complexos, viabilizando sínteses onde não foi possível isolar as bases de Schiff.

Foram obtidos cinco novos compostos puros e que puderam ser bem caracterizados, tanto em estado sólido quanto em solução, derivados do hexabutildiestanoxano, incluindo quatro estruturas resolvidas por difração de raios X em monocristal. As duas metodologias de síntese adotadas – i) reação com as BSs isoladas ou ii) reação multicomponente entre o precursor organometálico e os precursores das BSs – resultaram nos mesmos produtos, sendo observada apenas uma pequena diferença no rendimento e pureza, sendo preferida a metodologia (i).

As estruturas obtidas por difração de raios X para os quatro derivados do hexabutildiestanoxano mostram arranjos moleculares muito semelhantes, com o átomo de estanho(IV) ocupando o centro de uma bipirâmide trigonal, com três átomos de carbono (das butilas) ocupando as posições equatoriais e dois átomos de oxigênio do carboxilato ocupando as posições axiais. A estrutura tem a forma de uma cadeia unidimensional, que se estende pelo carboxilato ligado em ponte entre dois átomos de estanho, sendo que as ligações Sn-O não são iguais, com cerca de 0,2 Å de comprimento de diferença.

As análises dos produtos de reações com o precursor organoestânico  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  indicam que há reação e formação de complexos com as bases de Schiff derivadas do 5-bromosalicilaldeído, mas que estes complexos são bastante instáveis quando expostos à umidade. A falta de pureza observada nos produtos dessas reações é atribuída a dois fatores principais: (i) a natureza intrínseca dos complexos, muito sensível; e (ii) a falta de pureza do precursor organoestânico utilizado. Apesar dessas condições, foi possível obter cristais adequados para difração de raios X em monocristal de um novo complexo desse tipo, em uma estrutura incomum para organoestânicos com

ligantes do tipo base de Schiff, envolvendo um sistema tetranuclear plano de estanho, com duas espécies distintas do metal, ambas penta-coordenadas, unidas por pontes  $\mu_3\text{-O}$  e  $\mu\text{-OH}$ .

Foi demonstrada a eficiência da técnica de RMN para determinar a estrutura molecular dos compostos organoestânicos em solução, através das relações conhecidas entre a estrutura e os valores de  ${}^nJ({}^{13}\text{C}\text{-}{}^{119}\text{Sn})$ , pela comparação entre análises de  ${}^{15}\text{N}$  em estado sólido *versus* solução, pelos já bem estabelecidos parâmetros para a RMN de  ${}^{119}\text{Sn}$ , pelas técnicas comuns de  ${}^1\text{H}$  e  ${}^{13}\text{C}$  unidimensionais, além de análise bidimensional HMBC  ${}^1\text{H}{}^{119}\text{Sn}$ . Essas técnicas combinadas permitem propor que a estrutura observada em estado sólido, com o átomo de estanho penta-coordenado, não é mantida em solução: em  $\text{CDCl}_3$ , há uma espécie tetra-coordenada com uma possível interação fraca do átomo de estanho com o átomo de nitrogênio da base de Schiff.

Quanto aos precursores halo-organoestânicos, não foi obtido sucesso em nenhuma síntese, ocorrendo, em todos os casos, a decomposição da BS. Foram avaliadas técnicas de controle de pH e remoção de HX do sistema reacional, sendo possível, em alguns casos, manter íntegra parte das bases de Schiff utilizadas, mas ainda assim não foi possível isolar complexos com pureza suficiente para serem bem caracterizados.

Os estudos de reatividade dos complexos organoestânicos obtidos com carbonilas do tipo  $\text{M}(\text{CO})_6$ ,  $\text{M}$  = molibdênio ou tungstênio, indicam que não há reação alguma, comportamento coerente com a grande estabilidade dos  $\text{M}(\text{CO})_6$ . Seguiu-se a estudos de reatividade com derivados dessas carbonilas metálicas e foi observada a decomposição dos complexos organoestânicos produzidos ou dos ligantes bases de Schiff estudados. A utilização de radiação ultravioleta para ativar as carbonilas metálicas homoléticas também se mostrou danosa à integridade dos ligantes utilizados.

Como alternativa às carbonilas de metais do grupo do cromo, foram realizados também testes de reatividade com carbonilas de rênio, homoléticas e derivados destas. Foi observada a decomposição dos complexos organoestânicos e dos ligantes bases de Schiff utilizados em maior grau e com maior facilidade, mesmo com composto relativamente inerte  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ . Essa decomposição foi associada à hidrólise da imina das bases de Schiff catalisada por meio ácido, básico ou pela presença de íons metálicos.

Apesar da aparente característica promissora em formar um par heterobimetálico  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ - ácido de Lewis - com as carbonilas metálicas de Mo, W ou Re, ricos em elétrons, dois problemas fundamentais podem ser apontados para o insucesso na obtenção destes compostos: (i) a sensibilidade dos ligantes utilizados, facilmente decompostos em condições de pH, incidência de radiação, ou presença de combinações de íons metálicos em solução; e (ii) a acidez de Lewis prevista para o  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  pode não ser adequada para formar os complexos heterobimetálicos esperados no caso do tipo de ligante e dos organoestânicos utilizado, especialmente naqueles contendo o  $\text{Bu}_3\text{SnL}$  que, além da influência da densidade de elétrons dos três grupos orgânicos presentes, impendem ainda efeitos estéricos consideráveis.

Uma interessante perspectiva para continuidade nessa linha de pesquisa é a utilização dos ligantes bases de Schiff apresentados na sua forma reduzida – com a imina convertida a uma amina secundária. Essa abordagem tem grande potencial para reduzir significativamente o problema da sensibilidade e decomposição que encontramos com as BSs nas condições estudadas para obtenção dos complexos heterobimetálicos (variação de pH, radiação ultravioleta, presença de certas combinações de íons metálicos nos sistemas reacionais). Ao mesmo tempo, está demonstrada a capacidade desses ligantes de formar compostos de coordenação bi- ou multi-metálicos, em variadas esferas de coordenação, com a flexibilidade adicional da amina se comparada à imina. <sup>93</sup>

## **5. EXPERIMENTAL**

### **5.1. Geral**

Todos os solventes utilizados nesse trabalho foram adquiridos da VETEC e utilizados sem prévia purificação. A  $\beta$ -alanina foi adquirida da Fluka e os demais reagentes adquiridos da Sigma Aldrich, e todos foram utilizados sem purificação prévia.

Quando necessários solventes secos (metanol e acetonitrila), eles foram deixados sobre peneira molecular 3 Å em cerca de 20 % v/v por pelo menos 48 h antes da utilização.

A trietilamina utilizada foi destilada e armazenada sobre peneira molecular 4 Å por pelo menos 48 h antes da utilização

As reações utilizando radiação ultravioleta foram conduzidas com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 450 W de potência que teve o bulbo de vidro removido, e frascos de quartzo para as reações.

### **5.2. Instrumentação e técnicas experimentais**

#### **5.2.1. Pontos de Fusão (P.F.)**

Os pontos de fusão foram determinados sem correção em um aparelho MELT-TEMP II, usando capilar de vidro.

#### **5.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (iv)**

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , em um espectrômetro FT-IR BOMEM modelo MB 100; ou em um espectrômetro FT-IR Varian modelo 640-IR.

### 5.2.3. Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{119}\text{Sn}$  (unidimensionais) foram obtidos em um espectrômetro VARIAN Mercury plus 7,04 T (300 MHz para  $^1\text{H}$ ), em solução de  $\text{CDCl}_3$ , a não ser quando indicado. Os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  estão todos referenciados ao TMS; e o  $\text{Me}_4\text{Sn}$  foi utilizado como referência externa, pelo método de substituição, para as análises de  $^{119}\text{Sn}$ . As análises de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  foram conduzidas utilizando os seguintes parâmetros: janela de 87719 Hz (200 a  $-585$  ppm);  $d^1$  de 2 segundos; cerca de 1000 transientes; com o desacoplador na sequência 'nny', ou seja, ligado somente durante a aquisição; TPWR de 58 dB e um pW de 6,10  $\mu\text{s}$  (pW 90 = 12,20  $\mu\text{s}$ ); com LB (line broadening) 5.

Os espectros de ressonância magnética nuclear bidimensional HMBC  $^1\text{H}$ - $^{119}\text{Sn}$  e os de  $^{15}\text{N}$ , tanto em estado sólido quanto em solução, foram obtidos na Universidade Federal de Goiás, com a colaboração dos professores Dr. Luciano Morais Lião e Dr. Luiz Henrique Keng Queiroz Júnior, que possuem ampla experiência em análises bidimensionais, além de um equipamento com maior poder de resolução que o disponível na Universidade de Brasília à época das análises, em um espectrômetro Bruker Avance III 500 de 11.75 T (500,13 MHz para o  $^1\text{H}$ ); os espectros de  $^{15}\text{N}$  em estado sólido foram aferidos à glicina,  $\delta$  33,4 em relação à amônia ( $\delta = 0$ ), enquanto os espectros de  $^{15}\text{N}$  em solução foram aferidos a uma solução a 0,1 mol.L $^{-1}$  de uréia em  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  73,4 em relação à amônia ( $\delta = 0$ ).

### 5.2.4. Difração de raios X em monocristal

Para os complexos **1-3**, as intensidades de difração de raios X em monocristal (a 210 K) foram medidas utilizando uma fonte de radiação  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073\text{\AA}$ ) em um difratômetro STOE IPDS 2T. Procedimentos padrão foram adotados para redução de dados e correção de absorção. A resolução da estrutura e o refinamento foram feitos utilizando os programas SHELXS97 e SHELXL97.<sup>94, 95</sup> As figuras foram geradas utilizando o pacote de programas ORTEP-3.<sup>96</sup>

Para o complexo **5**, as intensidades de difração de raios X em monocristal (à temperatura ambiente, 296 K) foram medidas utilizando uma fonte de radiação MoK $\alpha$  de um micro foco de 1 $\mu$ S, com sistema ótico multicamadas, utilizando um difratômetro Bruker-AXS Kappa Duo com um detector APEX II CCD. Os dados de difração foram coletados por varredura em  $\varphi$  e  $\omega$  utilizando APEX2, e os dados brutos foram tratados utilizando os programas SAINT e SADABS.<sup>97</sup>

Para o complexo **6**, as intensidades de difração de raios X em monocristal (a 100 K) foram medidas em um difratômetro Bruker APEX II DUO dotado de um detector de área CCD e equipado com um sistema de baixa temperatura Oxford série 700. A radiação utilizada na análise foi gerada a partir de uma microfona de cobre tipo 1 $\mu$ S microfocus com tensão de 45 KV e 0,65 mA. Os dados cristalográficos foram tratados com o pacote de programas Bruker APEX II,<sup>98</sup> e a solução da estrutura foi obtida e refinada com os programas SHELXS e SHELXL, respectivamente.<sup>99</sup>

### **5.3. Preparação dos precursores**

#### **5.3.1. Preparação das bases de Schiff**

As bases de Schiff e respectivos sais de potássio utilizadas nesse trabalho foram preparados conforme o procedimento adotado por Tascioglu et al. e as adaptações descritas em outros trabalhos de nosso laboratório. Para a síntese dos complexos com as bases que não pudemos isolar foram utilizadas em metodologias multicomponente, como indicado a seguir na síntese dos complexos.<sup>5, 92, 100</sup>

#### **5.3.2. Preparação de M(CO)<sub>x</sub>**

Os derivados carbonílicos utilizados M(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub> e [Bu<sub>4</sub>N][M(CO)<sub>5</sub>Br], onde M = Mo ou W, foram preparados segundo procedimentos descritos na literatura.<sup>64, 101</sup>

Os derivados da carbonila de rênio  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  e  $[\text{N}(\text{Et})_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$  foram preparados segundo procedimentos descritos na literatura; 102 O complexo  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{fac-bphala2hn})(\text{CO})_3] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi preparado de acordo com procedimentos desenvolvidos no grupo de trabalho deste laboratório.<sup>70,92</sup>

## 5.4. Preparação dos complexos

### 5.4.1. Metodologia (a): reação com as bases de Schiff isoladas

A uma solução metanólica de aproximadamente 0,1 mmol do precursor organometálico, dois equivalentes do agente complexante foram adicionados, levando a uma solução amarela, que foi agitada por 1 h à temperatura ambiente (25° C) e, em seguida deixada evaporar ao ar. No caso dos compostos **1** a **3**, o sólido cristalino amarelo obtido da evaporação do solvente da reação foi filtrado e lavado com algumas gotas de metanol. No caso do composto **6**, os cristais adequados para difração de raios X em monocristal foram mantidos na solução metanólica que os originou até o momento da análise, em função da grande sensibilidade à umidade.

#### 5.4.1.1. Síntese do $[\text{SnBu}_3(\text{balabrsalH})]$ (**1**):

$\text{Sn}_2\text{Bu}_6\text{O}$  (64,4 mg, 0,11 mmol),  $(\text{balabrsalH}_2)$  (58,8 mg, 0,22 mmol), metanol (25 mL). Rendimento: 93 %. P.F.: 59-60 °C. RMN de  $^1\text{H}$   $\delta$  13,35 (s, 1H, OH); 8,32 (s, 1H, CH=N); 7,35 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ); 6,83 (d, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ,  $J = 8,5$  Hz); 3,85 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 6,4$  Hz); 2,70 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 6,4$  Hz); 1,55 (m, 6H,  $\text{CH}_2\alpha$ ); 1,25 (m, 12H,  $\text{CH}_2\beta\epsilon\gamma$ ); 0,87 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7,3$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  176,49 (s, COO); 164,54 (s, C=N); 160,30 (s, C-OH<sub>phenolic</sub>); 134,76 (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ); 133,34 (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ); 120,08 (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ); 119,02 (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ); 109,83 (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ); 55,68 (s,  $\text{CH}_2$ ); 35,75 (s,  $\text{CH}_2$ ); 27,76 ( $\text{CH}_2\beta$ ,  $^2J[^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}] = 19,9$  Hz); 27,00 ( $\text{CH}_2\gamma$ ,  $^3J[^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}] = 65,2$  Hz); 16,46 ( $\text{CH}_2\alpha$ ,  $^1J[^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}] = 356,0$  Hz); 13,61 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  118,22.

#### 5.4.1.2. Síntese do [SnBu<sub>3</sub>(bphalabrsalH)] (2):

Sn<sub>2</sub>Bu<sub>6</sub>O (52,0 mg, 0,09 mmol), (bphalabrsalH<sub>2</sub>) (60,75 mg, 0,17 mmol), metanol (25 mL). Rendimento: 99 %. P.F.: 115-116 °C. RMN de <sup>1</sup>H δ 13,34 (s, 1H, OH); 8,38 (s, 1H, CH=N); 7,34 (m, 7H, CH<sub>arom.</sub>); 6,83 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>); 4,85 (m, 1H, CH); 2,95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,50 (m, 6H, CH<sub>2</sub>β); 1,20 (m, 12H, CH<sub>2</sub>γ e α); 0,85 (t, 9H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,33 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} δ 175,68 (s, COO); 163,98 (s, C=N); 160,06 (s, C-OH<sub>fenólico</sub>) 141,46 (s, CH<sub>arom.</sub>); 134,94 (s, CH<sub>arom.</sub>); 133,64 (s, CH<sub>arom.</sub>); 128,81 (s, CH<sub>arom.</sub>); 127,68 (s, CH<sub>arom.</sub>); 126,77 (s, CH<sub>arom.</sub>); 120,12 (s, CH<sub>arom.</sub>); 118,89 (s, CH<sub>arom.</sub>); 110,04 (s, CH<sub>arom.</sub>); 70,70 (s, CH); 43,75 (s, CH<sub>2</sub>); 27,71 (CH<sub>2</sub>β, <sup>2</sup>*J*[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 19,9 Hz); 26,98 (CH<sub>2</sub>γ, <sup>3</sup>*J*[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 65,8 Hz); 16,46 (CH<sub>2</sub>α, <sup>1</sup>*J*[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 354,9 Hz); 13,58 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} δ 117,63.

#### 5.4.1.3. Síntese do [SnBu<sub>3</sub>(bababrsalH)] (3):

Sn<sub>2</sub>Bu<sub>6</sub>O (40,0 mg, 0,07 mmol), (bababrsalH<sub>2</sub>) (38,4 mg, 0,13 mmol), metanol (25 mL). Rendimento: 90 %. M.p.: 98-100 °C. RMN de <sup>1</sup>Hδ 13,40 (s, 1H, OH); 8,33 (s, 1H, CH=N); 7,37 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>); 6,83 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>); 3,83 (m, 1H, CH); 2,62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,57 (m, 6H, CH<sub>2</sub>β); 1,25 (m, 15H, CH<sub>2</sub>αeγ; CH<sub>3</sub> do ligante); 0,85 (t, 9H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,3 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} δ 176,27 (s, COO); 162,72 (s, C=N); 160,22 (s, C-OH<sub>fenólico</sub>) 134,69 (s, CH<sub>arom.</sub>); 133,38 (s, CH<sub>arom.</sub>); 120,08 (s, CH<sub>arom.</sub>); 118,96 (s, CH<sub>arom.</sub>); 109,86 (s, CH<sub>arom.</sub>); 62,19 (s, CH); 43,07 (s, CH<sub>2</sub>); 27,75 (CH<sub>2</sub>β, <sup>2</sup>*J*[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 20,4 Hz); 26,98 (CH<sub>2</sub>γ, <sup>3</sup>*J*[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 65,2 Hz); 22,26 (s, CH<sub>3</sub> do ligante); 16,42 (CH<sub>2</sub>α, <sup>1</sup>*J*[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 356,6 Hz); 13,58 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} δ 114,50.

#### 5.4.1.4. Síntese do [Bu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>(balabrsalH)(μ<sub>3</sub>-O)(μ-OH)]<sub>2</sub> (6):

SnBu<sub>2</sub>OMe<sub>2</sub> (172,1 mg, 0,58 mmol), balabrsalH<sub>2</sub> (158,7 mg, 0,58 mmol), metanol (25 mL, seco, desaerado sob Ar).

#### 5.4.1.5. Tentativa de síntese do SnBu<sub>2</sub>(bphalabrsalH)<sub>2</sub>:

SnBu<sub>2</sub>OMe<sub>2</sub> (29,5 mg, 0,10 mmol), (bphalabrsalH<sub>2</sub>) (71,5 mg, 0,20 mmol), metanol (25 mL, seco).

#### 5.4.1.6. Tentativa de síntese do $\text{SnBu}_2(\text{bababrsalH})_2$ :

$\text{SnBu}_2\text{OMe}_2$  (32,4 mg, 0,11 mmol), (bababrsalH<sub>2</sub>) (64,98 mg, 0,22 mmol), metanol (25 mL, seco).

#### 5.4.2. Metodologia (b): reação multicomponente

Como não obtivemos sucesso em isolar as bases de Schiff derivadas do ácido  $\gamma$ -aminobutírico nem a derivada da condensação do 2-hidroxipiperonal com a  $\beta$ -fenilalanina, os compostos **4** e **5** foram obtidos por uma reação multicomponente entre o precursor organoestânico, o aldeído e o aminoácido precursores da BS: A uma solução metanólica de aproximadamente 0,1 mmol do precursor organometálico, dois equivalentes do aminoácido e do aldeído foram adicionados, levando a uma solução amarela, que foi agitada por 1 h à temperatura ambiente (25° C) e, em seguida deixada evaporar ao ar. O sólido amarelo (cristalino para **5**) obtido da evaporação do solvente da reação foi filtrado e lavado com algumas gotas de metanol.

#### 5.4.2.2. Síntese do $[\text{SnBu}_3(\text{gababrsalH})]$ (**4**):

$\text{Sn}_2\text{Bu}_6\text{O}$  (40,8 mg, 0,07 mmol), ácido  $\gamma$ -aminobutírico (14,1 mg, 0,14 mmol), 5-bromo-salicilaldeído (27,5 mg, 0,14 mmol), metanol (25 mL). Rendimento: 89 %. P.F.: >100 °C (dec.). RMN de <sup>1</sup>H  $\delta$  13,49 (s, 1H, OH); 8,26 (s, 1H, CH=N); 7,34 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>); 6,85 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>); 3,64 (t, 2H, CH<sub>2</sub>J = 6,4 Hz); 2,39 (t, 2H, CH<sub>2</sub>J = 7,0 Hz); 2,01 (qnt, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 6,7 Hz); 1,61 (m, 6H, CH<sub>2</sub> $\beta$ ); 1,30 (m, 12H, CH<sub>2</sub> $\alpha\epsilon\gamma$ ); 0,91 (t, 9H, CH<sub>3</sub>, J = 7,0 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}  $\delta$  178,27 (s, COO); 163,85 (s, C=N); 160,35 (s, C-OH<sub>fenólico</sub>); 134,78 (s, CH<sub>arom.</sub>); 133,28 (s, CH<sub>arom.</sub>); 120,08 (s, CH<sub>arom.</sub>); 119,04 (s, CH<sub>arom.</sub>); 109,85 (s, CH<sub>arom.</sub>); 58,83 (s, CH<sub>2</sub>); 32,16 (s, CH<sub>2</sub>); 27,83 (CH<sub>2</sub> $\beta$ , <sup>2</sup>J[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 20,4 Hz); 27,04 (CH<sub>2</sub> $\gamma$ , <sup>3</sup>J[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 64,6 Hz); 26,75 (s, CH<sub>2</sub> do ligante); 16,43 (CH<sub>2</sub> $\alpha$ , <sup>1</sup>J[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 356,6 Hz); 13,67 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}  $\delta$  111,06.

