



Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
UNESP



Polimorfismo nos Complexos de Trietanolamina dos Metais do Quarto Período.

Noelle Mariane do Nascimento

**Araraquara
2012**

NOELLE MARIANE DO NASCIMENTO

**Polimorfismo nos Complexos de Trietanolamina dos
Metais do Quarto Período.**

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto
Co-Orientador: Prof. Dr. Stanlei Ivair Klein

**Araraquara
2012**

FICHA CATALOGRÁFICA

N244p Nascimento, Noelle Mariane do
Polimorfismo nos complexos de trietanolamina dos
metais do quarto período / Noelle Mariane do Nascimento. –
Araraquara : [s.n], 2012
70 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Adelino Vieira de Godoy Netto
Coorientador: Stanlei Ivair Klein

1. Química inorgânica. 2. Compostos de coordenação.
3. Trietanolamina. 4. Bicina. I. Título.

NOELLE MARIANE DO NASCIMENTO

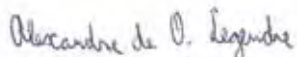
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 21 de agosto de 2012.

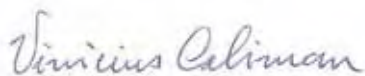
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Alexandre de Oliveira Legendre
Centro de Ciências Exatas – UFES, Vitória - ES



Prof. Dr. Vinícius Caliman
Instituto de Ciências Exatas– UFMG, Belo Horizonte - MG

DADOS CURRICULARES

1. Dados Pessoais

Nome: Noelle Mariane do Nascimento

Endereço Residencial: Alameda Paulista, 2128, Jardim Paulistano

Araraquara-SP, CEP: 14810-270

Telefone: (16) 31142515

Celular: (16) 97425939

e-mail: noelle.nascimento@yahoo.com.br

2. Formação Acadêmica

2011-2012 Mestrado em Química – Área de Concentração: Inorgânica:

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, IQ-UNESP,

Araraquara-SP

2006-2010 Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas:

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, IQ-UNESP,

Araraquara-SP

3. Atividades Científicas

3.1. Artigos Completos Publicados em Periódicos

Gasparotto, G.; Nascimento N. M.; Cebim, M. A.; Varela, J. A.; Zaghet, M. A. Effect of heat treatment on the generation of structural defects in LaTaO₄ ceramics and their correlation with photoluminescent properties. Journal of Alloys and Compounds, v.509, p. 9076-9078, 2011.

3.2. Estágio de Bacharelado

Pesquisa e Desenvolvimento de Polímeros Condutores

Uniwersytet Łódzki Wydział Chemii, Katedra Chemii

Departamento de Química Analítica e Inorgânica, Laboratório de Eletroquímica e Corrosão.

Duração: 240 horas

Narutowicza 65, 90-131 Łódź, Polônia.

3.3. Participação em Eventos Científicos

Curso: Redação Científica: Uma Abordagem Lógica

Ministrante: Prof. Dr. Gilson Volpato

Duração: 31/10/2011

Carga Horária: 8 hrs

Curso: Cristalografia

Ministrante: Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro

Duração: 06/02/2012 à 17/02/2012

Carga Horária: 80 hrs

3.4. Participação em Eventos Científicos com Apresentação de Trabalhos

Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, 28 a 31 de maio de 2012.

Dedico este trabalho à minha família, pela união,
força de vontade e fé que sempre me ensinaram

Agradecimentos

À Deus.

Ao Prof. Dr. Stanlei Ivair Klein, pela dedicação, paciência, apoio e suporte em todo o tempo de trabalho.

Ao Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto, pelo aprendizado, confiança e oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho.

Às minhas amigas Ana Paula e Gislaine, pela convivência e suporte em minhas horas de crise.

Às minhas amigas Sara Frejlich, Patrícia Arakaki, Talita Silva, Molíria, Carolina e Mônica Freitas por estarem sempre, sempre comigo, independente da distância, dificuldades e desafios da vida.

Aos meus amigos Vitor Hugo e Flávio Cardoso (Manaus) pela dedicação em todos os anos que estamos juntos.

Ao Eric Seiti Yamanaka pela paciência, dedicação, compaixão e solidariedade em todos os anos que passamos juntos.

Aos colegas do laboratório de Inorgânica: Silmar, Patrícia Bento, Ronaldo, Marcelo, Sara, Rodrigo, Chico, Cris e Homer, pelo suporte e ajuda em trabalhos.

Aos professores doutores do Departamento de Inorgânica.

Ao Dr. Oswaldo Treu Filho pelos cálculos teóricos e dedicação.

Ao Dr. Hernane Barud, pelo apoio, inovação e bom humor sempre.

Ao Dr. Nivaldo, pela dedicação e atenção.

Ao Prof. Dr. Carlos B. Pinheiro e ao Serginho, por me ajudarem nas caracterizações dos compostos.

Epígrafe

A mente que se abre a uma nova idéia jamais retorna ao tamanho original.

Albert Einstein

Imaginação é mais importante que conhecimento.

Albert Einstein

...seja quem você for, seja qualquer posição que você tenha na vida, nível altíssimo ou mais baixo social, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor, e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira, você chega lá.

Ayrton Senna

Não é o amor que sustenta o relacionamento. É o modo de se relacionar que sustenta o amor.

Autor Desconhecido

Tudo o que a mente do homem pode conceber ela pode alcançar.

W. C. Stone

Resumo

Devido a contradições presentes na literatura quanto à natureza dos complexos dos metais do quarto período da tabela periódica com o ligante tris(2-hidroxietil)amina (trietanolamina) (TEAH_3), uma reinvestigação foi feita consistindo na exploração das possibilidades do ligante em formar dímeros ou até polímeros com a propriedade de polimorfismo com sais dos metais de transição Co^{2+} e Cu^{2+} . Com o metal representativo Zn^{2+} , os compostos não apresentaram a propriedade de se cristalizarem em mais de uma estrutura cristalográfica distinta.

Os complexos $[\text{MCl}(\text{TEAH}_2)]$ foram preparados a partir de misturas de soluções de MCl_2 e TEAH_3 em várias proporções, e os produtos foram caracterizados pela espectroscopia no infravermelho e difratometria de raios-X (em pó e em monocristal). Durante as tentativas de obtenção de monocristais dos complexos $[\text{MCl}(\text{TEAH}_2)]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) em álcool isoamílico, observou-se a oxidação inusitada do ligante TEAH_2 coordenado, obtendo-se derivados de fórmula geral $[\text{M}(\text{bic})_2]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$). A determinação da estrutura molecular e cristalina do monocristal de $[\text{Cu}(\text{bic})_2]$ obtido foi realizado pelo Prof. Dr. Carlos B. Pinheiro, da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Palavras-chave: Bicina. Complexo. Polimorfismo. Trietanolamina.

Abstract

Due to contradictions in the literature as to the nature of the complexes of metals of the fourth period of the periodic table with the ligand tris(2-hydroxyethyl) amine (triethanolamine) (TEAH₃), a reinvestigation was made consisting in exploring the possibilities of the ligand to form dimers or even polymers with the property of polymorphism with salts of transition metals Co²⁺ and Cu²⁺. With the metal representative Zn²⁺, the compounds did not show the property to crystallize in more than one different crystal structure.

The complexes [MCl(TEAH₂)] were prepared from mixtures of solution of MCl₂ and TEAH₃ in various proportions, and the products were characterized by infrared spectroscopy and X-ray diffraction (powder and single crystal). During attempts to obtain crystals of the complexes [MCl(TEAH₂)] (M = Co, Cu, Zn) in isoamyl alcohol, was observed unusual oxidation of TEAH₂ coordinated that yield derivatives of formula [M(bic)₂] (M = Co, Cu, Zn). The determination of crystal and molecular structure of the single crystal of [Cu(bic)₂] obtained was carried out by Professor. Dr. Carlos B. Pinheiro, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Keywords: Bicine. Complex. Polymorphism. Triethanolamine.

Notações e Abreviaturas

TEAH₃	Trietanolamina , tris(β -hidroxietil)amina
TEAH₂	Trietanolamina monodesprotonada
TEAH	Trietanolamina bidesprotonada
TEAH₄Cl	Cloridrato de TEAH ₃
M	Metais (Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺)
MX₂	Haleto de metal
H₃bic	Ácido N, N-bis(2-hidroxietil)amino acético
H₂bic	Acetato da bicina
IV	Espectroscopia na região do Infravermelho
DMSO	Dimetilssulfóxido
DRX	Difratometria de Raios-X

Lista de figuras

Figura 1- Diferente morfologia para o complexo $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{ppz-H})_2]$.	15
Figura 2- Estrutura da molécula de TEAH_3 .	16
Figura 3- Proposta estrutural a) binuclear (bipirâmides trigonais); b) monomérica (tetraédrica).	18
Figura 4- Proposta estrutural para os supostos dímeros de Zn^{2+} com a) haletos em...	19
Figura 5- Proposta estrutural do suposto complexo $[\text{NiCl}_2(\text{TEAH}_3)_2]$.	19
Figura 6- Proposta estrutural para o suposto complexo $[\text{CoCl}(\text{TEAH}_2)]$.	21
Figura 7- Proposta estrutural para o suposto complexo binuclear de cobalto.	22
Figura 8- Proposta dos supostos compostos $[\text{M}(\text{TEA})_2]\text{Cl}_2$, ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}).	23
Figura 9- Proposta do suposto complexo $[\text{ZnCl}(\text{TEAH}_2)]$.	23
Figura 10- Proposta do suposto complexo $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TEAH}_2)_2]$.	24
Figura 11- Estrutura octaédrica para o complexo $[\text{ZnCl}(\text{TEAH}_2)]$.	25
Figura 12- Estrutura de $[\text{Cl}_3\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Zn}(\text{TEAH}_2)\text{H}_2\text{O}]$.	25
Figura 13- Formato côncavo adquirido pela TEA perante coordenação metálica ($\text{Z}=\text{Cl}^-$, Br^-).	26
Figura 14- Estrutura do complexo de Co^{2+} : carbonos C(32) e C(32') foram omitidos por clareza.	27
Figura 15- Estrutura para o complexo $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$.	28
Figura 16- Estrutura para o complexo $[\text{Cu}(\text{TEAH}_2)\text{Cl}]$.	29
Figura 17- Estrutura do dímero $[\text{Cu}(\text{DEAH}_2)(\text{teofilinato})]_2$, ressaltando a ponte envolvendo os	31
Figura 18- Estrutura para o complexo $[\text{Cu}(\text{TEAH})]_4$.	32
Figura 19- Propostas estruturais dos supostos complexos de Co^{2+} sintetizados por Masoud e colaboradores.	33
Figura 20- Propostas estruturais dos supostos complexos $[\text{NiCl}_2(\text{TEAH}_3)2\text{H}_2\text{O}]$ e	33
Figura 21- Propostas estruturais dos supostos complexos de Cu^{2+} .	34
Figura 22- Propostas estruturais dos supostos complexos de Zn^{2+} .	35

Figura 23- Purificação dos complexos $[MCl(TEAH_2)]$.	38
Figura 24- Preparação dos complexos $[M(bic)_2]$, $M=Cu, Cu, Zn$.	40
Figura 25- Estrutura do cloridrato de $TEAH_3$.	42
Figura 26- Espectro na região do infravermelho dos cloridratos de $TEAH_3$.	43
Figura 27- Representação dos anéis presentes no cátion $TEAH_4^+$.	44
Figura 28- Espectro na região do infravermelho do complexo $[CuCl(TEAH_2)]$ (1).	45
Figura 29- Espectro na região do infravermelho dos complexos (1), (2) e (3).	46
Figura 30- Comparação dos espectros de IV do cloridrato de $TEAH_3$ com o complexo (1).	47
Figura 31- Comparação dos espectros de IV do cloridrato de $TEAH_3$ com os complexos.	48
Figura 32- Espectros de IV dos complexos (1), (2) e (3) comparados com os complexos (4).	49
Figura 33- Difrátogramas de Raios-X: Comparação entre complexos de Kovbasyuk ...	50
Figura 34- Difrátogramas de Raios-X: Comparação entre complexos (1) e (4).	52
Figura 35- Difração de Raios-X de Viossat e. al. ²⁶ (preto) e complexo (1) (verde).	53
Figura 36- Comparação de difratogramas: Complexo (4) (verde) com Kovbasyuk et al. ⁷ (azul).	54
Figura 37- Comparação de difratogramas: Complexo (4) (em azul destacado) com Kovbasyuk	55
Figura 38- Células Unitárias para os arranjos cristalinos do complexo $[CuCl(TEAH_2)]$ de:	56
Figura 39- Difractometria de Raios-X (método do pó): Complexos (2) e (5).	57
Figura 40- Difractometria de Raios-X (método do pó): Complexos (3) e (6).	58
Figura 41- Espectro de Absorção no Infravermelho dos estiramentos Cu-N e Cu-O entre 700 e.	59
Figura 42- Complexo (9) obtido pela recristalização de (1) em DMSO/álcool isoamílico.	61
Figura 43- Comparação dos espectros na região do IV de 1000 a 400 cm^{-1} do polimorfo verde.	62
Figura 44- Estrutura obtida por difração de raios-X em monocristal do complexo (9).	63

Figura 45- Estrutura obtida por difração de Raios-X de monocristal de Thakuria et al.³⁸.
..... 64

Figura 46- Espectro na região do IV para os complexos $[M(\text{bic})_2]$, $M=\text{Cu}$, Co e Zn ,..... 66

Lista de tabelas

Tabela 1- Ponto de fusão /decomposição* e análise elementar dos compostos.....	39
Tabela 2- Valores de $2\theta/^\circ$ para as espécies $[\text{MCl}(\text{TEAH}_3)]$	52
Tabela 3- Principais distâncias de ligação e ângulo para o complexo (9).	64

Sumário

1	Introdução	15
1.1	Polimorfismo:	15
1.2	Levantamento Histórico:	16
2	Materiais e Métodos	36
2.1	Técnicas Instrumentais	36
3	Procedimento Experimental	37
3.1	Reagentes:	37
3.2	Solventes:	37
3.3	Preparo das soluções estoque:	37
3.4	Síntese dos complexos de TEA com Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} :	38
3.5	Síntese de complexos de Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} contendo N, N-bis(2-bihidroxiethyl)glicina (bicina) $[\text{MCl}(\text{TEAH}_2)]$:	39
4	Resultados e Discussões	41
4.1	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho:	41
4.1	Difratometria de Raios-X:	50
4.1	Obtenção do Monocristal:	60
4.2	Determinação da estrutura molecular e cristalina de (9) por cristalografia de raios-X: o complexo $[\text{Cu}(\text{bic})_2]$:	63
4.3	A síntese dos glicinatos de Co^{2+} e Zn^{2+} :	65
5	Conclusão	67
	Referências	68

1 INTRODUÇÃO

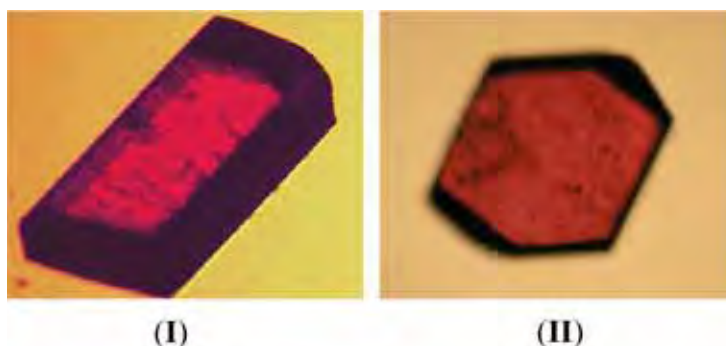
1.1 Polimorfismo:

Polimorfismo é a habilidade que alguns compostos possuem de se cristalizarem em mais de uma estrutura cristalográfica distinta¹. Apesar de compostos polimorfos apresentarem a mesma identidade química, diferenciam-se em densidade, estabilidade física, ponto de fusão, cor, dureza, estabilidade química, velocidade de dissolução em diferentes solventes, higroscopicidade, entre outros².

Por todo o século XX e início do presente século, a necessidade de controlar a formação de determinado polimorfo tem sido um importante objetivo na Química Industrial e, mais recentemente, na indústria farmacêutica, devido à biosseletividade, pois diferentes formas podem afetar a eficácia de drogas no organismo³. O controle da estrutura cristalina favorável depende do tipo de solvente, temperatura e concentração da mistura reacional⁴.

Embora tradicionalmente o fenômeno de polimorfismo seja bem estabelecido em substâncias orgânicas, seu papel em compostos de coordenação e organometálicos vem atraindo cada vez mais interesse da comunidade científica. Um exemplo ilustrativo é observado no trabalho de Manna et al.⁵, no qual foi comprovado a propriedade de polimorfismo nos complexos de $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{ppz-H})_2]$ (ppz, piperazina), Figura 1:

Figura 1- Diferente morfologia para o complexo $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{ppz-H})_2]$.



Fonte: (Manna et al., 2008)

Apesar de possuírem seu sistema cristalino descrito como monoclinico para as estruturas demonstradas, a célula unitária não possui as mesmas dimensões.

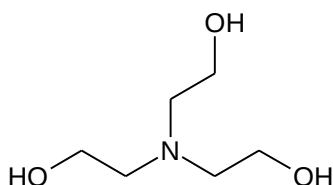
Cita-se como exemplo também o trabalho de Nomiya et al.⁶ que caracterizaram três diferentes polimorfos de Cu^{2+} com hinoquitil ($[\text{Cu}(\text{hino})_2]$) e definiram as diferentes atividades antimicrobiais de cada um deles.

Os polimorfos são encontrados, de maneira geral, com nomenclaturas relativas à estrutura cristalina, números romanos, árabes e até letras gregas. Na literatura é comum encontrar-se várias definições relativas à nomenclatura, pois não há um determinado padrão.

1.2 Levantamento Histórico:

A base orgânica tris- β -hidroxietil-amina (Figura 2) (TEAH_3) é de grande importância para estudos envolvendo polimorfismo⁷ com metais de transição e representativos. Como ligante, a TEAH_3 é muito versátil, pois é capaz de se coordenar de forma mono, bi, tri e/ou tetradentada ao metal.

Figura 2- Estrutura da molécula de TEAH_3 .



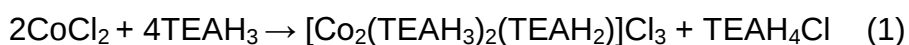
Fonte: (A autora)

Um dos estudos pioneiros de complexos de TEAH_3 com metais foi realizado pelos cientistas Duff e Steer⁸ na Inglaterra em 1932. Estudando a interação entre sais de metais com a base orgânica, os autores se depararam com os primeiros complexos contendo TEAH_3 identificados por eles como não usuais. Eles obtiveram o composto de Co^{2+} (cor púrpura) quando trietanolamina era misturada com $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa, a 40°C . O precipitado foi então separado em pequenas placas e a mistura foi resfriada. O complexo de Ni^{2+} (sólido azul) foi sintetizado a partir da adição de etanol a uma mistura de MCl_2 com TEAH_3 . Já, o derivado de Cu^{2+} (sólido azul escuro) foi preparado a

partir da dissolução de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em solução aquosa de trietanolamina contendo propan-2-ona, seguida da filtração da solução.

Apesar da síntese com a utilização de NiCl_2 gerar um composto de adição ($\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{TEAH}_3$) cristalino, o composto de Co^{2+} precipitou na forma de um complexo $[\text{CoCl}(\text{TEAH}_2)]$ (cor púrpura). Embora este composto se decompusesse em água quente, quando dissolvido em NaOH transformou-se em $\text{Na}[\text{CoO}(\text{TEAH}_2)]$ (marrom), evidenciando que não se tratava de um simples aduto de TEAH_3 com CoCl_2 .

