
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE QUÍMICA

**SISTEMAS DE COBRE: AGENTES QUIMIOTERÁPICOS
POTENCIAIS PARA COMBATER O CRESCIMENTO DE
TUMORES MALIGNOS**

Mirian Paula dos Santos

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS (área de concentração QUÍMICA INORGÂNICA)

Orientador: Prof. Dr. Edward Ralph Dockal

Bolsista CNPq

**São Carlos - SP
2007**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237sc

Santos, Mirian Paula dos.

Sistemas de cobre : agentes quimioterápicos potenciais para combater o crescimento de tumores malignos / Mirian Paula dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
246 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Schiff, Bases de. 2. Complexos com bases de Schiff. 3. Câncer. I. Título.

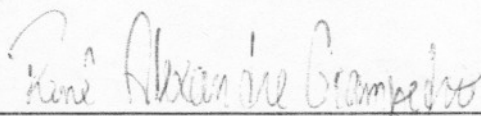
CDD: 546.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

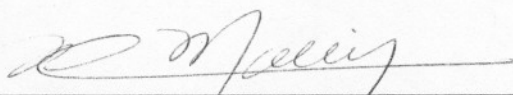
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Mirian Paula dos Santos** realizado em 14 de dezembro de 2007:*



Prof. Dr. Edward Ralph Dockal



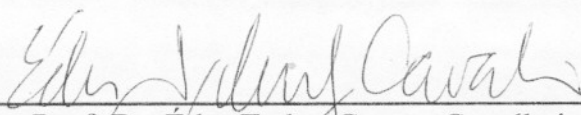
Prof. Dr. Renê Alexandre Giampetro



Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira



Profa. Dra. Regina Helena de Almeida Santos



Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavaleiro

*Tenho pensamentos que, se pudesse revelá-los e
fazê-los viver, acrescentariam nova luminosidade
às estrelas, nova beleza ao mundo e maior amor
ao coração dos homens.*

Fernando pessoa

Agradecimentos

À Deus por inspirar-me e guiar-me nos momentos de dúvida e indecisão. E por permitir que dentre tantos caminhos, eu escolhesse esse: o da pesquisa científica.

À minha grande família, pelo amor, dedicação, pela paciência com minhas ausências, por todo apoio e compreensão, em especial ao meu pai Antônio (in memoriam), o grande incentivador de toda esta jornada;

Ao prof. Dr. Edward R. Dockal , expresso minha imensa gratidão, pela confiança, amizade, orientação, e por tudo o que me ensinou neste período tão importante;

À Sonia Mello Antonio, por sua presença em minha vida, sempre me incentivando e apoiando, com tanta paciência e amor.

Agradecimentos

Às amigas Sandra Romera e Márcia Cordeiro, companheiras do dia a dia, partilhamos sonhos, esperanças, frustrações, e muitas horas de boa conversa.

Aos amigos de Águas da Prata, de Campinas, de São Carlos e de Rincão, um agradecimento especial pelo carinho e incentivo que sempre me deram;

Aos colegas do departamento de Química e do LSICC, em especial ao Pedro, Ana Carla e Priscila pela convivência tão tranqüila e prazerosa;

Ao prof. Dr. Éder T. G. Cavalheiro, Prof. Dr. Miguel G. Neumann e profa. Dra. Carla C. S. Cavalheiro, que sempre estiveram de braços abertos para nos receber em seus laboratórios nos momentos de necessidade;

À profa. Dra. Regina H. A. Santos pela determinação das estruturas utilizando raios-X;

À profa. Dra. Christiane P. Soares e à profa. Maria da Paz Moreno pela realização dos testes de atividade biológica;

Aos técnicos Luciana vizotto, Paulo Lambertucci e Doraí Perioto pela inestimável colaboração;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro;

E finalmente, a todos que direta ou indiretamente sempre tiveram uma palavra de incentivo ao meu trabalho, contribuindo para a sua realização.

Agradecimentos

A todos, o meu mais sincero e profundo agradecimento.

SUMÁRIO	
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS	xvii
LISTA DE FIGURAS	xxiii
LISTA DE TABELAS	xxxiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONCEITOS GERAIS SOBRE AS BASES DE SCHIFF	3
1.2. CONSIDERAÇÕES ACERCA DA ESTRUTURA DAS BASES DE SCHIFF	4
1.2.1 EFEITO DO SUBSTITUINTE NOS ANÉIS AROMÁTICOS	7
1.3. BASES DE SCHIFF TRIDENTADAS	9
1.4. USOS E APLICAÇÕES DAS BASES DE SCHIFF	12
1.5. ALGUNS ASPECTOS DO COBRE	14
1.5.1. APLICAÇÕES DE COMPOSTOS DE COBRE COM BASES DE SCHIFF	15
1.5.2. ESTUDOS DE TOXICIDADE E TESTES BIOLÓGICOS	17
2. OBJETIVOS	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	27
3.1.1 ALDEÍDOS E CETONAS	27
3.1.2 AMINAS	28
3.1.3 DEMAIS REAGENTES	28
3.2. COMPOSTOS SIMÉTRICOS TETRADENTADOS	29
3.2.1 SÍNTESE DOS LIGANTES SIMÉTRICOS TETRADENTADOS DO TIPO SALEN	29
3.2.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS SIMÉTRICOS TETRADENTADOS DO TIPO SALEN	31
3.3. COMPOSTOS ASSIMÉTRICOS TRIDENTADOS	31
3.3.1 SISTEMA DOADOR ONN, N	32
3.3.1.1 LIGANTES ASSIMÉTRICOS TRIDENTADOS ONN	32
3.3.1.2 COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS TRIDENTADOS ONN	35
3.4. COMPOSTOS ASSIMÉTRICOS TETRADENTADOS	37

Sumário

3.4.1 LIGANTES ASSIMÉTRICOS TETRADENTADOS	37
3.4.2 COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS TETRADENTADOS	37
3.5. CARACTERIZAÇÕES	39
3.5.1. TESTE DE SOLUBILIDADE	39
3.5.2. MEDIDAS DE PONTO DE FUSÃO	39
3.5.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	40
3.5.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	40
3.5.5. VOLTAMETRIA CÍCLICA	41
3.5.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	41
3.5.7. ANÁLISE ELEMENTAR	42
3.5.8. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA	42
3.6. TESTES DE ATIVIDADE BIOLÓGICA	43
3.6.1 TESTES CITOTÓXICOS EM CELULAS TRANSFORMADAS POR HPV	43
3.6.1.1. CULTURA DE CÉLULAS	43
3.6.1.2. ENSAIO DE CITOTOXICIDADE (MTT)	44
3.6.2. TESTES CITOTÓXICOS EM CÉLULAS ESPLÊNICAS DE CAMUNDONGOS BALB/c	45
3.6.2.1. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS PARA OS TESTES	45
3.6.2.2. PREPARAÇÃO DOS ANIMAIS PARA OS TESTES	45
3.6.2.3. PREPARAÇÃO DE CÉLULAS ESPLÊNICAS	46
3.6.2.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE TÓXICA DOS COMPOSTOS EM CÉLULAS DE CAMUNDONGOS ISOGÊNICOS	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. LIGANTES SIMÉTRICOS DO TIPO SALEN COM SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS DE COBRE	49
4.1.1. ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS PARA OS LIGANTES E COMPLEXOS SIMÉTRICOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	49
4.1.2. ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS PARA OS LIGANTES E COMPLEXOS SIMÉTRICOS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	54
4.1.3. LIGANTE SALEN E COMPLEXO COBRE SALEN	58
4.1.3.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	58
4.1.3.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	59

Sumário

4.1.3.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	62
4.1.3.4. VOLTAMETRIA CÍCLICA	64
4.1.4. LIGANTES SALEN COM SUBSTITUINTES METOXI NAS POSIÇÕES 3, 4 e 5 COM SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS	65
4.1.4.1 DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	65
4.1.4.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	67
4.1.4.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	74
4.1.4.4. VOLTAMETRIA CÍCLICA	78
4.1.4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	79
4.1.5. LIGANTES DO TIPO SALEN COM SUBSTITUINTE HIDROXI NAS POSIÇÕES 3 e 4, COM SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS	82
4.1.5.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	82
4.1.5.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	84
4.1.5.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	88
4.1.6. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE ETOXI NA POSIÇÃO 3, COM SEU RESPECTIVO COMPLEXO	90
4.1.6.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	90
4.1.6.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	92
4.1.6.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	94
4.1.6.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	94
4.1.7. COMPARAÇÃO DOS EFEITOS DO SUBSTITUINTE NA POSIÇÃO 3 PARA OS DIFERENTES COMPOSTOS	97
4.1.8. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE DIETILAMINA (DEA) NA POSIÇÃO 4, E SEU RESPECTIVO COMPLEXO	100
4.1.8.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	100
4.1.8.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	101
4.1.8.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	105
4.1.8.4. VOLTAMETRIA CÍCLICA	106
4.1.8.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	106
4.1.9. COMPARAÇÃO DOS EFEITOS DOS SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO 4 DOS COMPOSTOS	110
4.1.10. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE NITRO (NO ₂) NA POSIÇÃO 5, JUNTAMENTE COM O COMPLEXO [Cu(5-NO ₂ SALEN)]	111

Sumário

4.1.10.1 DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	111
4.1.10.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	112
4.1.10.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	115
4.1.11. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTES CLORO E BROMO NA POSIÇÃO 5, JUNTAMENTE COM OS COMPLEXOS [Cu(5-Cl salen)] E [Cu(5-Br salen)]	116
4.1.11.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	116
4.1.11.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	119
4.1.11.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	123
4.1.12. COMPARAÇÃO DOS EFEITOS DOS SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO 5 DOS COMPOSTOS	124
4.1.13. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE CLORO (Cl) NAS POSIÇÕES 3 E 5 SIMULTANEAMENTE E SEU RESPECTIVO COMPLEXO	127
4.1.13.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	127
4.1.13.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	128
4.1.13.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	132
4.1.14. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE BROMO (Br) NAS POSIÇÕES 3 E 5, JUNTAMENTE COM O RESPECTIVO COMPLEXO DE COBRE	133
4.1.14.1 DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	133
4.1.14.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	134
4.1.14.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	138
4.1.15. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTES IODO NAS POSIÇÕES 3 E 5, JUNTAMENTE COM O COMPLEXO [Cu(3,5-I salen)]	139
4.1.15.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	139
4.1.15.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	140
4.1.15.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	143
4.1.16. COMPARAÇÃO ENTRE OS COMPOSTOS COM SUBSTITUINTES NAS POSIÇÕES 3 E 5 SIMULTANEAMENTE	144
4.1.17. LIGANTES SALEN COM SUBSTITUINTES METIL (Me) E ETIL (Et) NA POSIÇÃO 7 JUNTAMENTE COM SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS DE COBRE	146
4.1.17.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	146
4.1.17.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	149
4.1.17.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	152