#### 5.4.2.1. Síntese do [SnBu<sub>3</sub>(bphalapipH)] (5):

Sn<sub>2</sub>Bu<sub>6</sub>O (52,6 mg, 0,09 mmol), β-fenilalanina (29,1 mg, 0,18 mmol), 2-hydroxi-piperonal (29,3 mg, 0,18 mmol), metanol (25 mL). Rendimento: 91 %. P.F.: 104-105 °C. RMN de <sup>1</sup>H δ 13,98 (s, 1H, OH); 8,20 (s, 1H, CH=N); 7,34 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>); 6,57 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>); 6,42 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>); 5,90 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 4,81 (m, 1H, CH); 2,90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,53 (m, 6H, CH<sub>2</sub>β); 1,24 (m, 15H, CH<sub>2</sub>αeγ; CH<sub>3</sub> do ligante); 0,85 (t, 9H, CH<sub>3</sub>, J = 7,3 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} δ 175,78 (s, COO); 163,57 (s, C=N); 161,85 (s, C-OH<sub>fenólico</sub>) 151,79 (s, CH<sub>arom.</sub>); 141,80 (s, CH<sub>arom.</sub>); 139,84 (s, CH<sub>arom.</sub>); 128,74 (s, CH<sub>arom.</sub>); 127,54 (s, CH<sub>arom.</sub>); 126,72 (s, CH<sub>arom.</sub>); 110,46 (s, CH<sub>arom.</sub>); 108,44 (s, CH<sub>arom.</sub>); 101,25 (s, CH<sub>arom.</sub>); 98,80 (s, CH<sub>2</sub>); 69,24 (s, CH); 43,97 (s, CH<sub>2</sub>); 27,72 (CH<sub>2</sub>β, <sup>2</sup>J[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 19,9 Hz); 26,98 (CH<sub>2</sub>γ, <sup>3</sup>J[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 66,3 Hz); 16,45 (CH<sub>2</sub>α, <sup>1</sup>J[<sup>13</sup>C<sup>119</sup>Sn] = 356,0 Hz); 13,58 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} δ 118,84.

#### 5.4.2.3. Tentativa de síntese do SnBu<sub>2</sub>(gababrsalH)<sub>2</sub>:

Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub> (32,4 mg, 0,11 mmol), ácido γ-aminobutírico (22,2 mg, 0,22 mmol), 5-bromo-salicilaldeído (43,2 mg, 0,22 mmol), metanol (25 mL).

#### 5.4.3. Metodologia (c): reações com adição de trietilamina

A uma solução de aproximadamente 0,1 mmol do precursor halo-organoestânico em metanol seco, cinco equivalentes de trietilamina e um equivalente do agente complexante foram adicionados, levando a uma suspensão amarelada, que foi agitada por 4 h à temperatura ambiente (25° C) até se obter uma solução alaranjada límpida. A solução alaranjada obtida foi deixada evaporar ao ar gerando um precipitado amarelo-alaranjado amorfo, que foi dissolvido em THF (tetrahydrofurano) gerando uma suspensão amarelada. A suspensão obtida foi, então, filtrada e deixada evaporar ao ar, gerando um precipitado amarelo amorfo heterogêneo.

Foi testada também, em condições semelhantes, a síntese em acetonitrila seca como solvente para a síntese, tributilamina no lugar da trietilamina, e a reação sob refluxo.

#### **5.4.4. Metodologia (d): reações com sal de potássio das BSs**

A uma solução metanólica de aproximadamente 0,1 mmol do precursor halo-organoestânico, um equivalente do sal de potássio da BS foi adicionado, levando a uma suspensão amarela, que foi agitada por 1 h à temperatura ambiente (25° C) e, em seguida, deixa evaporar ao ar. O precipitado amarelo amorfo obtido foi dissolvido em clorofórmio, gerando uma suspensão amarela que foi então filtrada e deixada evaporar ao ar.

### **5.5. Testes de reatividade com carbonilas metálicas**

#### **5.5.1. Molibdênio e tungstênio**

##### **5.5.1.1. Metodologia (i): reações com $M(CO)_6$**

A uma suspensão metanólica (25 mL) de aproximadamente 0,1 mmol do  $M(CO)_6$ ,  $M = Mo$  ou  $W$ , um equivalente de um dos complexos **1 - 5** (ou seus precursores) foi adicionado, levando a uma suspensão amarela que foi mantida sob agitação e refluxo por 4 h. A evaporação do solvente ao permite recuperar os materiais de partida inalterados.

Com a utilização de radiação ultravioleta, foram avaliadas as seguintes condições:

Em uma cubeta de quartzo foram misturadas uma solução de cerca de 0,02 mmol do  $M(CO)_6$ ,  $M = Mo$  ou  $W$  em tolueno (3 mL); e uma solução de um dos compostos **1 - 5**, ou dos seus precursores, ou de um precursor organoestânico, um aldeído e um aminoácido, em clorofórmio (2 mL), 0,02 mmol (ou 0,04 mmol no caso do  $(Bu_3Sn)_2O$ ). Os sistemas foram mantidos sob radiação UV por 20 min., sendo interrompida a radiação a cada 5 min. para agitação manual das soluções. Após este tempo o solvente foi evaporado ao ar, resultando em um sólido marrom (ou preto, no caso das reações multicomponente envolvendo um precursor organoestânico e uma BS) amorfo.

### **5.5.1.2. Metodologia (ii): reações com $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}]$ , M = Mo ou W**

A uma solução de cerca de 0,2 mmol do  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}]$ , M = Mo ou W em THF (20 mL, seco, desaerado sob Ar) foi adicionado um equivalente de um dos complexos **1 - 5** (ou seus precursores), levando a uma suspensão preta. A evaporação do solvente gera uma resina heterogênea preta.

### **5.5.1.2. Metodologia (iii): reações *in situ* com $\text{M}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3$ , M = Mo ou W**

A uma solução de cerca de 0,2 mmol do  $\text{M}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3$ , M = Mo ou W em acetonitrila (35 mL, seca, desaerada sob Ar) foi adicionado um equivalente de um dos complexos **1 - 5**, ou dos seus precursores, ou de um precursor organoestânico, um aldeído e um aminoácido, previamente dissolvidos em acetonitrila (15 mL, seca, desaerada sob Ar) com utilização de funil de adição, levando a uma solução amarela, que foi mantida sob agitação e refluxo por 4 h. No caso das reações com os compostos **1 - 5**, a lenta evaporação do solvente permite recuperar cristais dos complexos; nos demais casos é obtida uma resina amarela.

Foram testadas também, em condições semelhantes do sistema e de concentrações, reações com os precursores diorganoestânicos.

## **5.5.2. Rênio**

### **5.5.2.1. Metodologia (i): reações com $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$**

A uma solução em THF (10 mL) de cerca de 0.02 mmol de  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  foram adicionados dois equivalentes de um dos complexos **1 - 5** (ou seus precursores), gerando uma solução amarela que foi mantida sob agitação à temperatura ambiente (25 °C) por 1 h. A evaporação do solvente leva a uma resina marrom que é também obtida depois da dissolução e evaporação de uma série de solventes avaliados (tolueno, etanol, acetonitrila).

Foram testadas também, em condições semelhantes do sistema e de concentrações, reações com os precursores halo- e metóxi- diorganoestânicos,

e com as bases de Schiff isoladas ou utilizando o aminoácido e aldeído precursores.

#### **5.5.2.2. Metodologia (ii): reações com os derivados $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ e $[\text{N}(\text{Et})_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$**

A uma solução em tolueno (10 mL) de cerca de 0.03 mmol de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  ou uma solução em metanol (10 mL) de cerca de 0.02 mmol de  $[\text{N}(\text{Et})_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$  foi adicionado um equivalente de um dos complexos **1 - 5** (ou seus precursores), gerando uma suspensão amarela que foi mantida sob agitação e refluxo por 2 h. A evaporação do solvente leva a uma resina amarelada.

#### **5.5.2.2. Metodologia (iii): reação com $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{fac-bphala2hn})(\text{CO})_3] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

A uma solução em clorofórmio (10 mL) ou em metanol (15 mL) de cerca de 0.04 mmol do complexo  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{fac-bphala2hn})(\text{CO})_3] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi adicionado 0,5 equivalente de  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  gerando uma solução amarela que foi mantida sob agitação e refluxo por 2 h. A evaporação do solvente leva a uma resina amarelada.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] Nath, M.; Saini, P.K. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7077.
- [2] Singh, H. L.; Singh, J.; Mukherjee, A. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2013**
- [3] Abdel-Rahman, L. H.; El-Khatib, R. M.; Nassr, L. A. E.; Abu-Dief, A. M. *Spectrochim. Acta A*, **2013**, 111, 266.
- [4] Ramek, M.; Nagy, P. I. *J. Phys. Chem.*, **2000**, 104, 6854.
- [5] Lima, V. S. *Síntese e caracterização de complexos de cádmio(II) e mercúrio(II) com bases de Schiff derivadas de aminoácidos*. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2011.
- [6] Nayak, S.; Nayek, H. P.; Dehnen, S.; Powell, A. K.; Reedijk, J. *Dalton Trans.* **2011**, 2699.
- [7] Arish, D.; Nair, M. S. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 1619.
- [8] Pessoa, J. C.; Correia, I.; Galvão, A.; Gameiro, A.; Felix, V.; Fiuza, E. *Dalton Trans.* **2005**, 2312.
- [9] Rehman, W.; Baloch, M. K.; Badshah, A. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, 43, 2380.
- [10] Hoch, M. *Appl. Geochem.* **2001**, 16, 719.
- [11] Dubey, S. K.; Roy, U. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 3.
- [12] Filgueiras, C. A. L. *Química nova*, **1998**, 21, 176.
- [13] Rivera, L. S.; Tellez, R. G.; Mendonza, G. L.; Pacheco, A. M.; Flores, E.; Höpfl, H.; Barba, V.; Fernández, F. J.; Cabirol, N.; Beltrán, H. I. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 5370.
- [14] Pagliarani, A.; Nesci, S.; Ventrella, V. *Toxicol. In Vitro*, **2013**, 27, 978.
- [15] N.K.Goh, C.K. Chu, L.E. Khoo, D. Whalen, G. Eng, F.E. Smith, R.C. Hynes. *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 457.
- [16] El-Sherif, A. A. *J. Sol. Chem*, **2012**, 41, 1522.
- [17] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. 2<sup>a</sup>. ed. Butterworth Heinemann. Oxford, **2002**.
- [18] Shaukat, J. *Synthesis, Structural Elucidation, Biocidal and Preliminary DNA Interaction Studies of Organotin(IV) Complexes with [O,O] and [O,N,O] Donor Ligands*. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Quaid-i-Azam, Islamabad, Paquistão. **2009**.
- [19] Tudela, D.; Gutiérrez-Pubela, E.; Monge, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 6, 1069.
- [20] Davies, A. G.; Milledge, H. J.; Puxley, D. C.; Smith, P. J. *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 2862
- [21] N. Kobakhidze, N. Farfán, M. Romero, J.M. Méndez-Stivalet, M.G. Ballinas-López, H. García-Ortega, O. Dominguez, R. Santillan, F. Sánchez-Bartéz, I. Gracia-Mora. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1189.
- [22] Nath, M.; Yadav, R.; Gielen, M.; Dalil, H.; de Vos, D.; Eng, G.; *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, 11, 727.
- [23] Garza-Ortiz, A.; Camacho, C. C.; Espuñes, T. S.; Oviedo, I. R.; Lucas, L. R. G.; Carrillo, A. G.; Ramirez, M. A. V. *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2103**. Article ID 502713.
- [24] Tian, L.; Shang, Z.; Zheng, X.; Sun, Y.; Yu, Y.; Qian, B.; Liu, X. *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 74.
- [25] Baul, T. S.; Singh, K. S.; Song, X.; Zapata, A.; Eng, G.; Lycka, A.; Linden, A. <sup>a</sup>*J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4702. <sup>b</sup>CCDC 244250: Experimental

Crystal Structure Determination, 2004, DOI: 10.5517/cc8651n Deposited on: 8/7/2004

- [26] Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Principles of Biochemistry*. 4<sup>a</sup> ed. W. H. Freeman and Company. Nova Iorque, **2005**.
- [27] Singh, H.L.; Varshney, A.K. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15 (9), 762
- [28] Srinivasan, K.; Michaud, P.; Kochi, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2309.
- [29] Shujah, S.; Rehman, Z.; Muhammad, N.; Shah, A.; Ali, S.; Khalid, N.; Meetsma, A. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 741-742, 59.
- [30] Davies, A.G.; Gielen, M.; Pannell, K.H.; Tiekink, E.R. T. *Tin Chemistry Fundamentals, Frontiers, and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, Inglaterra, **2008**
- [31] Tabassum, S.; Yadav, S. *Inorganica Chimica Acta*, **2014**, 423, 204.
- [32] Wang, F.; Yin, H.; Cui, J.; Zhang, Y.; Geng, H.; Hong, M. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 759, 83.
- [33] Camacho-Camacho, C.; Contreras, R.; Nöth, H.; Bechmann, M.; Sebald, A.; Milius, W.; Wrackmeyer, B. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, 31.
- [34] Hoffman, R.; Ozery, Y. (*Sn*) *Tin NMR*, Disponível em: <<http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row5/sn.html>>. Acesso em set. 2013.
- [35] Wrackmeyer, B. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* <sup>a</sup>**1985**, 16, 73; <sup>b</sup>**1999**, 38, 203.
- [36] Holeček, J.; Nádvorník, M.; Handlří, K. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 299.
- [37] Holeček, J.; Lyčka, A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 241, 177.
- [38] Otera, J.; Hinoishi, T.; Kawabe, Y.; Okawara, R. *Chem. Lett.* **1981**, 273.
- [39] Howard, W. F. J.; Crecely, R. W.; Nelson, W. H. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2204.
- [40] Martins, J. C.; Biesemans, M.; Willem, R. *Prog. Nucl. Magn. Res. Sp.* **2000**, 36, 271.
- [41] Holeček, J.; Lyčka, A. *Inorg. Chim. Acta.* **1986**, 118, L15.
- [42] Nádvorník, M.; Holeček, J.; Handlří, K. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 275, 43.
- [43] Lockhart, T.P.; Manders, W.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7015.
- [44] Rowlands, G. J. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 1865.
- [45] Ma, J.-A.; Cahard, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4566.
- [46] Valentine, J. S.; DeFreitas, D. M. *J. Chem. Ed.*, **1985**, 62(11), 990.
- [47] Thomas, C. M. *Comments on Inorganic Chemistry*, **2011**, 32, 14.
- [48] Gualco, P.; Lin, T.-P.; Sircoglou, M.; Mercy, M.; Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Pérez, L. M.; Amgoune, A.; Maron, L.; Gabbaï, F. P.; Bourissou, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48(52), 9892.
- [49] Chatterjee, P. N.; Maity, A. K.; Mohapatra, S. S.; Roy, S. *Tetrahedron*, **2013**, 69, 2816.
- [50] Khan, R. A.; Asim, A.; Kakkar, R.; Gupta, D.; Bagchi, V.; Arjmand, F.; Tabassum, S. *Organometallics*, **2013**, 32, 2546.
- [51] Bailly, C. *Curr. Med. Chem.* **2000**, 7, 39.
- [52] Bailly, C.; Chaires, J. B. *Bioconjugate Chem.* **1998**, 9, 513.
- [53] Ochiai, M.; Iwaki, S.; Ukita, T.; Matsuura, Y.; Shiro, M.; Nagao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4606-4610
- [54] Carroll, M. T.; Gordon, M. S.; Windus, T. L. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 825.
- [55] Coza, C.; Stegarescu, A.; Suteu, R.; Silvestru, A. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 777, 71.
- [56] Zhu, B. -L.; Li, Y.; Chen, Y. -F.; Shi, W. *Polyhedron*, **2012**, 38, 251.

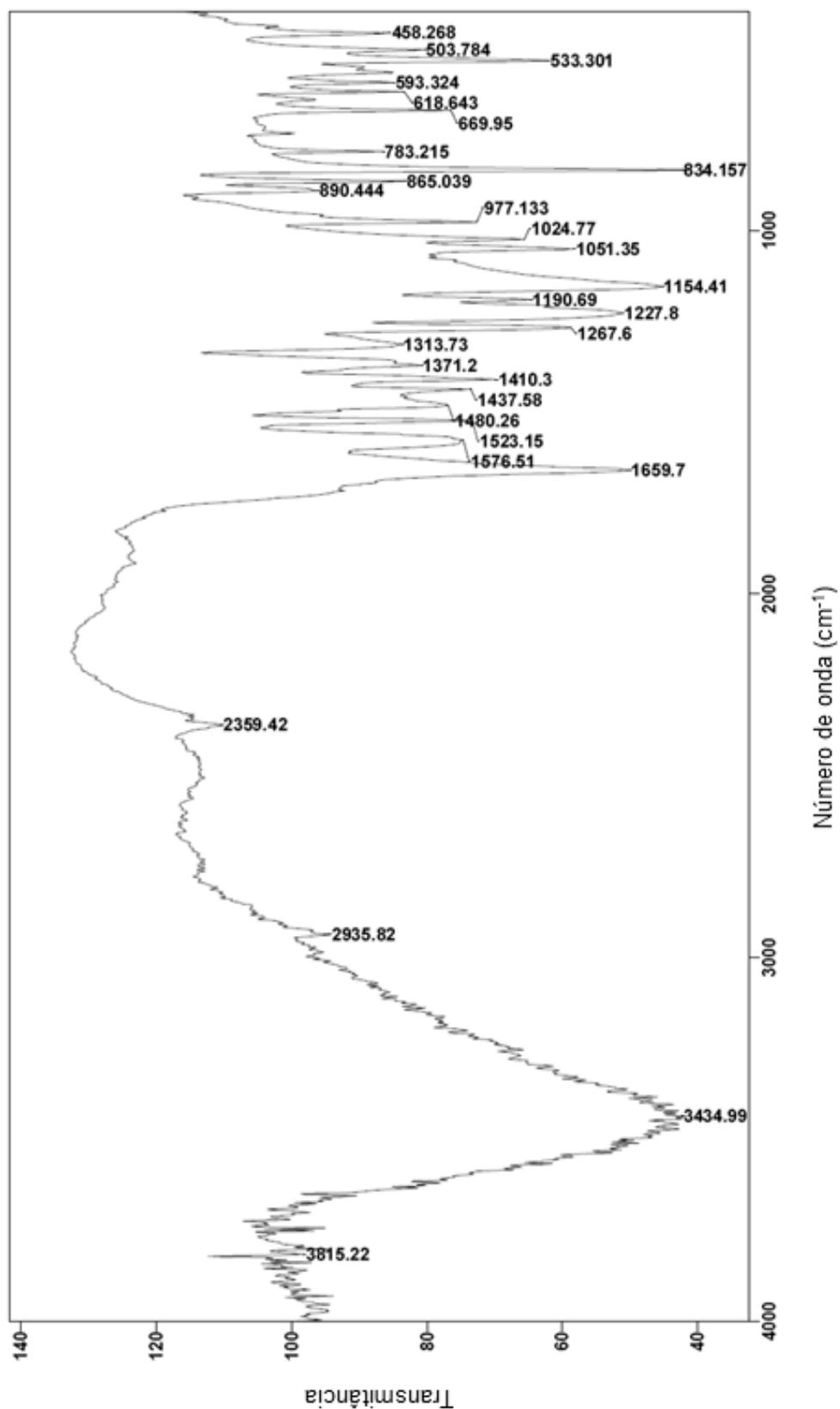
- [57] Bera, H.; Braunschweig, H.; Dörfler, R.; Kupfer, T.; Radacki, K.; Seeler, F. *Organometallics*, **2010**, 29, 5111.
- [58] Dou, Y. –Y.; Du, M.; Tang, L. –F. *J. Coord. Chem.* **2008**, 61, 956.
- [59] Wang, J. –T.; He, H. –Y.; Xu, Y. –M.; Sun, J.; Kong, X. –F. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 549, 25.
- [60] Xie, Y. –F.; Zeng, G. –T.; Song, H. –B.; Tang, L. –F. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2172.
- [61] Liu, Y. –Y.; Mar, A.; Rettig, S. J.; Storr, A.; Trotter, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 1997.
- [62] Foreman, M. R. St.-J.; Hill, A. F.; Smith, M. K.; Tshabang, N. *Organometallics*, **2005**, 24, 5224.
- [63] Al-Rafia, S. M. I.; Shynkaruk, O.; McDonald, S. M.; Liew, S. K.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Herber, R. H.; Rivard, E.; *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 5581.
- [64] Tate, D. P.; Knipple, W. R.; Augi, J. M. *Inorg. Chem.* **1962**, Vol. 1, No 2, Notes 433.
- [65] Datta, P.; Mukhopadhyay, P.; Manna, P.; Tiekink, E. R. T.; Sil, P. C.; Sinha, C. *J. Inorg. Biochem.* **2011**, 105, 577
- [66] Ederer, T.; Herrick, R. S.; Beck, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 235.
- [67] Herrick, R. S.; Houde, K. L.; McDowell, J. S.; Kiczec, L. P.; Bonavia, G. J. *Organomet. Chem.* **1999**, 589, 29.
- [68] Mentis, A.; Fawcett, J.; Kemmit, R. D. W.; Russel, D. R. *Acta Cryst.* **1999**, C55, 48.
- [69] Burgess, J.; Fawcett, J.; Russel, D. R.; Sawbridge, J.; Vu, H. *Trans. Met. Chem.* **2000**, 25, 547.
- [70] Soares, S. M.; Lemos, S. S.; Sales, M. J.; Burrow, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 750, 80.
- [71] Thompson, M. C.; Busch, D. H. J. *Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3651.
- [72] Radecka-Paryzek, W.; Patroniak, V. *Polyhedron*, **1994**, 13, 2125.
- [73] Allen, F. H. *Acta Cryst.* **2002**, B58, 380.
- [74] Davies, A. G. *Organotin Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed. Wiley-VHC, Weinheim, **2004**.
- [75] Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 7, 1349.
- [76] Shah, F. A.; Sabir, S.; Fatima, K.; Ali, S.; Qadri, I.; Rizzolie, C. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 10467.
- [77] Baul, T. S. B.; Mizar, A.; Paul, A.; Ruisi, G.; Willem, R.; Biesemans, M.; Linden, A. J. *Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2142.
- [78] Lee, S. M.; Lo, K. M.; Ali, H. M.; Ng, S. W. *Acta Cryst.* **2009**, E65, m863.
- [79] Hong, M.; Yin, H. –D.; Chen, S. –W.; Wang, D. –Q. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 653.
- [80] Liu, C.; Liu, S.; Du, D.; Zhu, D.; Xu, L. *J. Mol. Struct.* **2011**, 1003, 134.
- [81] Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 6<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons, Hoboken, **2009**.
- [82] Hoffman, R. *Nitrogen NMR*, Disponível em:  
<<http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row2/n.html>>. Acesso em mar. 2014.
- [83] Sitkowski, J.; Stefaniak, L.; Wawer, I.; Kaczmarek, L.; Webb, G. A. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, 7, 83.
- [84] Birkett, H. E.; Cherryman, J. C.; Chippendale, A. M.; Evans, J. S. O.; Harris, R. K.; James, M.; King, I. J.; McPherson, G. J. *Magn. Reson. Chem.* **2003**, 41, 324.