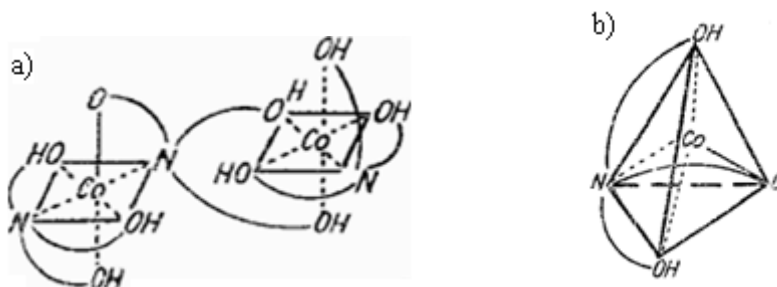
Na Alemanha no mesmo ano, Hieber e Levy⁹ dissertaram no artigo intitulado “Sobre o Comportamento Químico dos Complexos com Etilenoaminas”, das afinidades dos sítios de coordenação do nitrogênio em relação aos oxigênios do mesmo ligante em relação a um metal de transição, utilizando a mono-, di- e trietanolamina. Partindo-se de soluções alcoólicas de CoX_2 ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^-) seguida da adição de TEAH_3 , sintetizaram compostos de cor vermelha. A equação 1 representa a formação do composto:



Os complexos obtidos foram então separados do quase insolúvel cloridrato da base (TEAH_4Cl), subproduto proveniente da alcoólise dos grupos hidroxila das álcool aminas com o auxílio de um soxhlet

Para o composto cuja razão $\text{Co}^{2+}/\text{Cl}^-$ encontrada de 2:3, propunham-se estruturas binucleares, que também equilibra as cargas das espécies ($2\text{Co}^{2+}=3\text{Cl}^-+\text{TEAH}_2^-$) (Figura 3 a), e para o congênere de Br^- cuja razão $\text{Co}^{2+}/\text{Br}^-$ encontrada foi de 1:1, propuseram uma estrutura na qual a geometria de coordenação do metal é tetraédrica, fato comum para a química do cobalto¹⁰ (Figura 3 b):

Figura 3- Proposta estrutural a) binuclear (bipirâmides trigonais); b) monomérica (tetraédrica).



Fonte: (Adaptado de Hieber, W.; Levy, E., 1933)

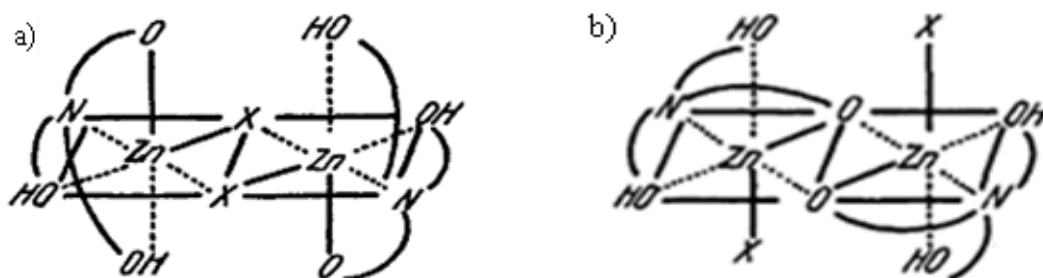
Na proposta estrutural binuclear $[\text{Co}_2(\text{TEAH}_3)_2(\text{TEAH}_2)]\text{Cl}_3$ (Fig. 3-a), foi sugerido que o ligante monodesprotonado (TEAH_2) se coordena entre os dois metais. Tais complexos, apesar de insolúveis na maioria dos solventes comuns, foram descritos como solúveis em água.

Em uma posterior publicação, Hieber e Levy¹¹ aqueceram uma mistura de haletos de Zn^{2+} ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) e trietanolamina na proporção molar de 1:1 em metanol, filtrando o conteúdo ainda quente (equação 2):



O produto, obtido a partir do filtrado, ainda seria contaminado pelo cloridrato da base, mas os cristais com formato de agulhas contendo os metais foram separados. A composição 1:1 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cl}^-$ desse material levou os autores a proporem dímeros similares aos de Co^{2+} , não excluindo neste caso, a possibilidade de as pontes entre os metais estar ocorrendo através dos haletos. As estruturas originalmente propostas são mostradas na Figura 4:

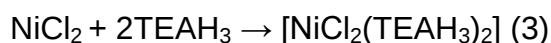
Figura 4- Proposta estrutural para os supostos dímeros de Zn^{2+} com a) haletos em ponte (X=Cl e/ou Br); b) oxigênios em ponte.



Fonte: (Hieber, W.; Levy, E., 1934)

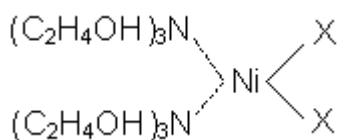
A partir desses trabalhos parecia que a alcoólise da trietanolamina, em presença de sais de metais de transição e mesmo de metais representativos, seria um fato comprovado.

Em 1933, Tettamanzi et al.¹², após sintetizar complexos de metais alcalinos terrosos e de transição, propôs a provável estrutura do composto de Ni^{2+} . O complexo $[NiCl_2(TEAH_3)_2]$ precipitou quando solução aquosa aquecida de $NiCl_2$ com $TEAH_3$ foram misturadas (equação 3):



Os autores supuseram a possível estrutura do composto $[NiCl_2(TEAH_3)_2]$ (azul) como sendo:

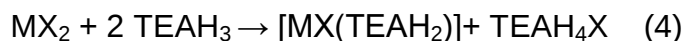
Figura 5- Proposta estrutural do suposto complexo $[NiCl_2(TEAH_3)_2]$.



Fonte: (A autora)

Continuando o trabalho, em parceria com Garelli¹³, publicaram mais um artigo, afirmando que os compostos de Zn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} na reação com o mesmo ligante envolvem dupla decomposição com a formação de compostos em que um ou mais átomos metálicos substituem os hidrogênios dos grupos

hidroxílicos do ligante. Os produtos foram classificados como haletos-alcoolatos mistos, segundo a equação 4:

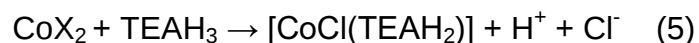


O trabalho foi retomado décadas mais tarde na Inglaterra (1968), por Hughes e Rutt¹⁴, em que logo no início citam que pouca atenção foi dada aos complexos de trietanolamina, exceto os trabalhos de Tetamanzzi et al.¹², Hieber et al.^{9,11} e Duff et al.⁸, que propiciaram informações apenas sobre as formações e estequiometrias dos complexos. Naquele trabalho os complexos $([\text{M}(\text{TEAH}_3)_2]\text{X}_2)$ foram preparados a partir da adição de TEAH_3 às soluções alcoólicas de MX_2 (M= Ni, Co e Cu e X=Cl, Br) na proporção de 2:1 TEA:MX₂. O complexo de Cu^{2+} (cor verde) apenas precipitou mediante resfriamento da solução, enquanto que os derivados de Co^{2+} precipitaram instantaneamente.

Comparações com complexos de quelatos similares à TEAH_3 levaram Hughes e Rutt¹⁴ a assumirem coordenação tridentada para o ligante, com um oxigênio não coordenado ao metal, que proporcionaria a formação de anéis de cinco membros, mais favorável do que apenas a coordenação dos três oxigênios, conduzindo a formação de um anel de oito membros.

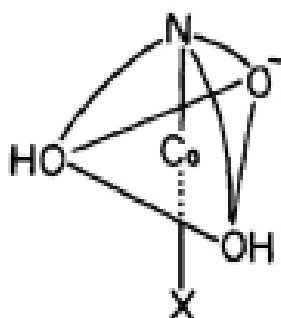
Aqueles autores¹⁴ propuseram um octaedro distorcido para o composto de Co^{2+} e, por fim, numa breve discussão de raios-X (método do pó), foi confirmado que o complexo $[\text{Ni}(\text{TEAH}_3)_2]\text{X}_2$ é definitivamente octaédrico e que o complexo $[\text{Cu}(\text{TEAH}_3)_2]\text{Cl}_2$ e o complexo $[\text{Co}(\text{TEAH}_3)_2]\text{Cl}_2$ possuem uma certa similaridade entre si. Em conclusões finais, Hughes e Rutt¹⁴ citaram que o complexo de Co^{2+} pode ser dimérico (ou polimérico) com uma TEAH_2 em ponte, como já citado por Hieber e Levy⁹ e demonstrado na Figura 3, porém não mencionado por eles.

Alegando possuírem resultados mais conclusivos que Hughes e Rutt¹⁴, Kuge e Yamada¹⁵, no Japão, prepararam complexos de Co^{2+} , adicionando TEAH_3 a uma solução previamente preparada de CoX_2 (X=Cl, Br, ou NCS) (equação 5). Após determinado tempo de agitação, a solução foi filtrada e os precipitados reservados em dessecador.



Caracterizado com espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis, raios-X de pó e medidas do momento magnético, a estrutura do complexo $[\text{CoCl}(\text{TEAH}_2)]$ (púrpuro) foi sugerida com o metal central pentacoordenado, formando uma estrutura de bipirâmide trigonal, com a TEAH_2 tetradentada (Figura 6):

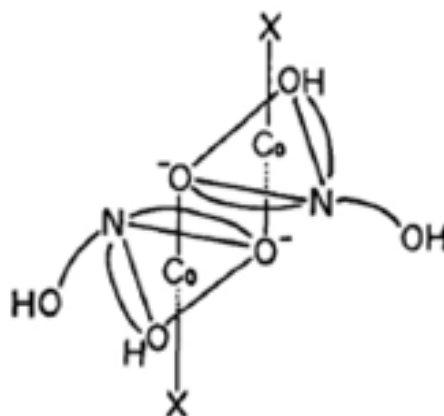
Figura 6- Proposta estrutural para o suposto complexo $[\text{CoCl}(\text{TEAH}_2)]$.



Fonte: (Kuge, Y.; Yamada, S., 1969)

Entretanto, os autores¹⁵ levantaram a hipótese de que a presença de um grupo alcoolato no ligante poderia tornar os complexos de Co^{2+} em espécies polinucleares, mantendo a estrutura trigonal bipiramidal (Figura 7):

Figura 7- Proposta estrutural para o suposto complexo binuclear de cobalto.

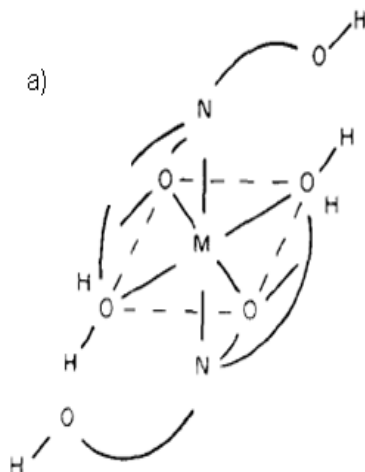


Fonte: (Kuge Y.; Yamada, S., 1969)

Em 1970 Sen e Dotson¹⁶ descreveram a síntese de complexos de Co^{2+} , Cu^{2+} , e Zn^{2+} a partir de soluções de TEAH_3 e MX_2 ($\text{M}=\text{Cl}$, Br), na proporção de 2:1. Os autores confirmaram as sínteses de $[\text{M}(\text{TEAH}_3)_2]\text{Cl}_2$, ($\text{M}=\text{Ni}$, azul; Co , púrpuro; Cu verde), além dos compostos de TEAH_2 , o dimérico, verde $[\text{Cu}_2(\text{TEAH}_2)_2]\text{Cl}_2$ e o monomérico, incolor, $[\text{ZnCl}(\text{TEAH}_2)]$.

O trabalho de Sen e Dotson¹⁶ considerou as razões entre a área dos estiramentos das hidroxilas livres e as dos grupos $-\text{OH}$ sujeitos às ligações de hidrogênio naqueles compostos, o que seria válido, segundo eles, devido ao fato de que a natureza da TEAH_3 só favoreceria o aparecimento de pontes de hidrogênio intramoleculares. Baseados nessas considerações sobre tais modos vibracionais, principalmente na presença ou ausência da banda fundamental do grupo $-\text{OH}$ livre de formação de pontes de hidrogênio, os autores propuseram estruturas octaédricas, com as mesmas características daquelas já apontadas por Hughes e Rutt¹⁴, para os compostos $[\text{M}(\text{TEAH}_3)_2]\text{Cl}_2$, ($\text{M}=\text{Ni}$, Co , Cu):

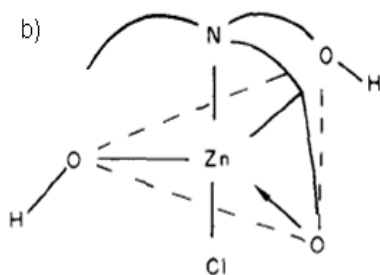
Figura 8- Proposta dos supostos compostos $[M(\text{TEA})_2]\text{Cl}_2$, ($M=\text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+}).



Fonte: (Sen, B.; Dotson, R. L., 1970)

O composto $[\text{ZnCl}(\text{TEAH}_2)]$, com ausência de bandas na região do IV a 3400 cm^{-1} (típicas de grupos $-\text{OH}$ não coordenados), tem sua estrutura determinada demonstrada na Figura 9, incluindo um grupo alcoolato:

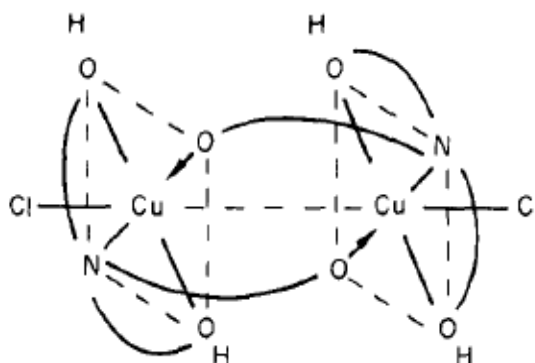
Figura 9- Proposta do suposto complexo $[\text{ZnCl}(\text{TEAH}_2)]$.



Fonte: (Sen, B.; Dotson R. L., 1970)

Para o dímero $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TEAH}_2)_2]$, Sen e Dotson¹⁶ propuseram pontes entre os íons Cu^{2+} à partir dos oxigênios desprotonados de cada TEAH_2 , com uma semelhança à proposta de Kuje e Yamada¹⁵ para um possível dímero de cobre com TEAH_2 , já mostrado anteriormente.

Figura 10- Proposta do suposto complexo $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TEAH}_2)_2]$.



Fonte: (Sen B.; Dotson, R. L., 1970)

Outros estudos sobre os espectros vibracionais dos dois compostos de cobre, feitos por esses mesmos autores¹⁷, confirmaram as estruturas previamente sugeridas: octaédrica para $[\text{Cu}(\text{TEAH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (verde) e dimérica para $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TEAH}_2)]$ (verde); não foi citado nenhum método de preparo, purificação ou separação dos compostos. Em tal artigo a única referência que se tem é a do trabalho anterior realizado pelos mesmos.

Follner et al.¹⁸, na Alemanha, demonstrou o que pareceu ser a primeira investigação por raios-x de monocristal da série. Com monocristais apropriados, os autores determinaram a estrutura molecular e cristalina por DRX de $[\text{ZnCl}(\text{TEAH}_2)]$ semelhante à antiga proposta de Hieber e Levy⁹ para os compostos de Co^{2+} e Zn^{2+} . Os autores¹⁹ citam as considerações octaédricas propostas por Hieber e Levy¹¹, referentes aos átomos de zinco em $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{TEAH}_2)_2]$, e que os octaedros estavam unidos por Cl^- ou oxigênios (cf. Figura 4). A partir dos resultados da difratometria de raios X, foram encontrados monômeros, em que os cátions Zn^{2+} eram coordenados ao nitrogênio e aos três oxigênios de um resíduo TEAH_2 , e a um Cl^- , resultando em uma bipirâmide trigonal distorcida (Figura 11). Os autores ainda mencionaram que apenas ligações de hidrogênio uniriam essas unidades bipiramidais²⁰:

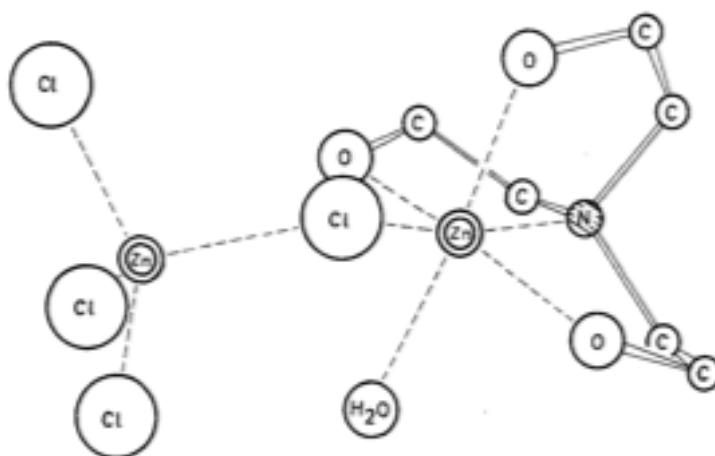
Figura 11- Estrutura bipirâmide trigonal para o complexo $[\text{ZnCl}(\text{TEAH}_2)]$.



Fonte: (Follner, H., 1972)

No mesmo trabalho²⁰, o cientista comentou das características do composto $[\text{Cl}_3\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Zn}(\text{TEAH}_2)\text{H}_2\text{O}]$ em que o primeiro Zn^{2+} estaria coordenado de forma octaédrica devido à coordenação de uma molécula de água e TEAH_3 , enquanto que o segundo Zn^{2+} estaria coordenado tetraedricamente, devido às ligações aos seus haletos, e ao Cl^- em comum entre os dois poliedros. Essa estrutura cristalina foi descrita em detalhes em um artigo subsequente²¹ (Figura 12):

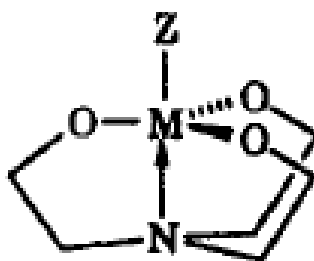
Figura 12- Estrutura de $[\text{Cl}_3\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Zn}(\text{TEAH}_2)\text{H}_2\text{O}]$.



Fonte: (Follner, H., 1972)

Follner não detalhou, em nenhum de seus artigos^{18,19,20,21} as sínteses das amostras, limitando-se a mencionar tê-las obtido a partir de misturas de soluções aquosas e alcoólicas dos reagentes ZnCl_2 e TEAH_3 , nas devidas proporções molares. O autor comentou também da predisposição da TEAH_3 em assumir um formato côncavo²¹ (Figura 13), já apontado por Voronkov²² e Nainii²³, devido à sua habilidade quelante, que possibilita a formação de estruturas tricíclicas monoméricas em relação a metais do quarto período. Sendo assim, o átomo central no complexo encontrar-se-ia no plano dos oxigênios do ligante.

Figura 13- Formato côncavo adquirido pela TEA perante coordenação metálica ($\text{Z}=\text{Cl}^-$, Br^-).



Fonte: (Naiini et al., 1994)

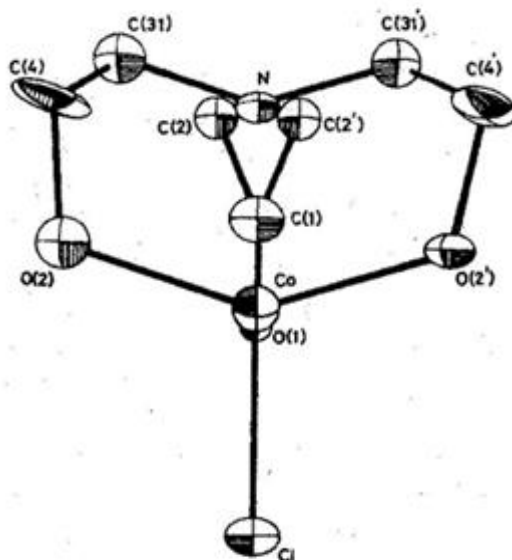
Desta forma, Follner¹⁹ argumentou que os dímeros de zinco de Hieber e Levy⁹ são, na verdade, os seus monômeros trigonais bipiramidais $[\text{ZnCl}(\text{TEAH}_2)]$, e que seus dímeros de cobalto $[\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{TEAH}_2)]$ seriam cristais mistos contendo duas unidades $[\text{CoCl}(\text{TEAH}_2)]$ e um cloridrato (TEAH_4Cl) adicional, cujos cernes $[\text{CoCl}(\text{TEAH}_2)]$ seriam idênticos ao complexo de Zn^{2+} .