Sumário

4.1.18. LIGANTES DO TIPO SALEN COM OS SUBSTITUINTES 7-FENIL (7- Φ), 7-FENILETIL (7- Φ Et) E 7-FENIL-4-METOXI (7- Φ -4-MeO), JUNTAMENTE COM OS SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS DE COBRE	154
4.1.18.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	154
4.1.18.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	157
4.1.18.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	162
4.2. COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS	164
4.2.1. COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS COM SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO 3. METOXI (MeO) E ETOXI (EtO)	164
4.2.1.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	165
4.2.1.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	166
4.2.1.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	168
4.2.2. COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS COM SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO 4. METOXI (MeO), HIDROXI (OH) E DIETILAMINA (DEA)	169
4.2.2.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	170
4.2.2.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	171
4.2.2.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	174
4.2.3. COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS COM SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO 5. METOXI (MeO), NITRO (NO ₂), CLORO (Cl) E BROMO (Br)	176
4.2.3.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	176
4.2.3.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	172
4.2.3.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	182
4.2.4. COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS COM SUBSTITUINTES NAS POSIÇÕES 3 E 5 SIMULTANEAMENTE. CLORO (Cl), BROMO (Br) E IODO (I)	184
4.2.4.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	184
4.2.4.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	185
4.2.4.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	189
4.2.5. COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS COM SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO 7. ETIL (Et), FENIL (Φ), FENILETIL (Φ Et) E O COMPLEXO COM SUBSTITUINTE NAS DUAS POSIÇÕES 7 FENIL E 4 METOXI (7- Φ -4-MeO)	191
4.2.5.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	192
4.2.5.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	193
4.2.5.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	196

Sumário

4.3. COMPLEXOS TRIDENTADOS	199
4.3.1. ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS PARA OS COMPLEXOS TRIDENTADOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	199
4.3.2. COMPLEXOS TRIDENTADOS COM SISTEMA DOADOR ONN, PONTE ETILENODIAMINA (en)	200
4.3.2.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	201
4.3.2.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	202
4.3.2.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	204
4.3.3. COMPLEXOS TRIDENTADOS COM SISTEMA DOADOR ONN, PONTE <i>trans</i> -1,2-DIAMINOCICLOHEXANO (<i>t</i> -dac)	206
4.3.3.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	207
4.3.3.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	208
4.3.3.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	210
4.3.4. COMPLEXOS TRIDENTADOS COM SISTEMA DOADOR ONN, PONTE <i>orto</i> -FENILENODIAMINA (<i>o</i> -Ph)	213
4.3.4.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO	214
4.3.4.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS	215
4.3.4.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS	217
4.4. ENSAIOS DE TOXICIDADE	220
4.4.1. TESTES CITOTÓXICOS EM CÉLULAS TRANSFORMADAS POR HPV	220
4.4.2. TESTES CITOTÓXICOS EM CÉLULAS ESPLÊNICAS DE CAMUNDONGOS BALB/c	223
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	225
5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	229
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	231

RESUMO

SISTEMAS DE COBRE: AGENTES QUIMIOTERÁPICOS POTENCIAIS PARA COMBATER O CRESCIMENTO DE TUMORES MALIGNOS. Em busca de compostos inorgânicos com propriedades biológicas que pudessem, através da atuação como agentes quimioterápicos, contribuir para aumentar as possibilidades no tratamento de algumas doenças, foram sintetizados e caracterizados complexos de cobre com ligantes bases de Schiff do tipo salen, foram estudados no total 63 compostos, sendo 19 complexos tetradentados simétricos com seus respectivos ligantes; 16 complexos tetradentados assimétricos e 9 complexos tridentados. Todos, complexos e ligantes, foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia vibracional (região do infravermelho) e eletrônica (região do ultravioleta-visível) entre outras técnicas como pontos de fusão e solubilidade, foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética e estudos eletroquímicos para alguns complexos. Os complexos [Cu(3-MeOsalen)], [Cu(3-EtOsalen)] e [Cu(4-DEAsalen)], tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios-x, método de monocristal. Foram realizados testes de toxicidade para o complexo simétrico [Cu(4-DEAsalen)], em relação à células infectadas com dois tipos de HPV e testes de toxicidade em células esplênicas com alguns complexos tridentados. Os meios de caracterização empregados indicam que as sínteses foram bem sucedidas com rendimentos bastante eficientes, foram feitas comparações com respeito aos efeitos dos substituintes no anel aromático dentro de uma mesma série de compostos e também foram comparados os resultados obtidos para as diferentes séries de trabalho.

ABSTRACT

COPPER SYSTEMS: POTENCIAL CHEMOTHERAPEUTIC AGENTS TO SUPPRESS THE MALIGNANT TUMOR GROWTH. In order to find inorganic compounds with biological properties as chemotherapeutic agents that could increase the possibilities in the treatment of some diseases, copper complexes with Schiff base ligands were prepared and characterized. In this work we prepared 63 compounds, being 19 symmetrical tetradentate Schiff base ligands and their respective copper complexes, 16 copper complexes with unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands and 9 copper complexes with tridentate Schiff base ligands derived from ethylenediamine, *trans*-1,2-diaminocyclohexane and *ortho*-phenylenediamine, with salicylaldehyde or substituted salicylaldehyde. All were characterized by vibrational spectroscopy (infrared), electronic spectroscopy (ultraviolet-visible) and others methods such as solubility, melting points. Some complexes were studied by cyclic voltammetry and magnetic susceptibility. The structures of [Cu(3-MeOsalen)], [Cu(3-EtOsalen)] and [Cu(4-DEAsalen)], have been determined by single crystal X-ray diffraction. The cytotoxicity of the symmetrical complex [Cu(4-DEAsalen)], was evaluated using HPV-16 and HPV-18 infected cells. Cytotoxicity tests using spleen cells of BALB/c mice were performed using 5 tridentate complexes. The characterization results show that the synthesis had been successful with good yields. The effect of the substitution on the aromatic ring was compared for compounds within a series and between different series.

Lista de Abreviaturas

ATV	Associação de Tripsina e Versene
CCDC	Cambridge Crystallographic Data
CEUA	Comissão de Ética no Uso de Animais
DMEM	Dulbecco/Vogt Modified Eagle's Minimal Essential Medium
DMF	N,N'-Dimetilformamida
DMG	Dimetilglioxima
DMSO	Dimetilsulfoxido
EDTA	do inglês: ethylenediamine tetraacetic acid
en	ethylenediamine
FDA	Food and Drug Administration
GTF	do inglês: Glucose Tolerance Factor
HPV	do inglês: Humanun Papilloma Virus
ISO	do inglês: International Standard Organization
MTT	metiltiazoltetrazolio
NCGC	do inglês: National Chemical Genomics Center
NIH	do inglês: National Institute of Health
om	ombro
<i>o</i> -Ph	<i>o</i> -Phenylenediamine
PTBA	Perclorato de tetrabutilamonio
QSAR	do inglês: Quantitative Structure Activity Relationship
REACH	do inglês: Registration, Evaluation, Autorization and Restriction of Chemicals
SFB	Serum Fetal Bovine
<i>t</i> -dac	(±)- <i>trans</i> -1,2-diaminociclohexane

Lista de Abreviaturas

Ligantes	
salen	N,N'etilenobis(salicilidenoimina)
3-MeOsalen	N,N'etilenobis(3-metoxisalicilidenoimina)
3-EtOsalen	N,N'etilenobis(3-etoxisalicilidenoimina)
3-OHsalen	N,N'etilenobis(3-hidroxisalicilidenoimina)
3,5-Clsalen	N,N'etilenobis(3,5-clorosalicilidenoimina)
3,5-Brsalen	N,N'etilenobis(3,5-bromosalicilidenoimina)
3,5-Isalen	N,N'etilenobis(3,5-iodosalicilidenoimina)
4-MeOsalen	N,N'etilenobis(4-metoxisalicilidenoimina)
4-OHsalen	N,N'etilenobis(4-hidroxisalicilidenoimina)
4-DEAsalen	N,N'etilenobis(4-dietilaminasalicilidenoimina)
5-MeOsalen	N,N'etilenobis(5-metoxisalicilidenoimina)
5-NO ₂ salen	N,N'etilenobis(5-nitrosalicilidenoimina)
5-Clsalen	N,N'etilenobis(5-clorosalicilidenoimina)
5-Brsalen	N,N'etilenobis(5-bromosalicilidenoimina)
7-Mesalen	N,N'etilenobis(7-metilsalicilidenoimina)
7-Etsalen	N,N'etilenobis(7-etilsalicilidenoimina)
7-Φsalen	N,N'etilenobis(7-fenilsalicilidenoimina)
7-ΦEtsalen	N,N'etilenobis(7-feniletilsalicilidenoimina)
7-Φ-4-MeOsalen	N,N'etilenobis(7-fenil-4-metoxisalicilidenoimina)

Lista de Abreviaturas

Complejos Tetradentados Simétricos	
[Cu(salen)]	N,N'etilenobis(salicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(3-MeOsalen)]	N,N'etilenobis(3-metoxisalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(3-EtOsalen)]	N,N'etilenobis(3-etoxisalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(3-OHsalen)]	N,N'etilenobis(3-hidroxisalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(4-MeOsalen)]	N,N'etilenobis(4-metoxisalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(4-OHsalen)]	N,N'etilenobis(4-hidroxisalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(4-DEAsalen)]	N,N'etilenobis(4-dietilaminasalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(5-MeOsalen)]	N,N'etilenobis(5-metoxisalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(5-NO ₂ salen)]	N,N'etilenobis(5-nitrosalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(5-Clsalen)]	N,N'etilenobis(5-clorosalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(5-Brsalen)]	N,N'etilenobis(5-bromosalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(3,5-Clsalen)]	N,N'etilenobis(3,5-clorosalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(3,5-Brsalen)]	N,N'etilenobis(3,5-bromosalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(3,5-Isalen)]	N,N'etilenobis(3,5-iodosalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(7-Mesalen)]	N,N'etilenobis(7-metilsalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(7-Etsalen)]	N,N'etilenobis(7-etilsalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(7-Φsalen)]	N,N'etilenobis(7-fenilsalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(7-ΦEtsalen)]	N,N'etilenobis(7-feniletilsalicilidenoiminato)cobre(II)
[Cu(7-Φ-4-MeOsalen)]	N,N'etilenobis(7-fenil-4-metoxisalicilidenoiminato)cobre(II)