- [85] Huang, T. –H.; Bachovchin, W. W.; Griffin, R. G.; Dobson, C. M. *Biochemistry*, **1984**, 23, 5933.
- [86] Dash, A. D.; Dash, B.; Mahapatra, P. K.; *J. Chem. Soc. Dalton trans.* **1983**, 1503.
- [87] Dash, A. D.; Dash, B.; Praharaj, S. *J. Chem. Soc. Dalton trans.* **1981**, 2063.
- [88] Machado, V. G.; Nascimento, M. G.; Rezende, M. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* 1993, 4(2), 76.
- [89] Turek, J.; Padělková, Z. *Acta Cryst.* **2011**, E67, m1890.
- [90] Peng, W.; Li, G.; Yin, H.; Zhao, X. *Acta Cryst.* **2010**, E66, m535.
- [91] Yan, J.; Wang, L.; Meng, X.; Shang, X. *Polyhedron*, **2015**, 93, 23.
- [92] Soares, S. M. *Síntese e Caracterização de Complexos Tricarbonilrênio(I) com Bases de Schiff Derivadas de Aminoácidos e Escorpionatos Derivados de Tiobases*. 2013. Tese (Doutorado em Química) Instituto De Química, Universidade De Brasília, **2013**.
- [93] Ganguly, R.; Sreenivasulu, B.; Vittal, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1027.
- [94] Sheldrick, G.M. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, A46, 467.
- [95] Sheldrick, G.M. *SHELX97 – A programme package for the solution and refinement of crystal structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [96] Farrugia, L. J.; *Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- [97] Bruker SADABS, APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2009.
- [98] Bruker APEX2, SAINT and SADABS, version 2011.8-0; Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2011.
- [99] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [100] Tascioglu, S.; Yalcin, B.; Nasrullayeva, T. M.; Andac, Ö.; Buyukgungor, O.; Aydin, A.; Mejidov, A. A. *Polyhedron*. **2006**, 25, 1279.
- [101] King, R. B. *Transition-Metal Organometallic Chemistry: An Introduction*. Academic Press, Londres, **1969**.
- [102] R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, V. Gamlich, P.A. Schubiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 19, 2815

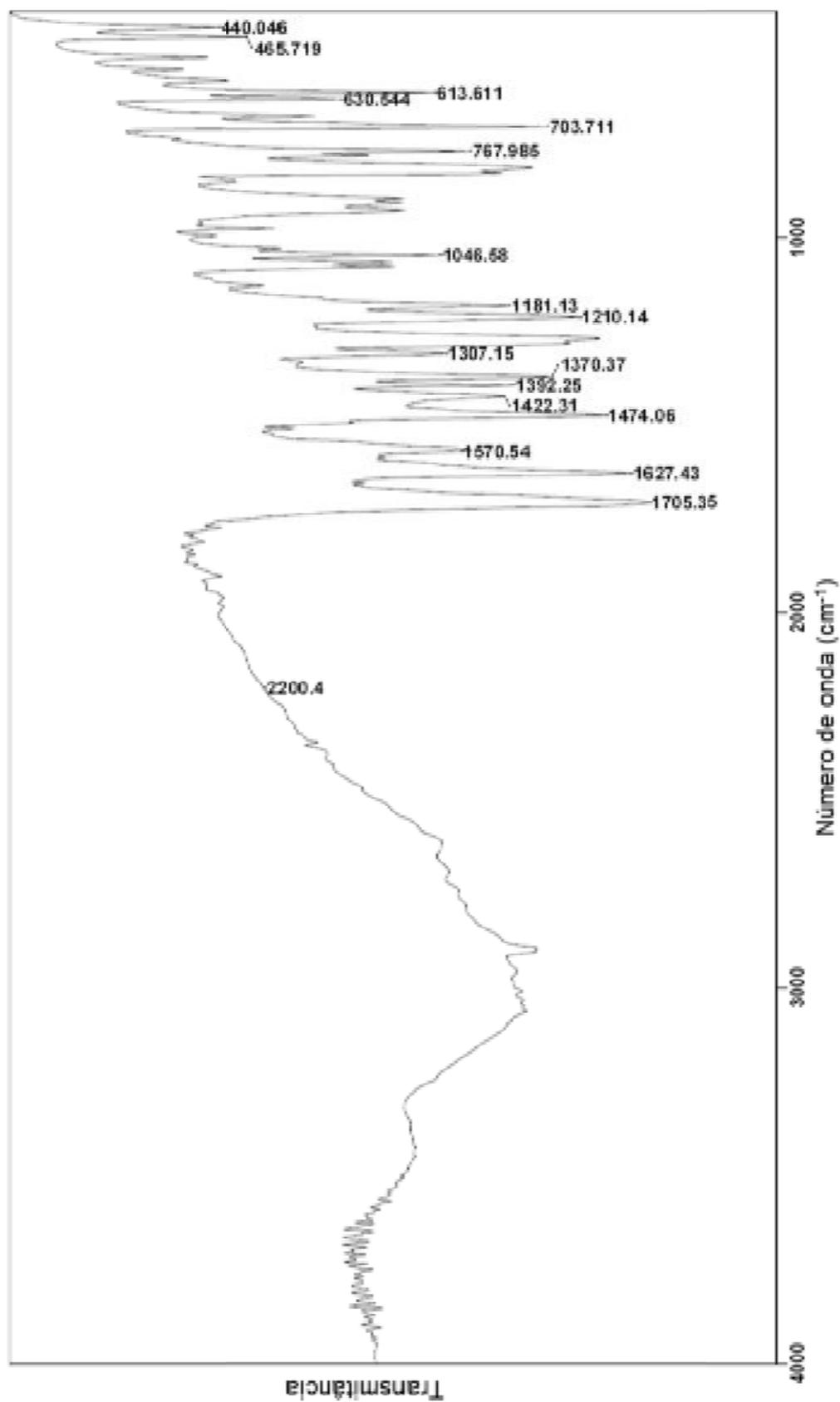
## ANEXOS

### Anexo 1. Espectros de absorção na região do infravermelho

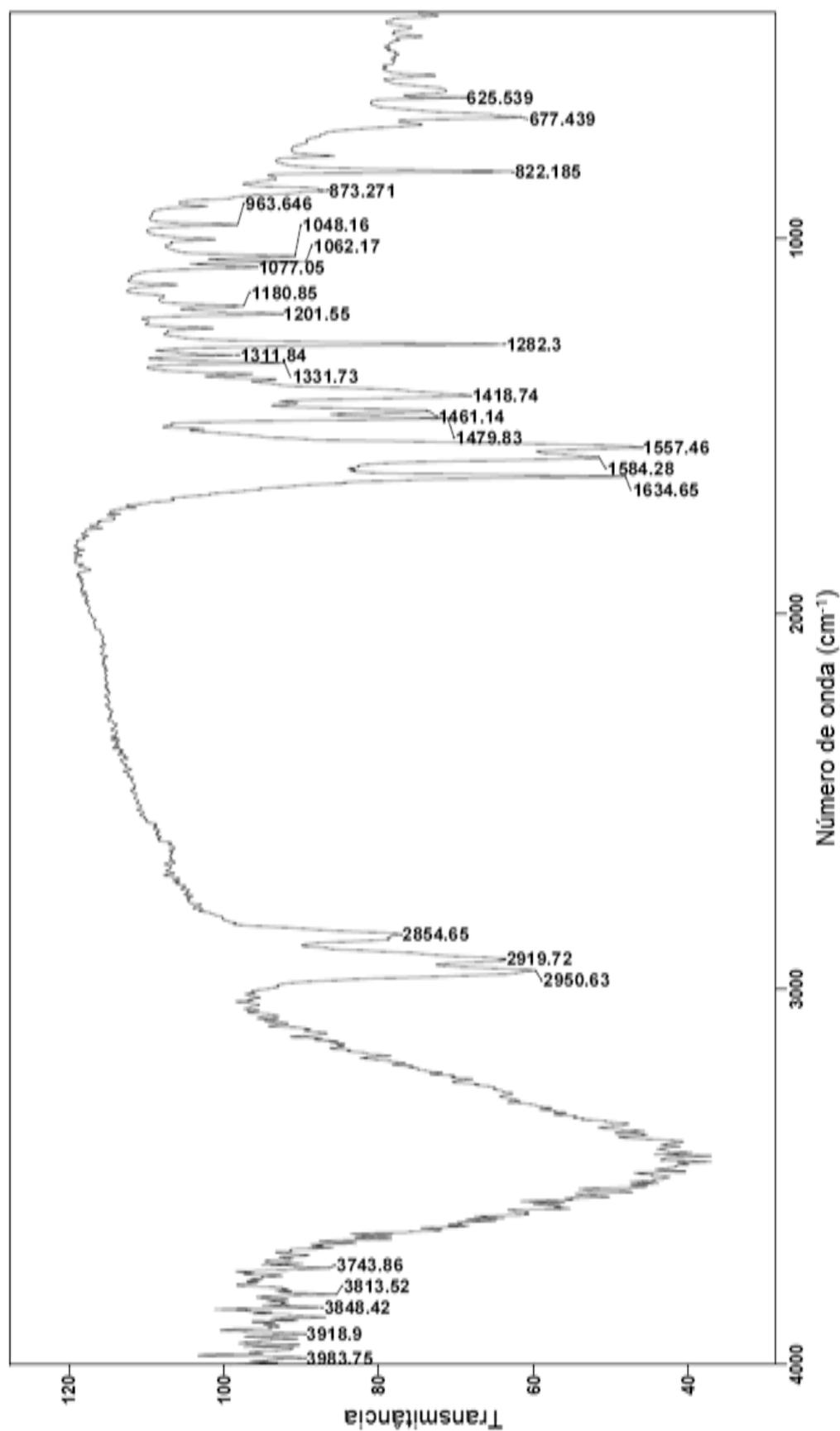
Anexo 1a. Espectro de absorção no infravermelho da base bsbalabrsalH<sub>2</sub>



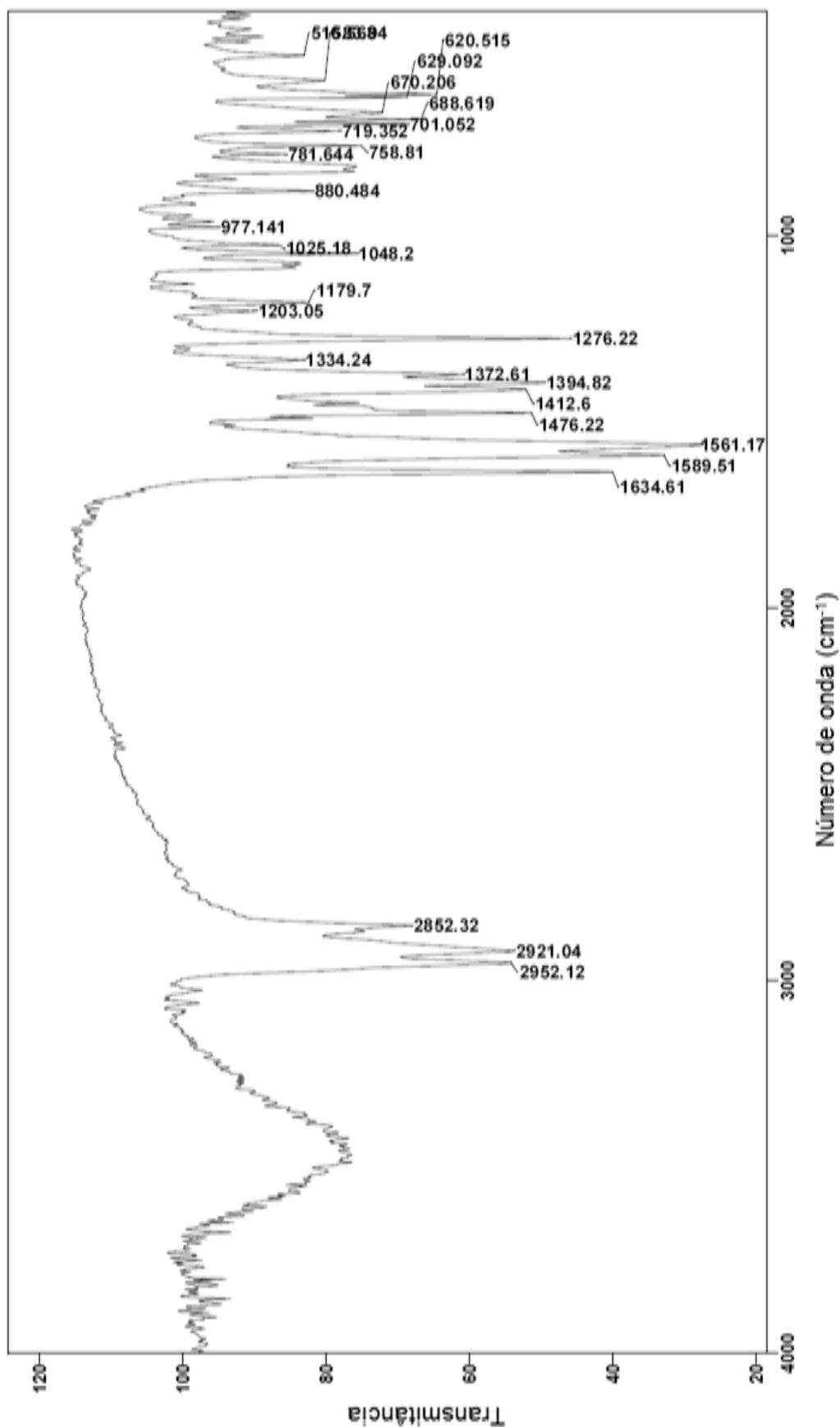
Anexo 1b. Espectro de absorção no infravermelho da base bsbphalabrsalH<sub>2</sub>



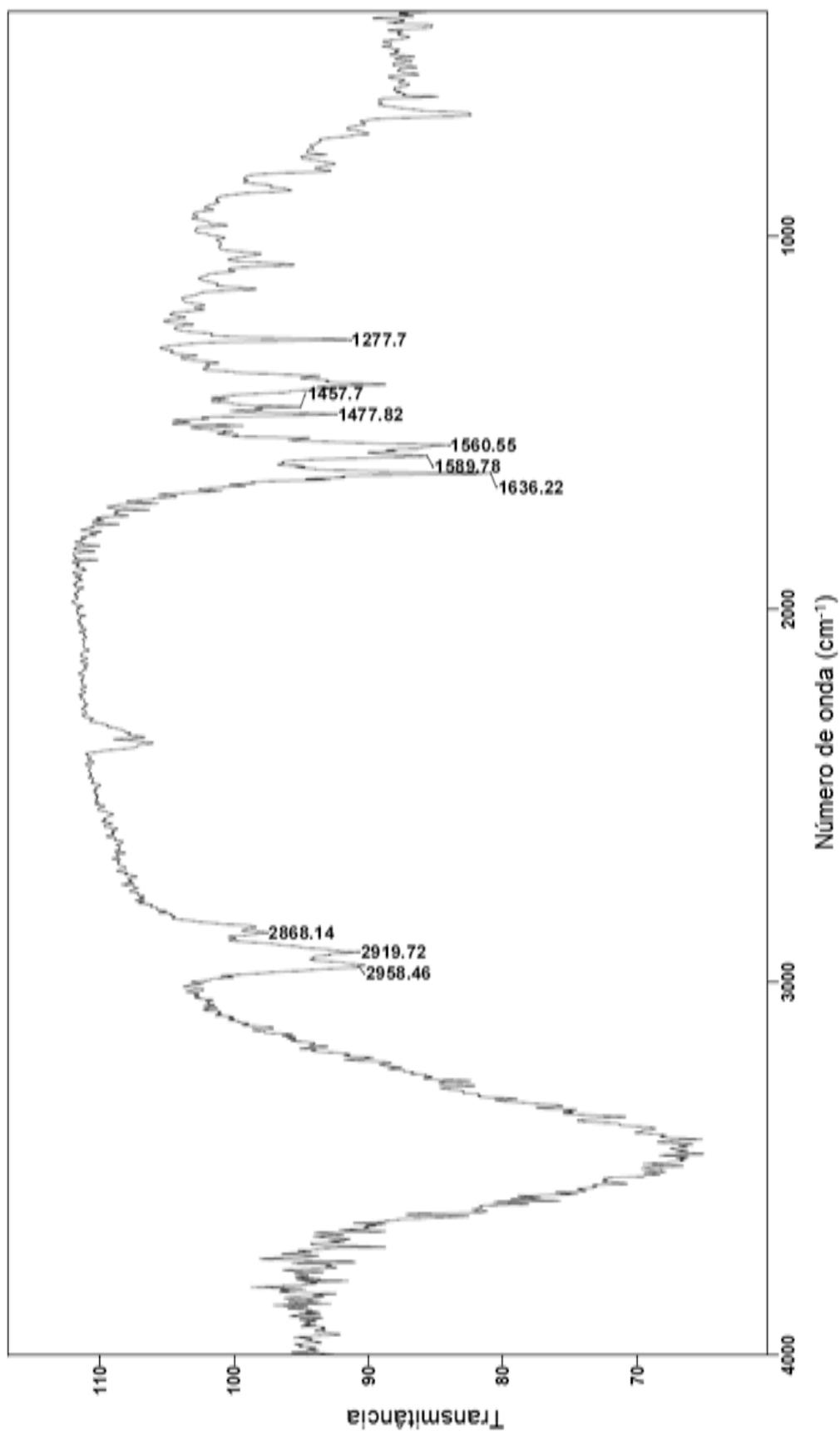
Anexo 1c. Espectro de absorção no infravermelho do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})](1)$



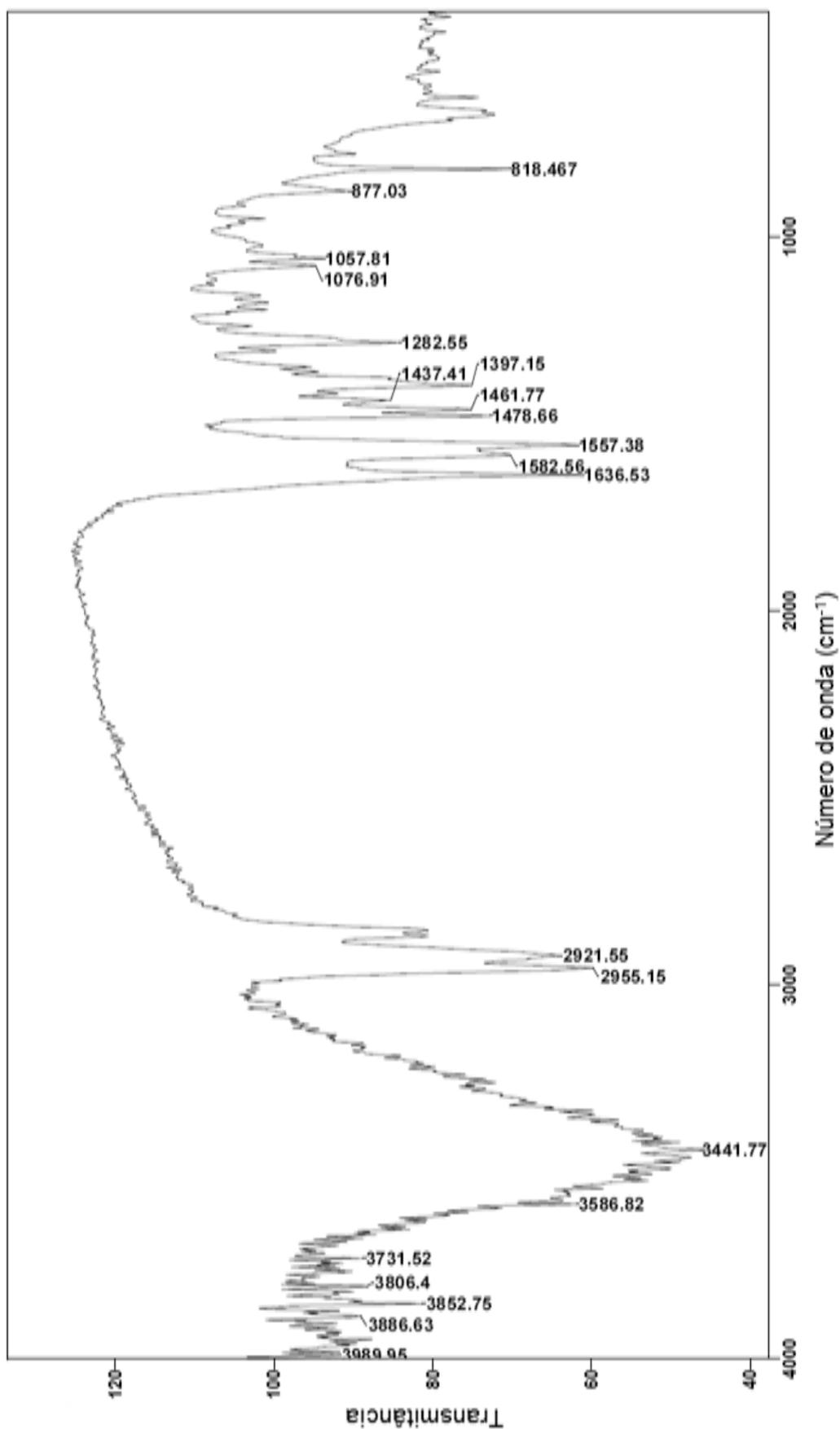
Anexo 1d. Espectro de absorção no infravermelho do complexo  $[Bu_3Sn(bphalabrsalH)]$  (2)