Entretanto, seguem-se ainda relatos na literatura sobre compostos contendo TEAH_3 coordenada ao metal sem ser desprotonada. Em um desses artigos, Roy e Das²⁴ (1983) afirmaram terem isolado seis compostos de Zn^{2+} do tipo $[\text{Zn}(\text{TEAH}_3)_2]\text{X}_2$ ($\text{X}^- = \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CNO}, \text{SCN}, \text{CH}_3\text{COO}$; $\text{X}^{2-} = \text{SO}_4$), baseados principalmente em dados de condutividade elétrica.

Em 1989, Radha e colaboradores²⁵ sintetizaram complexos de Co^{2+} e mostraram por cristalografia de raios X em monocristal que em $[\text{CoCl}(\text{TEAH}_2)]$, o ligante TEAH_2 era tetradentado e formava uma estrutura monomérica com Co^{2+} pentacoordenado, exibindo uma geometria aproximadamente de bipirâmide trigonal, e que o empacotamento cristalino devia-se apenas à

ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. Naquela estrutura, a ligação mais curta Co-O de 197 pm foi atribuída ao oxigênio alcoolato, e os carbonos C(2) e C(2') representavam a desordem cristalográfica (Figura 14):

Figura 14- Estrutura do complexo de [CoCl(TEAH₂)].

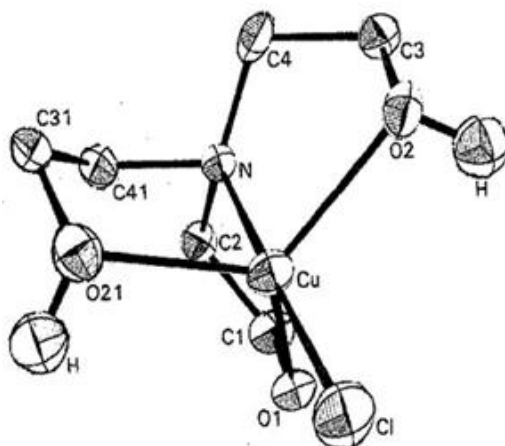


Fonte: (Radha, A.; Seshasayee, M.; Kumar, V.; Aravamudan, G, 1989)

Treze anos mais tarde da última determinação da estrutura dos complexos com Cu²⁺ e TEAH₃, a estrutura de [CuCl(TEAH₂)] foi determinada com difratometria de raios-X em monocristal por Viossat et al.²⁶. Monocristais apropriados para a análise cristalográfica foram obtidos quando se misturou estequiometricamente soluções alcoólicas de CuCl₂ e TEAH₃.

No artigo, o autor comprovou a coordenação da trietanolamina frente ao metal de transição, formando um poliedro estável na estrutura de bipirâmide trigonal (Figura 15). Também afirmou que as moléculas são unidas por ligações de hidrogênio, resultando em cadeias paralelas ao eixo b (eixo de coordenadas cartesianas adotados para a célula unitária).

Figura 15- Estrutura para o complexo $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$.

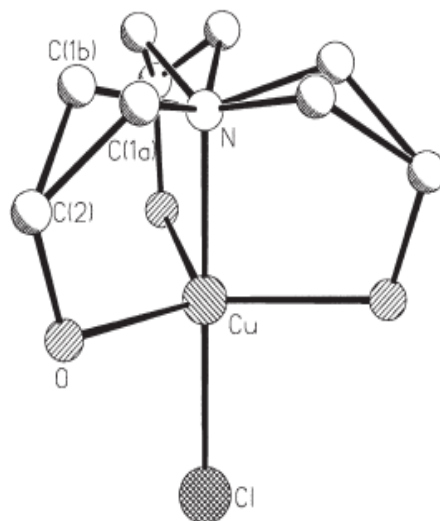


Fonte: (Viossat, B.; Khodadad, P.; Rodier, N.; Cadiot, M., 1985)

Viossat et al.²⁶ não mencionaram a cor do composto obtido. Seus monocristais exibiram interferência da presença de um centro de inversão cristalográfico, mesmo assim as distâncias Cu-O(2) e Cu-O(21) de 214 e 216 pm evidenciaram que aqueles oxigênios pertenciam aos grupos -OH, enquanto que o oxigênio alcoolato estaria a 200 pm do metal. Os cientistas também demonstraram evidências de que os monômeros trigonais bipiramidais são unidos apenas por pontes de hidrogênio, a exemplo do composto de zinco descrito por Follner¹⁹.

Em uma tentativa de obter compostos mistos de Cu e Pb, Kovbasiuk et al.⁷ obtiveram o complexo $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$ partindo-se de uma mistura estequiométrica de Cu^0 e PbCl_2 . O precipitado foi recristalizado em DMSO e a determinação da estrutura molecular e cristalina do composto via difratometria de raios-X resultou na seguinte estrutura (Figura 16):

Figura 16- Estrutura para o complexo [Cu(TEAH₂)Cl].



Fonte: (Kovbasyuk et al., 2001)

Este composto também exibiu desordem cristalográfica nos carbonos diretamente ligados ao átomo de nitrogênio.

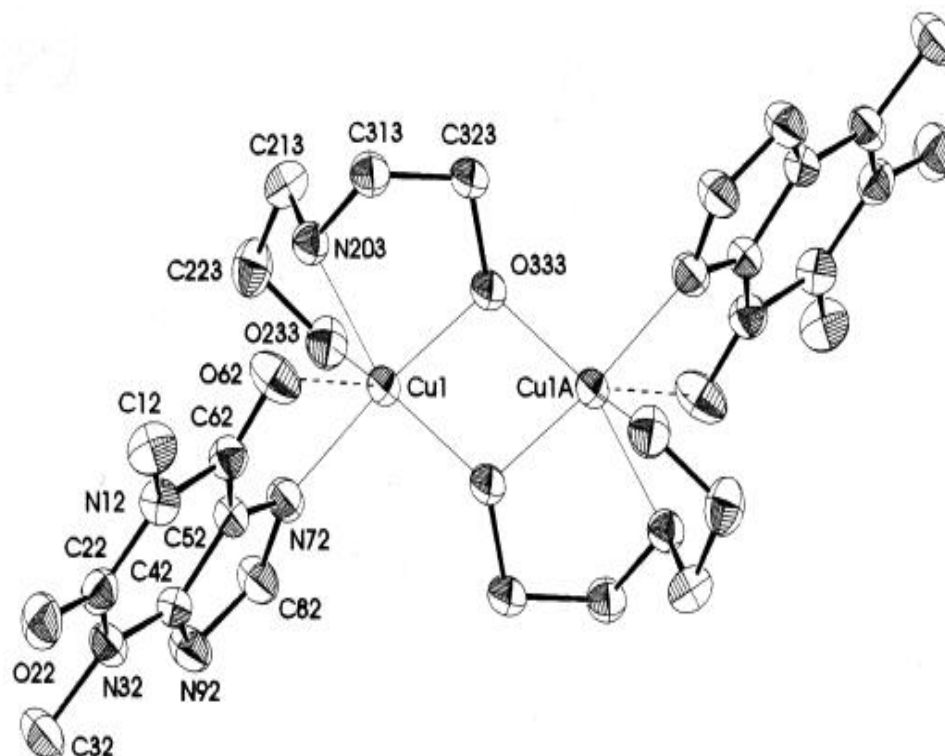
Como amostras diferentes dessas preparações possuíam propriedades magnéticas diferentes e não reproduzíveis, os autores sugeriram que seriam polimorfos e, assim, sua composição poderia ser a de um complexo de valência mista, e sua estrutura seria então melhor compreendida como sendo [Cu^ICl(TEAH₃)]_x[Cu^{II}Cl(TEAH₂)]_{1-x}. Quando x=0, tinha-se um polimorfo do composto caracterizado por Viossat et al.²⁶. Nesse caso, a investigação minuciosa do material se reverteria de grande importância, visto a possibilidade de se ter um modelo de composto que imitaria os íons Cu²⁺ presentes em proteínas, cujos processos de oxi-redução e a sua geometria seriam responsáveis pelos processos fisiológicos envolvidos, como já apontado por Goodwin et al.^{27,28,29} e Tyeklar et al.³⁰.

A formação de compostos de Cu²⁺ e TEAH₃ em solução aquosa entre pH 4,7 e 12 foi estudada por titulação espectrofotométrica por Casassas et al.³¹. Utilizando tais técnicas, os autores afirmam que a pH 4,7 e baixas concentrações de TEA o íon [Cu(TEAH₃)]²⁺ é formado, perfazendo um total de 88% das espécies em solução; neste íon, a coordenação de TEAH₃ acontece pelo átomo de nitrogênio. Mesmo em baixas concentrações de TEAH₃, a adição de uma segunda molécula do ligante é estericamente desfavorável, e a

reação procede com a quelação e desprotonação da TEAH₃ formando [Cu(TEAH₂)]⁺ em 72%, pH= 7. O aumento do pH para 10-11 provoca uma nova desprotonação, e a espécie detectada foi [Cu(TEAH)], presente como 98% das espécies em solução, e essa espécie é capaz de absorver uma nova molécula de TEAH₃ quando a concentração do ligante aumenta, formando [Cu(TEAH₃)(TEAH)] em 79%.

De grande importância para o presente trabalho foi a conclusão daqueles autores sobre o destino da espécie monodesprotonada [Cu(TEAH₂)]⁺, que dimeriza a [Cu(TEAH)₂]₂²⁺ ainda a valores de pH inferiores a 7. Esta última espécie é desprotonada sucessivamente com o aumento do pH. A facilidade da formação dos dímeros em solução é explicada por eles, pela fácil união de dois centros metálicos por uma ponte formada pelo oxigênio alcoolato da TEAH₂. Estas pontes via oxigênios alcoolato são aparentemente comuns na formação de compostos de Cu²⁺ com monoetanolamina³² e dietanolamina³³ examinados no estado sólido, como no exemplo mostrado na Figura 17, em que Madarász et al³³ sintetizavam complexos de Cu²⁺ com teofilinato contendo aminas coordenadas.

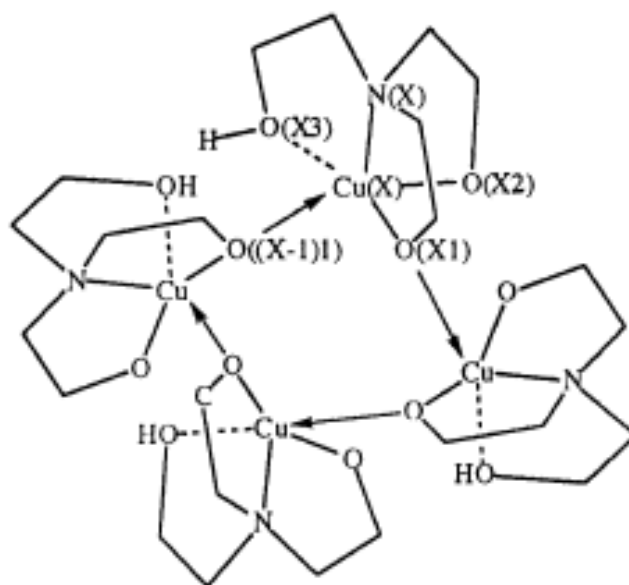
Figura 17- Estrutura do dímero $[\text{Cu}(\text{DEAH}_2)(\text{teofilinato})]_2$, ressaltando a ponte envolvendo os oxigênios alcoolatos.



Fonte: (Madarász et al., 2000)

Whitmire et al.³⁴ publicaram a interação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ com TEAH_3 . Os autores prepararam hidróxido de cobre e adicionaram o ligante e solução aquosa de KOH . Após determinado tempo de agitação, o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ remanescente foi filtrado e, da solução azul escura, cristais de $[\text{Cu}(\text{TEAH})]_4$ foram analisados por Raios-X em monocristal:

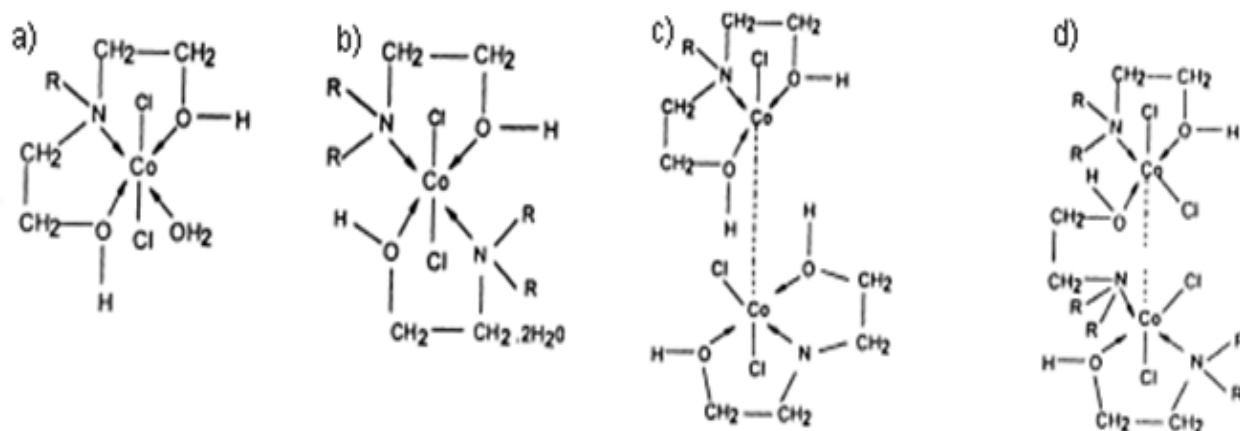
Figura 18- Estrutura para o complexo $[\text{Cu}(\text{TEAH})]_4$.



Fonte: (Whitmire, K. H., Hutchison, J. C., Gardberg, A., Edwards, C., 1999)

Porém, o mais interessante trabalho desta série de compostos foi realizado por Masoud e colaboradores³⁵. Complexos de TEA com os metais (de nosso interesse os de Cu^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+}) foram preparados partindo-se da mistura de quantidade molar requerida do sal dos metais dissolvidos num mínimo de água com uma quantidade calculada do ligante saturado em metanol. A mistura foi refluxada e os complexos foram filtrados e enxaguados com uma mistura de etanol e água, e secados em dessecador. Desta única rota sintética, Masoud et al.³⁵ obtiveram dois compostos de Cu^{2+} , dois de Ni^{2+} , quatro de Co^{2+} e dois de Zn^{2+} . Note-se que pela mesma rota de síntese, foi possível obter esta mistura de complexos, e em nenhum momento os autores explicam como foi feita a separação dos sólidos, que possuíam a mesma coloração:

Figura 19- Propostas estruturais dos supostos complexos de Co^{2+} sintetizados por Masoud e colaboradores.

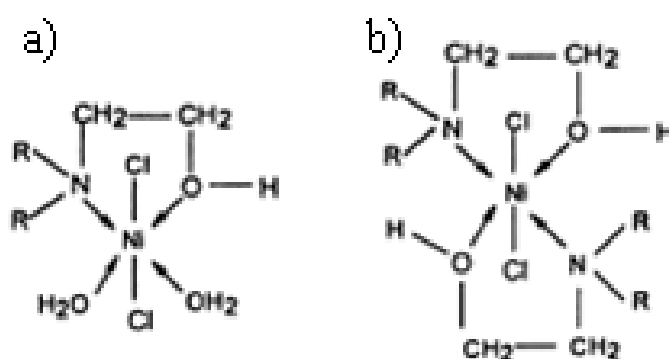


Fonte: (Masoud, M. S.; El-Enein, S. A. A.; Abed, I. M.; Ali, A. E., 2002)

O espectro eletrônico de absorção dos complexos sugeriu que seriam octaédricos. Para os compostos $[\text{Co}_2\text{Cl}_4(\text{TEAH}_3)_2]$ (c) e $[\text{Co}_2\text{Cl}_4(\text{TEAH}_3)_3]$ (d), tal afirmação também foi confirmada pela presença de determinadas bandas no espectro no IV.

A análise dos espectros dos complexos de Ni^{2+} evidenciou a formação de estruturas octaédricas (Figura 20):

Figura 20- Propostas estruturais dos supostos complexos $[\text{NiCl}_2(\text{TEAH}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{NiCl}_2(\text{TEAH}_3)_2]$.



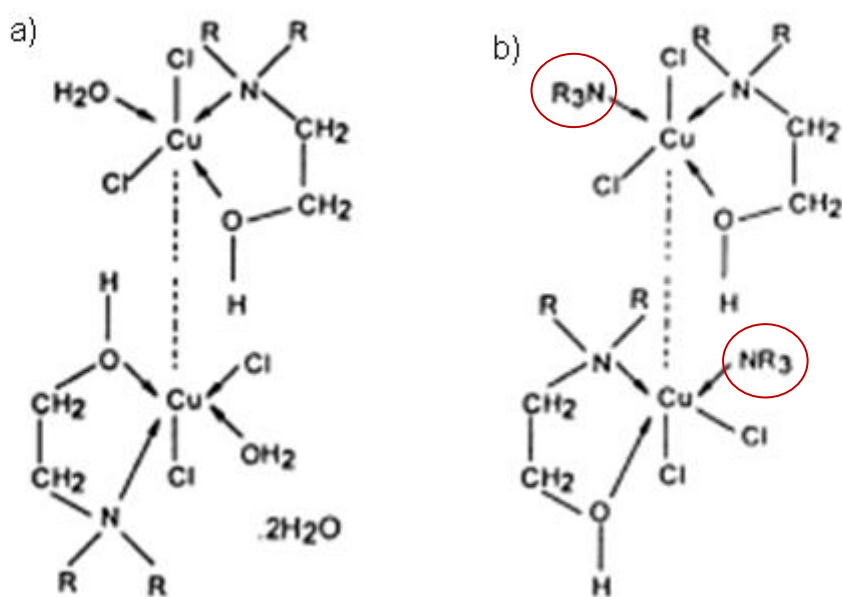
Fonte: (Masoud, M. S.; El-Enein, S. A. A.; Abed, I. M.; Ali, A. E., 2002)

Na figura 20 a) têm-se TEAH_3 coordenada de forma bidentada, duas moléculas de águas e dois haletos. Na figura 20 b), duas moléculas de TEAH_3

se coordenam também de forma bidentada, com dois haletos sem moléculas de água na esfera de coordenação.

Os complexos de Cu^{2+} , de acordo com as frequências no IV dos estiramentos correspondentes às interações Cu-N e Cu-O possuem suas estruturas octaédricas distorcidas (Figura 21):

Figura 21- Propostas estruturais dos supostos complexos de Cu^{2+} .

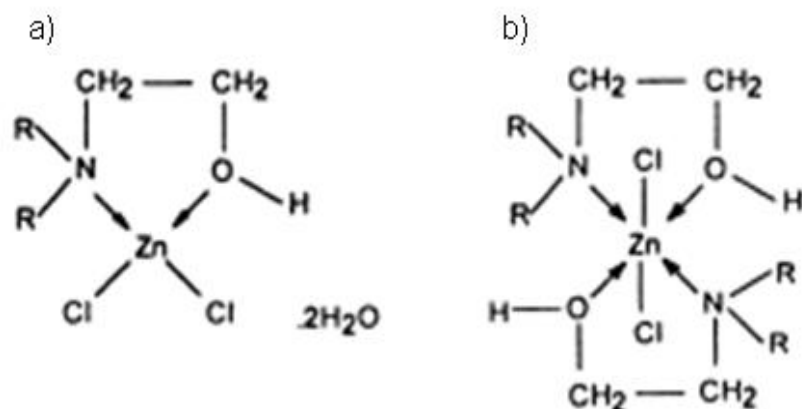


Fonte: (Masoud, M. S.; El-Enein, S. A. A.; Abed, I. M.; Ali, A. E., 2002)

Duas moléculas de TEAH_3 são representadas destacadamente, na Figura 21b, coordenadas de forma monodentada.