Lista de Abreviaturas

Complexos Tetradentados Assimétricos	
[Cu(3-MeOsalsalen)]	N-3-metoxisalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(3-EtOsalsalen)]	N-3-etoxisalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(3-OHsalsalen)]	N-3-hidroxisalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(4-MeOsalsalen)]	N-4-metoxisalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(4-OHsalsalen)]	N-4-hidroxisalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(4-DEAsalsalen)]	N-4-dietilaminosalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(5-MeOsalsalen)]	N-5-metoxisalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(5-NO ₂ salsalen)]	N-5-nitrosalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(5-Cl _{salsalen})]	N-5-clorosalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(5-Br _{salsalen})]	N-5-bromosalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(3,5-Cl _{salsalen})]	N-3,5-clorosalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(3,5-Br _{salsalen})]	N-3,5-bromosalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(3,5-I _{salsalen})]	N-3,5-iodosalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(7-Mesalsalen)]	N-7-metilsalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(7-Etsalsalen)]	N-7-etilsalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(7-Φsalsalen)]	N-7-fenilsalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(7-ΦEtsalsalen)]	N-7-feniletilsalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(7-Φ-4-MeOsalsalen)]	N-7-fenil-4-metoxisalicilidenoiminato-N'-etilenosalicilidenoiminatocobre(II)

Lista de Abreviaturas

Complexos Tridentados	
[Cu(Hsal ^{1/2t} -dac)py]ClO ₄	Perclorato de N-(2-aminociclohexano)salicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(3-MeOs ^{1/2t} -dac)py]ClO ₄	Perclorato de N-(2-aminociclohexano)-3-metoxisalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(3-EtOs ^{1/2t} -dac)py]ClO ₄	Perclorato de N-(2-aminociclohexano)-3-etoxisalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(Hsal ^{1/2en})py]ClO ₄	Perclorato de N-(2-aminoetil)salicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(3-MeOs ^{1/2en})py]ClO ₄	Perclorato de N-(2-aminoetil)-3-metoxisalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(3-EtOs ^{1/2en})py]ClO ₄	Perclorato de N-(2-aminoetil)-3-etoxisalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(Hsal ^{1/2o} -Ph)py]ClO ₄	Perclorato de N-(2-aminofenil)salicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(3-MeOs ^{1/2o} -Ph)py]ClO ₄	Perclorato de N-(2-aminofenil)-3-metoxisalicilidenoiminatocobre(II)
[Cu(3-EtOs ^{1/2o} -Ph)py]ClO ₄	Perclorato de N-(2-aminofenil)-3-metoxisalicilidenoiminatocobre(II)

Lista de Abreviaturas

Lista de Figuras

ÍNDICE DE FIGURAS	
FIGURA 1.1. Bases de Schiff em suas diversas formas. (A) Ligante Monodentado; (B) Ligante Bidentado; (C) Complexo Mononuclear; (D) Complexo Binuclear.	3
FIGURA 1.2. Ligante simétrico tetradentado do tipo salen.	4
FIGURA 1.3. Possíveis estruturas adotadas pelos ligantes bases de Schiff derivados de acetilacetona e etilenodiamina.	5
FIGURA 1.4. Possíveis estruturas adotadas pelos ligantes bases de Schiff derivados do salicilaldeído.	5
FIGURA 1.5. Ligantes tridentados também conhecidos como 'half-units'. (A) Ligante tridentado com sistema doador ONN; (B) Ligante tridentado com sistema doador ONO; (C) Ligante tridentado com sistema doador ONS.	10
FIGURA 1.6. Potencial sintético das bases de Schiff tridentadas, como ligantes tridentados ou complexos tetradentados assimétricos.	11
FIGURA 1.7. Configuração do centro metálico adotada pelo complexo [Cu(<i>N</i> -Mesalim) ₂].	15
FIGURA 2.1. Estrutura das bases de Schiff tetradentadas simétricas. (A) Ligantes, onde R = substituinte que pode ocupar as posições 3, 4, 5 e 3,5 dos anéis aromáticos e Y = Metil, Etil, Fenil, ou Feniletíl. (B) Complexos, onde R = substituinte que pode ocupar as posições 3, 4, 5 e 3,5 do anéis aromáticos e Y = Metil, Etil, Fenil, ou Feniletíl.	21
FIGURA 2.2. Estrutura das bases de Schiff tetradentadas assimétricas, onde R = substituinte que pode ocupar as posições 3, 4, 5 e 3,5 de apenas um dos anéis aromáticos e Y = Metil, Etil, Fenil, ou Feniletíl.	22
FIGURA 2.3. Estrutura das bases de Schiff tridentadas, onde R = substituinte que pode ocupar as posições 3, 4, 5 e 3,5 do anel aromático e A = CH ₂ CH ₂ ; C ₆ H ₁₀ ou C ₆ H ₄ .	22
FIGURA 3.1. Mecanismo proposto para a reação de formação do ligante tetradentado base de Schiff.	29
FIGURA 3.2. Visão esquemática dos ligantes sintetizados com as posições onde serão utilizadas as substituições em evidência.	30
FIGURA 3.3. Esquema reacional para a obtenção do complexo de cobre tetradentado simétrico com sistema doador ONNO.	31
FIGURA 3.4. Visão esquemática do complexo de níquel utilizado como precursor na síntese do ligante tridentado.	34
FIGURA 3.5. Visão geral dos complexos de cobre tridentados com sistema doador ONN, N.	36
FIGURA 3.6. Visão esquemática da reação de obtenção do complexo tetradentado assimétrico.	37
FIGURA 3.7. Visão esquemática dos complexos assimétricos tetradentados evidenciando as posições onde serão observadas as substituições.	38
FIGURA 4.1. Visão ampliada das bandas referentes às ligações de hidrogênio.	49

Lista de Figuras

FIGURA 4.2. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) ilustrativo da grande quantidade de bandas presentes na região entre $1700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ nos compostos apresentados.	51
FIGURA 4.3. Visão esquemática do ligante salen e do complexo cobre salen.	58
FIGURA 4.4. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho entre $1700\text{ e }350\text{ cm}^{-1}$ para o ligante salen juntamente com seu respectivo complexo de cobre.	60
FIGURA 4.5. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante salen juntamente com seu respectivo complexo de cobre. (A) Ligante salen; (B) Complexo [Cu(salen)].	63
FIGURA 4.6. Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de carbono vítreo em solução $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ do complexo [Cu(salen)] em acetonitrila, contendo $0,1\text{M}$ de PTBA. Velocidade de varredura de $0,1\text{V/s}$.	64
FIGURA 4.7. Visão esquemática dos compostos com substituintes metoxi (OCH_3). (A) Ligante 3-MeOsalen; (B) Complexo [Cu(5-Meosalen)].	65
FIGURA 4.8. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para os ligantes com substituintes metoxi nas posições 3, 4 e 5.	67
FIGURA 4.9. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para os complexos com substituintes metoxi nas posições 3, 4 e 5.	70
FIGURA 4.10. Visualização dos efeitos indutivo e mesomérico nas ligações do anel aromático.	71
FIGURA 4.11. Visão esquemática da influência do substituinte metoxi nas posições 3, 4 e 5.	71
FIGURA 4.12. Vista dos espectros eletrônicos para os compostos com substituintes metoxi na posição 3.	74
FIGURA 4.13. Vista dos espectros eletrônicos para os compostos com substituintes metoxi na posição 4.	75
FIGURA 4.14. Vista dos espectros eletrônicos para os compostos com substituintes metoxi na posição 5.	76
FIGURA 4.15. Vista dos espectros eletrônicos sobrepostos para os ligantes e complexos em concentração da ordem de 10^{-5}M .	77
FIGURA 4.16. Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de carbono vítreo em solução $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ do complexo [Cu(3-MeOsalen)] em acetonitrila, contendo $0,1\text{M}$ de PTBA. Velocidade de varredura de $0,1\text{V/s}$.	78
FIGURA 4.17. Representação ORTEP para o complexo de cobre com substituinte metoxi na posição 3.	80
FIGURA 4.18. Representação ORTEP para o empacotamento da cela unitária para o complexo de cobre com substituinte metoxi na posição 3. (A) Normal ao plano 010; (B) Normal ao plano 100; (C) Normal ao plano 001.	81
FIGURA 4.19. Visão esquemática dos ligantes com substituinte hidroxil. (A) Ligante 4-OHsalen; (B) Complexo [Cu(3-OHsalen)].	82
FIGURA 4.20. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 3-OHsalen com seu respectivo complexo.	84

Lista de Figuras

FIGURA 4.21. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 4-OHsalen com seu respectivo complexo.	84
Figura 4.22. Visão ampliada do espectro referente a 3-OHsalen (vermelho) e [Cu(4-OHsalen)] (verde).	86
FIGURA 4.23. Visualização dos efeitos indutivo e mesomérico do substituinte hidroxí (OH) nas ligações do anel aromático.	86
FIGURA 4.24. Visão esquemática da influência do substituinte hidroxí nas posições 3e 4.	86
FIGURA 4.25. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para os ligantes 3 e 4-OHsalen com seus respectivos complexos de cobre. (A) Sobreposições ligante/complexo e complexo/complexo 3-OHsalen; (B) Sobreposições ligante/complexo e complexo/complexo 4-OHsalen	88
FIGURA 4.26. Visão esquemática do ligante 3-EtOsalen com o seu respectivo complexo de cobre.	90
FIGURA 4.27. Ampliação do espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 3-EtOsalen com seu respectivo complexo de cobre.	92
FIGURA 4.28. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligante 3-EtOsalen com seu respectivo complexo de cobre.	94
FIGURA 4.29. Representação ORTEP para o complexo de cobre com substituinte etoxi na posição 3.	96
FIGURA 4.30. Representação ORTEP para o empacotamento da cela unitária para o complexo de cobre com substituinte etoxi na posição 3. (A) Normal ao plano 010; (B) Normal ao plano 100; (C) Normal ao plano 001.	97
FIGURA 4.31. Visão esquemática do complexo em cujo sítio de coordenação, ocorre a formação de anéis de seis membros, os quais permitem uma melhor distribuição dos elétrons na molécula.	99
FIGURA 4.32. Visão esquemática do ligante 4-DEAsalen, com seu complexo de cobre.	100
FIGURA 4.33. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 4-DEAsalen juntamente com seu respectivo complexo.	101
FIGURA 4.33. Visão esquemática dos efeitos indutivos e mesomérico do substituinte doador de elétrons dietilamina, no anel aromático.	103
FIGURA 4.34. Esquema da influência do substituinte ao ocupar a posição 4 no ligante.	103
FIGURA 4.35. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligante 4-DEAsalen com seu respectivo complexo de cobre.	105
FIGURA 4.36. Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de carbono vítreo em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$ do complexo [Cu(4-DEAsalen)] em DMF, contendo 0,1M de PTBA. Velocidade de varredura de 0,1 V/s.	106
FIGURA 4.37. Representação ORTEP para o complexo de cobre com substituinte dietilamina na posição 4.	108
FIGURA 4.38. Representação ORTEP para o empacotamento da cela unitária para o complexo de cobre com substituinte dietilamina na posição 4. (A) Normal ao plano 010; (B) Normal ao plano 100; (C) Normal ao plano 001.	109