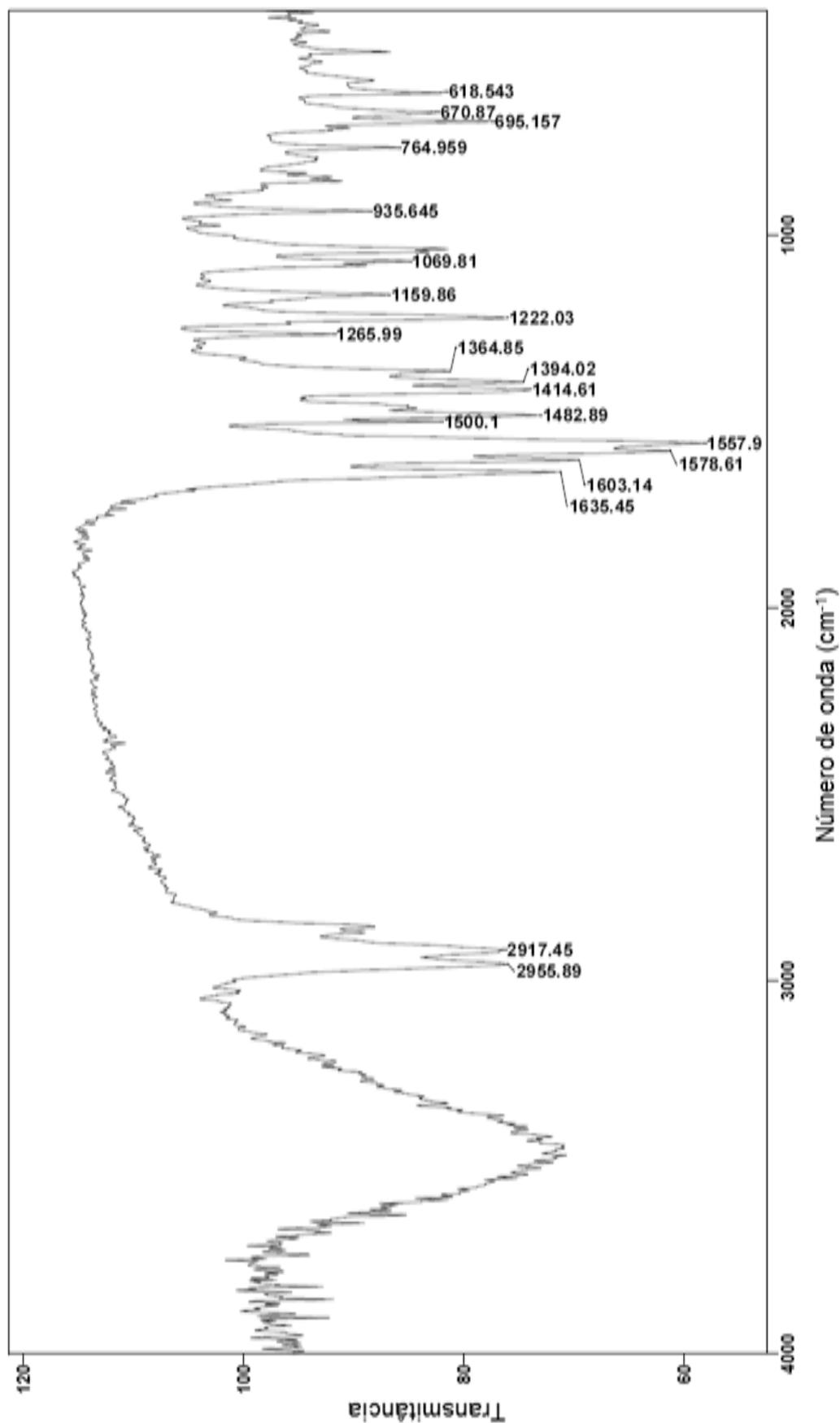
Anexo 1e. Espectro de absorção no infravermelho do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bababrsalH})]$  (3)



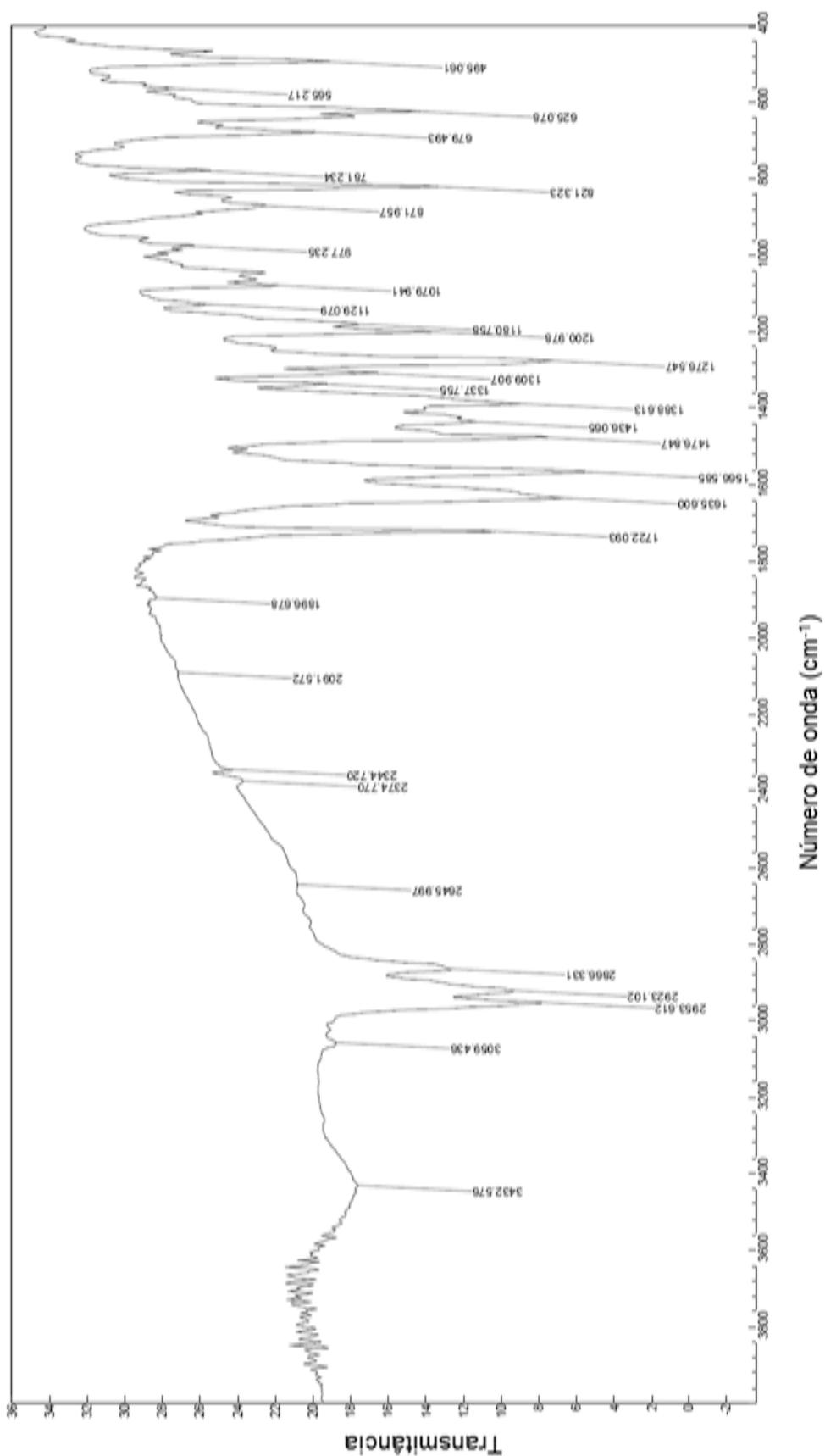
Anexo 1f. Espectro de absorção no infravermelho do complexo  $[Bu_3Sn(gababrsalH)]$  (4)



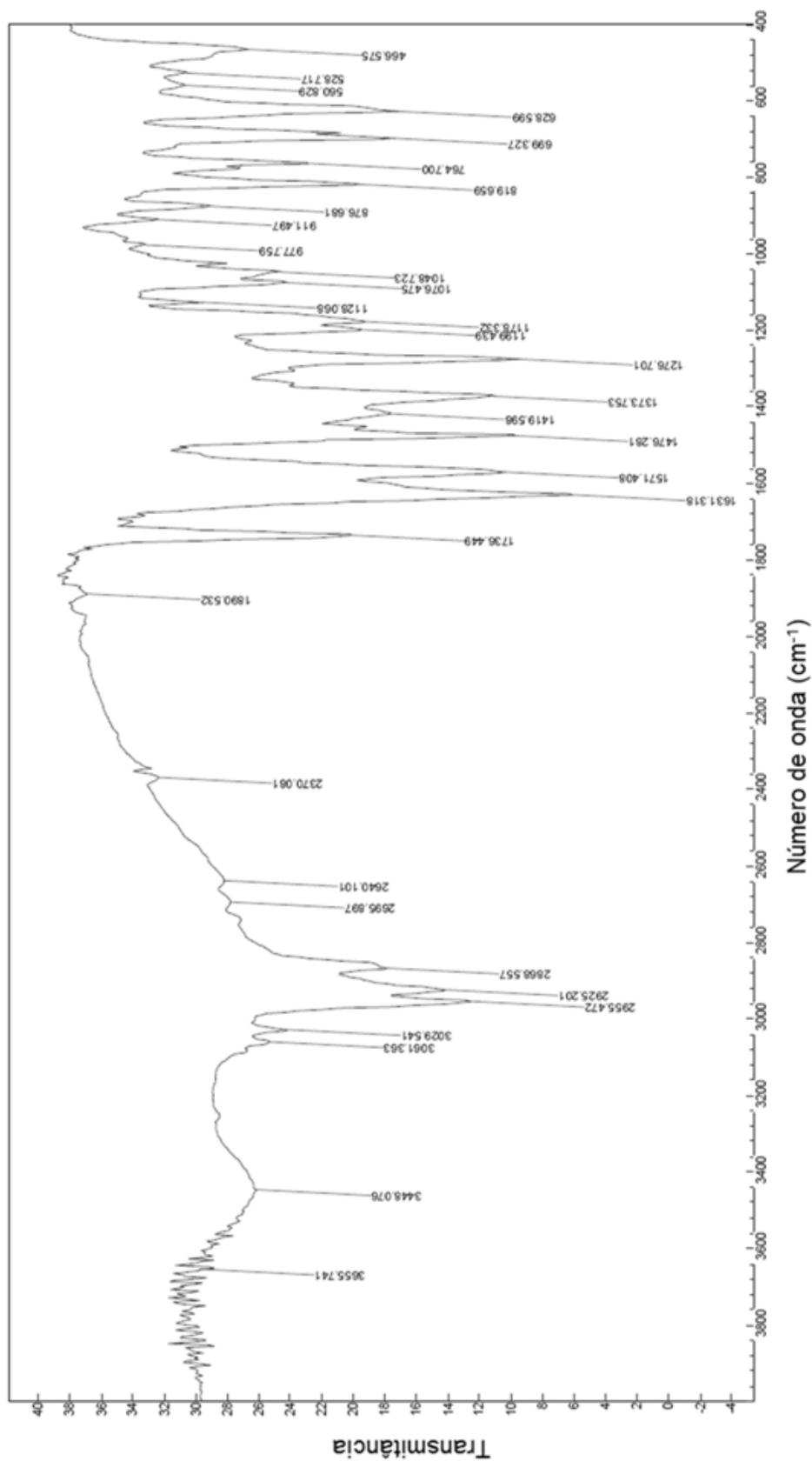
Anexo 1g. Espectro de absorção no infravermelho do complexo  $[Bu_3Sn(bphalapipH)]$  (5)



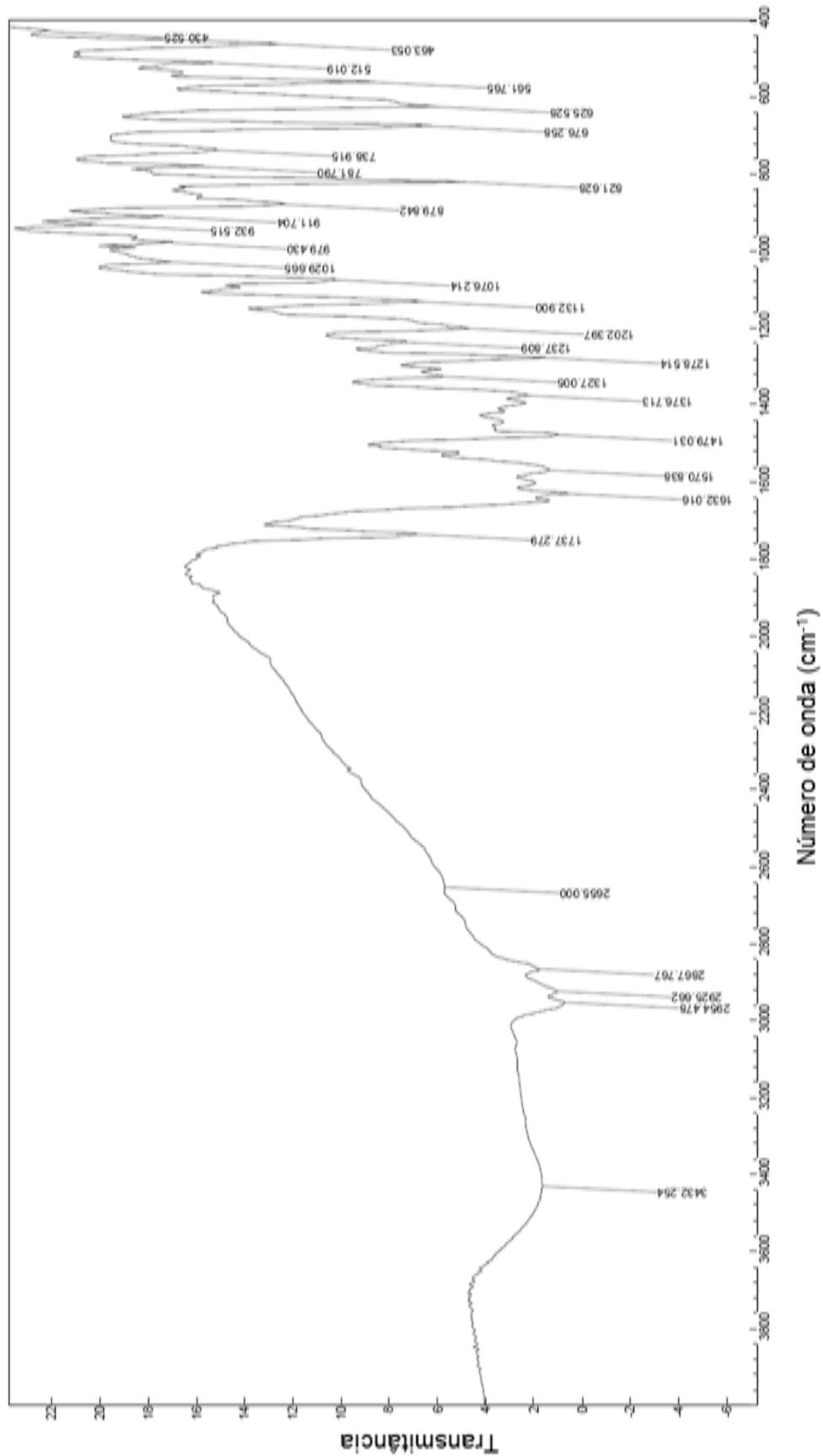
Anexo 1h. Espectro de absorção no infravermelho do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a balabrsalH<sub>2</sub>



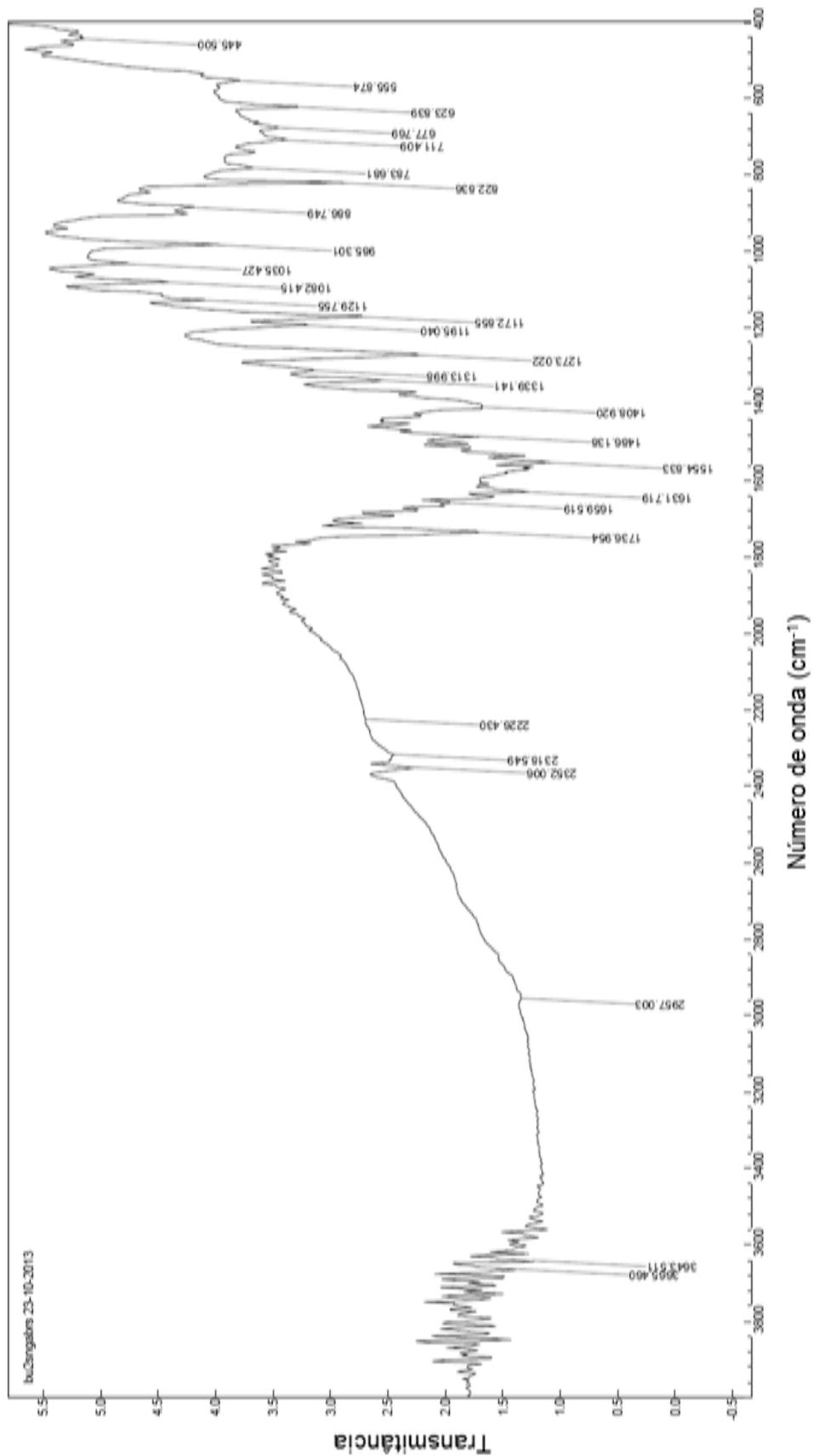
Anexo 1i. Espectro de absorção no infravermelho do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a bphalabrsalH<sub>2</sub>



Anexo 1j. Espectro de absorção no infravermelho do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a bababrsalH<sub>2</sub>

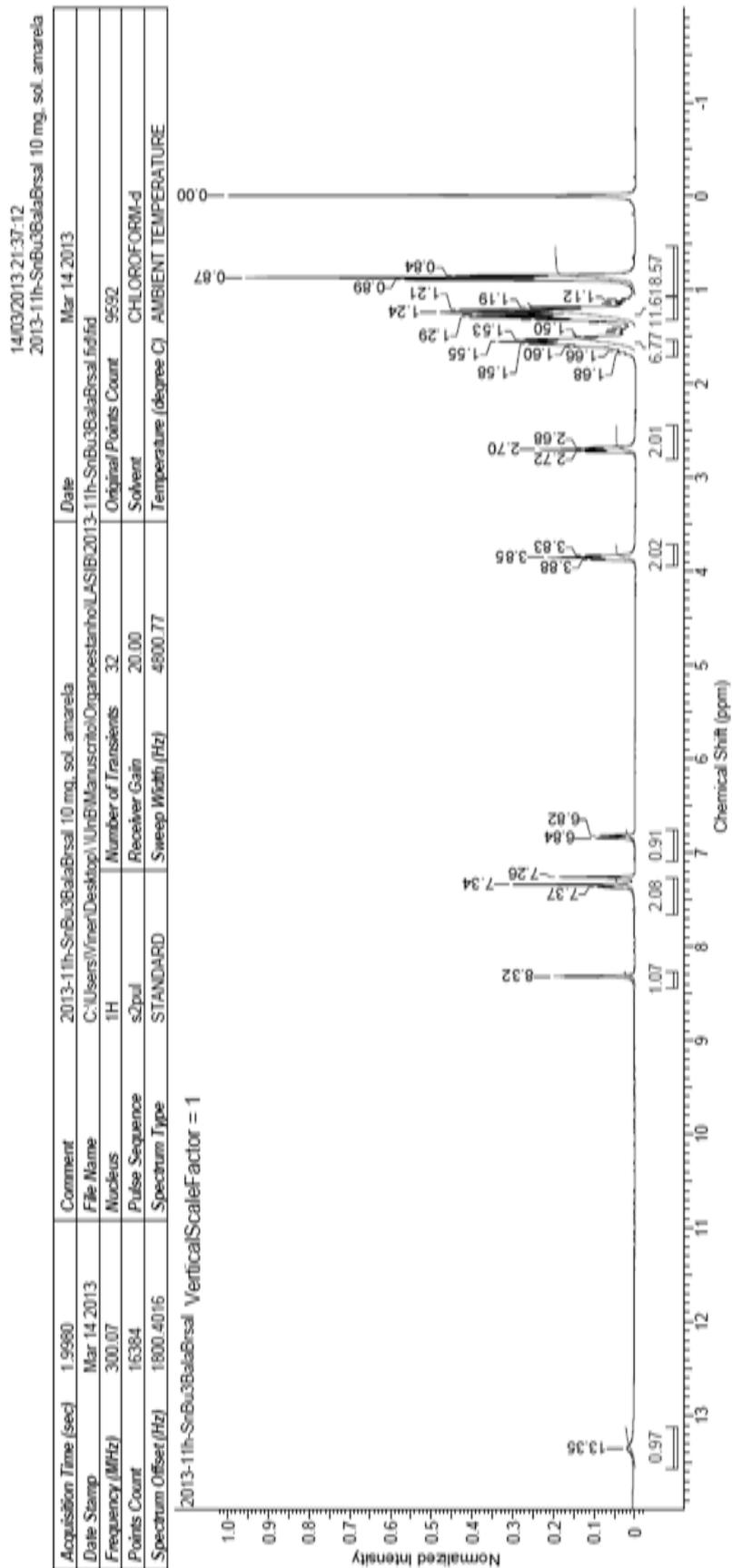


Anexo 1h. Espectro de absorção no infravermelho do produto da reação multicomponente do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  o ácido  $\gamma$ -aminobutírico e o 5-bromosalicilaldeído