Para os compostos de Zn^{2+} , evidências espectroscópicas indicaram que a molécula de água encontra-se fora da esfera de coordenação (Figura 22):

Figura 22- Propostas estruturais dos supostos complexos de Zn^{2+} .



Fonte: (Masoud, M. S.; El-Enein, S. A. A.; Abed, I. M.; Ali, A. E., 2002)

É importante notar que, por uma única rota de síntese e sem detalhes do método de separação, Masoud et al.³⁵ obtiveram dez diferentes complexos.

Perante as divergências encontradas na literatura, os compostos de Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foram reinvestigados objetivando-se evidenciar a ocorrência de polimorfismo ou equilíbrio monômero-dímero.

Durante as nossas investigações, observamos que além de alguns dos compostos apresentarem a propriedade de polimorfismo, o ligante oxidou ainda coordenado ao metal, fato inédito na literatura. Os produtos dessas reações são os complexos $[\text{M}(\text{bic})_2]$, já estudados por Thakuria et al.³⁸, Taha et al.³⁹ e Krishnamoorthy et al.⁴⁰, devido ao fato de o ácido N, N-bis(2-hidroxietil)amino acético ser um composto comercial empregado em soluções tampões, processos de coloração de fotografias, agente estabilizante, entre outros.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Técnicas Instrumentais

Os intervalos de temperatura de fusão/decomposição foram medidos utilizando-se um aparelho METTLER modelo MQAPF - 302. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro Espectron 200, Perkin Elmer 4000 – 370 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilha confeccionadas com KBr. As análises elementares foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP-SP utilizando o equipamento ELEMENTAR ANALYZER CHN modelo 2400, Perkin-Elmer. Para a obtenção dos dados de DRX (método do pó) foi utilizado o difratômetro de anodo rotatório Rigaku RINT2000, com monocromador curvo de grafite no feixe difratado, fenda de divergência e espalhamento de $\frac{1}{4}^\circ$, fenda de recepção de 0,3mm e fenda Soller de 5° e $2,5^\circ$ de divergência. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados no Espectrômetro multinuclear VARIAN, modelo INOVA 500, operando a 500 MHz para carbono, com o solvente CDCl_3 . Para obtenção do difratograma do monocristal utilizou-se o difratômetro GEMINI, OXFORD DIFFRACTION, fonte $\text{K}\alpha\text{Mo}$ ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$). A coleta de dados, redução e refinamento das células unitárias foram realizadas utilizando os programas CRYSLIS. As estruturas foram resolvidas e refinadas usando o programa SHELX-97 e os programas ORTEP-3 e Mercury do Windows foram utilizados para construção das ilustrações dos complexos na UFMG.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes:

Foram utilizados cloreto de cobre (II) hexaidratado (Vetec), cloreto de cobalto (II) diidratado (Cial), cloreto de zinco (II) (Vetec) e tris- β -hidroxietil-amina (Analyzer).

3.2 Solventes:

Os solventes utilizados foram etanol (Mallinckodt), metanol (Merck), álcool isoamílico (Merck), álcool isopropílico (Merck) e dimetilssulfóxido (Merck) previamente tratados com peneira molecular e armazenados em frasco âmbar.

3.3 Preparo das soluções estoque:

Para a síntese dos complexos, foram utilizadas soluções alcoólicas previamente preparadas como a seguir:

Em um balão volumétrico de 100 ml adicionou-se 3 ml de TEAH₃ e completou-se o volume com etanol. A solução foi mantida em agitação por 2 horas. Após total homogeneização, armazenou-se.

Em outros 3 balões de 100 ml adicionou-se , respectivamente, CuCl₂.6H₂O, CoCl₂.2H₂O e ZnCl₂ e completou-se o volume com etanol. Após total homogeneização, as soluções também foram armazenadas.

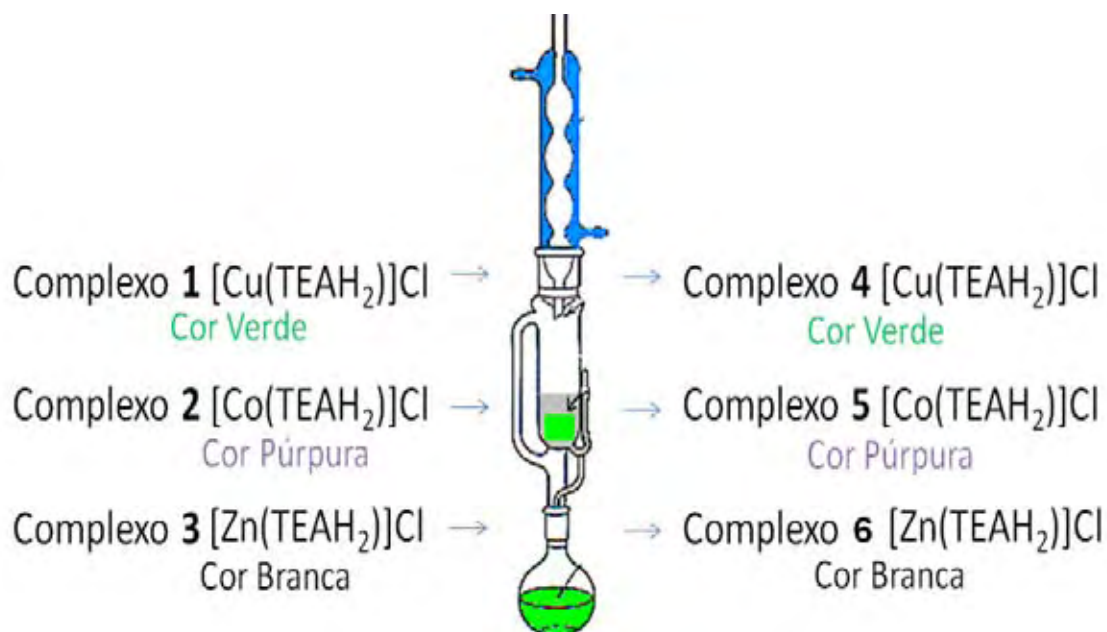
Para o preparo do cloridrato da trietanolamina, adicionou-se ácido clorídrico em excesso a 1 mL de TEAH₃. rendimento: 98,3%.

3.4 Síntese dos complexos de TEAH₃ com Co²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺:

Testes iniciais mostraram que a precipitação dos complexos de TEAH₃ com MCl₂ (M=Co, Cu, Zn) ocorriam dentro de 24 horas após a mistura de soluções estoque na melhor proporção de 1:3 MCl₂:TEAH₃, mantidas em agitação à temperatura ambiente. Assim, após 24 horas, as misturas resultantes foram filtradas, os sólidos lavados com várias porções de etanol, e secos ao ar. Após evaporação dos filtrados provenientes das filtragens dos complexos [MCl(TEAH₂)] houve o aparecimento de cristais transparentes e incolores.

Os rendimentos desses procedimentos variaram em torno de 50 a 60%. Uma alíquota de cada amostra foi purificada em um soxhlet, utilizando-se metanol, por um período de 72 horas (Fig. 23).

Figura 23- Purificação dos complexos [MCl(TEAH₂)].



Fonte: (A autora)

Os pontos de fusão e análises elementares dos compostos obtidos, e do cloridrato da trietanolamina, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Ponto de fusão /decomposição* e análise elementar dos compostos.

Nº	Compostos	P.F. /Dec. (°C)	Obtido [calculado]		
			%C	%H	%N
1	[CuCl(TEAH ₂)].H ₂ O	158,8	27,93[27,17]	5,69[6,08]	5,55[5,28]
2	[CoCl(TEAH ₂)]*	232,4	29,73[29,71]	5,79[5,82]	5,69[5,77]
3	[ZnCl(TEAH ₂)]	143,8	28,66[28,94]	5,58[5,67]	5,51[5,62]
4	[CuCl(TEAH ₂)] (soxhlet)	159,3	29,24 [29,15]	5,79 [5,71]	5,67 [5,67]
5	[CoCl(TEAH ₂)] (soxhlet)*	232,4	29,34 [29,71]	5,83 [5,82]	5,48 [5,77]
6	[ZnCl(TEAH ₂)] (soxhlet)*	143,2	29,06[28,94]	5,87[5,67]	5,46[5,62]
7	TEAH ₄ Cl (preparado)	178,5	38,55[38,82]	8,66[8,69]	7,46[7,54]
8	TEAH ₄ Cl (subproduto de síntese)	178,1	38,76[38,82]	8,59[8,69]	7,48[7,54]

Fonte: (A autora)

Todos os complexos são solúveis em água e DMSO, e insolúveis nos outros solventes comuns (etanol, metanol, acetona, acetonitrila).

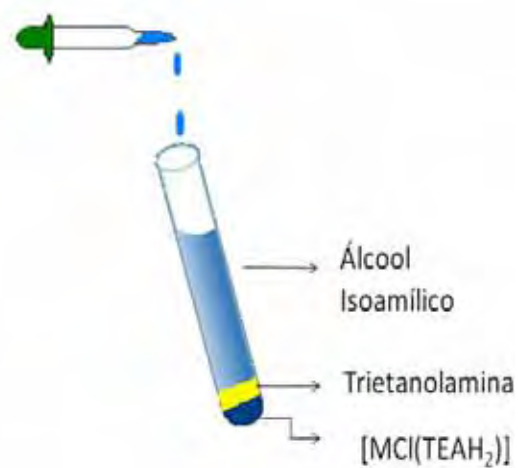
3.5 Síntese de complexos de Co²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ contendo N, N-bis(2-bihidroxiethyl)glicina (bicina) [MCl(TEAH₂)]:

Em um tubo de ensaio, dissolveu-se o complexo de cobre (1) em pequena quantidade de dimetilssulfóxido e completou-se o volume com álcool isoamílico. Após quatro meses, cristais azuis de [Cu(bic)₂] foram formados. CuN₂O₈H₂₄ requer %C37,16; %H6,24;%N7,22 ; encontrados %C36,86; %H6,75, %N7,12.

Alternativamente, foram preparados tubos de ensaio separados com 150mg dos complexos (1), (2) e (3), e em cada um deles foi adicionado 5 ml de trietanolamina, e então preenchidos com 15 ml de álcool isoamílico (Figura 24). O sistema manteve-se trifásico, e após quatro meses, cristais azuis

foram formados no tubo contendo o complexo de cobre (9), alaranjados para o complexo de cobalto (10) e incolores para o complexo de zinco(11).

Figura 24- Preparação dos complexos $[M(bic)_2]$, $M=Cuo, Cu, Zn$.



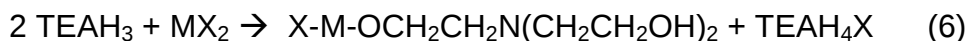
Fonte: (A autora)

Todos os complexos são solúveis em água e DMSO a quente, e insolúveis nos outros solventes comuns (etanol, metanol, acetona, acetonitrila).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

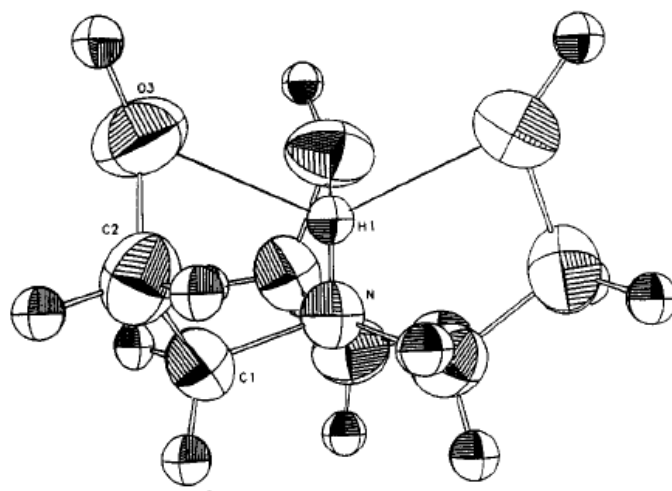
4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho:

Para definir um padrão de trabalho envolvendo as reações da TEAH₃ com os cloretos dos metais escolhidos, foram preparadas soluções estoque do ligante e dos sais MCl₂. Foram feitas várias tentativas iniciais de sínteses, para a definição das melhores condições para a síntese dos complexos. Após alguns experimentos, soluções na proporção 3:1 TEAH₃:MCl₂ apresentaram bons rendimentos, no tempo relativamente curto de 24 horas de agitação à temperatura ambiente. Após a filtração e lavagem dos sólidos resultantes com várias porções de álcool, os compostos eram secos ao ar. Os sobrenadantes de tais experimentos foram também evaporados ao ar, resultando numa mistura de sólidos, a maioria de cristais incolores, que foram separados manualmente e analisados em separado. De acordo com Tettamanzi et al.¹², as reações de MX₂ com TEAH₃ seriam processos de dupla troca (M= Co, Zn; X= Cl⁻, Br⁻, SCN⁻, SO₄⁻), equação 6:



Trabalhando independentemente, Hieber e Levy⁹ também detectaram cristais transparentes resultantes da interação de CoCl₂ e TEAH₃. A inovação daqueles autores foi a proposta de purificação dos produtos contendo o metal, separando-o do praticamente insolúvel cloridrato, com o uso de um soxhlet e soluções alcoólicas⁹. O mesmo cátion foi encontrado por Naiini et al.²³, após uma tentativa frustrada de recristalizar o perclorato de [Bu^tCN:Si(OCH₂CH₂)₃N]⁺; os mesmos autores prepararam novamente o sal TEAH₄ClO₄ e determinaram a sua estrutura cristalina por raios-x, que mostrou uma interessante ligação de hidrogênio trifurcada, Fig. 25²³.

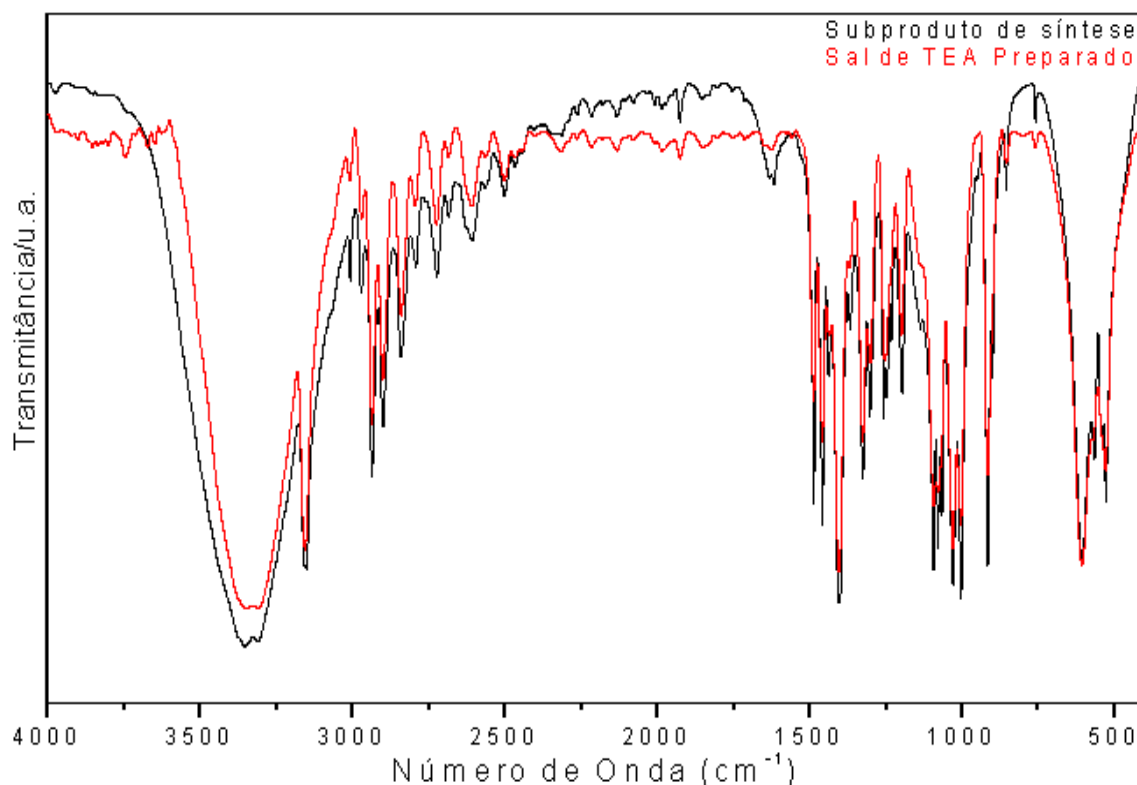
Figura 25- Estrutura do cloridrato de TEAH₃.



Fonte: (Naiini et al., 1994)

O cloridrato de trietanolamina foi preparado pela adição de ácido clorídrico concentrado a uma solução etanólica de TEAH₃, o que causa a rápida formação de cristais incolores. A comparação dos espectros de IV dos cristais incolores subproduto das sínteses, com o cloridrato da TEAH₃ preparado separadamente, é apresentada na Figura 26:

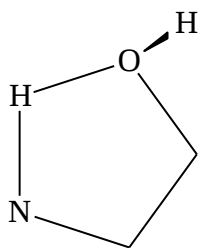
Figura 26- Espectro na região do infravermelho dos cloridratos de TEAH₃.



Fonte: (A autora)

Como pode ser observado na Fig. 26, os cristais incolores obtidos como subproduto das sínteses dos complexos, são indistinguíveis dos cristais de TEAH₄Cl preparados separadamente. Nos espectros, as bandas na região de 3300cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos –NH e –OH. Em 2800cm⁻¹ têm-se as deformações das ligações –CH₂. Ao redor de 1400cm⁻¹ têm-se as deformações das ligações –OH. Na região ao redor de 1000cm⁻¹ têm-se os estiramentos correspondentes às ligações C-N e C-O. E na região de 600cm⁻¹ têm-se os estiramentos correspondentes à respiração dos anéis Figura 27^{36,37}.

Figura 27- Representação dos anéis presentes no cátion TEAH_4^+ .

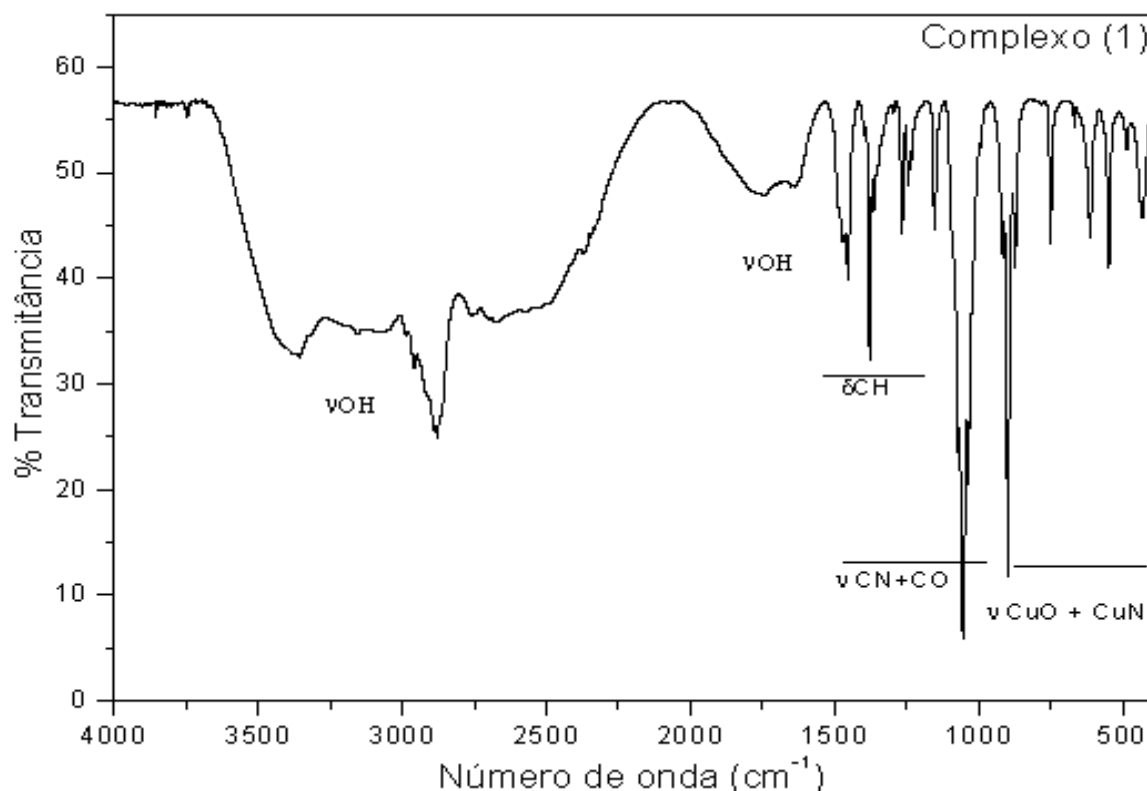


Fonte: (A autora)

Já identificada a presença de halidrato como subproduto das nossas sínteses, foram feitos os IVs dos complexos anteriormente filtrados.