Lista de Figuras

FIGURA 4.39. Visão esquemática do ligante 5-NO ₂ salen com seu complexo de cobre.	112
FIGURA 4.40. (A) Visão esquemática dos efeitos indutivos e mesomérico do substituinte nitro na posição 5 do anel aromático; (B) Esquema da influência do substituinte ao ocupar a posição 5 no ligante.	113
FIGURA 4.41. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o ligante 5-NO ₂ salen com seus respectivos complexos.	113
FIGURA 4.42. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligante 5-NO ₂ salen com seu respectivo complexo de cobre.	115
FIGURA 4.43. Visão esquemática dos ligantes com seus complexos de cobre. (A) Ligante 5-Cl ₂ salen; (B) Complexo [Cu(5-Cl ₂ salen)]; (C) Ligante 5-Br ₂ salen; (D) Complexo [Cu(5-Br ₂ salen)].	117
FIGURA 4.44. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o ligante 5-Cl ₂ salen com seu respectivo complexo.	119
FIGURA 4.45. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o ligante 5-Br ₂ salen com seu respectivo complexo.	119
FIGURA 4.46. (A) Visão esquemática dos efeitos indutivos e mesomérico do substituinte Cl ou Br, na posição 5 do anel aromático. (B) Esquema da influência do substituinte ao ocupar a posição 5 no ligante.	121
FIGURA 4.46. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para os ligantes com seus respectivos complexos de cobre. (A) Sobreposição ligante/complexo 5-Cl ₂ salen em concentração de 10 ⁻⁵ M em acetonitrila. (B) Sobreposição complexo/complexo [Cu(5-Cl ₂ salen)] em diferentes concentrações 10 ⁻³ M e 10 ⁻⁵ M em acetonitrila. (C) Sobreposição ligante/complexo 5-Br ₂ salen em concentração de 10 ⁻⁵ M em acetonitrila. (D) Sobreposição complexo/complexo [Cu(5-Br ₂ salen)] em diferentes concentrações 10 ⁻³ M e 10 ⁻⁵ M em acetonitrila.	123
FIGURA 4.47. Visão esquemática do ligante 3,5-Cl ₂ salen, com seu complexo de cobre.	127
FIGURA 4.48. Ampliação dos espectros vibracionais na região do infravermelho para o ligante 3,5-Cl ₂ salen com seu respectivo complexo.	128
FIGURA 4.49. Visão esquemática dos efeitos do substituinte Cl nas posições 3 e 5 do anel aromático simultaneamente.	130
FIGURA 4.50. Esquema da influência do substituinte ao ocupar as posições 3 e 5 no ligante.	130
FIGURA 4.51. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligante 3,5-Cl ₂ salen com seu respectivo complexo de cobre.	131
FIGURA 4.52. Visão esquemática do ligante 3,5-Br ₂ salen e seu complexo [Cu(3,5-Br ₂ salen)].	133
FIGURA 4.53. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o ligante 3,5-Br ₂ salen com seu respectivo complexo.	134
FIGURA 4.54. Visão esquemática genérica, dos efeitos indutivos e mesomérico do substituinte bromo, nas posições 3 e 5 do anel aromático.	136

Lista de Figuras

FIGURA 4.55. Esquema da influência do substituinte ao ocupar as posições 3 e 5 simultaneamente no ligante.	136
FIGURA 4.56. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligante 3,5-Brsalen com seu respectivo complexo de cobre.	138
FIGURA 4.57. Visão esquemática do ligante com seu complexo de cobre.	139
FIGURA 4.58. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 3,5-Isalen com seu respectivo complexo.	140
FIGURA 4.59. Visão esquemática dos efeitos indutivo e mesomérico do substituinte iodo nas posições 3 e 5 do anel aromático.	142
FIGURA 4.60. Esquema da influência do substituinte ao ocupar as posições 3 e 5 no ligante.	142
FIGURA 4.61. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para os ligantes com seus respectivos complexos de cobre.	143
FIGURA 4.62. Visão esquemática do ligante 7-Mesalen, e do complexo simétrico [Cu(7-Etsalen)].	147
FIGURA 4.63. Ampliação dos espectros vibracionais na região do infravermelho para o ligante 7-Mesalen com seu respectivo complexo.	149
FIGURA 4.64. Ampliação dos espectros vibracionais na região do infravermelho para o ligante 7-Mesalen com seu respectivo complexo.	149
FIGURA 4.65. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para os ligantes com seus respectivos complexos de cobre. (A) Sobreposição ligante/complexo 7-Mesalen em concentração de 10^{-5}M em acetonitrila. (B) Sobreposição complexo/complexo [Cu(7-Mesalen)] em diferentes concentrações 10^{-3}M e 10^{-5}M em acetonitrila. (C) Sobreposição ligante/complexo 7-Etsalen em concentração de 10^{-5}M em acetonitrila. (D) Sobreposição complexo/complexo [Cu(7-Etsalen)] em diferentes concentrações 10^{-3}M e 10^{-5}M em acetonitrila.	152
FIGURA 4.66. Visão esquemática dos compostos: (A) Ligante 7-Fenilsalen; (B) Ligante 7-Feniletilsalen; (C) Complexo [Cu(7-Fenil-4-MeOsalen)].	154
FIGURA 4.67. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 7- Φ salen com seu respectivo complexo.	159
FIGURA 4.68. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 7- Φ Etsalen com seu respectivo complexo.	159
FIGURA 4.69. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 7- Φ -4-MeOsalen com seu respectivo complexo.	160
FIGURA 4.70. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para os ligantes e seus respectivos complexos. (A) Sobreposição ligante/complexo 7-Fenilsalen; (B) Sobreposição complexo/complexo em diferentes concentrações; (C) Sobreposição ligante/complexo 7-Feniletilsalen; (D) Sobreposição complexo/complexo em diferentes concentrações; (E) Sobreposição ligante/complexo 7-Fenil-4-MeOsalen; (F) Sobreposição complexo/complexo em diferentes concentrações.	162

Lista de Figuras

FIGURA 4.71. Visão esquemática dos complexos com substituintes na posição 3. (A) Metoxi (OCH ₃); (B) Etoxi (OCH ₂ CH ₃).	164
FIGURA 4.72. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte metoxi na posição 3 em comparação o correspondente complexo simétrico.	166
FIGURA 4.73. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte etoxi na posição 3 em comparação com o correspondente complexo simétrico.	166
FIGURA 4.74. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos assimétricos. (A)[Cu(3-MeOsalsalen)]; (B)[Cu(3-EtOsalsalen)].	168
FIGURA 4.75. Visão esquemática dos complexos com substituinte na posição 4. (A) [Cu(4-MeOsalsalen)]; (B) [Cu(4-MeOsalsalen)]; (C) [Cu(4-MeOsalsalen)].	170
FIGURA 4.76. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte metoxi na posição 4 em comparação com o complexo correspondente simétrico.	171
FIGURA 4.77. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte hidroxí na posição 4 em comparação com o complexo correspondente simétrico.	171
FIGURA 4.78. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte dietilamina na posição 4 em comparação com o complexo correspondente simétrico.	172
FIGURA 4.79. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos assimétricos. (A)[Cu(4-MeOsalsalen)]; (B)[Cu(4-OHsalsalen)]; (C)[Cu(4-DEAsalsalen)].	174
FIGURA 4.80. Visão esquemática dos complexos com substituinte na posição 4. (A) [Cu(5-NO ₂ salsalen)]; (B) [Cu(5-Brsalsalen)].	176
FIGURA 4.81. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte metoxi na posição 5 em comparação com o complexo similar simétrico.	178
FIGURA 4.82. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte nitro na posição 5 em comparação com o complexo similar simétrico.	178
FIGURA 4.83. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte cloro na posição 5 em comparação com o complexo similar simétrico.	179
FIGURA 4.84. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm ⁻¹) na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte bromo na posição 5 em comparação com o complexo similar simétrico.	179

Lista de Figuras

<p>FIGURA 4.85. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos assimétricos. (A) [Cu(5-MeOsalsalen)]; (B) [Cu(5-NO₂salsalen)]; (C) [Cu(5-Cl)salsalen)]; (D) [Cu(5-Brsalsalen)].</p>	182
<p>FIGURA 4.86. Visão esquemática dos complexos com substituinte na posição 4. (A) [Cu(3,5-Cl)salsalen)]; (B) [Cu(3,5-Isalsalen)].</p>	184
<p>FIGURA 4.87. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm⁻¹) na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituinte 3,5-Cl e o correspondente complexo simétrico.</p>	185
<p>FIGURA 4.88. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm⁻¹) na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituinte 3,5-Br e o correspondente complexo simétrico.</p>	186
<p>FIGURA 4.89. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm⁻¹) na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituinte 3,5-I e o correspondente complexo simétrico.</p>	186
<p>FIGURA 4.90. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos assimétricos. (A) [Cu(3,5-Cl)salsalen)]; (B) [Cu(3,5-Brsalsalen)]; (C) [Cu(3,5-Isalsalen)].</p>	189
<p>FIGURA 4.91. Visão esquemática dos complexos assimétricos com substituinte na posição 7. (A) [Cu(7-Etsalsalen)]; (B) [Cu(7-Φ-4-MeOsalsalen)].</p>	191
<p>FIGURA 4.92. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm⁻¹) na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituinte etil na posição 7 e seu correspondente complexo simétrico.</p>	193
<p>FIGURA 4.93. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm⁻¹) na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituinte fenil na posição 7 e seu correspondente complexo simétrico.</p>	193
<p>FIGURA 4.94. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm⁻¹) na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituinte feniletil na posição 7 e seu correspondente complexo simétrico.</p>	194
<p>FIGURA 4.95. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm⁻¹) na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituinte fenil na posição 7 e metoxi na posição 4 com seu correspondente complexo simétrico.</p>	194
<p>FIGURA 4.96. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos assimétricos. (A) [Cu(7-Etsalsalen)]; (B) [Cu(7-Φsalsalen)]; (C) [Cu(7-ΦEtsalsalen)]; (D) [Cu(7-Φ-4-MeOsalsalen)].</p>	197
<p>FIGURA 4.97. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm⁻¹) para os complexos. (A) [Cu(3-MeOsalsal^{1/2}zen)py]ClO₄ preto; (B) [Cu(3-EtOsalsal^{1/2}r-dac)py]ClO₄ azul; (C) [Cu(Hsalsal^{1/2}o-Ph)py]ClO₄ vermelho.</p>	199