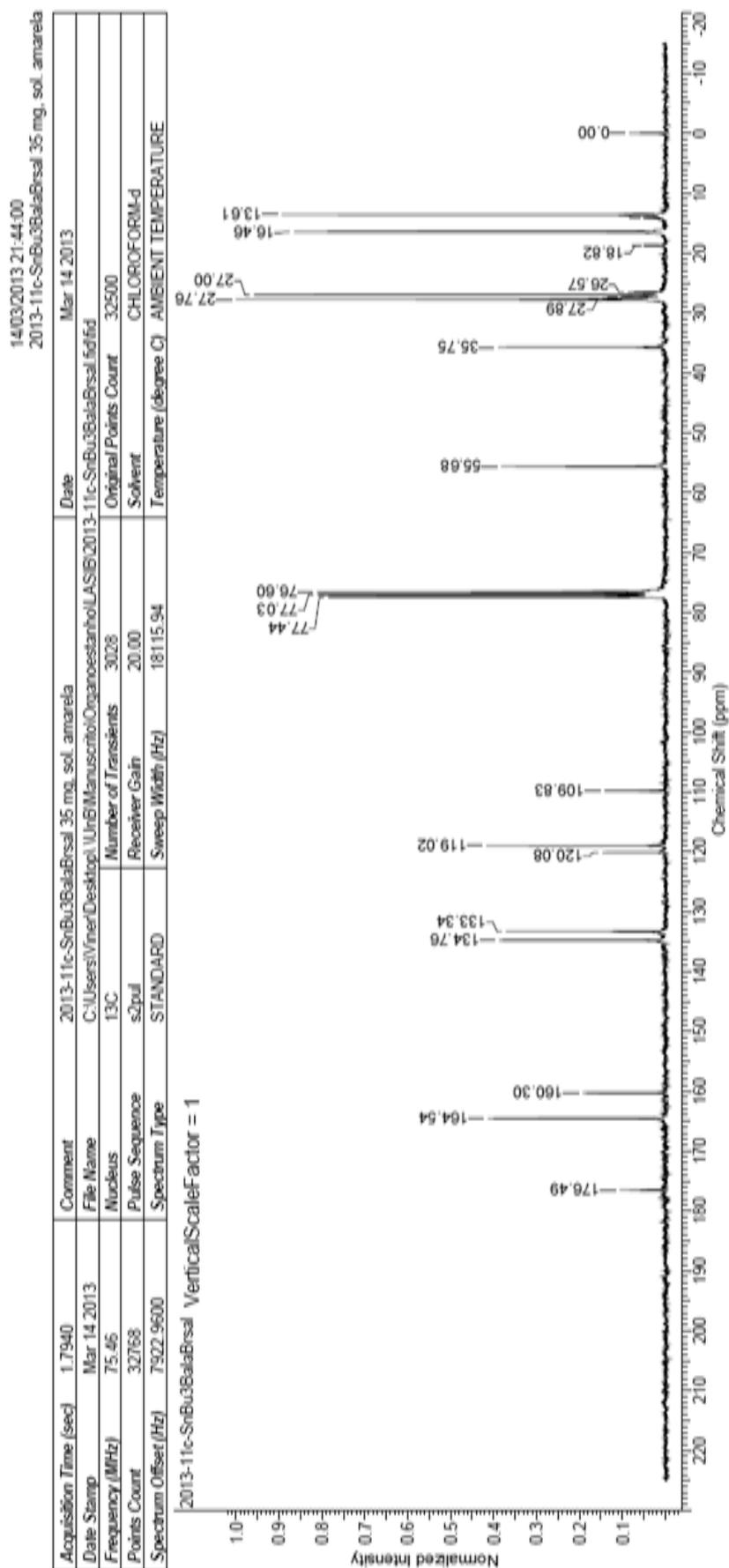


## Anexo 2. Espectros de RMNdos complexos obtidos a partir do (Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O

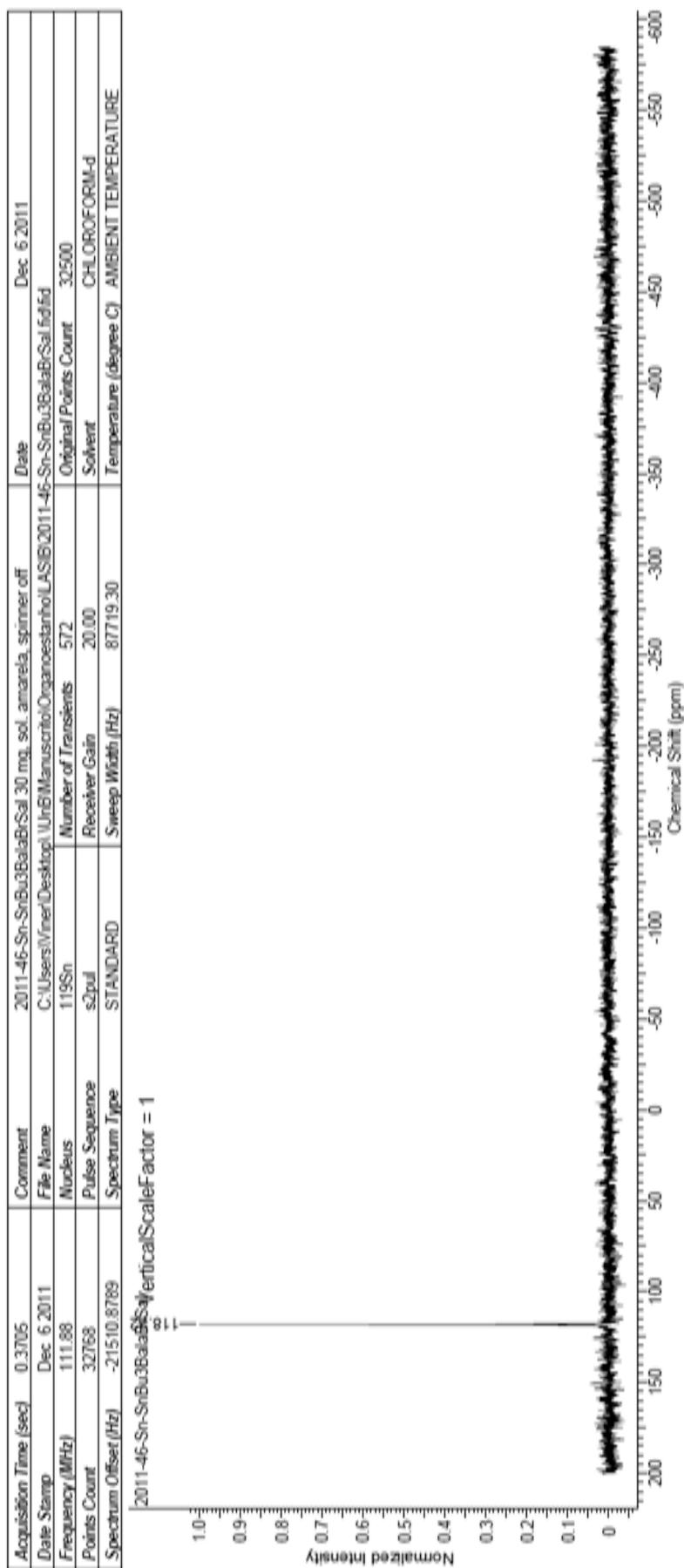
### Anexo 2a. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo [Bu<sub>3</sub>Sn(balabrsalH)] (1)



Anexo 2b. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$  (1)



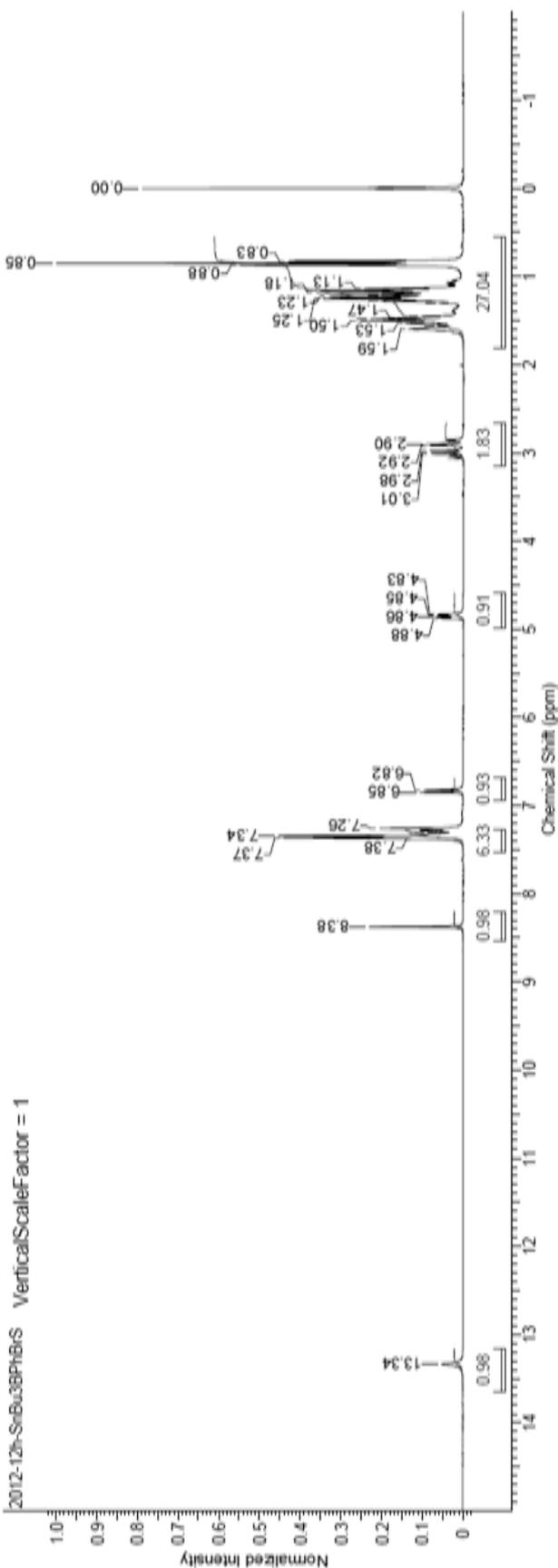
Anexo 2c. Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$  (1)



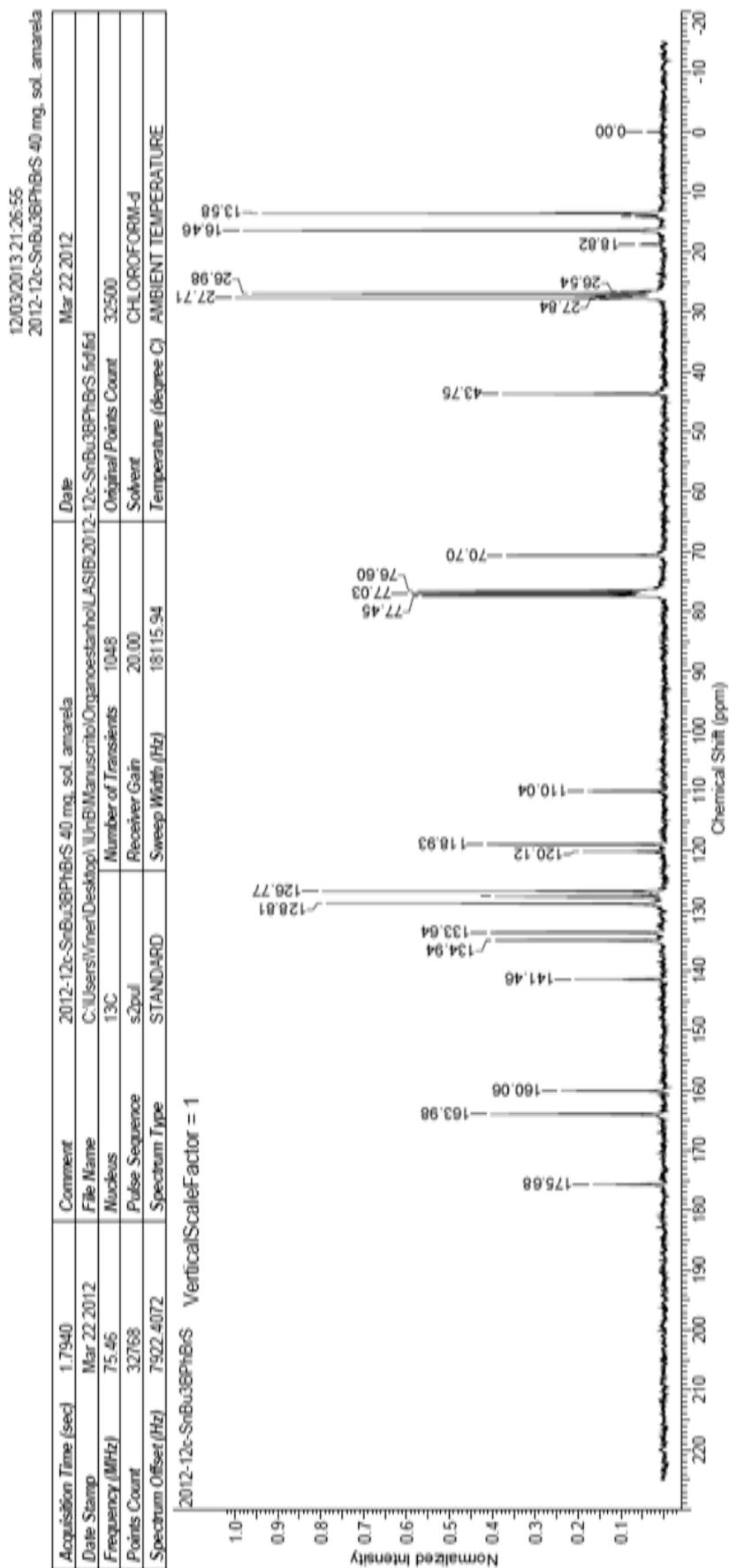
Anexo 2d. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bphalabrsalH})]$  (2)

12/03/2013 21:01:06  
2012-12h-SnBu38PhBrS 10 mg. sol. amarela

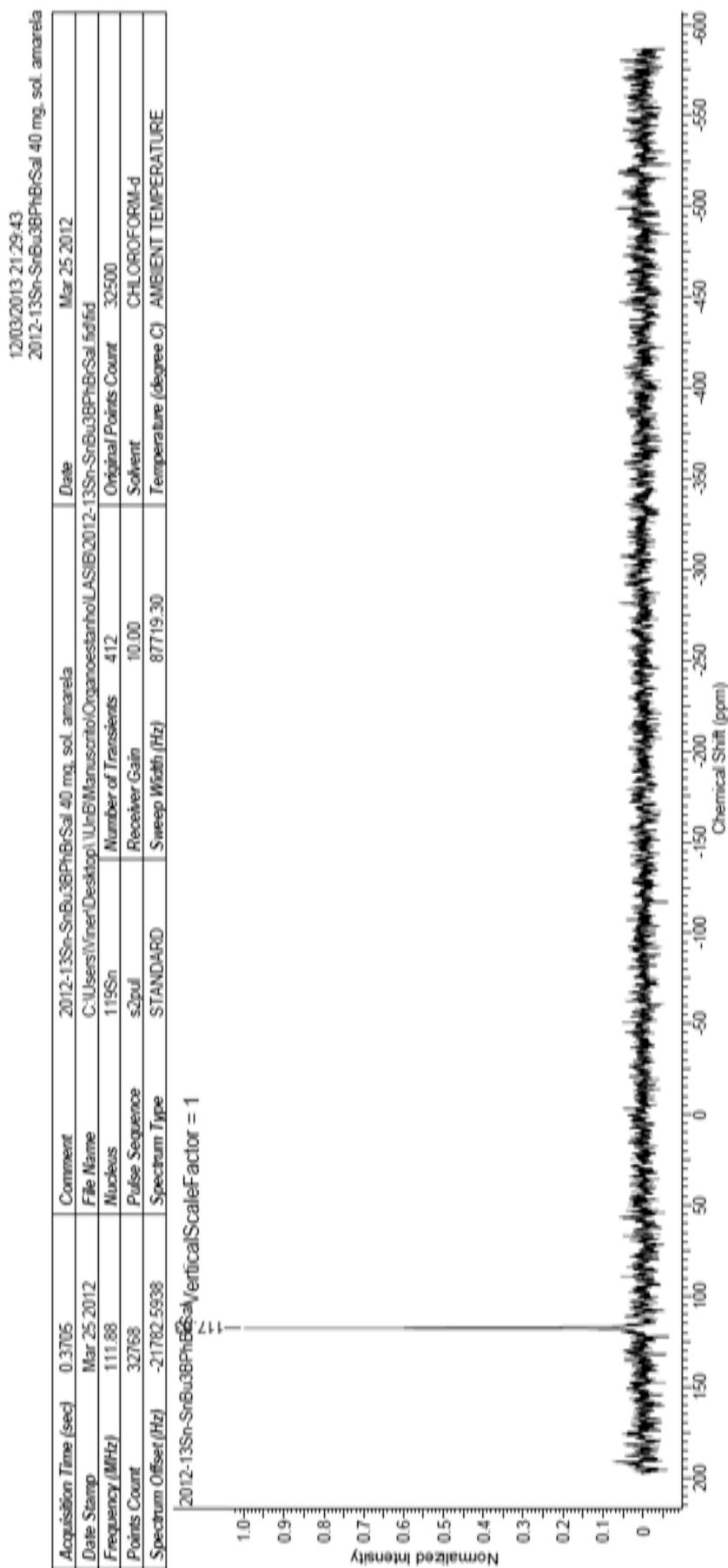
Acquisition Time (sec)	1.9980	Comment	2012-12h-SnBu38PhBrS 10 mg. sol. amarela	Date	Mar 22 2012
Date Stamp	Mar 22 2012	File Name	C:\Users\Vinier\Desktop\U=BM\Manuscript\Organoelemental\LASIB\2012-12h-SnBu38PhBrS.fid	Original Points Count	11993
Frequency (MHz)	300.007	Nucleus	$^1\text{H}$	Solvent	CHLOROFORM-d
Points Count	16384	Number of Transients	32	Temperature (degree C)	AMBIENT TEMPERATURE
Spectrum Offset (Hz)	2401.8396	Pulse Sequence	s2pul	Sweep Width (Hz)	6002.40
		Spectrum Type	STANDARD		



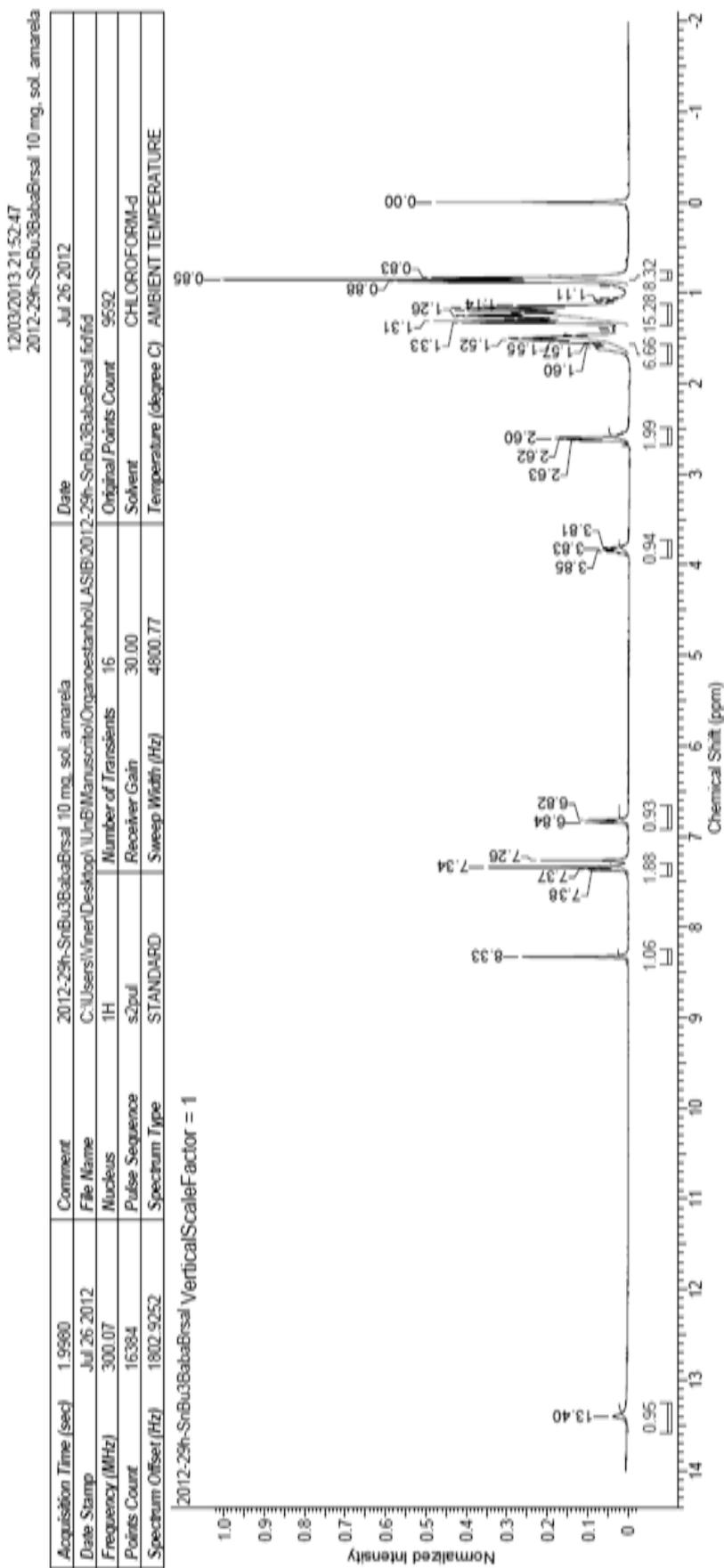
Anexo 2e. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bphalabrsalH})]$  (2)