Todos os compostos filtrados 24 horas após terem sido agitadas as soluções de TEAH_3 e dos sais MCl_2 analisaram de acordo com as fórmulas mínimas $[\text{MCl}(\text{TEAH}_2)]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ e Zn). A atribuição básica das bandas dos espectros de IV daqueles complexos é sumarizada na Figura 28, que apresenta o típico espectro para o complexo com $\text{M} = \text{Cu}$:

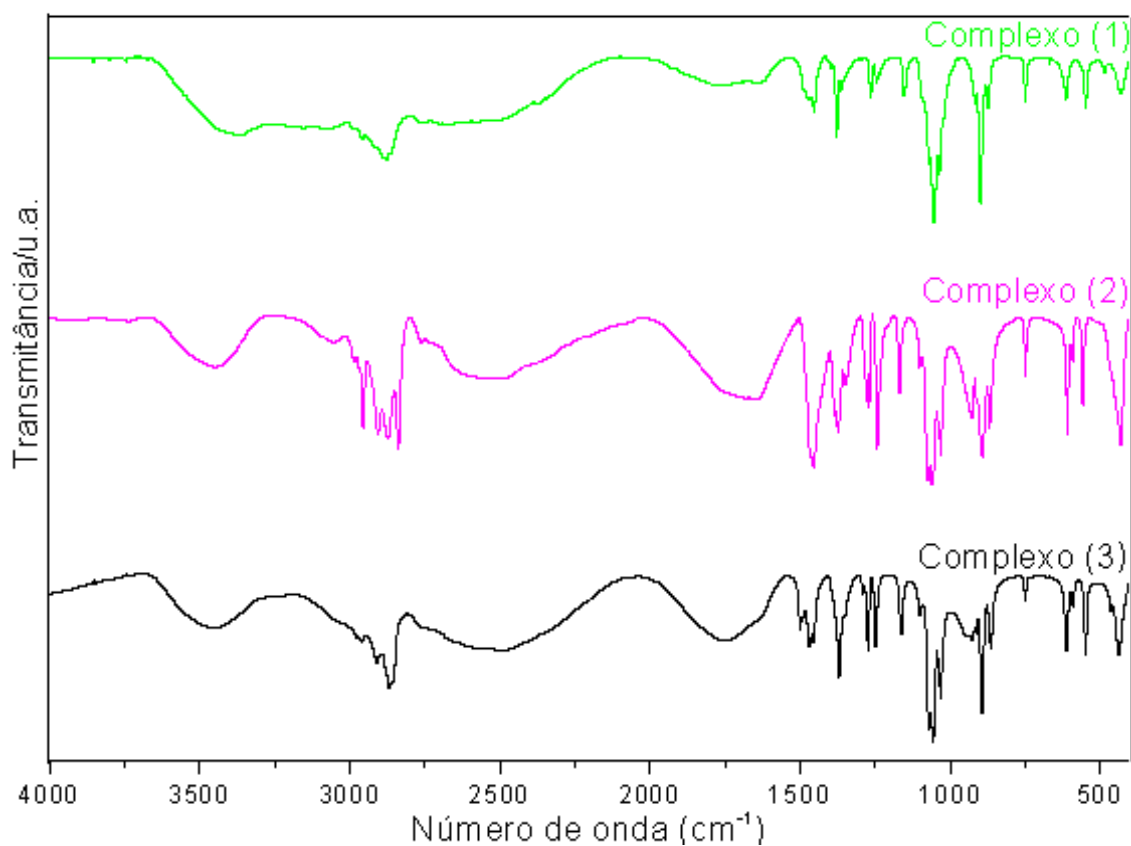
Figura 28- Espectro na região do infravermelho do complexo [CuCl(TEAH₂)] (1).



Fonte: (A autora)

As bandas na região do infravermelho de $3450\text{--}3300\text{cm}^{-1}$ e 1650cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos --OH . Na região de 2800cm^{-1} aparecem os estiramentos correspondentes a --CH . Em $1490\text{--}1150$, as vibrações devidas aos grupos CH_2 . Em 744cm^{-1} , 619cm^{-1} , 551cm^{-1} e 426cm^{-1} , as quatro últimas bandas observadas no espectro, seriam correspondentes aos estiramentos combinados das ligações Cu-N e Cu-O . A Figura 29 mostra as comparações entre os IVs dos complexos de [CuCl(TEAH₂)] (1), [CoCl(TEAH₂)] (2) e [ZnCl(TEAH₂)] (3):

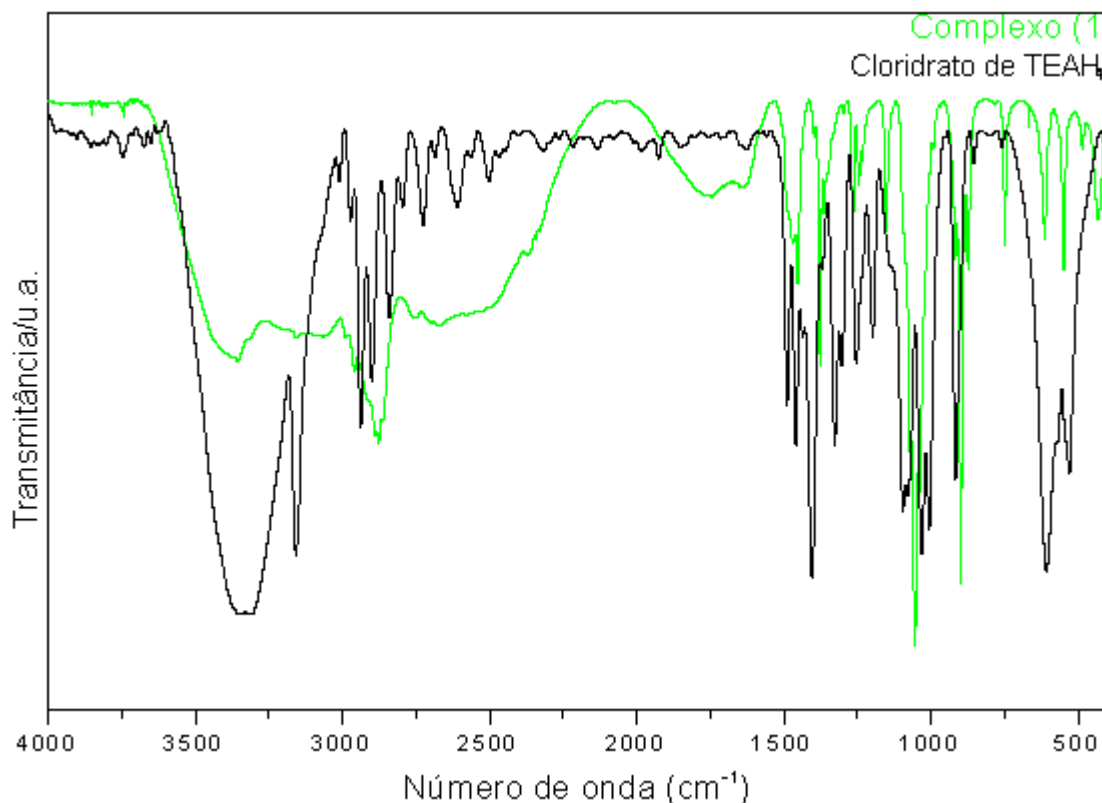
Figura 29- Espectro na região do infravermelho dos complexos (1), (2) e (3).



Fonte: (A autora)

Como podem ser observados, os espectros das três espécies são semelhantes, indicando fortemente que a coordenação do ligante, em todos os casos, é similar. É interessante ainda a comparação dos espectros dos complexos obtidos com aquele do sal de TEAH₄Cl, para se ter um modo de comparação espectroscópica entre um complexo puro, e uma mistura produto/subproduto, resultante das filtrações das misturas originais, obtidas após 24 horas de reação. Assim, a Figura 30 mostra a grande diferença entre os espectros de IV do complexo [CuCl(TEAH₂)], (1), e o cloridrato:

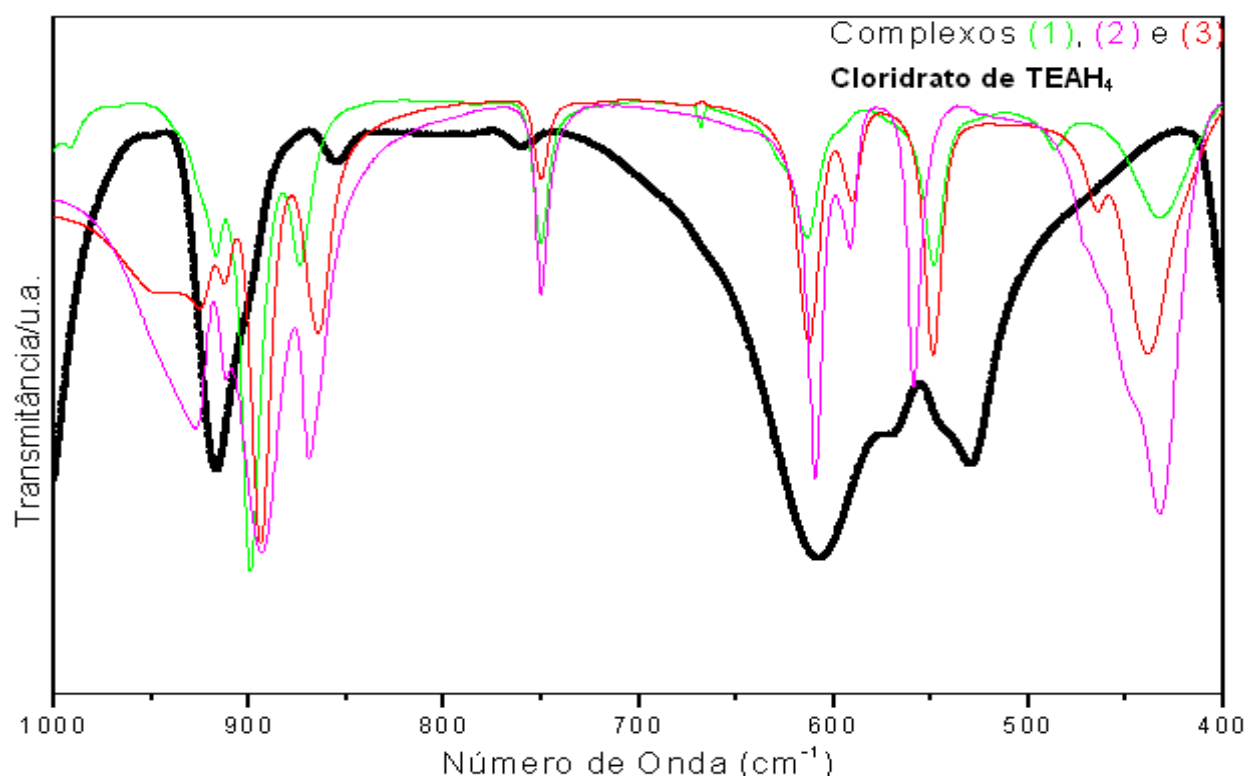
Figura 30- Comparação dos espectros de IV do cloridrato de TEAH₄ com o complexo (1).



Fonte: (A autora)

É evidente, pela Figura 30, que o espectro do complexo (1) apresenta uma banda de forte intensidade em 1056cm^{-1} , resultado da coordenação da TEAH₂. No espectro do cloridrato, esta banda distribui-se em várias, abrangendo toda a região entre 1110 e 980cm^{-1} . Por outro lado, as também intensas bandas dos estiramentos compostos N-C e C-O do cloridrato em 646 a 510cm^{-1} transformam-se nas bandas de baixa intensidade, no espectro de (1), agora correspondentes às novas vibrações Cu-N e Cu-O, evidenciando a formação de anéis, porém agora envolvendo o metal de transição. Essas diferenças podem ser notadas nos espectros comparados de todos os complexos sintetizados, como representado na Figura 31, na região entre 1000 e 400cm^{-1} :

Figura 31- Comparação dos espectros de IV do cloridrato de TEAH₃ com os complexos (1) Cu, (2) Co e (3) Zn, região: 1000-400cm⁻¹.



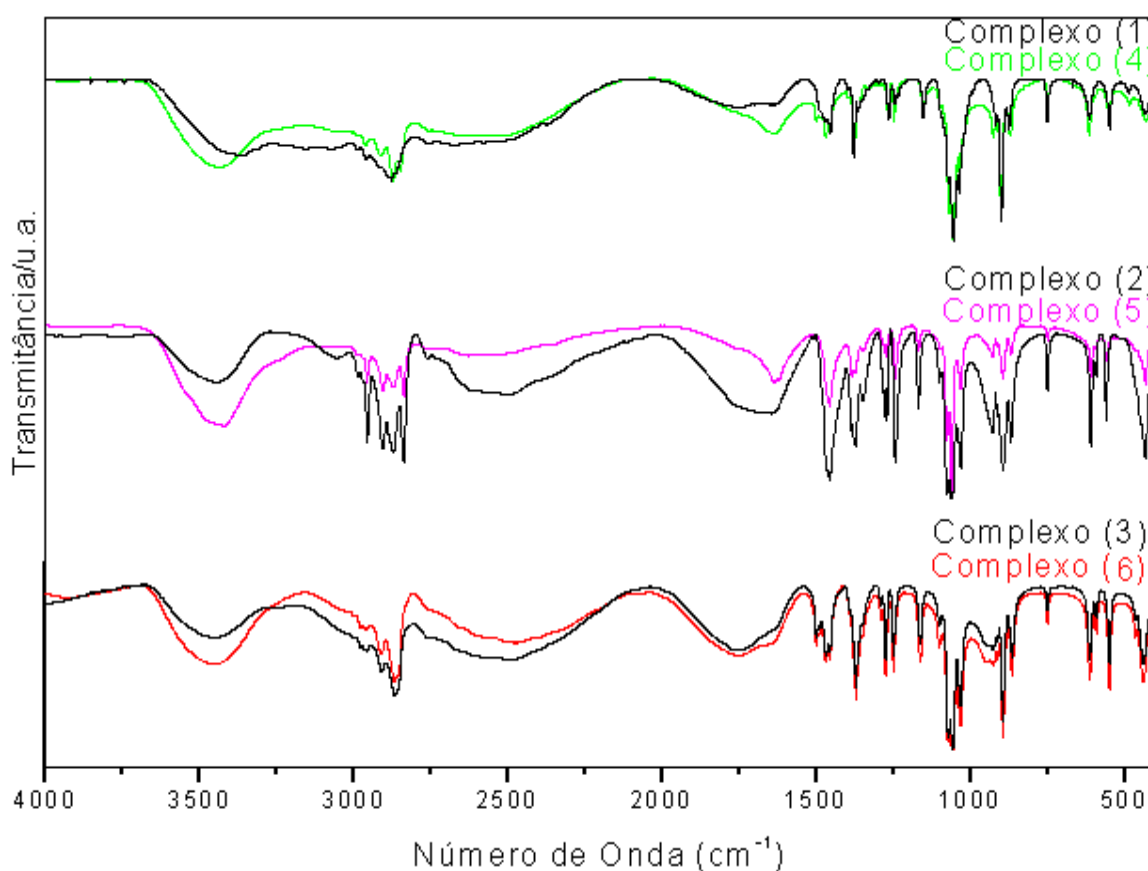
Fonte: (A autora)

As últimas quatro bandas apresentadas nos espectros de IV dos complexos [MCl(TEAH₂)] estão bem definidas e representam as interações M-N e M-O, como já descrito anteriormente. Portanto, a escolha da rota sintética e do tempo reacional escolhido proporcionou, de fato, compostos puros, livres de cloridratos, aptos para serem posteriormente estudados quanto à presença de dímeros, ou a formação de polimorfos.

Apesar de nossas sínteses terem apresentado o cloridrato da trietanolamina apenas após a filtração, poderia ser possível a presença do subproduto misturado aos complexos, talvez em pequeníssima quantidade, mesmo por co-precipitação. O procedimento de Hieber e Levy⁹ considera a purificação das amostras dos complexos [MCl(TEAH₂)] utilizando um sohxlet, para a retenção do quase insolúvel cloridrato. Dessa forma, as amostras dos complexos foram colocadas no extrator, e extraídas com metanol. As soluções resultantes – verde para M= Cu, violeta para M= Co e incolor para M= Zn foram

deixadas à temperatura ambiente até a formação de microcristais. Os sólidos obtidos foram renomeados como (4), M= Cu; (5), M= Co e (6), M= Zn. A comparação dos espectros de IV dos complexos antes e após a purificação é mostrada na Figura 32. É interessante notar que os espectros, em cada caso, são idênticos, para todas as absorções observadas.

Figura 32- Espectros de IV dos complexos (1), (2) e (3) comparados com os complexos (4), (5), e (6).

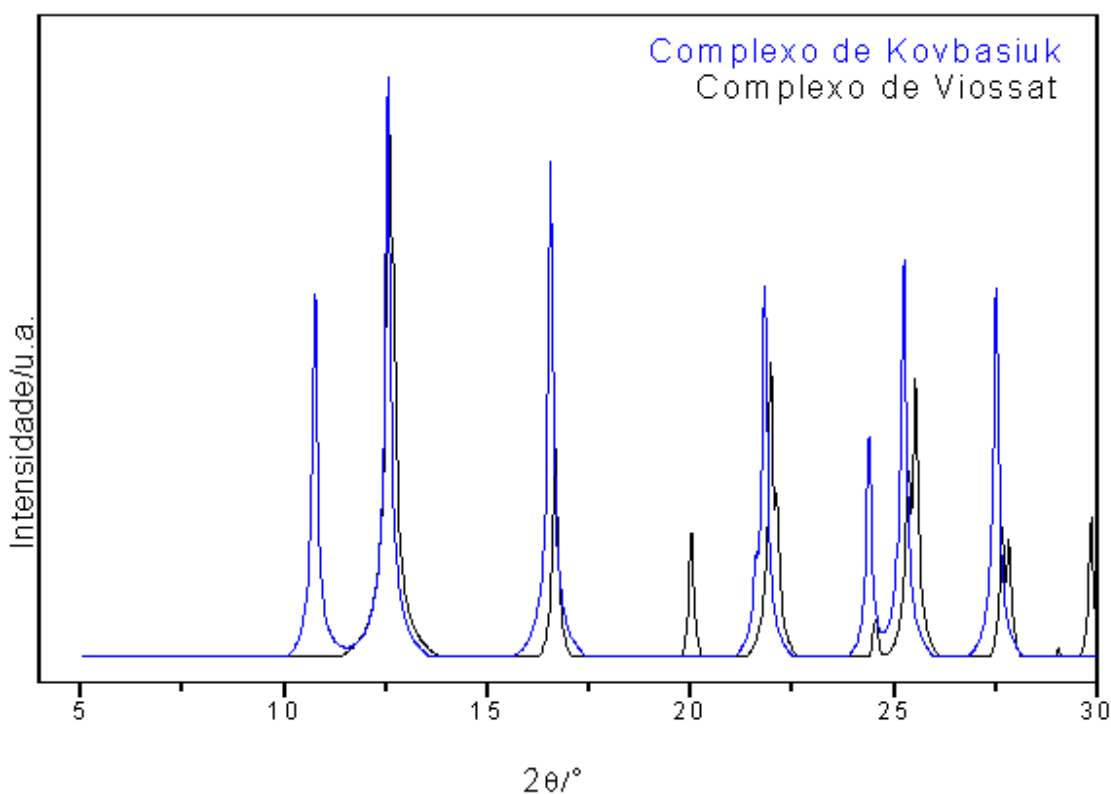


Fonte: (A autora)

4.1 Difratometria de Raios-X:

Viossat et al.²⁶ determinou a estrutura de um composto de fórmula $\text{CuClNC}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$, cuja cor do cristal não foi mencionada, e nem o método de preparação foi descrito; o sistema cristalino daquele $[\text{MCITEAH}_2]$ era trigonal. Mais tarde, Kovbasyuk⁷ obteve o mesmo complexo a partir de cobre metálico e TEAH_3 , porém reportando que seus cristais teriam a cor azul, e que o complexo adotaria um sistema cristalino ortorrômbico. A comparação dos difratogramas de raios-X obtidos pelos autores é mostrada na Figura 33, onde se podem observar claramente as diferenças nas difrações daqueles sólidos.