Lista de Figuras

<p>FIGURA 4.98. Visão esquemática dos compostos. (A) $[\text{Cu}(\text{Hsal}/\text{zen})\text{py}]\text{ClO}_4$, complexo sem substituinte; (B) $[\text{Cu}(3\text{-MeOsál}/\text{zen})\text{py}]\text{ClO}_4$ complexo com substituinte OCH_3 na posição 3; (C) $[\text{Cu}(3\text{-EtOsál}/\text{zen})\text{py}]\text{ClO}_4$ complexo com substituinte OCH_2CH_3 na posição 3.</p>	195
<p>FIGURA 4.99. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para os complexos de cobre tridentados com etilenodiamina na ponte.</p>	202
<p>FIGURA 4.100. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos tridentados. (A) Sobreposição dos espectros do complexo sem substituição $[\text{Cu}(\text{Hsal}/\text{zen})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações; (B) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte metoxi $[\text{Cu}(3\text{-MeOsál}/\text{zen})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações; (C) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte etoxi $[\text{Cu}(3\text{-EtOsál}/\text{zen})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações;</p>	204
<p>FIGURA 4.101. Visão esquemática dos compostos. (A) $[\text{Cu}(\text{Hsal}/\text{zt-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$, complexo sem substituinte, H em todas as posições; (B) $[\text{Cu}(3\text{-MeOsál}/\text{zt-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$, complexo com substituinte metoxi na posição 3; (C) $[\text{Cu}(3\text{-EtOsál}/\text{zt-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$, complexo com substituinte etoxi na posição 3.</p>	206
<p>FIGURA 4.102. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para os complexos de cobre tridentados com <i>trans</i>-1,2-diaminociclohexano na ponte.</p>	208
<p>FIGURA 4.103. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos tridentados. (A) Sobreposição dos espectros do complexo sem substituição $[\text{Cu}(\text{Hsal}/\text{zt-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações; (B) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte metoxi $[\text{Cu}(3\text{-MeOsál}/\text{zt-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações; (C) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte etoxi $[\text{Cu}(3\text{-EtOsál}/\text{zt-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações;</p>	211
<p>FIGURA 4.104. Espectro eletrônico típico da piridina.</p>	212
<p>FIGURA 4.105. Visão esquemática dos compostos. (A) $[\text{Cu}(\text{Hsal}/\text{zo-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$; (B) $[\text{Cu}(3\text{-MeOsál}/\text{zo-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$; (C) $[\text{Cu}(3\text{-EtOsál}/\text{zo-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$.</p>	213
<p>FIGURA 4.106. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para os complexos de cobre tridentados com <i>orto</i>-fenilenodiamino na ponte.</p>	215
<p>FIGURA 4.107. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para os complexos tridentados. (A) Sobreposição dos espectros do complexo sem substituição $[\text{Cu}(\text{Hsal}/\text{zo-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações; (B) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte metoxi $[\text{Cu}(3\text{-MeOsál}/\text{zo-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações; (C) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte etoxi $[\text{Cu}(3\text{-EtOsál}/\text{zo-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações.</p>	218

Lista de Tabelas

ÍNDICE DE TABELAS	
TABELA 1.1. Grupos utilizados como substituintes do anel aromático, nos compostos em estudo neste trabalho, com suas respectivas constantes.	9
TABELA 3.1. Posições dos substituintes na figura 3.2, juntamente com os respectivos nomes dos compostos.	30
TABELA 3.2. Posições dos substituintes na estrutura tridentada, juntamente com os respectivos nomes dos compostos.	36
TABELA 3.3. Posições dos substituintes nos complexos assimétricos tetradentados com seus respectivos nomes.	38
TABELA 3.4. Proporções utilizadas nos cálculos de intensidade relativa dos picos de absorção na região do infravermelho.	40
TABELA 4.1. Dados gerais de caracterização do ligante salen e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura.	58
TABELA 4.2. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	61
TABELA 4.3. Principais bandas (cm^{-1}) afetadas no processo de formação do complexo.	62
TABELA 4.4. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante salen, com seu respectivo complexo $[\text{Cu}(\text{salen})]$, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura.	63
TABELA 4.5. Dados gerais de caracterização dos ligantes e seus respectivos complexos de cobre em comparação com a literatura.	66
TABELA 4.6. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	68
TABELA 4.7. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	69
TABELA 4.8. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituinte metoxi nas diversas posições e o ligante salen. Valores em cm^{-1} .	72
TABELA 4.9. Comparação dos valores encontrados para as bandas dos ligantes com substituinte metoxi e seus respectivos complexos de cobre, frequências em cm^{-1} .	73
TABELA 4.10. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	74
TABELA 4.11. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	75
TABELA 4.12. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	76

Lista de Tabelas

TABELA 4.13. Comparação entre os valores das bandas observadas para os complexos com substituintes metoxi nas posições 3, 4 e 5.	77
TABELA 4.14. Principais dados cristalográficos para o complexo [Cu(3-MeOsalen)].H ₂ O.	79
TABELA 4.15. Principais distâncias (Å) interatômicas para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com dados da literatura.	80
TABELA 4.16. Principais ângulos (°) interatômicos para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com os dados encontrados na literatura.	80
TABELA 4.17. Dados gerais de caracterização dos ligantes OHsalen e seus respectivos complexos de cobre em comparação com a literatura.	82
TABELA 4.18. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm ⁻¹ .	85
TABELA 4.19. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituinte hidroxil nas duas posições e o ligante salen, frequências em cm ⁻¹ .	87
TABELA 4.20. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte hidroxil e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm ⁻¹ .	87
TABELA 4.21. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	89
TABELA 4.22. Dados gerais de caracterização do ligante 3-EtOsalen e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura.	90
TABELA 4.23. Comparação dos valores observados para o ligante com substituinte etoxil e o ligante salen, frequências em cm ⁻¹ .	91
TABELA 4.24. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte etoxil e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm ⁻¹ .	91
TABELA 4.25. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm ⁻¹ .	93
TABELA 4.26. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura..	94
TABELA 4.27. Principais dados cristalográficos para o complexo [Cu(3-EtOsalen)]	95
TABELA 4.28. Principais distâncias (Å) interatômicas para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com dados da literatura.	95
TABELA 4.29. Principais ângulos (°) interatômicos para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com os dados encontrados na literatura.	96
TABELA 4.30. Comparação dos valores encontrados para as deformações, na região do infravermelho, das ligações C=N e C-O, frequências em cm ⁻¹ .	97
TABELA 4.31. Substituintes na posição 3 do anel fenólico, nos compostos em estudo neste trabalho, com suas respectivas constantes.	98

Lista de Tabelas

TABELA 4.32. Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível.	99
TABELA 4.33. Dados gerais de caracterização do ligante 4-DEAsalen e seu respectivo complexo de cobre em comparação com dados da literatura.	95
TABELA 4.34. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	102
TABELA 4.35. Comparação dos valores observados para o ligante com substituinte dietilamina e o ligante salen.	103
TABELA 4.36. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte DEA e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .	104
TABELA 4.37. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura.	105
TABELA 4.38. Principais dados cristalográficos para o complexo [Cu(4-DEAsalen)].	107
TABELA 4.39. Principais distâncias (Å) interatômicas para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com dados da literatura.	108
TABELA 4.40. Principais ângulos ($^{\circ}$) interatômicos para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com os dados encontrados na literatura.	108
TABELA 4.41. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituinte na posição 4 e o ligante salen.	110
TABELA 4.42. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituinte na posição 4 e o ligante salen na região do ultravioleta-visível.	110
TABELA 4.43. Dados gerais de caracterização do ligante 5-NO ₂ e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura.	112
TABELA 4.44. Comparação dos valores observados para o ligante com substituinte nitro e o ligante salen. Frequências em cm^{-1} .	113
TABELA 4.45. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	114
TABELA 4.46. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte etoxi e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .	115
TABELA 4.47. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	116
TABELA 4.48. Dados gerais de caracterização do ligante 5-Br e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura.	117
TABELA 4.49. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	120
TABELA 4.50. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituinte 5-Cl e 5-Br e o ligante salen. Frequências em cm^{-1} .	121

Lista de Tabelas

Tabela 4.51. Comparação dos valores encontrados para as bandas dos ligantes com substituinte 5-Cl e 5-Br e seus respectivos complexos de cobre, frequências em cm^{-1} .	122
TABELA 4.52. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	124
TABELA 4.53. Comparação entre os valores encontrados para as ligações C=N e C-O dos ligantes com diferentes substituintes na posição 5 e o ligante salen.	124
TABELA 4.54. Comparação entre as frequências das transições eletrônicas observadas para os compostos com diferentes substituintes na posição 5.	125
TABELA 4.55. Dados gerais de caracterização do ligante 3,5-Cl salen e seu respectivo complexo de cobre.	127
TABELA 4.56. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	129
TABELA 4.57. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte cloro e o ligante salen, frequências em cm^{-1} .	131
TABELA 4.58. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte cloro e seu complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .	131
TABELA 4.59. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	132
TABELA 4.60. Dados gerais de caracterização do ligante 3,5-Br salen e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura ² .	133
TABELA 4.61. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	135
TABELA 4.62. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte bromo e o ligante salen, frequências em cm^{-1} .	136
TABELA 4.63. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte 3,5-Br e seu respectivo complexo de cobre, frequência em cm^{-1} .	137
TABELA 4.64. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	138
TABELA 4.65. Dados gerais de caracterização do ligante 3,5-I salen e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura.	140
TABELA 4.66. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	141
TABELA 4.67. Comparação dos valores observados para o ligante com substituinte 3,5-I e o ligante salen. Frequências em cm^{-1} .	142
TABELA 4.68. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte 3,5-Br e seu respectivo complexo de cobre, frequência em cm^{-1} .	143