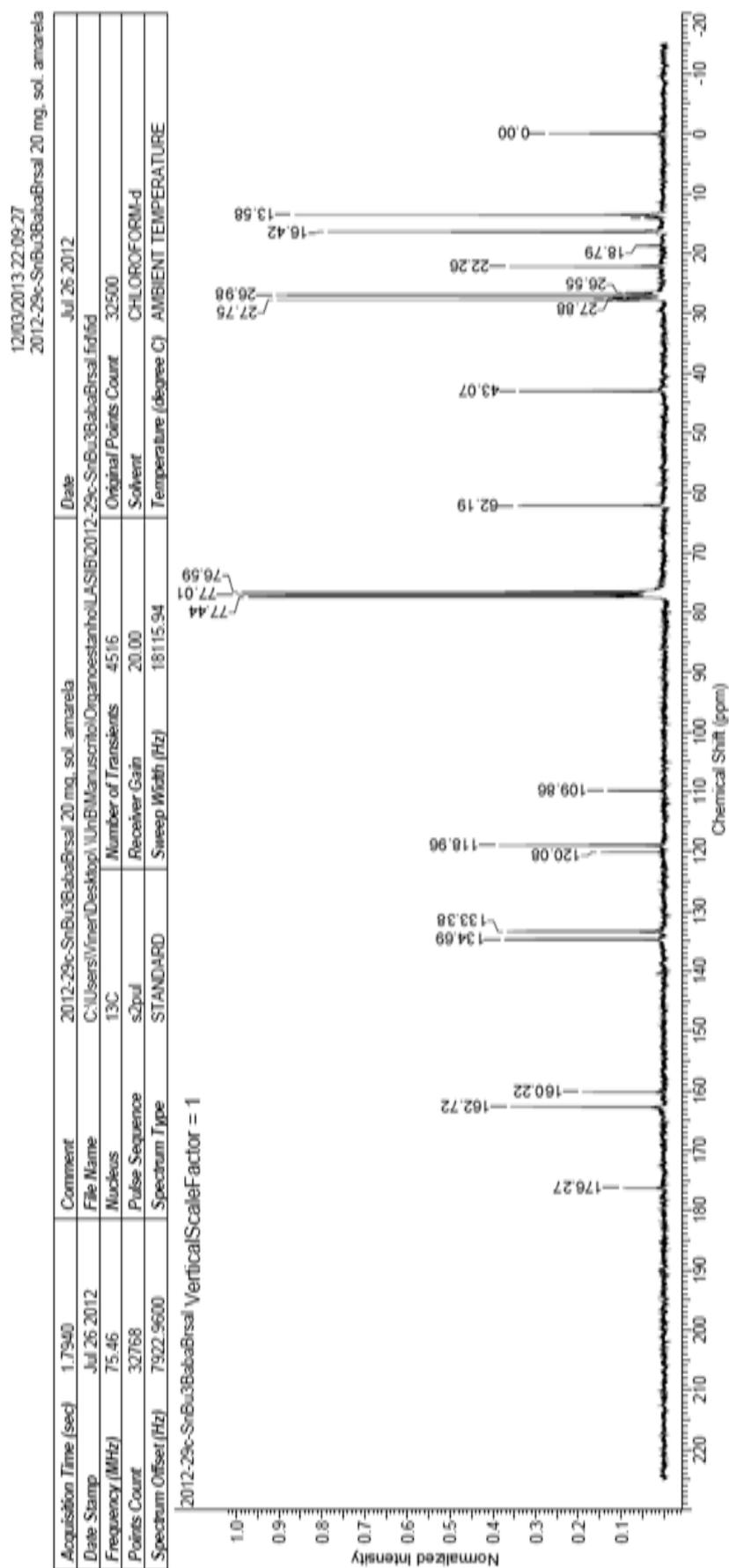
Anexo 2f. Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bphalabrsalH})]$  (2)



Anexo 2g. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bababrsalH})]$  (3)



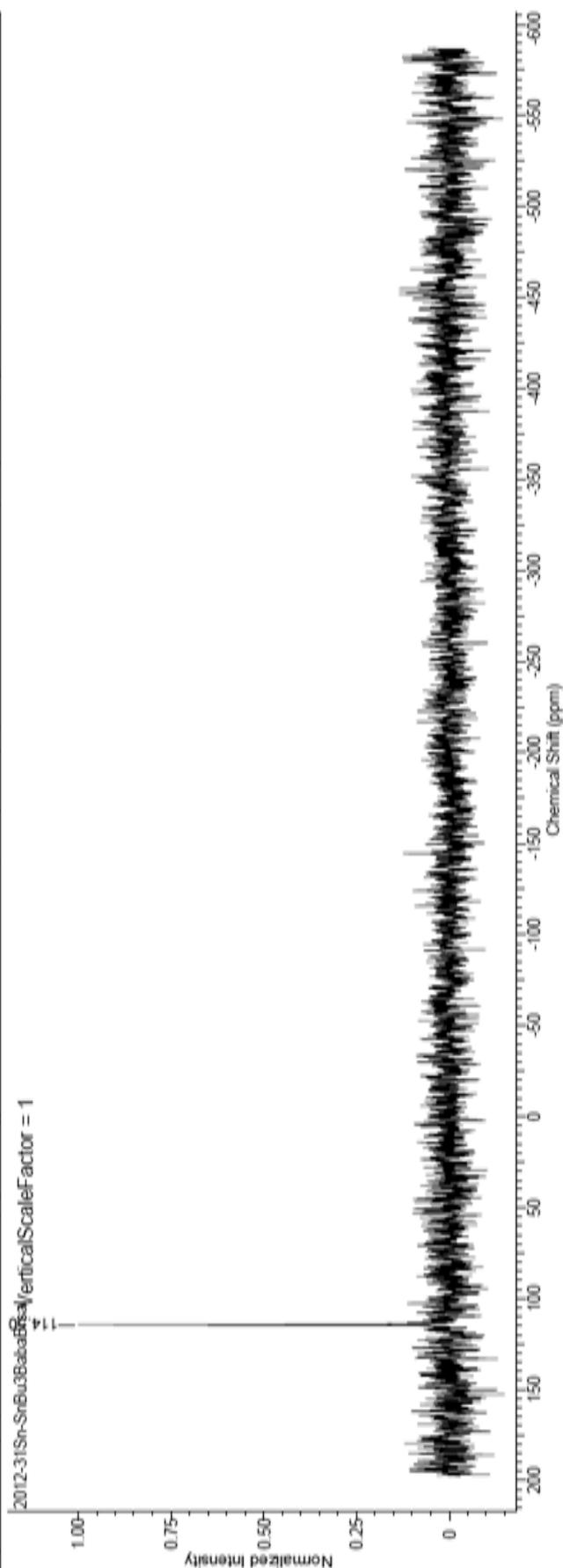
Anexo 2h. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bababrsalH})]$  (3)



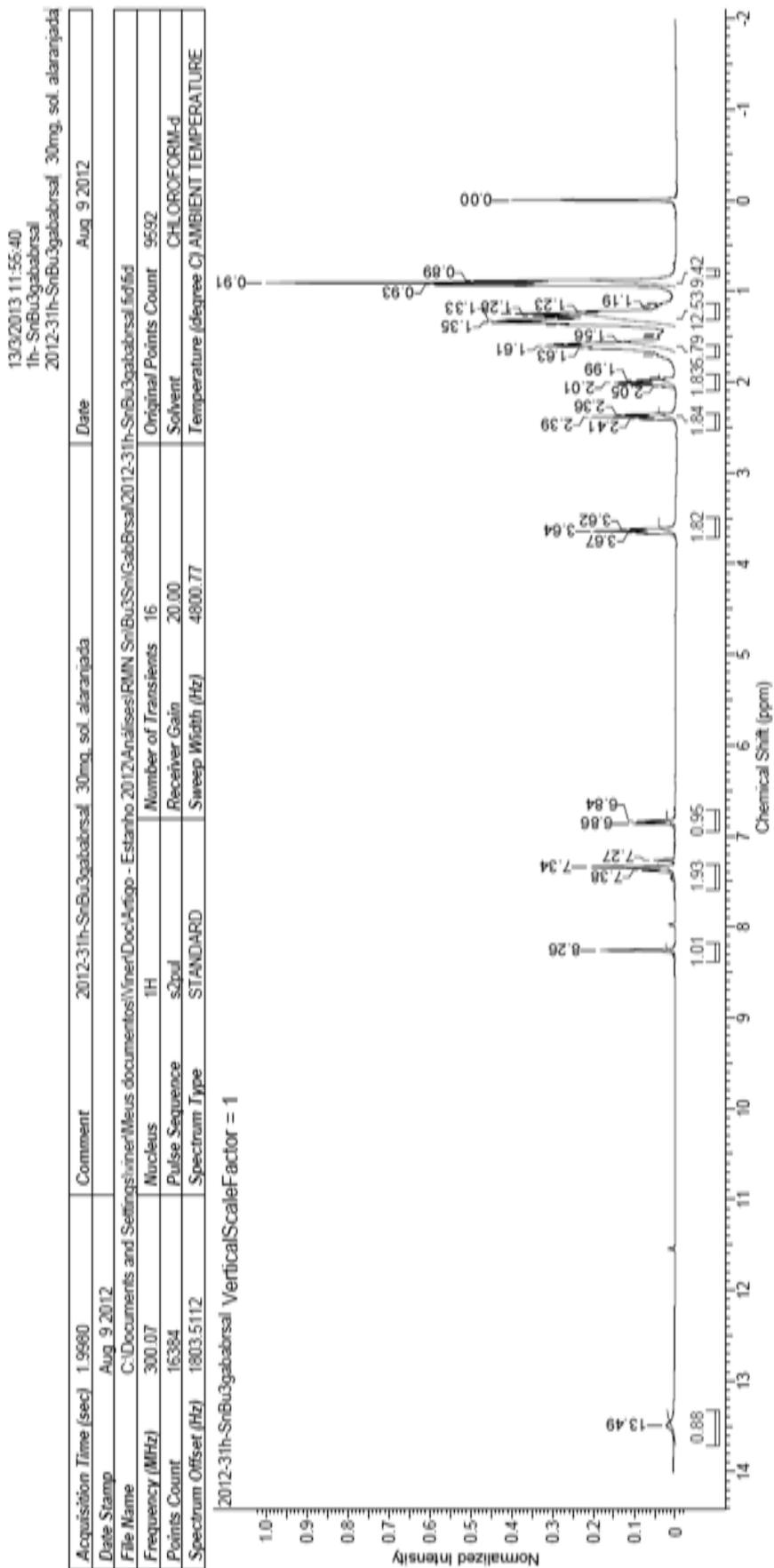
Anexo 2i. Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bababrsalH})]$  (3)

12/03/2013 22:10:14  
2012-31Sn-SnBu3BabaBrsal 20 mg. sol. amarela

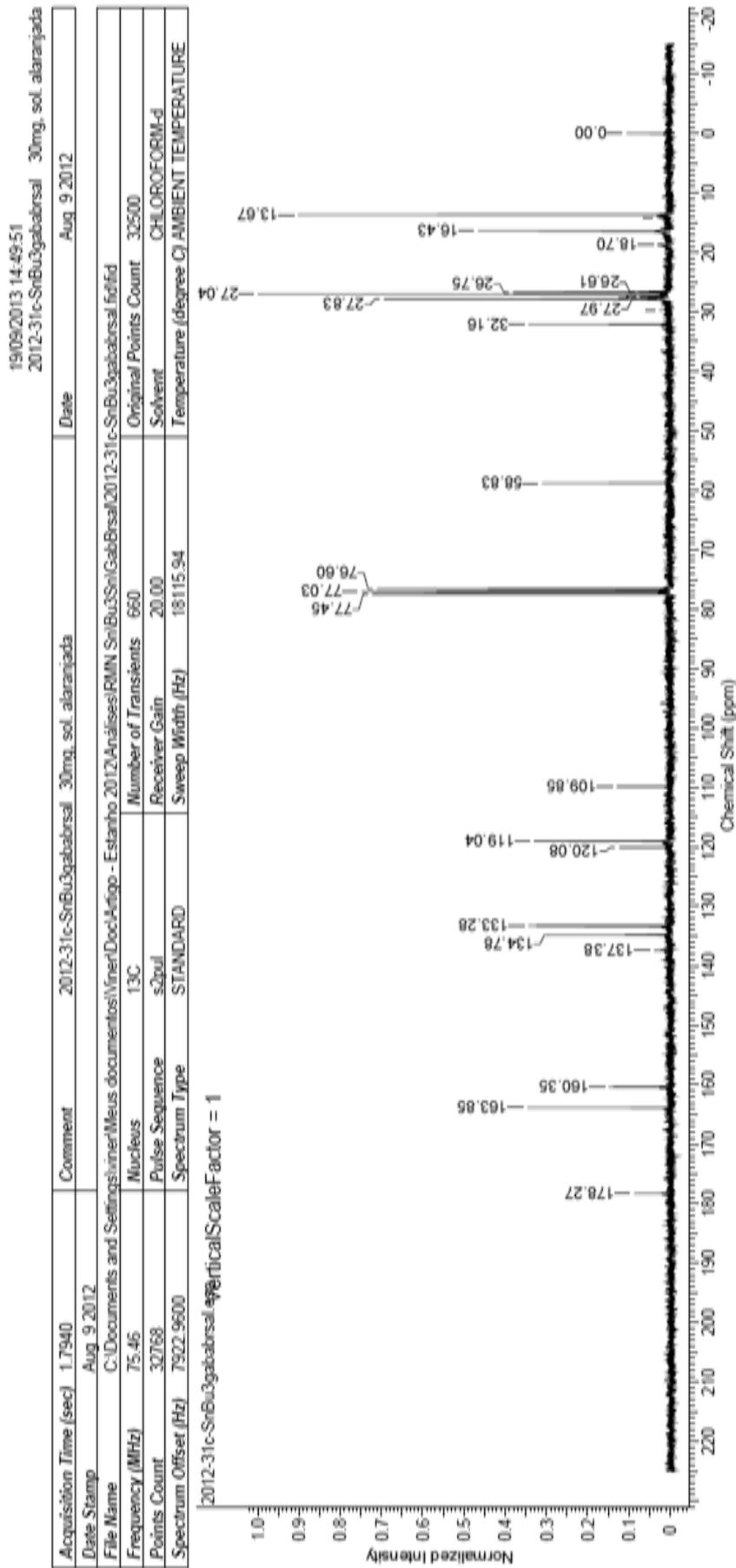
Acquisition Time (sec)	0.6400	Comment	2012-31Sn-SnBu3BabaBrsal 20 mg. sol. amarela	Date	Aug 2 2012
Date Stamp	Aug 2 2012	File Name	C:\Users\Vinier\Desktop\LD-BMManuscript\Organoelemental\LASIB\2012-31Sn-SnBu3BabaBrsal.fid	Original Points Count	56140
Frequency (MHz)	111.88	Nucleus	$^{119}\text{Sn}$	Solvent	CHLOROFORM-d
Points Count	65536	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	10.00
Spectrum Offset (Hz)	-21777.2344	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	87719.30
				Temperature (degree C)	AMBIENT TEMPERATURE



Anexo 2j. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo[Bu<sub>3</sub>Sn(gababrsalH)](4)



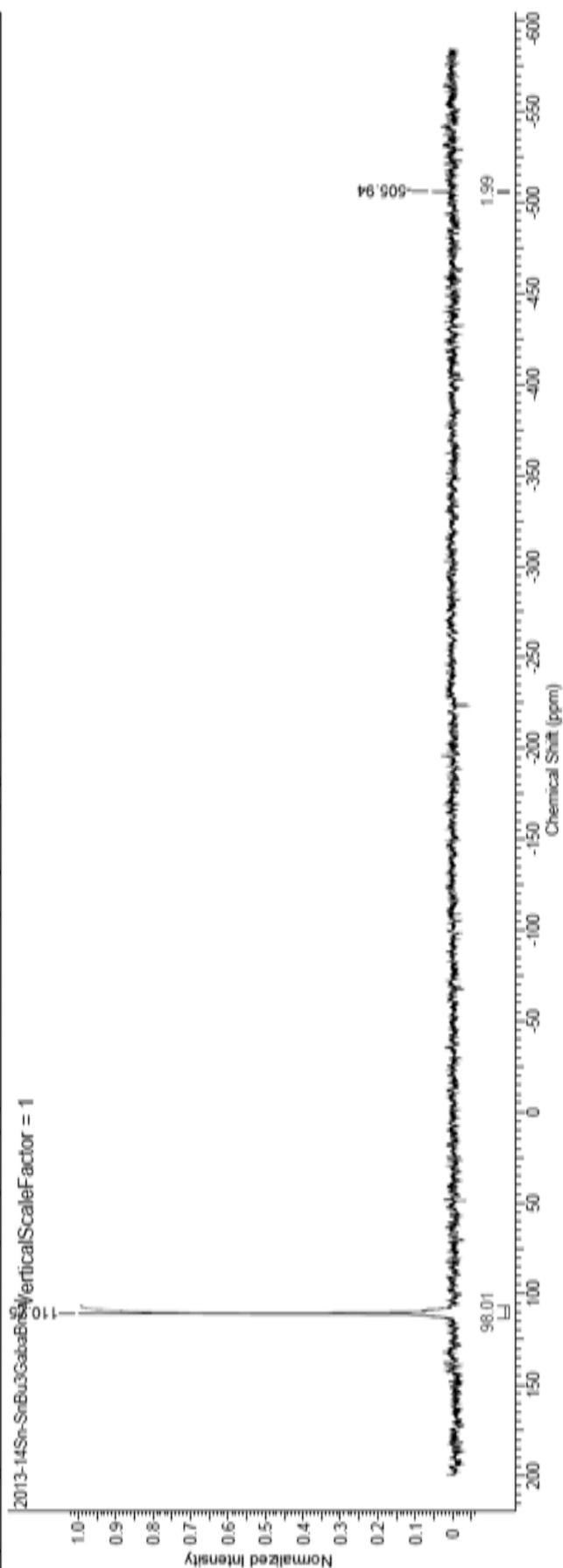
Anexo 2k. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{gababrsalH})]$  (4)



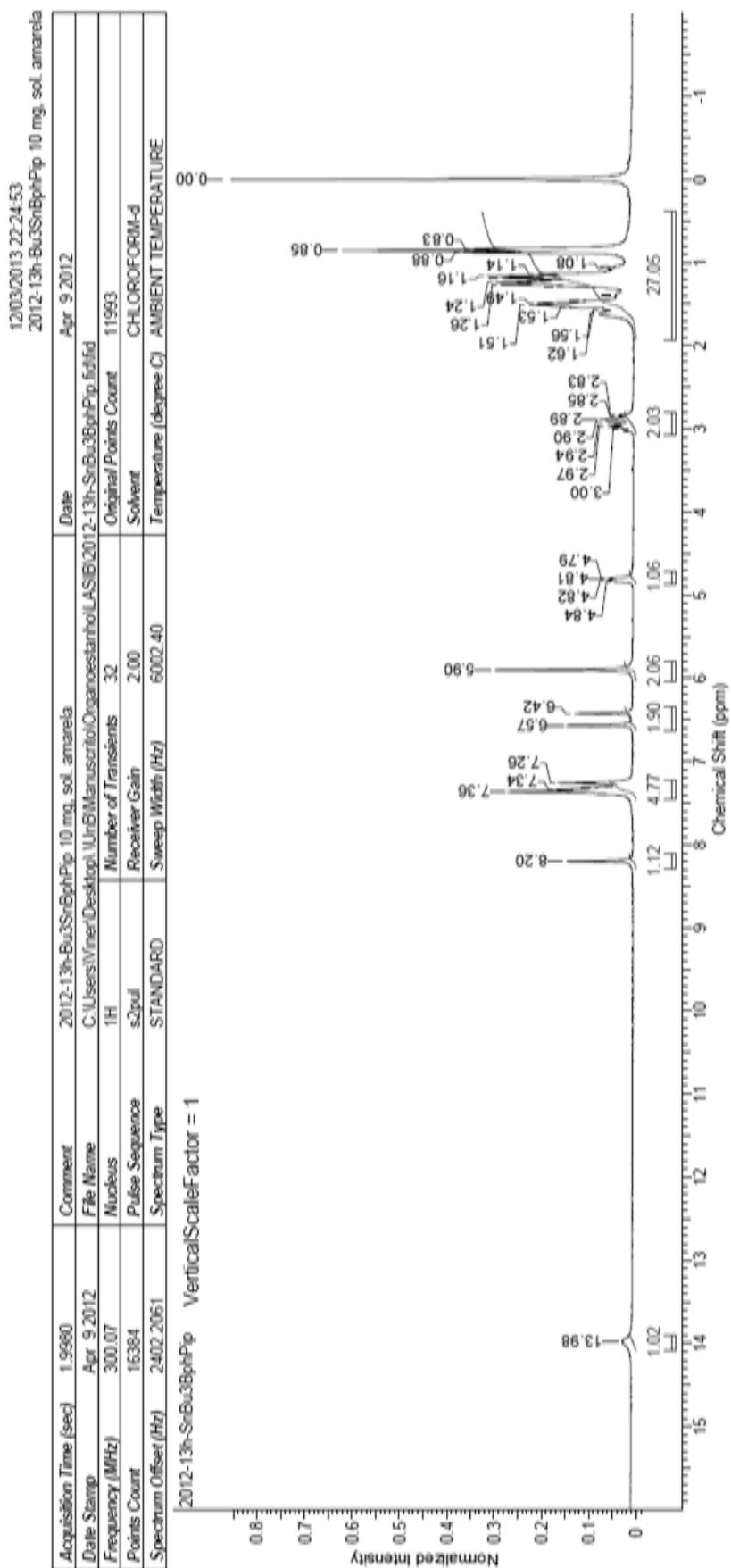
Anexo 2I. Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{gababrsalH})]$  (4)