Figura 33- Difratomogramas de Raios-X: Comparação entre complexos de Kovbasyuk (azul) e Viossat (preto).



Fonte: (A autora)

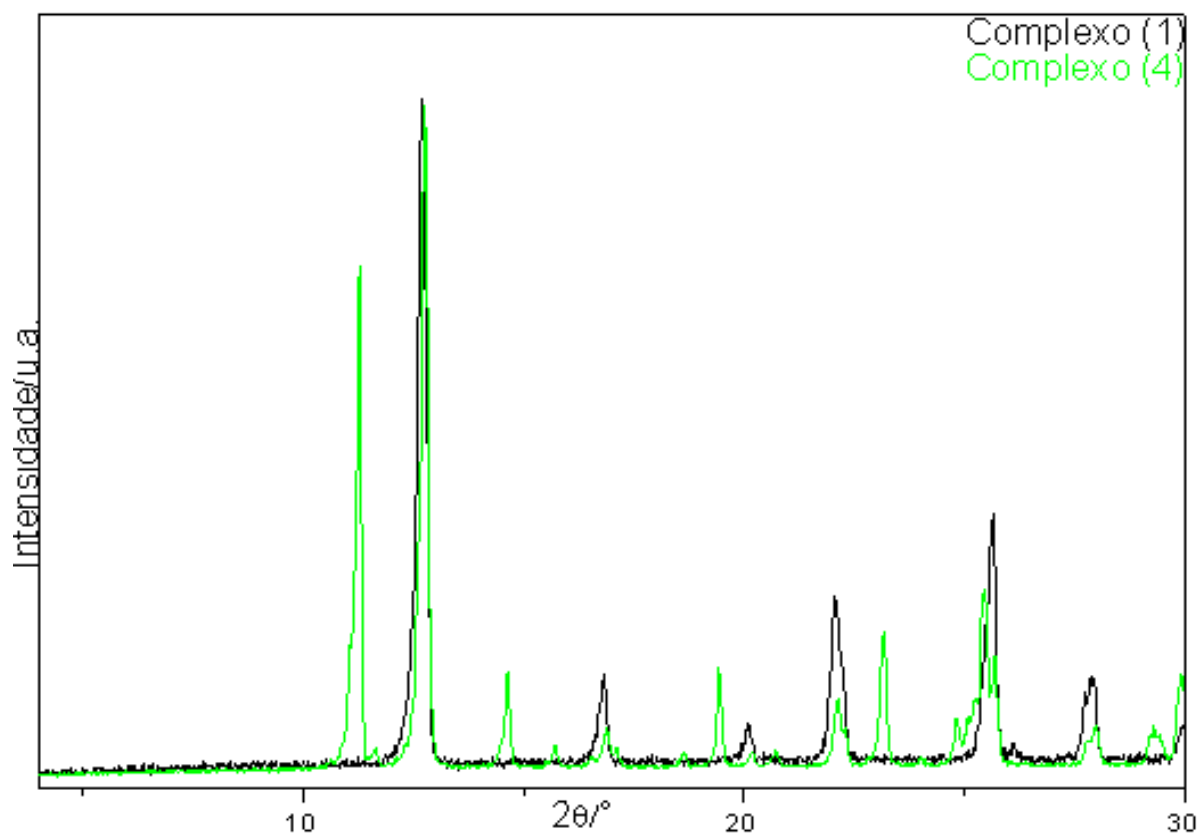
A Figura 33 mostra que há picos em 20° e 30° no difratograma de Viossat, que não existe no difratograma obtido por Kovbasyuk⁷, e existe um pico de difração em 12° do complexo preparado por Kovbasyuk⁷ que é ausente no

difratograma do composto analisado por Viossat²⁶. Apesar de apenas três picos diferentes, a célula unitária para tais complexos não é a mesma. Como as estruturas moleculares de ambos são idênticas, trata-se claramente de um caso de polimorfismo.

Com esta propriedade de polimorfismo claramente constatada no complexo de $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$, uma análise mais completa dos sólidos por nós obtidos tornou-se necessária. Assim, foram obtidos os difratogramas de raios-X de todas as nossas amostras dos complexos $[\text{MCITEAH}_2]$, mesmo os obtidos após a recristalização.

A Figura 34 mostra os difratogramas de raios-X das amostras de cobre (1) e (4), correspondentes ao complexo $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$ antes e após a recristalização; é muito interessante notar que tratam-se de dois difratogramas bastante diferentes entre si. A Tabela 2 compara os valores dos primeiros seis picos de difração encontrados para as espécies (1) e (4).

Figura 34- Difratomogramas de Raios-X: Comparação entre complexos (1) e (4).



Fonte: (A autora)

Tabela 2- Valores de $2\theta/^\circ$ para as espécies $[MCl(TEAH_3)]$.

Complexo (1): $2\theta/^\circ$	Complexo (4): $2\theta/^\circ$
12,688	11,254
16,812	12,770
20,236	14,596
22,061	15,655
25,712	16,877
27,831	18,638

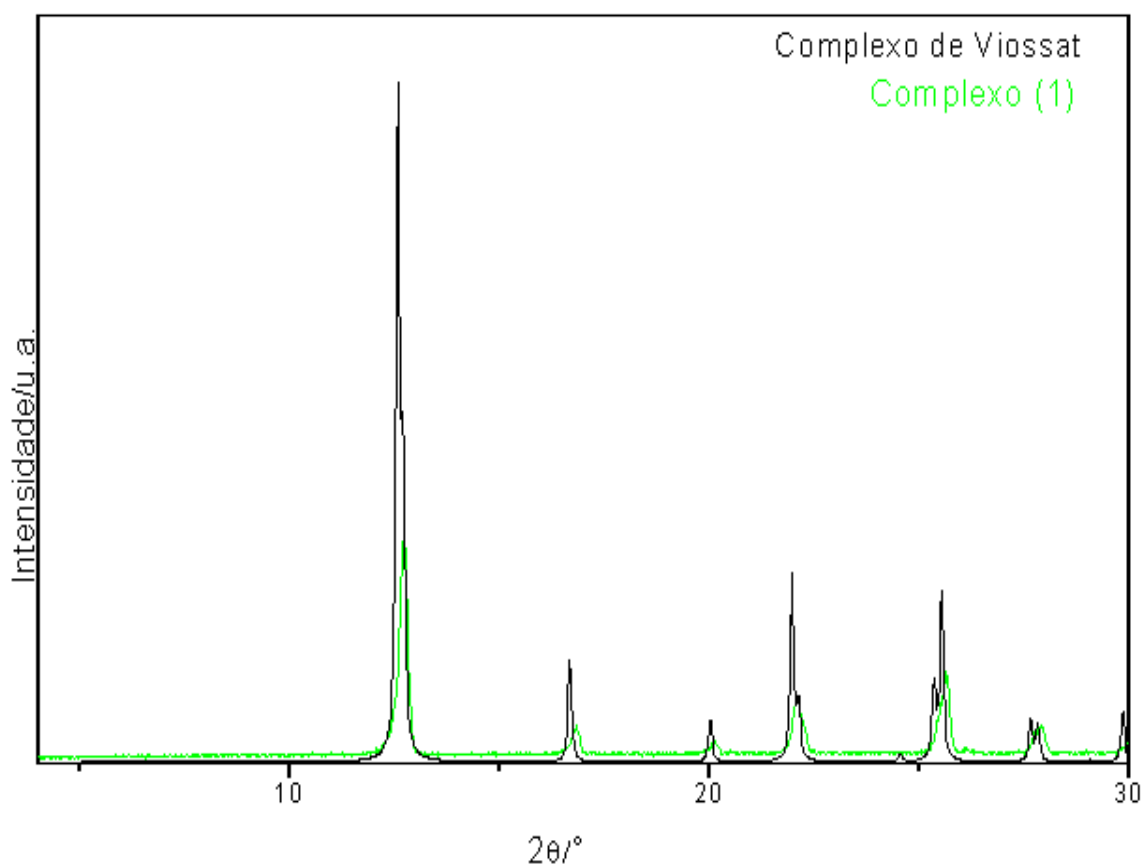
Fonte: (A autora)

O complexo (1) apresenta na região de 4 a 30 $2\theta/^\circ$ apenas seis picos. O complexo (4), que é o complexo (1) recristalizado, apresenta mais de 14 picos nesta região. O número de picos dos dois difratogramas, e seus diferentes valores de $2\theta/^\circ$, são evidências contundentes de que se trata de dois

compostos com a mesma fórmula mínima (por análise elementar) e arranjo molecular (por espectroscopia de IV), porém de arranjos cristalinos bastante distintos.

A diferença de arranjo cristalino entre os compostos de cobre (1) e (4) fica também evidente quando se compara aqueles difratogramas com os de Viossat e Kovbasiuk disponíveis na Literatura. É muito interessante notar, primeiro, que o difratograma do complexo verde (1) é indistinguível daquele reportado por Viossat, cuja cor não foi mencionada no artigo original, Figura 35.

Figura 35- Difração de Raios-X de Viossat e. *al.*²⁶ (preto) e complexo (1) (verde).



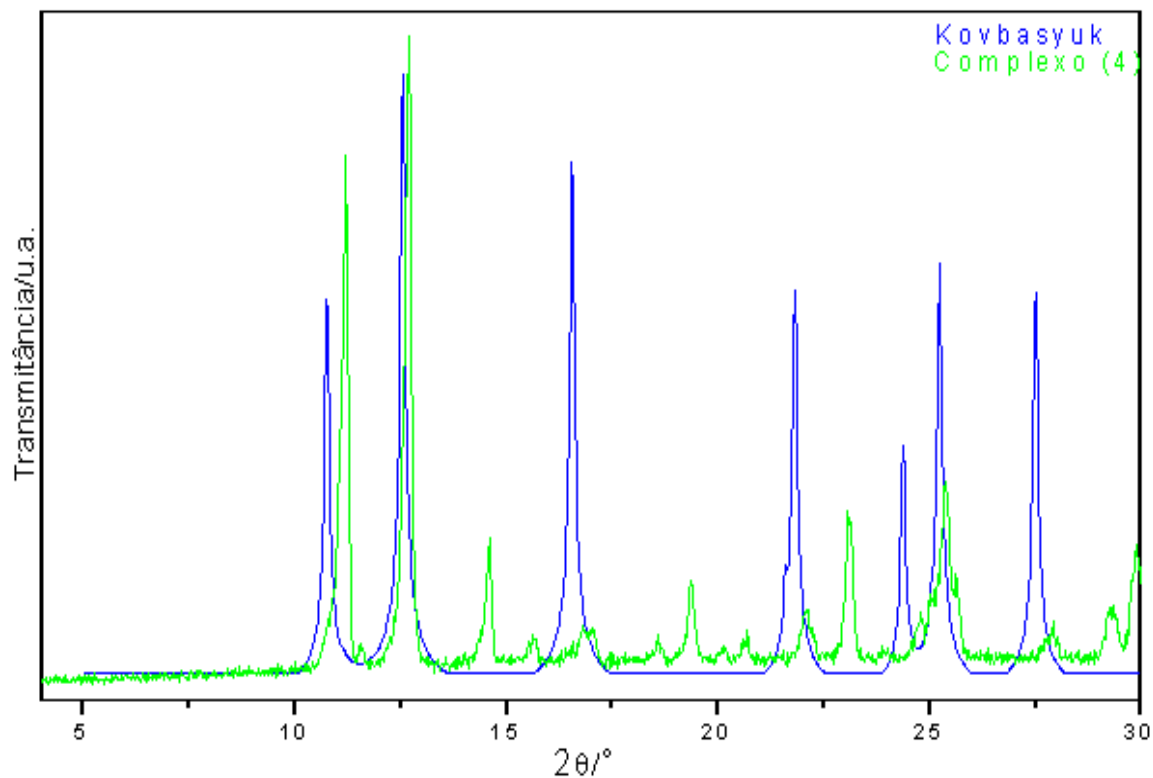
Fonte: (A autora)

Pode-se concluir, portanto, que o complexo verde $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$, (1), é o primeiro polimorfo daquelas espécies, e idêntico ao determinado estruturalmente por Viossat et al.²⁶.

Assim sendo, tendo determinado que a síntese padrão empregada neste trabalho produziu o “polimorfo Viossat”, foi necessária a comparação do

segundo polimorfo verde encontrado, $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$, (4), com o “polimorfo Kovbasyuk”, o que é mostrado na Figura 36:

Figura 36- Comparação de difratogramas: Complexo (4) (verde) com Kovbasyuk et al.⁷ (azul).

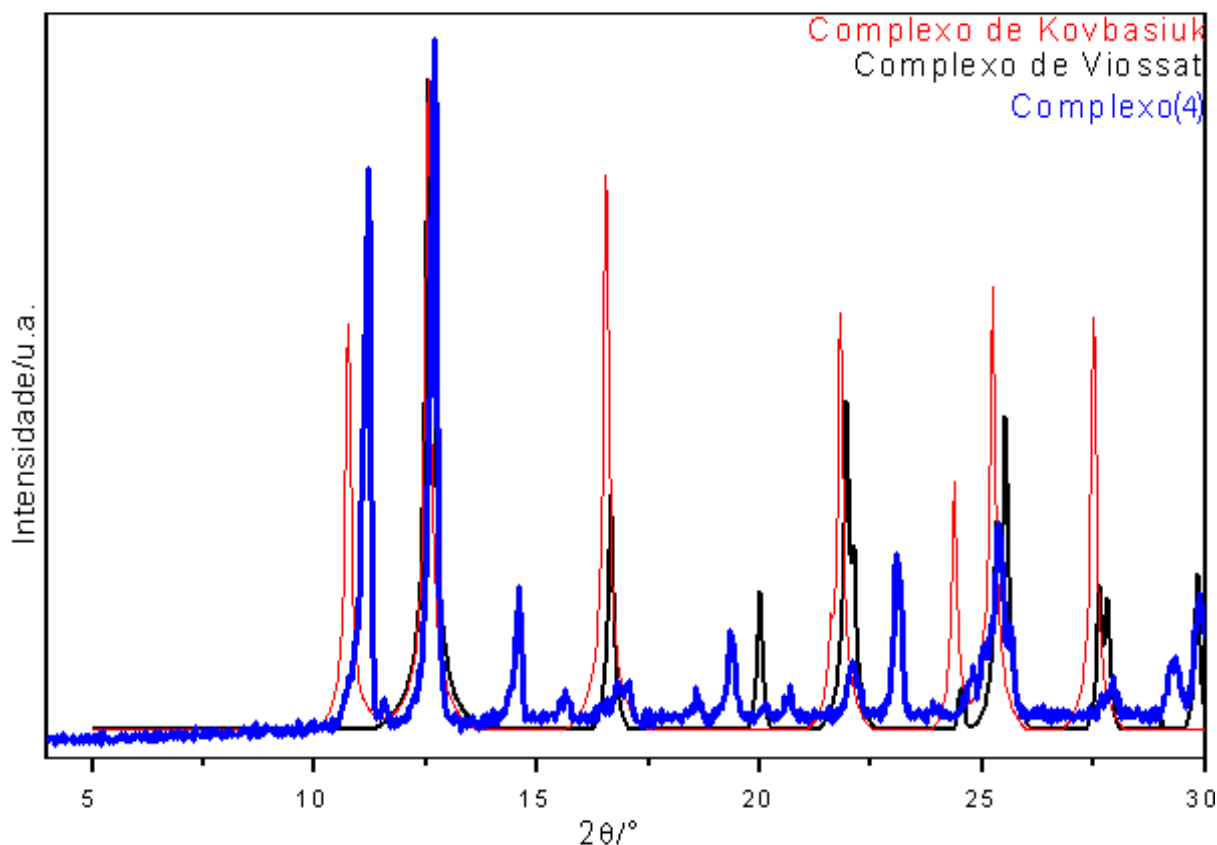


Fonte: (A autora)

Fica claro, pela comparação dos difratogramas mostrados na Figura 36, que os compostos $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$ comparados possuem estruturas cristalinas diferentes; isso significa que o processo de recristalização converte o estável polimorfo (1) no também estável polimorfo (4), ainda não descrito na literatura.

A comprovação definitiva da conversão $(1) \rightarrow (4)$ por simples recristalização em metanol, e de que (4) trata-se de um ainda não descrito polimorfo da família $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$, vem da comparação dos difratogramas dos três polimorfos, ou seja, do “polimorfo Kovbasyuk”, “polimorfo Viossat” e (4), mostrada na Figura 37.

Figura 37- Comparação de difratogramas: Complexo (4) (em azul destacado) com Kovbasyuk et al.⁷ (vermelho) e Viossat et al.²⁶ (preto).

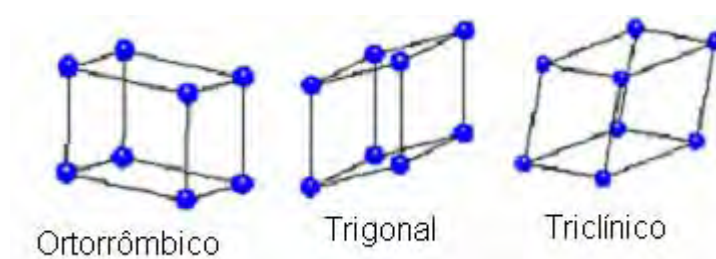


Fonte: (A autora)

Pela análise da Figura 37, nota-se que os três compostos comparados possuem estruturas cristalinas distintas. É importante ressaltar, porém, certas curiosidades a respeito dos difratogramas. Por exemplo, os três sistemas cristalinos representando os três polimorfos de $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$ mostram o pico de maior intensidade em $16,5\ 2\theta^\circ$; entretanto, os picos em $21,7$ e $25,2\ 2\theta^\circ$ parecem deslocar-se para maiores ângulos seguindo a série Kovbasyuk < Viossat < (4), ou seja, “ortorrômbico” < “trigonal” < (4) esta interessante sequência sendo quebrada em ângulos maiores, como por exemplo os picos da região $10,7$ - $11,2\ 2\theta^\circ$, onde o difratograma do composto (4) é o intermediário entre os de Kovbasyuk e o de Viossat. É também importante notar que os difratogramas de Kovbasyuk e de (4) são os únicos que mostram picos abaixo

de $16\ 2\theta^\circ$; ainda que tentativamente, é possível especular que (4) possa apresentar um sistema cristalino intermediário, provavelmente do tipo triclinico. A relação entre essas três estruturas, segundo as Redes de Bravais, é mostrada na Figura 38.