Lista de Tabelas

TABELA 4.69. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	144
TABELA 4.69. Comparação dos valores encontrados para as deformações, na região do infravermelho, das ligações C=N e C-O.	144
TABELA 4.70. Substituintes nas posições 3 e 5 do anel fenólico, nos compostos em estudo neste trabalho, com suas respectivas constantes.	145
TABELA 4.71. Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível.	145
TABELA 4.72. Dados gerais de caracterização do ligante 7-Mesalen e seu respectivo complexo de cobre em comparação com dados da literatura.	147
TABELA 4.73. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	150
TABELA 4.74. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituinte metil e etil e o ligante salen. Frequências em cm^{-1} .	151
TABELA 4.75. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte etoxi e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .	152
TABELA 4.76. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	153
TABELA 4.77. Dados gerais de caracterização dos ligantes e seus respectivos complexos de cobre em comparação com a literatura.	155
TABELA 4.78. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	157
TABELA 4.79. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	158
TABELA 4.80. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituintes na posição 7 e o ligante salen.	160
TABELA 4.81. Comparação dos valores encontrados para as bandas dos ligantes com substituintes na posição 7 e seus respectivos complexos de cobre, frequências em cm^{-1} .	161
TABELA 4.82. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	163
TABELA 4.83. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos [Cu(3-MeOsalsalen)] e [Cu(3-EtOsalsalen)].	165
TABELA 4.84. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	167
TABELA 4.85. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para os complexos em comparação com os respectivos complexos simétricos,	168

Lista de Tabelas

bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura.	
TABELA 4.86. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituinte na posição 4.	170
TABELA 4.87. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	173
TABELA 4.88. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para os complexos em comparação com o complexo simétrico sem substituição, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura.	175
TABELA 4.89. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituinte metoxi e nitro na posição 5.	176
TABELA 4.90. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituinte cloro e bromo na posição 5.	177
TABELA 4.91. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	181
TABELA 4.92. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção para os complexos em comparação com o complexo simétrico sem substituição, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	182
TABELA 4.93. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituintes Cl, Br e I nas posições 3 e 5.	184
TABELA 4.94. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	188
TABELA 4.95. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção para os complexos em comparação com o complexo simétrico sem substituição, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	189
TABELA 4.96. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituintes etil, fenil.	192
TABELA 4.97. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituintes feniletil e fenil-metoxi.	192
TABELA 4.98. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	195
TABELA 4.99. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção para os complexos em comparação com o complexo simétrico sem substituição, bem como as atribuições tentativas de acordo com a literatura.	197
TABELA 4.100. Dados gerais de caracterização dos três complexos tridentados.	201
TABELA 4.101. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	203
TABELA 4.102. Coeficientes de extinção molar para os complexos tridentados e as atribuições tentativas de acordo com a literatura. Usando acetoneitrila como solvente.	204
TABELA 4.103. Coeficientes de extinção molar e máximos de absorção para os complexos tridentados e as atribuições tentativas de acordo com a literatura. Utilizando como solvente	205

Lista de Tabelas

acetona.	
TABELA 4.104. Coeficientes de extinção molar e máximos de absorção para os complexos tridentados e as atribuições tentativas de acordo com a literatura. Utilizando como solvente etanol.	205
TABELA 4.105. Dados gerais de caracterização para os complexos tridentados.	207
TABELA 4.106. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	209
TABELA 4.107. Coeficientes de extinção molar e máximos de absorção para os complexos tridentados e as atribuições tentativas de acordo com a literatura. Usando acetonitrila como solvente.	211
TABELA 4.108. Dados gerais de caracterização para os complexos tridentados.	214
TABELA 4.109. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura, frequências em cm^{-1} .	216
TABELA 4.110. Coeficientes de extinção molar e máximos de absorção para os complexos tridentados e as atribuições tentativas de acordo com a literatura. Usando acetonitrila como solvente.	218
TABELA 4.111. Porcentagens de células mortas em função da concentração no testes com células da linhagem SiHa infectadas com HPV 18.	221
TABELA 4.112. Porcentagens de células mortas em função da concentração no testes com células da linhagem SiHa infectadas com HPV 16.	221
TABELA 4.113. Porcentagens de células mortas em função da concentração no testes com células da linhagem SiHa infectadas com HPV 18.	221
TABELA 4.114. Porcentagens de células mortas em função da concentração no testes com células da linhagem HeLa infectadas com HPV 16.	222
TABELA 4.115. Porcentagens de células mortas em função da concentração no testes com células da linhagem HeLa infectadas com HPV 18.	222
TABELA 4.116. Resultados obtidos no testes com células esplênicas para os complexos tridentados.	223

1.
Introdução

1.1. CONCEITOS GERAIS SOBRE AS BASES DE SCHIFF

Os compostos em estudo neste trabalho são complexos de cobre(II) com ligantes tri e tetradentados do tipo base de Schiff.

As bases de Schiff são compostos caracterizados pela presença de um grupo imino (-N=CR-), podem ser facilmente obtidas pela reação de condensação entre uma amina primária e um composto que apresenta um grupo carbonila ativo.

Estes ligantes são muito versáteis representando um importante papel na química de coordenação, na figura 1.1 são mostrados exemplos de como eles podem apresentar-se nas formas monodentada, bi, tri, tetra, penta, e até hexadentada entre outras, além disso podem dar origem a complexos estáveis mono ou binucleares com a maioria dos metais de transição¹⁻⁴ e ainda alumínio^{5,6,7}, índio⁸ e estanho⁹

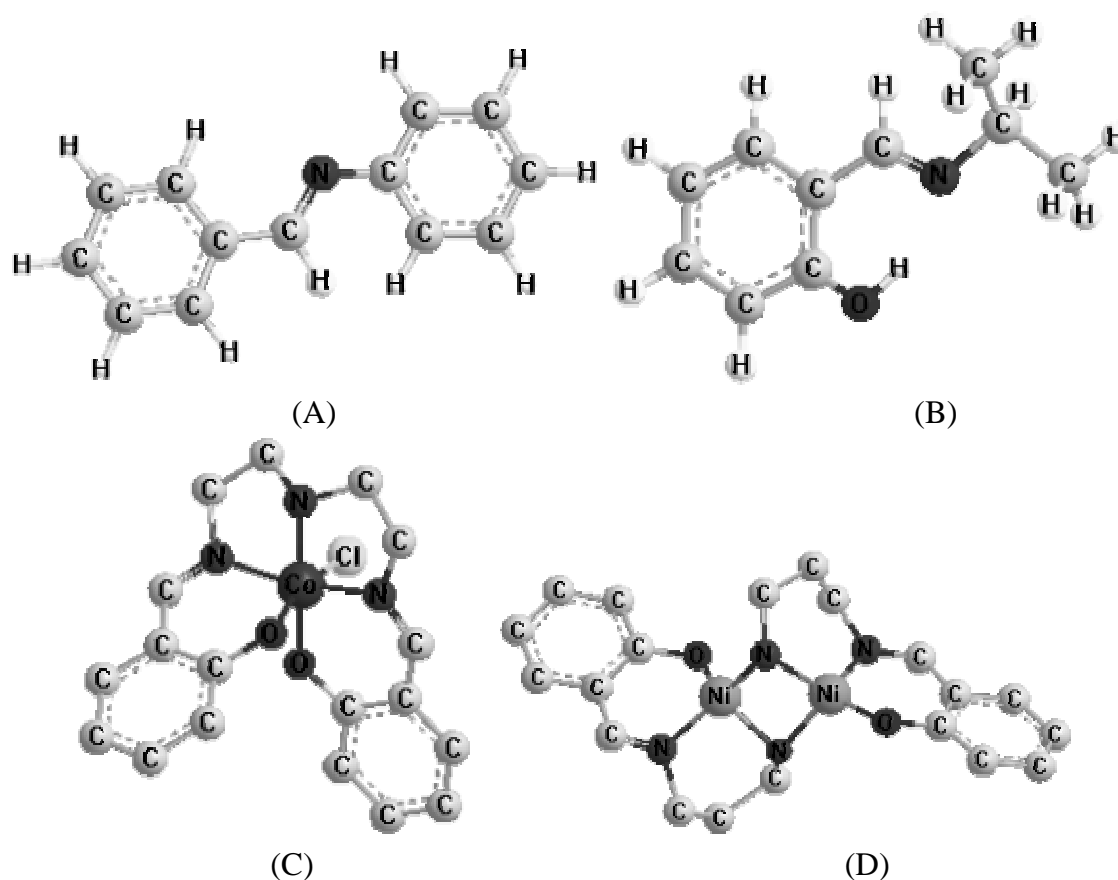


FIGURA 1.1. Bases de Schiff em suas diversas formas. (A) Ligante Monodentado¹⁰; (B) Ligante Bidentado¹¹; (C) Complexo Mononuclear¹⁰; (D) Complexo Binuclear¹².

Introdução

Uma classe de bases de Schiff bastante conhecida é a do salen, N,N'-etilenobis(salicilidenoamina), cuja representação pode ser vista na figura 1.2. Estes ligantes, simétricos possuem grupos funcionais hidroxila na posição *orto* ao grupo imino, podendo formar depois de metalados anéis quelatos de cinco ou seis membros, os quais contêm dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio no sítio de coordenação, ONNO.

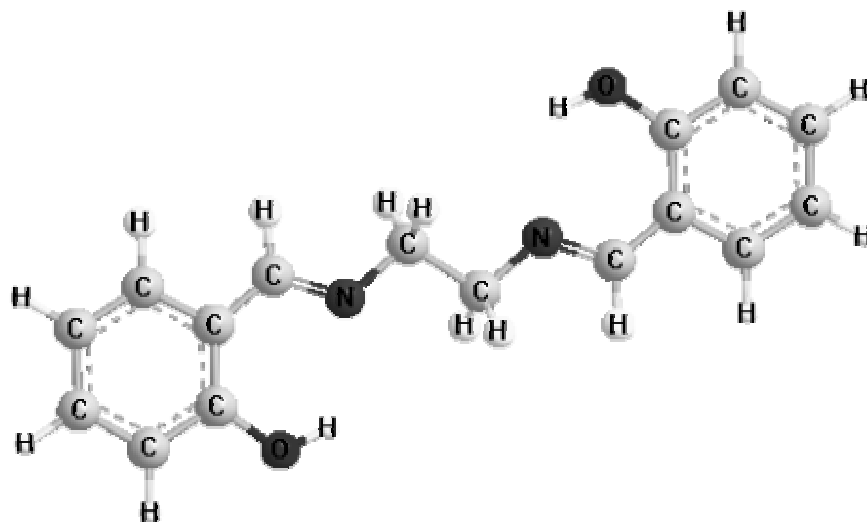


FIGURA 1.2. Ligante simétrico tetradentado do tipo salen¹³.

1.2. CONSIDERAÇÕES ACERCA DA ESTRUTURA DAS BASES DE SCHIFF

No que concerne à estrutura dos ligantes bases de Schiff uma questão preliminar é a exata natureza da forma tautomérica, ceto-imina, ceto-amina ou enol imina?