24/04/2013 22:25:34  
2013-14Sn-SnBu3GabaBrsal 40 mg. sol. amarela

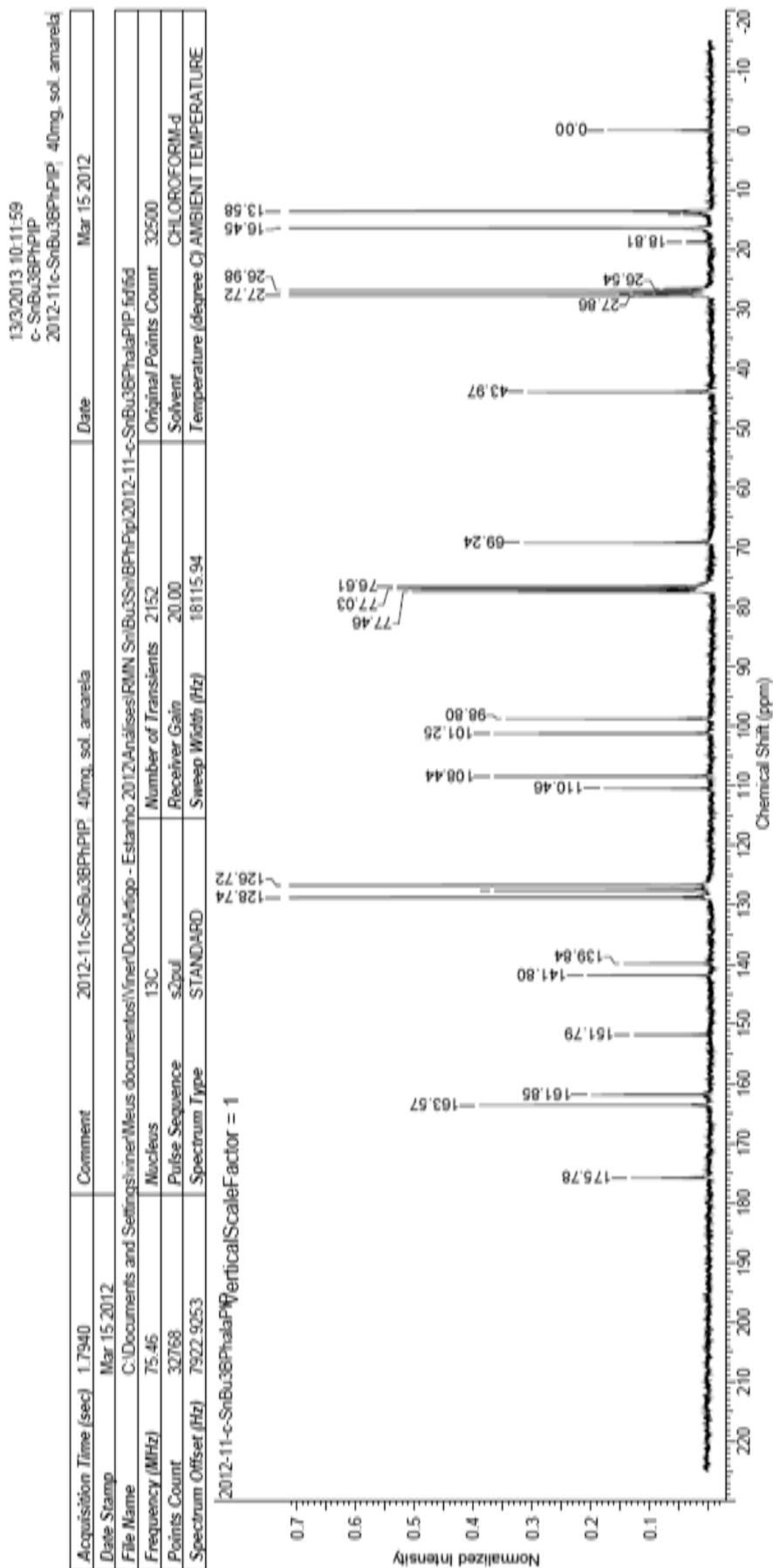
Acquisition Time (sec)	0.6400	Comment	2013-14Sn-SnBu3GabaBrsal 40 mg. sol. amarela	Date	Apr 4 2013
Date Stamp	Apr 4 2013	File Name	C:\Users\Vinier\Desktop\2013-14Sn-SnBu3GabaBrsal f1r1fid	Frequency (MHz)	111.88
Nucleus	$^{119}\text{Sn}$	Number of Transients	6386	Original Points Count	56140
Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	10.00	Solvent	none
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	87719.30	Temperature (degree C)	AMBIENT TEMPERATURE
		2013-14Sn-SnBu3GabaBrsalVerticalScaleFactor = 1			



Anexo 2m. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bphalpipH})]$  (5)

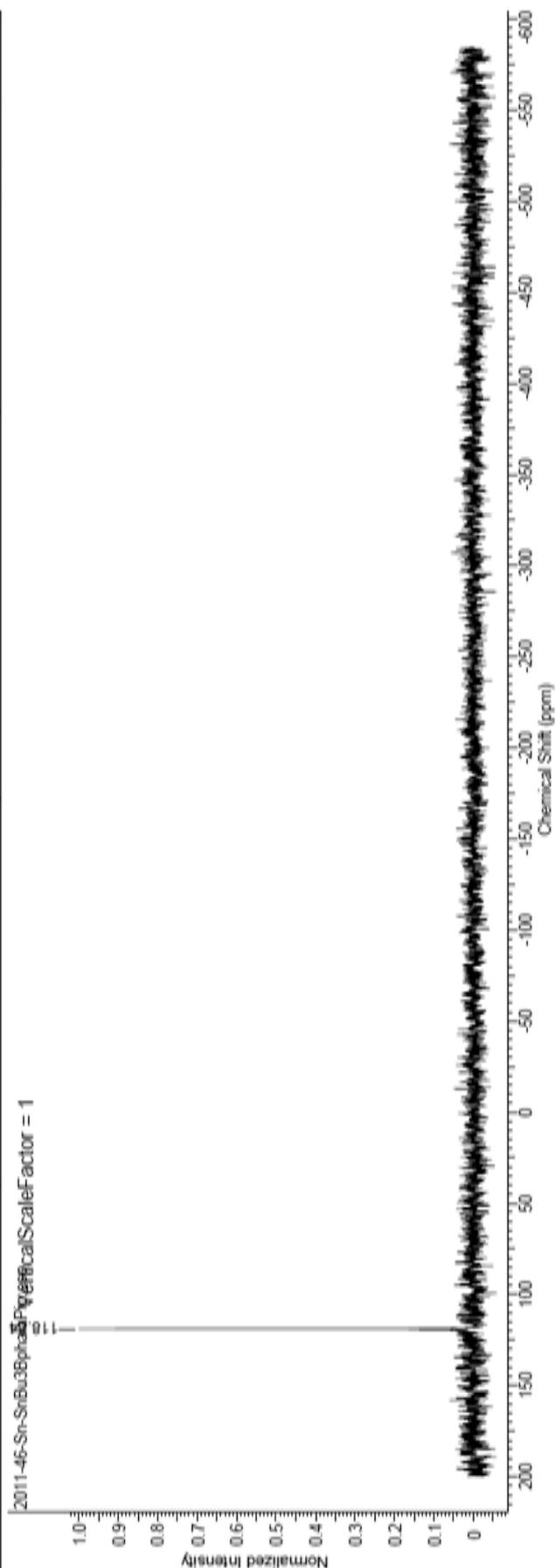


Anexo 2n. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bphalapiH})](5)$



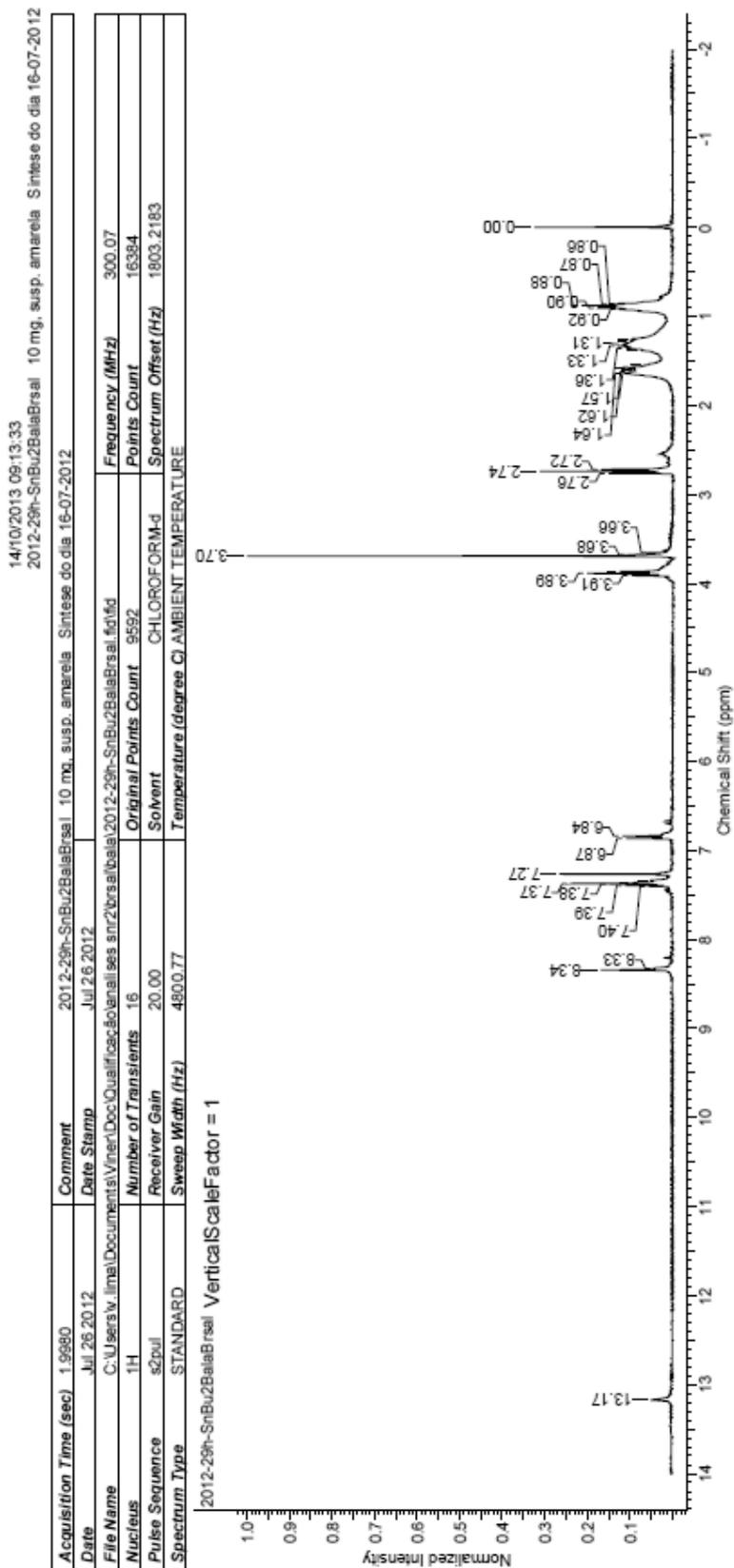
Anexo 2o. Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  do complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{bphalapiH})]$  (5)

Acquisition Time (sec)	0.3705	Comment	2011-46-Sn-SnBu3bphalapi_30_mg_sol_ amarela_spinner off	Date	Dec 6 2011
Date Stamp	Dec 6 2011				
File Name	C:\Documents and Settings\viner\Meus documentos\viner\Doc\Arqop - Estanho 2012\Analises\RMN_Sn\Bu3Sn\BFPip\2011-46-Sn-SnBu3bphalapi.fid.fid				
Frequency (MHz)	111.88	Nucleus	$^{119}\text{Sn}$	Original Points Count	32500
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	-21510.8789	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	AMBIENT
				Temperature	TEMPERATURE

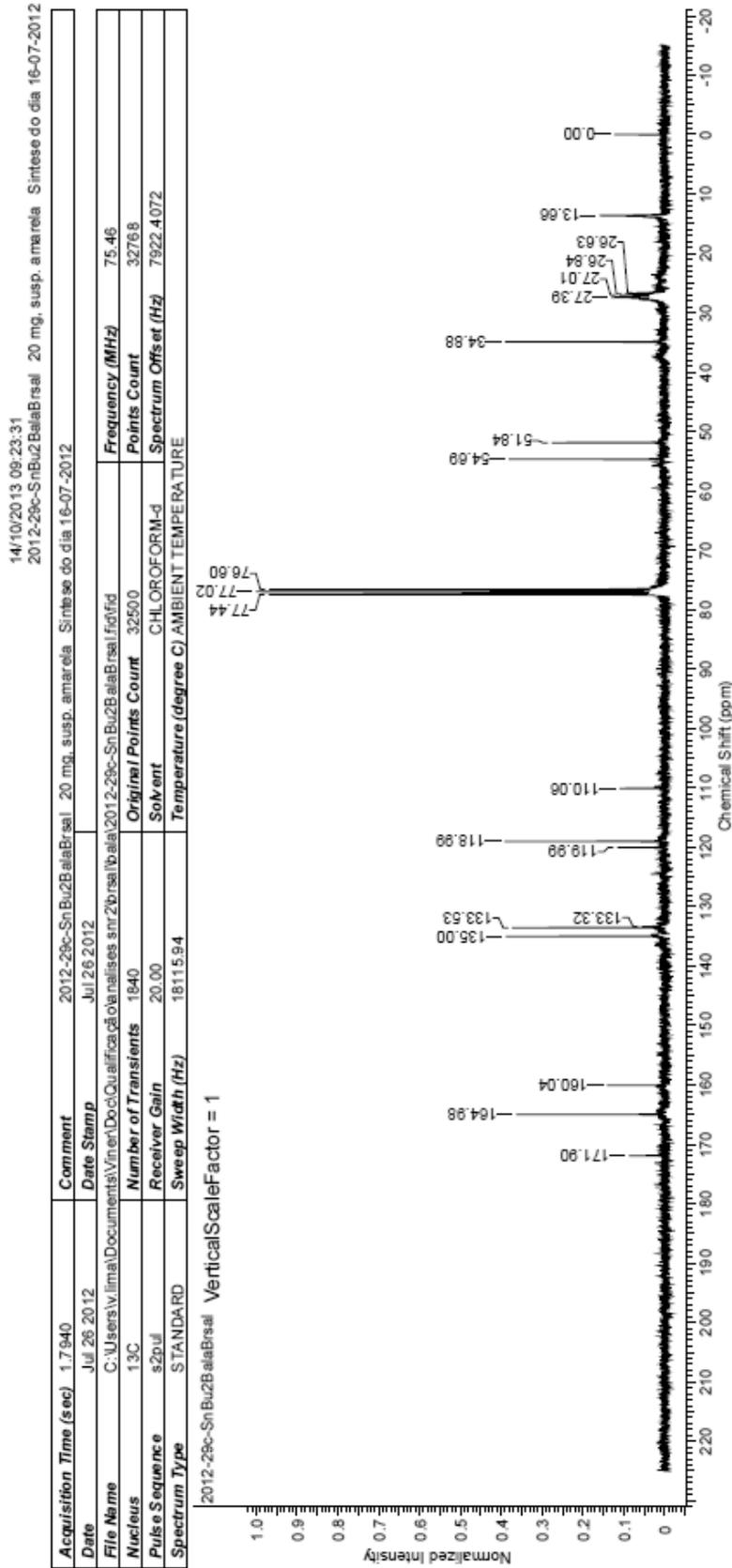


### Anexo 3. Espectros de RMN dos produtos de reações com o $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$

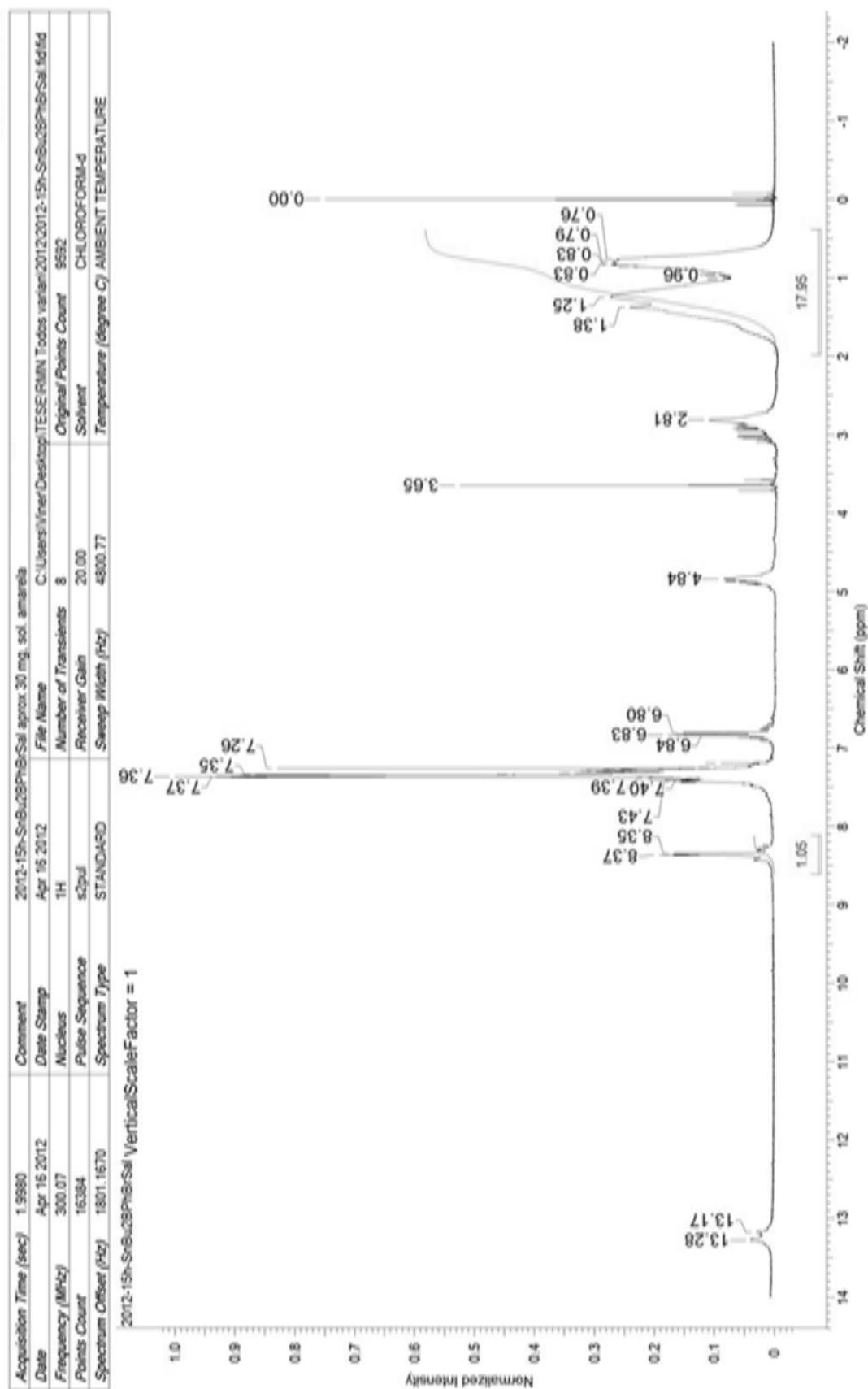
Anexo 3a. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a balabrsalH<sub>2</sub>