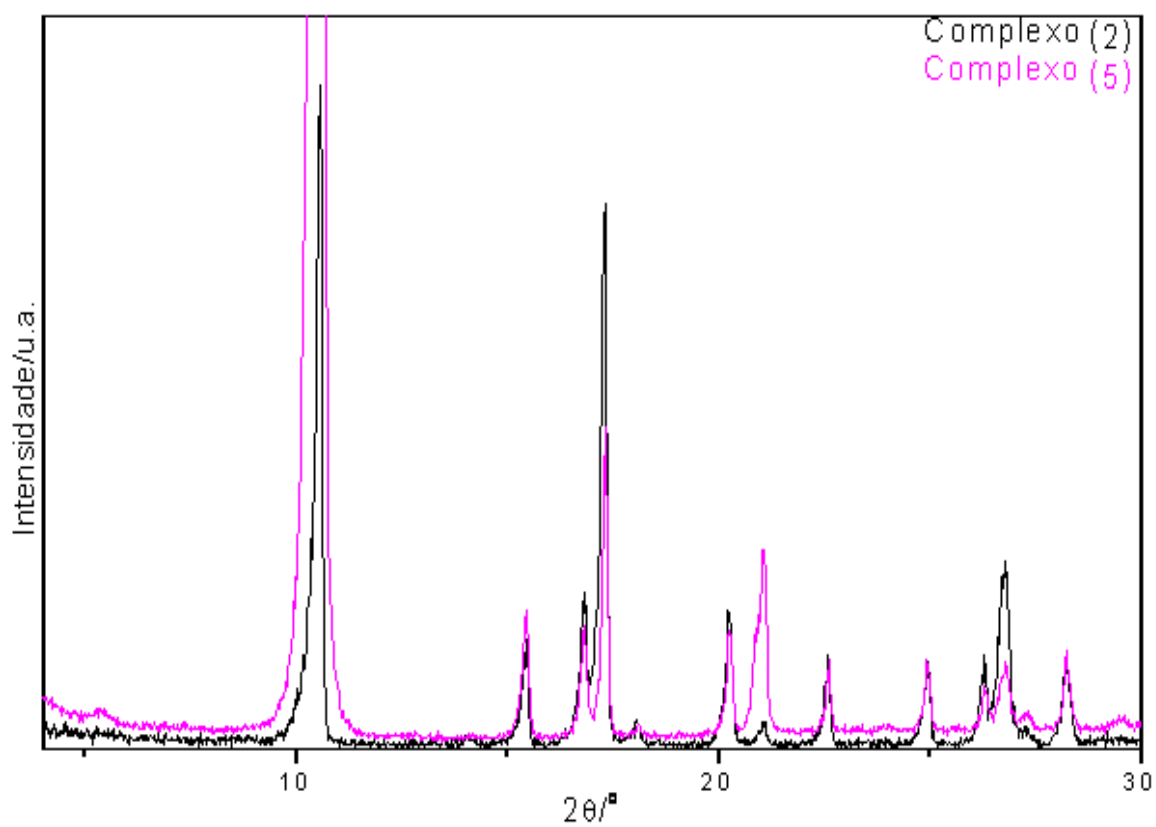
Figura 38- Células Unitárias para os arranjos cristalinos do complexo $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$ de:
a) Kovbasyuk, b) Viossat e c) (4).



Fonte: (Ministério da Educação Espanhol, 2012)

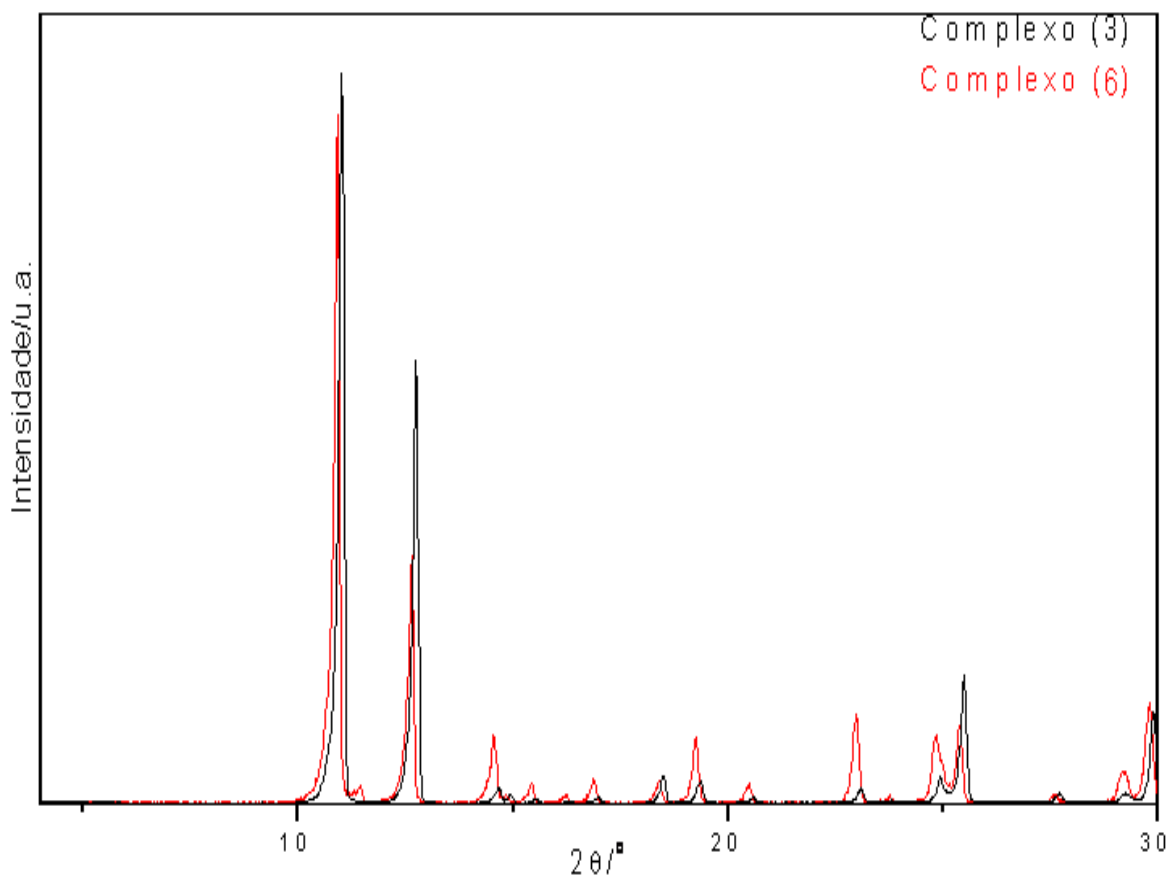
É interessante notar que o fenômeno da transformação entre polimorfos de $[\text{MCl}(\text{TEAH}_2)]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) restringe-se a $\text{M} = \text{Cu}$. As Figuras 39 e 40 mostram as comparações entre os difratogramas de $[\text{CoCl}(\text{TEAH}_2)]$ (2) e (5), e de $[\text{ZnCl}(\text{TEAH}_2)]$ (3) e (6).

Figura 39- Difratometria de Raios-X (método do pó): Complexos (2) e (5).



Fonte: (A autora)

Figura 40- Difratometria de Raios-X (método do pó): Complexos (3) e (6).

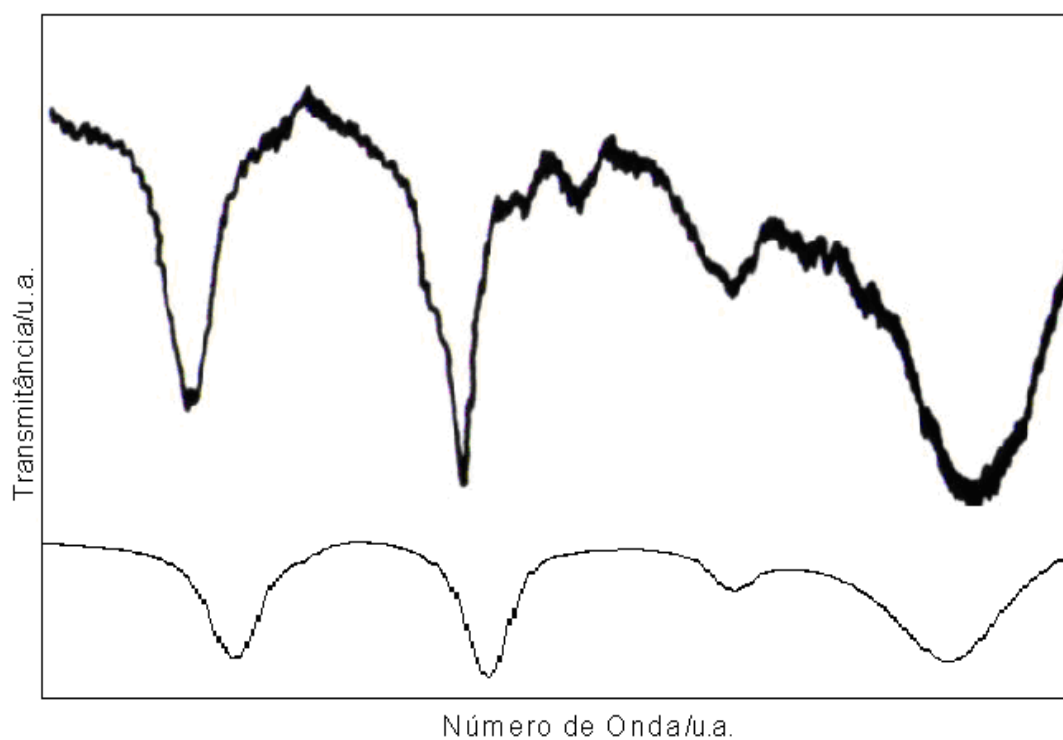


Fonte: (A autora)

Os resultados até agora obtidos sugerem fortemente que (a): as estruturas dos compostos $[\text{MCl}(\text{TEAH}_2)]$ produzidos pela mistura de soluções alcoólicas de MCl_2 e TEAH_3 em 24 horas de agitação à temperatura ambiente são isomórficas, do tipo bipirâmide trigonal; (b): o complexo $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$ apresenta um curioso caso de polimorfismo. A partir dessas conclusões, pode-se verificar alguns dos dados oriundos da Literatura, como por exemplo, a existência de um dímero $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]_2$, proposto por Sen e Dotson¹⁶. A Figura 41 mostra uma comparação entre o espectro de IV daqueles autores, propondo a forma dimérica do complexo, de acordo com a qual os átomos dos metais teriam uma coordenação do tipo pirâmide de base quadrada, e o espectro experimental obtido para o polimorfo verde (1), aqui devidamente caracterizado como sendo o equivalente ao polimorfo trigonal de Viossat²⁶. Portanto, concluímos que é pouco provável a existência de formas poliméricas

de $[\text{MCl}(\text{TEAH}_2)]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$), e que o fenômeno de polimorfismo por processos de cristalização e recristalização, nessas espécies monoméricas, é restrito a $\text{M} = \text{Cu}$.

Figura 41- Espectro de Absorção no Infravermelho dos estiramentos Cu-N e Cu-O entre 700 e 400 cm^{-1} do dímero $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]_2$ proposto por Sen e Dotson¹⁶ (traço superior) e o equivalente experimental do polimorfo (1).



Fonte: (Sen, B., Dotson, R. L., 1970)

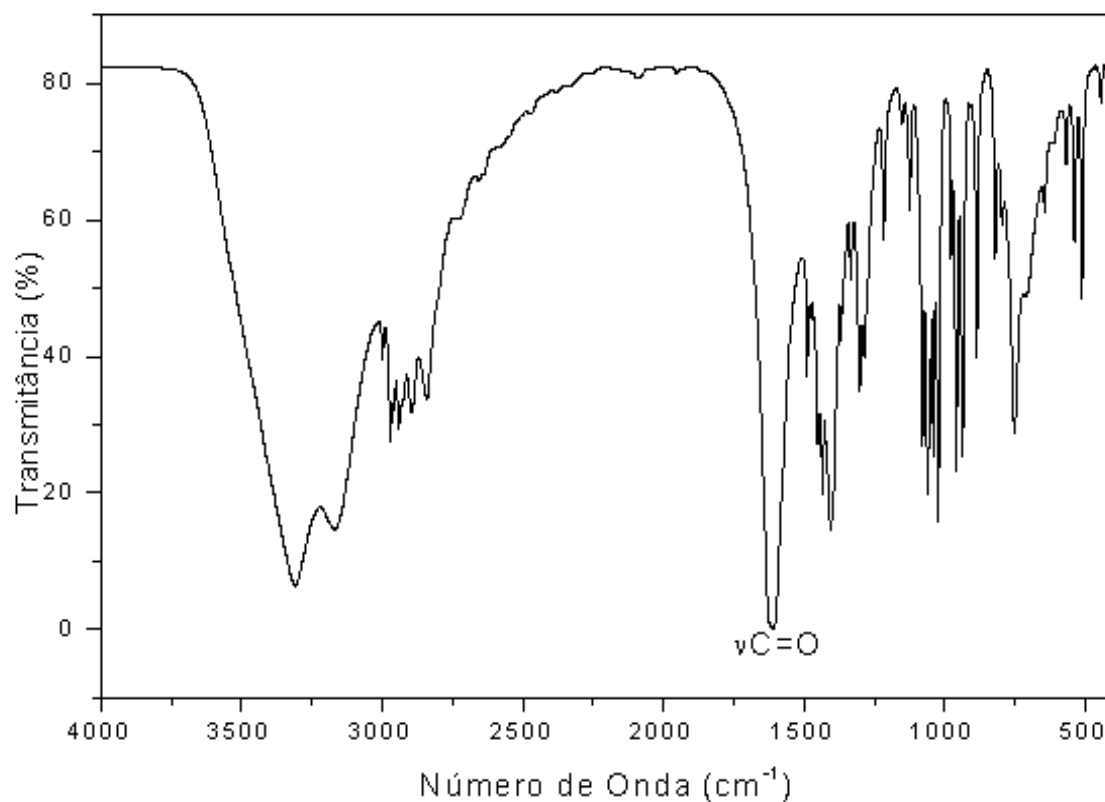
4.1 Obtenção do Monocristal

A determinação da nova espécie polimórfica (4) de $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$ por recristalização de (1) em metanol suscitou a possibilidade de que a natureza do solvente de recristalização pudesse oferecer as condições necessárias para a produção de outras formas polimórficas do mesmo composto. Por exemplo, Kovbasyuk⁷ conseguiu, à partir da reação de TEAH_3 com cobre metálico, em DMSO, produzir o polimorfo daquele complexo, cuja cor era azul, em contraste com os presentemente apresentados, que são verdes; a mesma autora acrescenta em seu artigo, que conseguiu cristais azuis do composto, apropriados para análise cristalográfica de monocristais por raios-X, recristalizando os sólidos azuis originais, também em DMSO, com álcool isopropílico como agente precipitante.

Seguindo o procedimento de Kovbasyuk⁷, o polimorfo (1), equivalente ao descrito por Viossat²⁶, foi dissolvido em DMSO, e um largo excesso de álcool isoamílico foi adicionado, sem a mistura das duas fases. O frasco contendo essa mistura foi deixado em repouso por quatro meses, período no qual uma pequena quantidade de cristais azuis começaram a se formar na meia altura da fase rica em álcool isoamílico. Alguns desses cristais foram cuidadosamente separados da mistura original, lavados com etanol e secos ao ar.

A Análise dos cristais em microscópio de luz polarizada revelou serem todos monocristais, porém a análise elementar indicava 36,86%C, 6,75%H e 7,12%N, ao invés dos esperados 29,15%C, 5,71%H e 5,67%N para $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$; além disso, o espectro de IV do novo sólido azul apresentava uma intrigante banda, de forte intensidade, na região de 1610 cm^{-1} , típica da presença de carbonilas no material sendo analisado^{36,37}. O espectro de IV do novo composto, designado em nossa série como (9), é mostrado na Figura 42.

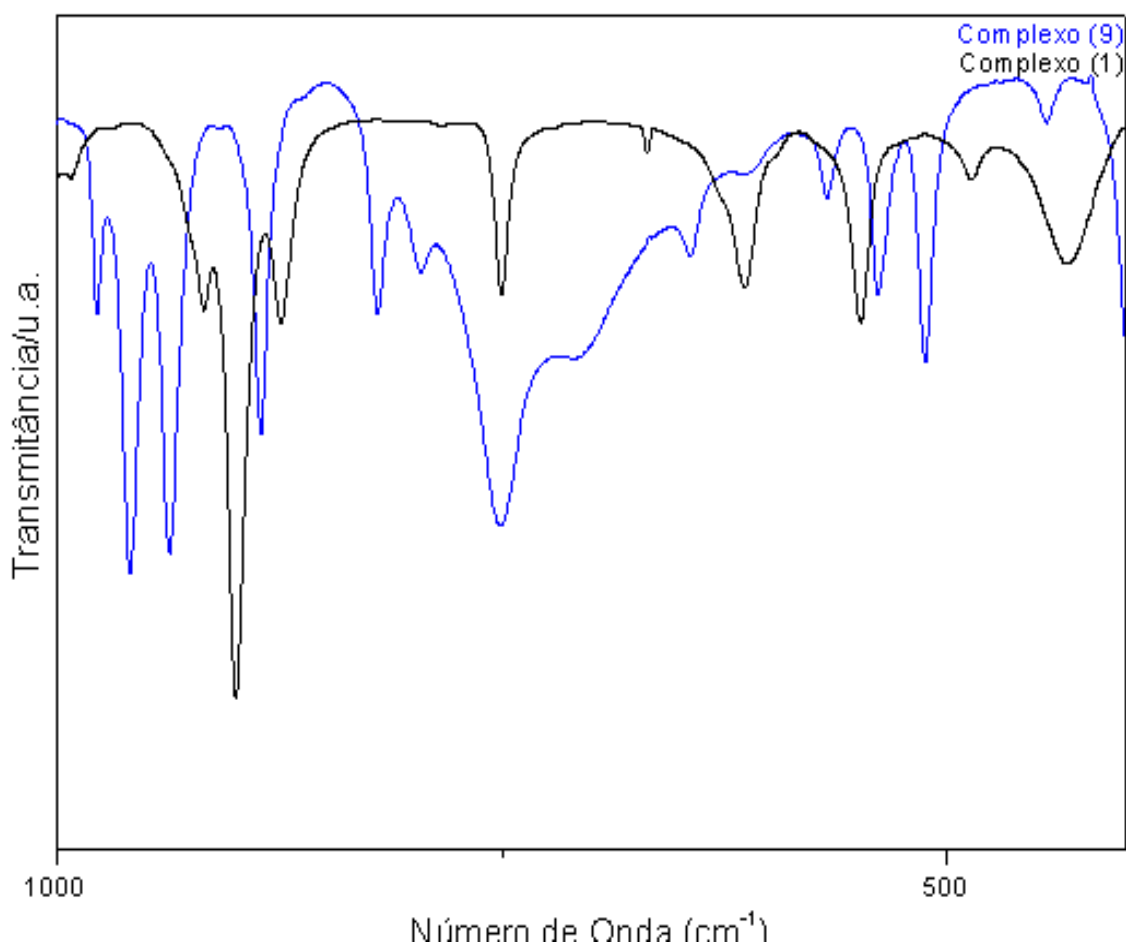
Figura 42- Complexo (9) obtido pela recristalização de (1) em DMSO/álcool isoamílico.



Fonte: (A autora)

A Figura 43 apresenta a comparação dos espectros de IV na região de 1000 a 400cm⁻¹ do polimorfo verde (1) e de sua recristalização lenta à partir de DMSO, o cristal azul (9), enfatizando as diferenças entre os estiramentos Cu-N e Cu-O abaixo de 700 cm⁻¹ (cf. Figura 41).

Figura 43- Comparação dos espectros na região do IV de 1000 a 400 cm^{-1} do polímero verde (1) e do cristal azul (9).