Durante a década de 50, já se discutia a possibilidade dos ligantes bases de Schiff se apresentarem em equilíbrio, entre duas ou três formas tautoméricas possíveis, e já se tentava a comprovação ou não da existência de ligações de hidrogênio intra ou intermolecular.

Ueno e Martell publicaram¹⁴⁻¹⁷ estudos na região do infravermelho para vários ligantes e complexos derivados de acetilacetona e etilenodiamina, dos quais podem ser vistos exemplos na figura 1.3, onde sugerem um equilíbrio entre as formas

Introdução

I(enol-imina) e II(ceto-amina) que sofrem influência de substituintes fortemente eletronegativos como CF_3 nos carbonos ligados as carbonilas deslocando as bandas de absorção das ligações OH e CO.

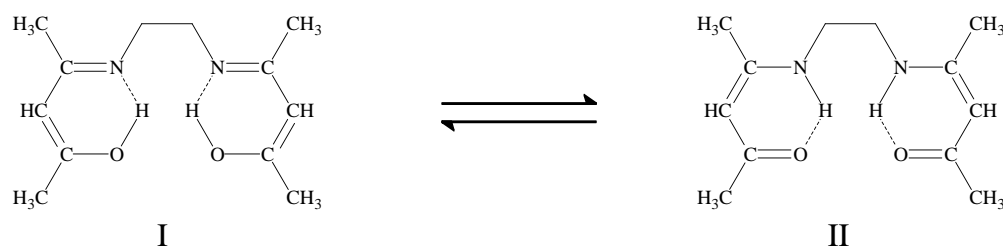


FIGURA 1.3. Possíveis estruturas adotadas pelos ligantes bases de Schiff derivados de acetilacetona e etilenodiamina¹⁴.

Para os compostos derivados do salicilaldeído e etilenodiamina estes autores concluem que existe um equilíbrio tautomérico entre as estruturas ilustradas na figura 1.4, onde ocorrem ligações de hidrogênio intramoleculares¹⁵.

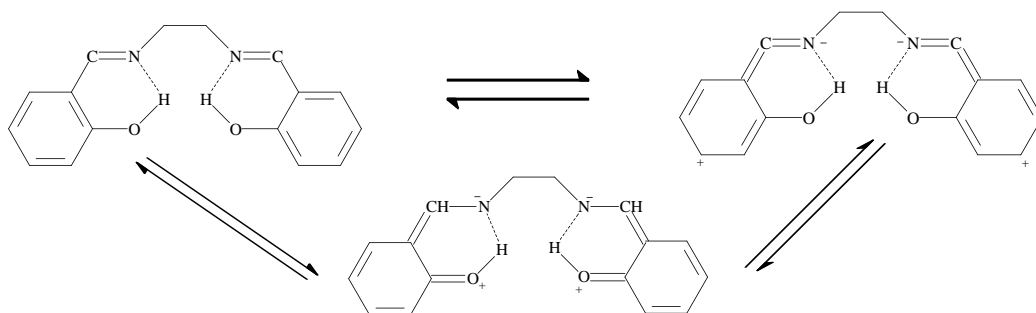


FIGURA 1.4. Possíveis estruturas adotadas pelos ligantes bases de Schiff derivados do salicilaldeído¹⁵.

Estes pesquisadores ainda investigaram o efeito da inclusão de grupos doadores e retiradores de elétrons como substituintes nas cadeias laterais das bases de Schiff permitindo ou não à ligação $\text{C}=\text{N}$ uma conjugação com sistemas aromáticos¹⁶. Eles constataram que cada substituinte estabiliza melhor uma determinada estrutura da figura 1.4 e que as vibrações referentes à deformação da ligação OH, CO e $\text{C}=\text{N}$ podem deslocar-se em direções opostas às esperadas como resultado dos efeitos indutivos destes grupos¹⁷.

Teyssié e Charette divulgaram em 1963 a forma enol-imina para um ligante, base de Schiff derivado do salicilaldeído¹⁸, a qual foi reafirmada por experimentos na região do infravermelho¹⁹ e ultravioleta-visível²⁰. Os efeitos da inclusão de substituintes doadores e retiradores de elétrons nos ligantes e seus

Introdução

respectivos complexos também são explorados por estes pesquisadores que concluem que os substituintes exercem um importante papel, modificando a acidez do grupo enol e a ressonância entre o grupo imino e o núcleo aromático muitas vezes de forma competitiva^{19,20}.

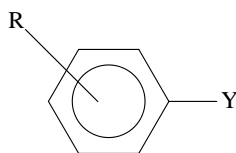
Pelo trabalho de Freedman²¹, pode-se concluir que a ligação de hidrogênio intramolecular de OH para N, provoca um grande deslocamento na frequência de absorção da ligação OH em compostos alifáticos de 100 a 153 cm^{-1} , podendo chegar até 310 cm^{-1} em compostos onde se insere um anel aromático conjugado ao átomo de nitrogênio. Em compostos alifáticos contendo o grupo C=N este deslocamento não é tão pronunciado devido a um decréscimo na basicidade do nitrogênio que apresenta a configuração sp^2 . Ainda segundo Freedman²¹, não é possível observar os efeitos da inclusão de grupos doadores e retiradores de elétrons na frequência de estiramento da ligação OH, devido à extrema largura e complexidade da banda característica deste grupo. A ligação de hidrogênio também afeta a frequência da ligação C=N, porém ao contrário do que se observa com os compostos carbonílicos análogos, não são observados grandes deslocamentos na frequência da ligação C=N.

Segundo estudos mais recentes, as bases de Schiff podem exibir isomerismo entre enol-imina e ceto-imina dependendo das ligações de hidrogênio intramolecular. Salicilaldiminas sempre se apresentam na forma enol-imina, em solução, com poucas exceções. O tautômero dominante depende do tipo de precursor carbonílico utilizado, mas não da estereoquímica da molécula ou do substituinte do nitrogênio imínico^{22,23}, a posição de equilíbrio tautomérico é fortemente afetada pelo solvente. Solventes não polares favorecem a forma ceto-amina pela ausência de interações entre o ligante e o solvente; já em solventes polares ocorrem interações dos grupos polares do ligante com as moléculas do solvente, favorecendo assim a forma tautomérica enol-imina²⁴. A análise das estruturas de raios-X tem demonstrado que em algumas classes de compostos, as formas enol-imina e ceto-imina existem ambas no estado sólido, e a diferença entre as duas é um apreciável aumento na distância C=N, concomitantemente a um encurtamento da distância C–O referentes à dominância da forma ceto-amina²⁵.

1.2.1 EFEITO DO SUBSTITUINTE NOS ANÉIS AROMÁTICOS

Ao tentarmos correlacionar os efeitos do substituinte no anel aromático com as modificações observadas nos espectros eletrônicos e vibracionais das bases de Schiff, uma ferramenta muito importante é a equação de Hammett.

Hammett propôs uma relação quantitativa entre o efeito do substituinte no anel benzênico e a reatividade da cadeia lateral de um composto. Esta relação ficou conhecida como equação de Hammett e é amplamente aplicada na forma:



$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \sigma\rho \quad (1)$$

Esta equação (1) é válida apenas para substituintes nas posições meta (m) e para (p) do anel benzênico onde, k e k_0 são as constantes de equilíbrio dos compostos substituídos e sem substituição respectivamente, ρ é a constante de reação que depende das condições nas quais a reação é efetuada e da natureza da cadeia lateral Y²⁶.

σ é conhecida como constante de grupo, uma vez que mede a influência eletrônica de um dado substituinte (R), independentemente da reação ou da molécula a que ele está ligado deve-se salientar que a constante σ de Hammett sofre influência da posição que o substituinte (R) ocupa na molécula e é de caráter aditivo. O valor absoluto de σ reflete a grandeza dos efeitos indutivos e de ressonância exercidos pelo grupo substituinte no centro de reação ou na propriedade físico-química medida. Valores positivos são observados em substituintes que atraem elétrons e valores negativos, em substituintes que repelem elétrons²⁶. σ_p e σ_m são valores da constante σ de Hammett para substituintes em posição *para* e *meta* no anel benzênico, respectivamente.

Na tentativa de conhecer separadamente os efeitos indutivo e de ressonância dos substituintes nas posições *para* ou *meta* em anéis aromáticos, Taft e

Introdução

Lewis²⁷ sugeriram que a constante σ de Hammett fosse desmembrada por meios de equações matemáticas, em seus componentes indutivos e de ressonância representados por σ_I e σ_R , respectivamente.

A grande vantagem do desmembramento do valor original de σ em seus componentes é a possibilidade de expressar as contribuições individuais dos efeitos indutivo e de ressonância para a velocidade ou posição de equilíbrio da reação ou para a propriedade medida.

Swain e Lupton, em 1968²⁸, revendo a constante σ de Hammett propuseram a decomposição do efeito eletrônico de grupos substituintes no efeito indutivo e no efeito de ressonância. Estes autores consideraram o efeito indutivo ou de campo, **F**, de "field", combinado linearmente ao efeito de ressonância, **R**, de "resonance", equivalentes ao valor da constante sigma de Hammett. Apesar de criticados os descritores eletrônicos **F** e **R** propostos por Swain e Lupton²⁸ têm sido empregados com sucesso em diversos trabalhos, principalmente aqueles envolvidos em estudos de QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship).

Hansch²⁹ definiu, analogamente ao parâmetro σ de Hammett, o parâmetro π , que representa a contribuição hidrofóbica de um determinado substituinte. π se refere às contribuições relativas à substituição do átomo de hidrogênio pelo substituinte. A posição do grupo substituinte influi significativamente no valor da constante de hidrofobicidade π , sendo possível observar diferentes valores para um mesmo grupo substituinte em função de sua posição na molécula.

Um outro parâmetro que auxilia na descrição estrutural, é a refratividade molar, **MR**. Este parâmetro até recentemente era pouco empregado, mas, atualmente, é encontrado com certa frequência em estudo de QSAR. O parâmetro de refratividade molar, **MR**, expressa uma propriedade físico-química de caráter constitutiva e aditiva, sendo, portanto, extremamente dependente da estrutura do composto químico. O valor de **MR** de um determinado grupo substituinte pode ser relacionado, também, com a sua lipofilicidade expressa pela constante π de Hansch²⁹. Esta relação resulta em correspondência altamente significativa de valores, uma vez que ambos dependem, em certa extensão, do volume molar, do substituinte.

Introdução

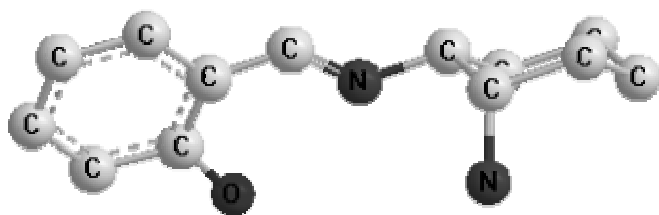
A tabela a seguir apresenta os valores das constantes que podem auxiliar no estabelecimento das correlações sobre a posição e os efeitos dos substituintes no anel aromático.