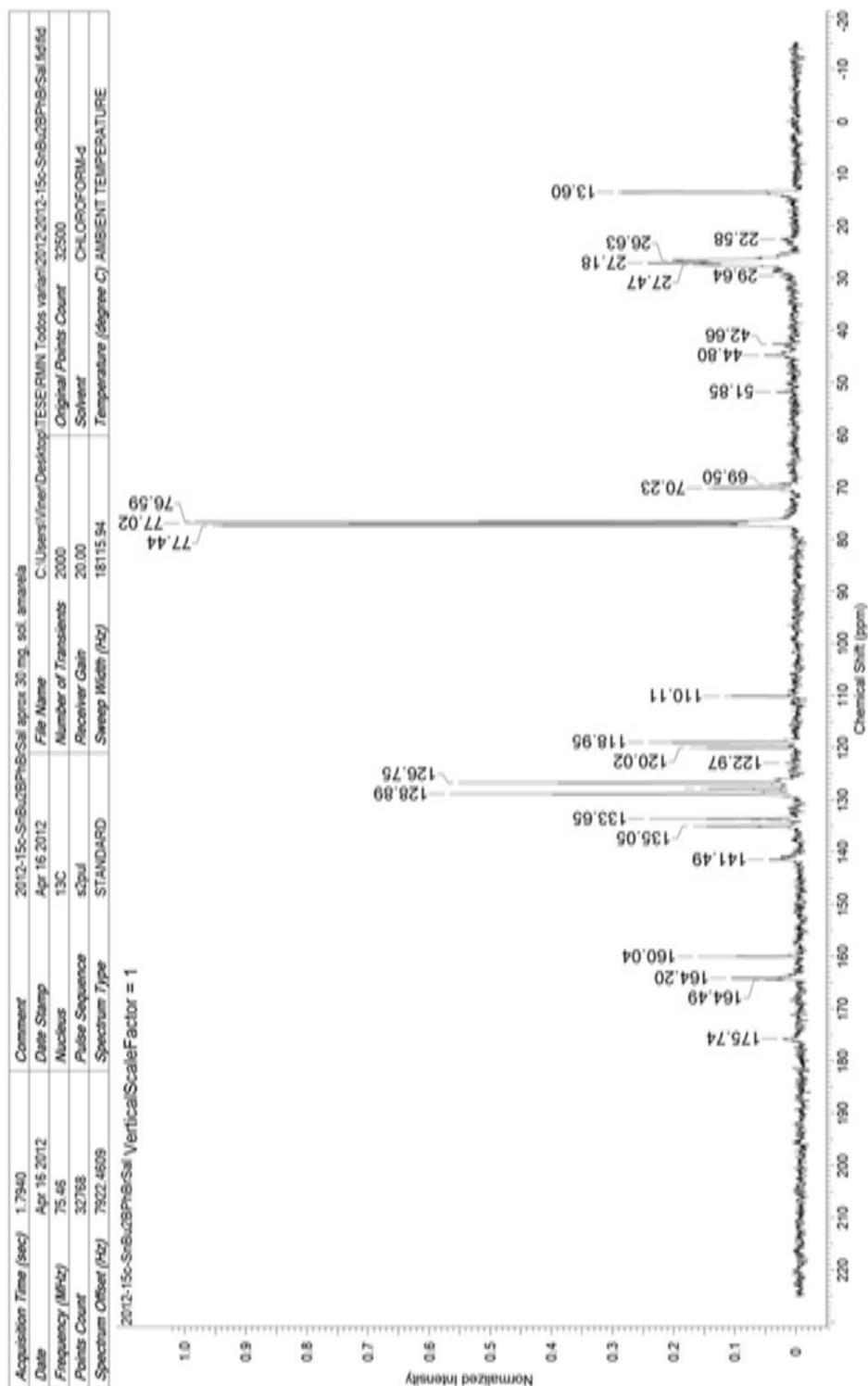
Anexo 3b. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a balabrsalH<sub>2</sub>



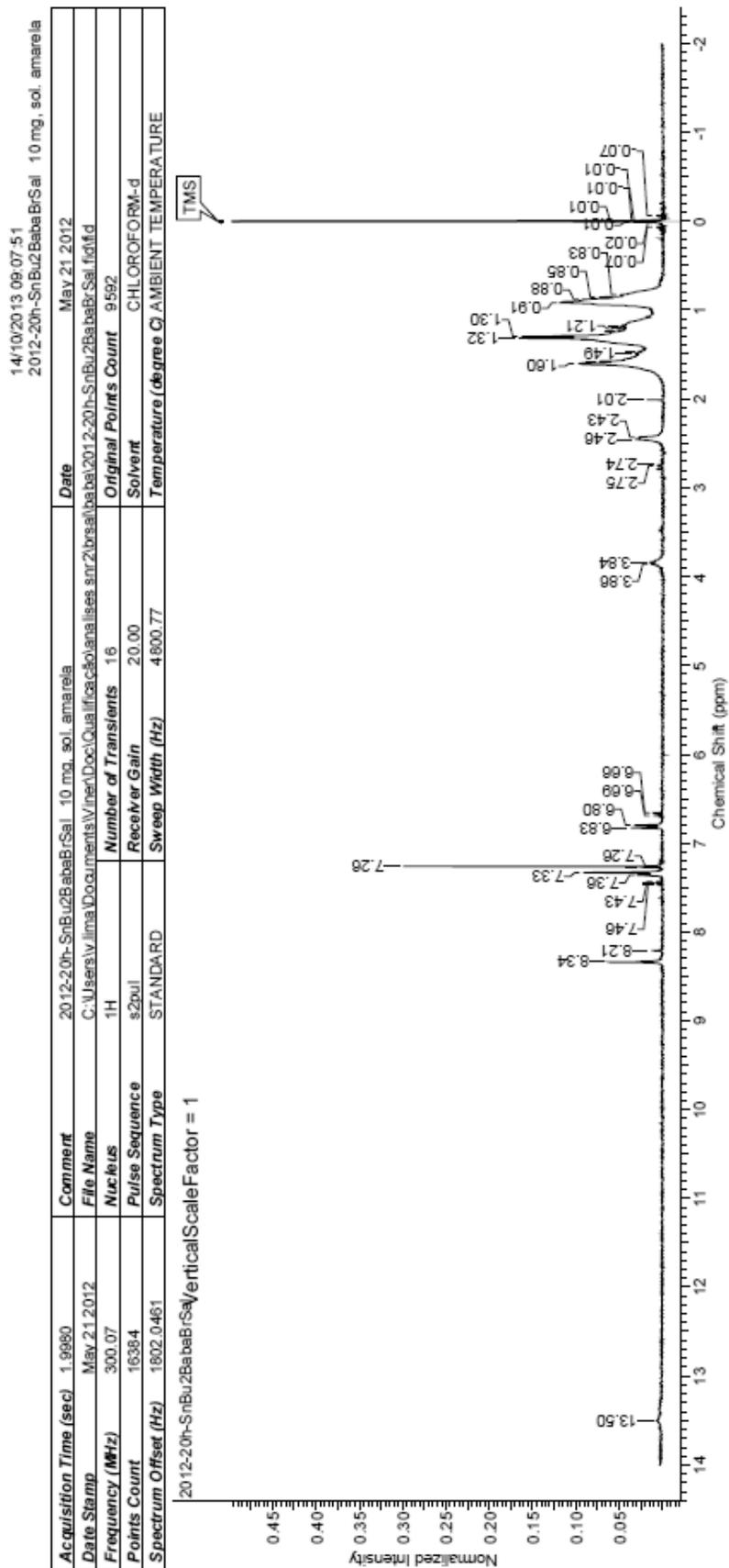
Anexo 3c. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a bphalabrsalH<sub>2</sub>



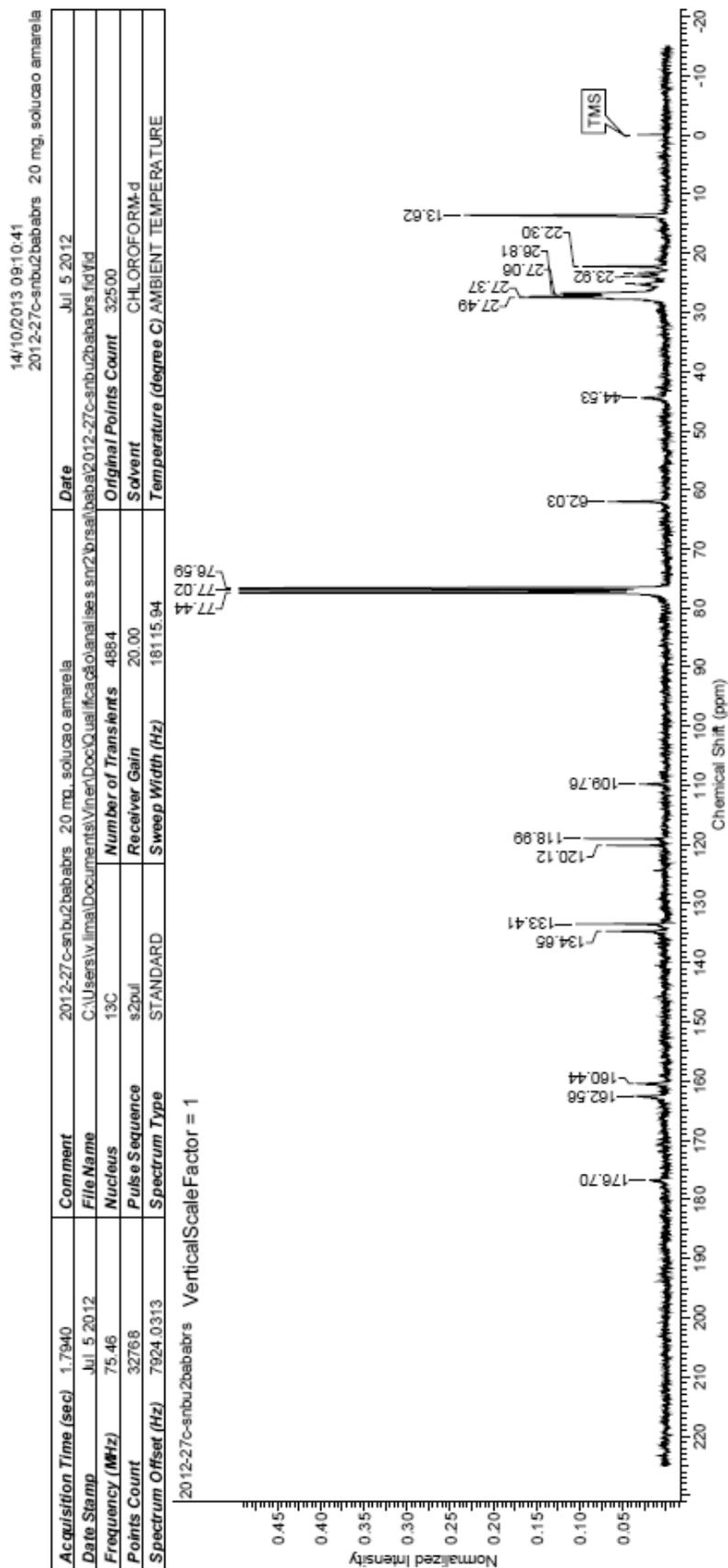
Anexo 3d. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a bphalabrsalH<sub>2</sub>



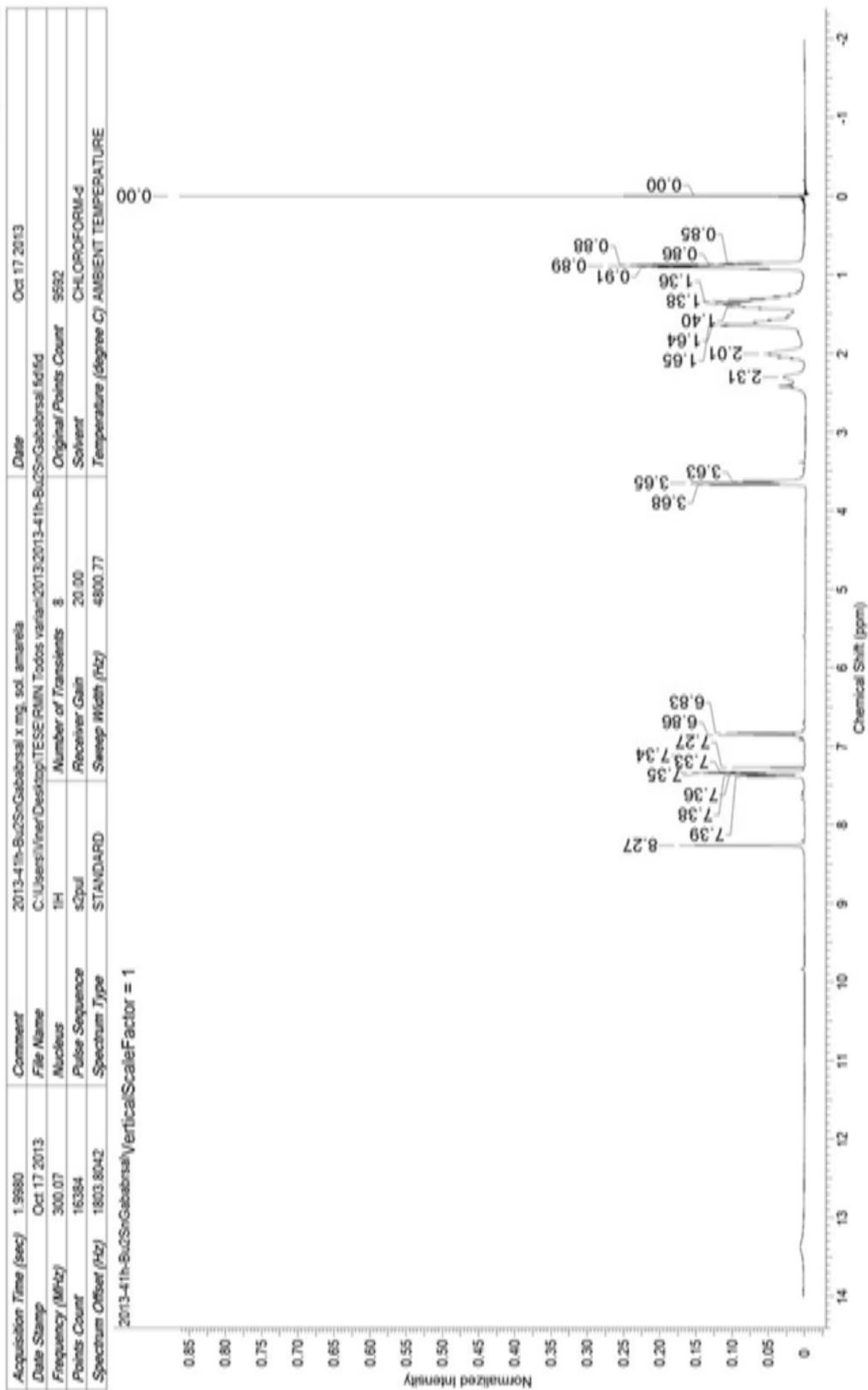
Anexo 3e. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a bababrsal $\text{H}_2$



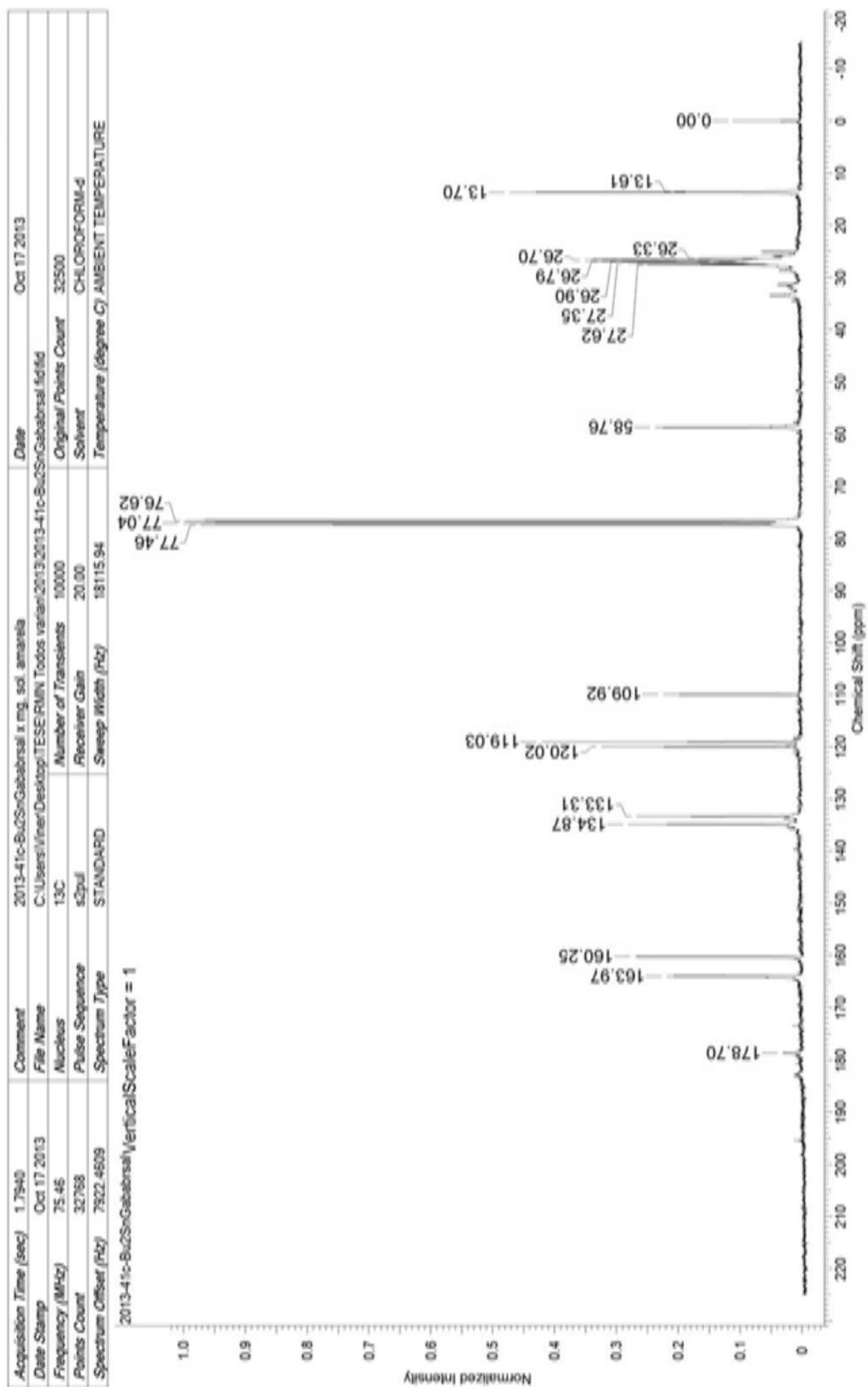
Anexo 3f. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto da reação do  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  com a bababrsalH<sub>2</sub>



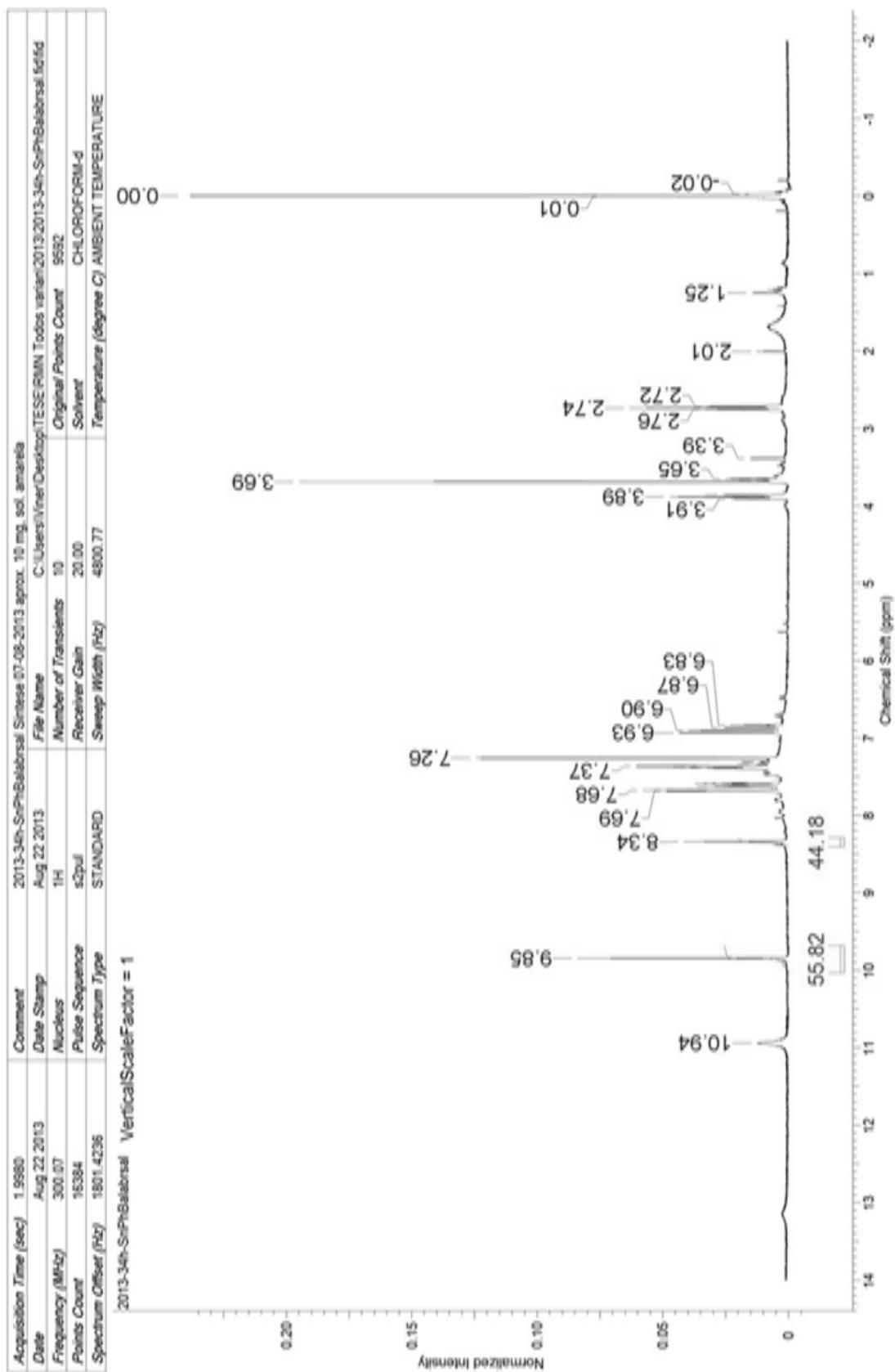
Anexo 3g. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação multicomponente entre o  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ , o ácido  $\gamma$ -aminobutírico e o 5-bromosalicilaldeído



Anexo 3h. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto da reação multicomponente entre  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ , o ácido  $\gamma$ -aminobutírico e o 5-bromosalicilaldeído



Anexo 4. Espectro de ressonância magnética de  $^1\text{H}$  do produto da reação do tricloro(fenil)estano com a balabrsalk<sub>2</sub>



Anexo 5. Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$  do produto da reação entre o complexo  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{balabrsalH})]$  e o  $[\text{N}(\text{Et})_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$