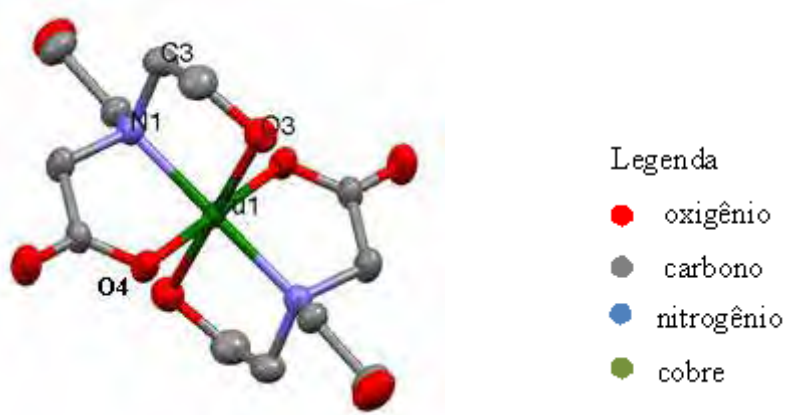
Fonte: (A autora)

É interessante especular, nos espectros da Figura 43, o aparente deslocamento da banda de pequena intensidade de (1) em 486 cm^{-1} , para 444 cm^{-1} no espectro de (9). Algumas simulações do espectro de (1) sugerem que tal vibração deve-se a um modo de deformação do grupo $-\text{CH}_2$ ligado ao nitrogênio, justamente da parte estrutural da TEAH_2 contendo o oxigênio alcoolato; essa evidência, juntamente com o aparecimento em (9) da intensa banda de uma possível carbonila, pareciam indicar que aquela estrutura do ligante havia sofrido algum tipo de oxidação. Como os cristais de (9) eram apropriados para análise por raios-X, a mesma foi realizada, e mostrou que o composto (9) era um derivado da bicina.

4.2 Determinação da estrutura molecular e cristalina de (9) por cristalografia de raios-X: o complexo $[\text{Cu}(\text{bic})_2]$

Os monocristais obtidos foram encaminhados ao grupo de cristalografia do professor Dr. Carlos Basílio Pinheiro (UFMG). A estrutura molecular do complexo (9) foi resolvida e está representado na Figura 44, com a principal numeração dos átomos indicada.

Figura 44- Estrutura obtida por difração de raios-X em monocristal do complexo (9).

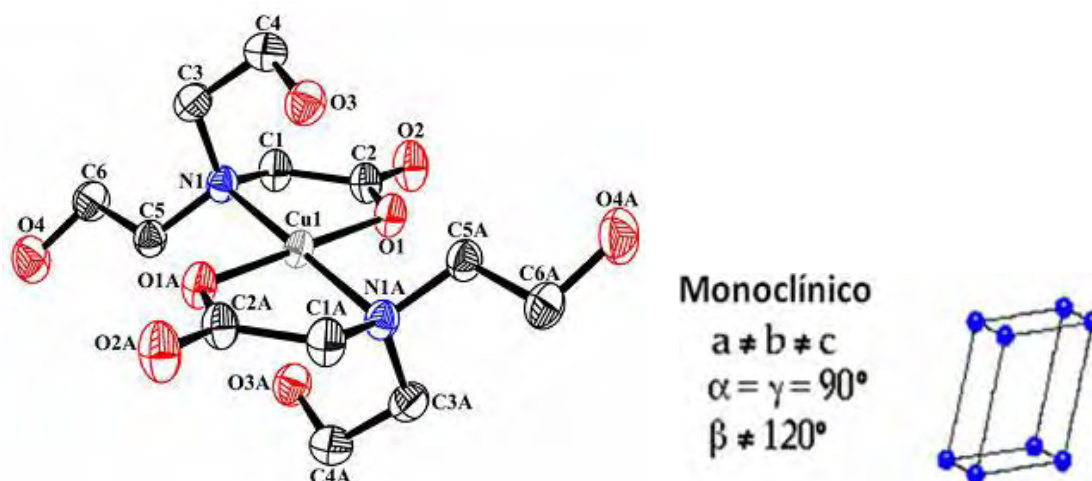


Fonte: (A autora)

Tal como esperado, a análise do monocristal de (9) revelou a presença de uma carbonila, oriunda, sem dúvida, da estrutura alcoolato da TEAH_2 coordenada. A grande surpresa apresentada pela estrutura foi a presença de dois de tais fragmentos, e não de apenas um, como seria o esperado de uma oxidação simples do complexo monomérico $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]$.

O complexo (1), portanto, não recristalizou em dimetilssulfóxido e álcool isoamílico, mas transformou-se em um complexo de cobre contendo o ligante N,N-bis(2-hydroxyethyl)glicina, conhecido comercialmente como bicina, (bic). A estrutura deste complexo, $[\text{Cu}(\text{bic})_2]$, já havia sido determinada por Thakuria et al.³⁸, cuja análise é mostrada na Figura 45:

Figura 45- Estrutura obtida por difração de Raios-X de monocristal de Thakuria et al.³⁸.



Fonte: (Thakuria et al., 2006)

A Tabela 3 representa os valores de distâncias de ligações e ângulos do complexo:

Tabela 3- Principais distâncias de ligação e ângulo para o complexo (9).

Átomos	Distância de ligação (Å)	Ângulo (°)
Cu1-O3	2,377	180
Cu1-O4	1,943	89,46
Cu1-N1	2,055	180

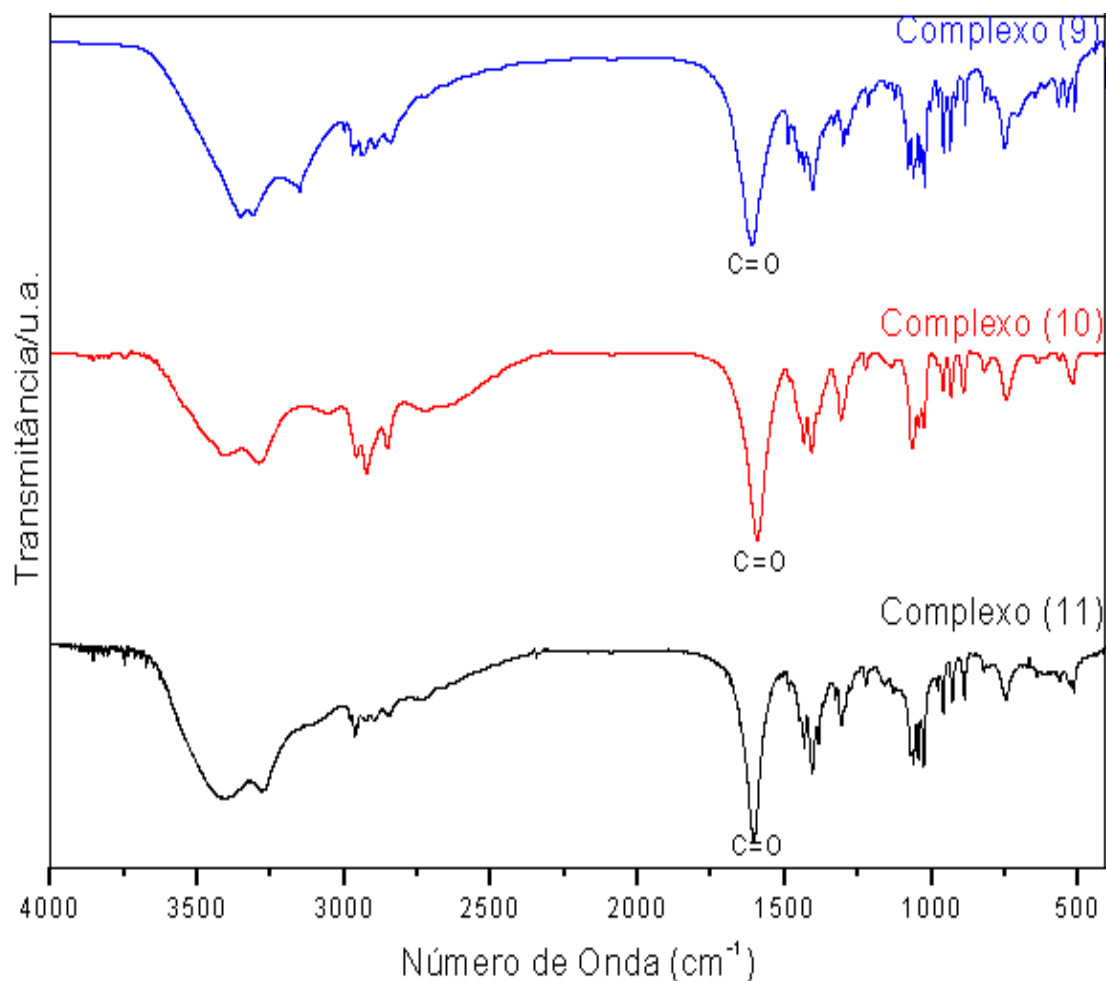
Fonte: (Thakuria et al., 2006)

É interessante que Thakuria et al.³⁸ não consideraram as longas distâncias Cu-OH em sua estrutura como sendo ligações Cu-O, e portanto assume a geometria quadrado-planar para o átomo de Cu²⁺. Na estrutura obtida, suporta-se a coordenação de dois oxigênios da trietanolamina direcionados para o centro do complexo, ou seja, o átomo do metal, não está tendo o seu posicionamento determinado unicamente pelo empacotamento da molécula no cristal, mas sim devido a uma interação de longa distância Cu-OH. Assim, de uma forma alternativa, pode-se considerar o composto [Cu(bic)₂] como sendo octaédrico.

4.3 A síntese dos glicinatos de Co^{2+} e Zn^{2+} :

A possibilidade de síntese de compostos $[\text{M}(\text{bic})_2]$ dos metais de interesse à partir dos complexos respectivos contendo TEAH_2 , levou ao preparo de soluções multifásicas, em que, à solução do complexo, eram adicionados uma solução alcoólica de TEAH_3 como fonte adicional de material para a formação de bicinas “in situ”, e álcool isoamílico. As misturas foram deixadas em repouso, à temperatura ambiente, por um período de quatro a seis meses, quando houve a formação de uma pequena quantidade de cristais, em cada caso. Os cristais foram cuidadosamente retirados de suas misturas originais. Para as misturas originais de (1), $\text{M} = \text{Cu}$, os cristais obtidos eram azuis; os oriundos de (2), $\text{M} = \text{Co}$, eram alaranjados, e de (3), $\text{M} = \text{Zn}$, incolores. Todos os novos cristais apresentaram, em seus espectros de IV, as bandas características da presença de carbonilas, o que é mostrado na Figura 46 onde (9), $\text{M} = \text{Cu}$; (10), $\text{M} = \text{Co}$; (11), $\text{M} = \text{Zn}$.

Figura 46- Espectro na região do IV para os complexos $[M(bic)_2]$, $M=Cu$, Co e Zn , respectivamente.



Fonte: (A autora)

De fato, em todos os casos observou-se a lenta formação dos complexos $[M(bic)_2]$ ($M= Co$, Cu e Zn). Em todos os casos observou-se também a formação de cristais incolores, imediatamente identificados como sendo o sal $TEAH_4Cl$, evidenciando a localização final dos cloretos dos complexos originais.

5 CONCLUSÃO

Nosso trabalho mostrou que compostos do tipo $[MCl(TEAH_2)]$ ($M=Co$, Cu , Zn) podem ser obtidos com alto grau de pureza, empregando-se a estratégia de misturar, por 24 horas e à temperatura ambiente, soluções etanólicas de MCl_2 e de $TEAH_3$, na proporção de 1:3 respectivamente. O derivado de cobre apresenta o fenômeno de polimorfismo, além dos dois já conhecidos na literatura, e foi preparado por recristalização de $[CuCl(TEAH_2)]$ em metanol. O ligante $TEAH_2$ pode ser lentamente oxidado a ácido N, N-bis(2-hidroxietil)amino acético, quando os complexos $[MCl(TEAH_2)]$ são dissolvidos em DMSO, e as soluções mantidas expostas ao ar por períodos de quatro a seis meses.

Referências

- 1 LEUSEN, F. J. J. Ab initio prediction of polymorphs. **J. Crystal Growth**, v. 166, p. 900-903, 1996.
- 2 YU, L. Color changes caused by conformational polymorphism: optical crystallography, single-crystal spectroscopy and computational chemistry. **J. Phys. Chem.**, v. A, p. 544-550, 2002.
- 3 LLIÀS, A.; GOODMAN, J. M. Polymorph control: past, present and future. **Drug Disc. Today**, v. 13, p. 198-210, 2008.
- 4 LEFEBVRE, J. et al. Cu[Au(CN)₂]₂(DMSO)₂: golden polymorphs that exhibit vapochromic behavior. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 5A, p.16117-16125, 2004.
- 5 MANNA, S. C. et al. Polymorphism in [Co(SCN)₄(ppz-H)₂] (ppz, piperazine). **Polyhedron**, v. 27, p. 1280-1286, 2008.
- 6 NOMIYA, K. et al. Synthesis, solid-state characterization and antimicrobial activities of three different polymorphs of copper(II) complex with 4-isopropyltropolone (hinokitiol). **Inorg. Chim. Acta**, v. 357, p. 1168-1176, 2004.
- 7 KOVBASYUK, L. A. et al. Triethanolamine copper chloride prepared from zerovalent metal: another polymorph of a known Cu(II) compound or a mixed-valence complex with all-trigonal bipyramidal copper? **Cryst. Eng.**, v. 4, p. 201-213, 2001.
- 8 DUFF, J. C.; STEER, E. H. Ammines part X. Cobaltous and cupric compounds from tris-(B-hydroxymethyl)amine. New method of formation of amino-cupric salts. **J. Chem. Soc.**, v. 433, p. 2861-2862, 1932.
- 9 HIEBER, W.; LEVY, E. Über das komplexchemische Verhalten der Äthylolamine. **Lieb. Ann. der Chem.**, v. 500, p. 14-34, 1933.
- 10 COTTON, F. A. **Advanced inorganic chemistry**. 2nd ed. New York: Interscience Publishers, 1967. p. 863-878.
- 11 HIEBER, W.; LEVY, E. Das komplexechemische Verhalten der Äthylolamine II. **Zeitsch. Anorg. Allg. Chem.**, v. 219, p. 225-236, 1934.
- 12 TETTAMANZI, A.; CARLI, B. Compounds formed by triethanolamine with certain metallic salts. **Gazz. Chim Ital.**, v. 63, p. 566-570, 1933.
- 13 GARELLI, F.; TETTAMANZZI, A. Alcoholysis of some metal salts brought about by triethanolamine. **Gazz. Chim. Ital.**, v. 63, p. 570-575, 1933.
- 14 HUGHES, M. N.; RUTT, K. J. Complexes of triethanolamine with cobalt(II), nickel(II) and copper(II) salts. **J. Chem. Soc.**, v. A, p. 278-279, 1968.

- 15 KUGE, Y.; YAMADA, S. The synthesis and the structure of triethanolamine complexes with cobalt(II) and nickel(II). **Bull. Chem. Soc. Japan**, v. 42, p. 2552-2555, 1969.
- 16 SEN, B.; DOTSON, R. L. Characterization and studies of some triethanolamine complexes of transition and representative metals. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 32, p. 2707-2716, 1970.
- 17 DOTSON, R. L.; SEN, B. Infrared spectra and structure of mono and dinuclear copper (II) complexes of triethanolamine. **J. Inorg. Nucl. Chem. Let.**, v. 6, p. 497-500, 1970.
- 18 FOLLNER, H. Strukturuntersuchungen an Zinkchlorid/Triäthanolamin-Komplexen. **Naturwissenschaften**, v. 57, p. 304, 1970.
- 19 FOLLNER, H. Triäthanolaminkomplexe I. Die Kristallstruktur von $\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$. **Acta Cryst. B.**, v. 28, p. 157-160, 1972.
- 20 FOLLNER, H. Triäthanolaminkomplexe II. Die Kristallstruktur von $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 387, p. 43-51, 1972.
- 21 FOLLNER, H. Über Triäthanolaminkomplexe. **Monatsch. Chem.**, v. 102, p. 245-248, 1971.
- 22 VORONKOV, M. G. Silatranes: intra-complex heterocyclic compounds of pentacoordinated silicon. **Pure Appl. Chem.**, v. 13, p. 35-59, 1966.
- 23 NAIINI, A. A. et al. Triethanolamine complexes of H^+ , Li^+ , Na^+ , Sr^{2+} and Ba^{2+} perchlorates. **Inorg. Chem.**, v. 33, p. 2137-2141, 1994.
- 24 ROY, P. C.; DAS, B. The synthesis and characterization of some triethanolamine complexes of zinc(II). **Chem. Era**, v. 19, p. 180-181, 1983.
- 25 RADHA, A. et al. Structure of chloro(nitritotriethanolato)cobalt(II). **Acta Cryst.**, v. 45, p. 882-884, 1989.
- 26 VIOSSAT, B. et al. Structure du chloro(triéthanolaminato)cuivre(II), $[\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_3)]$. **Acta Cryst.**, v. 41, p. 535-537, 1985.
- 27 GOODWIN, J. A. et al. Molecular structures and electron-transfer kinetics for some pentacoordinate Cu(I)/Cu(II) redox-active pairs. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 109, p. 2979-2991, 1987.
- 28 GOODWIN, J. A. et al. The pentacoordinate $[\text{CuI}((\text{imidH})_2\text{DAP})]^+$ cation: its structural verification ligand rearrangement, and deceptive reaction with dioxygen. **Inorg. Chem.**, v. 28, p. 35-42, 1989.
- 29 GOODWIN, J. A. et al. Ligand substitution and electron-transfer reactions of pentacoordinate copper(I) complexes. **Inorg. Chem.**, v. 28, p. 42-50, 1989.

- 30 TYEKLAR, Z. et al. Reversible reaction of dioxygen (and carbon monoxide) with a copper(I) complex. X-ray structures of relevant mononuclear Cu(I) precursor adducts and the trans-(μ -1, 2-peroxo)dicopper(II) product. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 2677-1689, 1993.
- 31 CASASSAS, E.; GUSTEMS, L. L.; TAULER, R. Spectrophotometric study of complex formation in Copper (II) Mono- Di- and triethanolamine systems. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v. 4, p. 569-573, 1989.
- 32 HURTHOUSE, M. B. et al. Synthesis, properties and x-ray structures of copper(II) and nickel (II) thiocyanate complexes with ethanolamine: a new structure for an aminoalcooxide cluster. **Polyhedron**, v. 9, p. 535-539, 1990.
- 33 MADARÁSZ, J. et al. Comparison of theophyllinato Cu(II) complexes of ethanolamine and diethanolamine Part 2. Structure and thermal study of the dimeic complex with diethanolamine. **Polyhedron**, v. 19, p. 457-463, 2000.
- 34 WHITMIRE, K. H. et al. Triethanolamine complexes of copper. **Inorg. Chim. Acta**, v. 294, p. 153-162, 1999.
- 35 MASOUD, M. S. et al. Synthesis and characterization of aminoalcohol complexes. **J. Coord. Chem.**, v. 55, p. 153-178, 2002.
- 36 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- 37 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- 38 THAKURIA, H.; GOPAL, D. CuO micro plates from a 3D metallo-organic framework (MOF) of a binary copper(II) complex of N, N-bis(2-hydroxyethyl)glycine. **Polyhedron**, v. 26, p. 149-153, 2007.
- 39 TAHA, M.; KHALIL, M. M.; MOHAMED, S. Metal ion-buffer interactions: complex formation of N,N-bis(2-Hydroxyethyl)glycine (bicine) with various biologically relevant ligands. **J. Chem. Eng.**, v. 50, p. 882-887, 2005.
- 40 KRISHNAMOORTHY, C. R.; NAKON, R. Free metal ion depletion by Good's buffers. IV. Bicine 1:1 and 2:1 complexes with Mg(II), Ca(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II). **J. Coord. Chem.**, v. 23, p. 233-243, 1991.