TABELA 1.1. Grupos utilizados como substituintes do anel aromático, nos compostos em estudo neste trabalho, com suas respectivas constantes³⁰.

	π	MR	F	R	σ_m	σ_p
MeO	-0,02	7,87	0,26	-0,51	0,12	-0,27
EtO	0,38	12,47	0,22	-0,44	0,01	-0,24
OH	-0,67	2,85	0,29	-0,64	0,12	-0,37
DEA	1,18	24,85	0,01	-0,91	-0,23	-0,90
NO ₂	-0,28	7,36	0,67	0,16	0,71	0,78
Cl	0,71	6,03	0,41	-0,15	0,37	0,23
Br	0,86	8,88	0,44	-0,17	0,39	0,23
I	1,12	13,94	0,40	-0,19	0,35	0,18
Me	0,56	5,65	-0,04	-0,13	-0,07	-0,17
Et	1,02	10,30	-0,05	-0,10	-0,07	-0,15
Ph	1,96	25,36	0,08	-0,08	0,06	-0,01

1.3. BASES DE SCHIFF TRIDENTADAS

Poucos ligantes resultantes da condensação simples (1:1) de uma molécula de um grupo carbonílico e apenas uma função amina de uma diamina são conhecidos, exemplos de tais ligantes tratados por meia unidade ou ‘half-units’ podem ser vistos na figura 1.5³¹⁻³³.



(A)

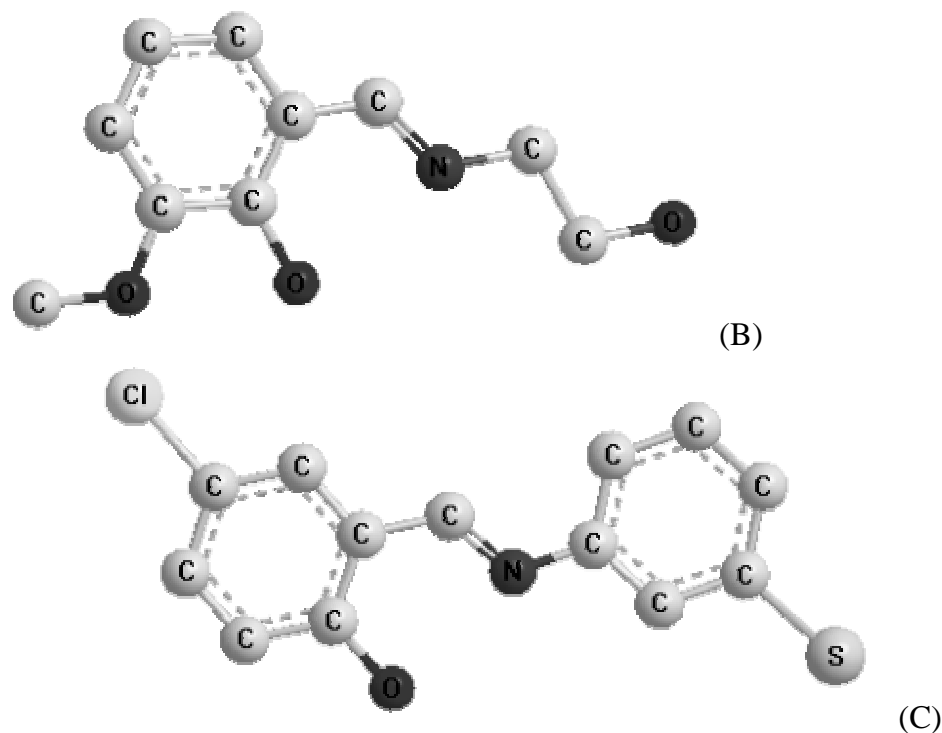


FIGURA 1.5. Ligantes tridentados também conhecidos como ‘half-units’.

(A) Ligante tridentado com sistema doador ONN³¹;

(B) Ligante tridentado com sistema doador ONO³²;

(C) Ligante tridentado com sistema doador ONS³³.

Devido à facilidade com que ocorre a reação de condensação 1:2 que leva ao produto simétrico tetradentado, as condições para obtenção dos ligantes tridentados têm que ser cuidadosamente controladas, desta forma deve-se promover a adição do reagente carbonílico a um excesso de diamina³⁴ ou proceder à reação de quantidades equimolares em soluções bem diluídas. Melhores resultados são obtidos quando se utiliza uma diamina com uma das funções substituídas, tendo assim um efeito estérico que blinda uma das extremidades³⁵. Alguns complexos com ligantes tridentados do tipo ‘half-unit’, são facilmente obtidos se a reação de condensação é feita na presença de certos metais com os reagentes em proporção 1:1:1^{36,37}. A ordem de adição dos reagentes em alguns casos³⁶ é fundamental para a obtenção de um rendimento satisfatório com um substancial grau de pureza. Outras rotas sintéticas envolvem a hidrólise parcial de bases de Schiff tetradentadas³⁸.

Muitos complexos metálicos derivados de half-units quirais têm sido preparados, estimulados por sua potencial aplicação como catalisadores de algumas reações orgânicas^{39,40}. Observando a figura 1.6, pode-se notar que as half-units têm um

Introdução

potencial sintético muito grande, podendo ser usadas como ligantes tridentados ou como ótimos precursores para a preparação de uma grande variedade de compostos assimétricos tetradentados pela condensação do outro grupo amino com uma variedade de reagentes contendo um grupo carbonílico.

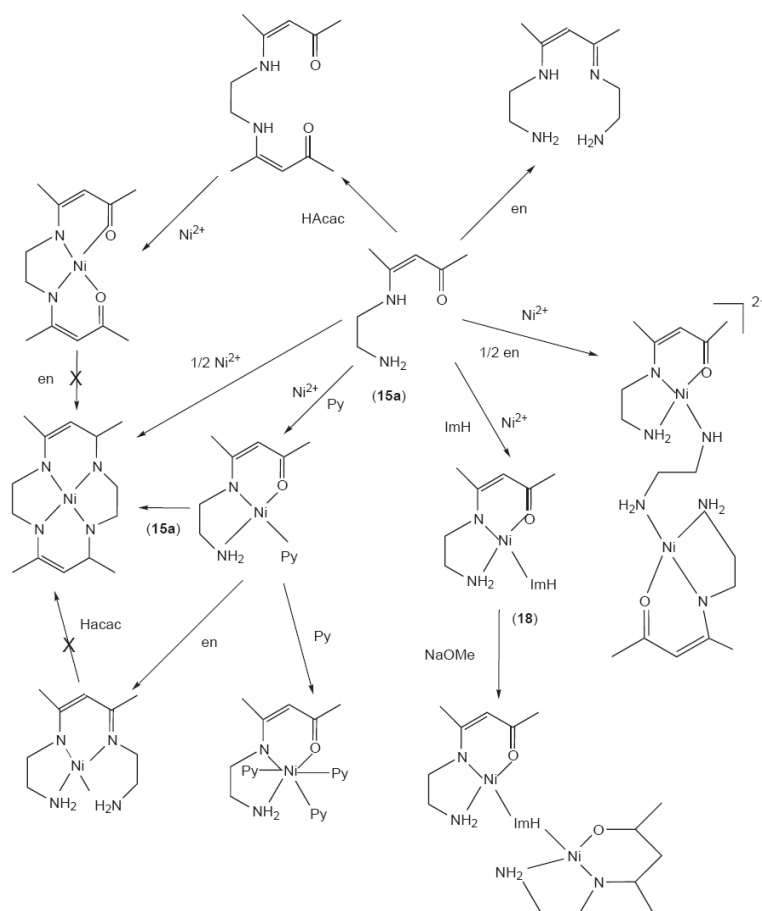


FIGURA 1.6. Potencial sintético das bases de Schiff tridentadas, como ligantes tridentados ou complexos tetradentados assimétricos²⁵.

Os ligantes tridentados derivados da reação de compostos carbonilados com etanolamina e 2-aminoetanotiol, formando sistemas doadores ONO^{32} e $\text{ONS}^{33,41}$ ao contrário dos anteriores com sistema doador $\text{ONN}^{31,39}$, podem ser isolados na forma sólida facilmente sem que sejam necessários maiores cuidados, apenas baixas temperaturas no caso dos derivados da etanolamina⁴².

1.4. USOS E APLICAÇÕES DAS BASES DE SCHIFF

Devido à versatilidade de suas propriedades estéricas e eletrônicas, as quais podem ser modificadas escolhendo as aminas apropriadas e os substituintes no anel aromático carbonilado ou os substituintes na cadeia alifática de carbonilas ativas, os ligantes, base de Schiff, possuem aplicações nas mais diversas áreas, podemos citar como exemplo sua aplicação:

- na construção e/ou modificação de eletrodos sensíveis aos íons cobre(II)⁴³ e chumbo(II)⁴⁴;
- como titulante pela complexação seletiva para cobre(II)⁴⁵;
- como reagente de extração para determinação espectrofotométrica de cobre(II)⁴⁶;
- como reagente cromogênico para a determinação de níquel em alimentos⁴⁷;
- na micro-determinação de cobalto(II)⁴⁸;
- na extração de pares iônicos de cátions bivalentes⁴⁹;
- como agente complexante para extração/pré concentração ‘on line’ de cobre e chumbo em espectrometria de absorção atômica-injeção em fluxo⁵⁰;
- na formação de filmes ou polímeros^{51,52} que são utilizados para proteger o cobre contra corrosão^{53,54} e
- em estudo para aplicação em ótica não linear^{55,56}.

Já os complexos metálicos destes ligantes tem destacada atuação como catalisadores das mais diversas reações, dentre elas podemos citar a alta enantioseletividade do complexo de Jacobsen [MnCl(3,5-t-busalcn)]⁵⁷ como catalisador na epoxidação de alquenos; a catálise da oxidação de sulfetos próquirais à sulfóxidos por uma variedade de complexos quirais de oxovanádio com bases de Schiff⁵⁸; a epoxidação de olefinas catalisada por complexos de Ru(III) e Mn(III)⁵⁹; as reações enantioseletivas para glicose-manose catalisadas por complexos de níquel(II)⁶⁰.

Os complexos cromosalen são conhecidos catalisadores utilizados em reações de epoxidação estereo-seletiva de alcenos^{61,62}, na resolução cinética de

Introdução

epóxidos^{63,64}, na oxidação de álcoois⁶⁵, na adição assimétrica de reagentes organometálicos aos aldeídos⁶⁶, e em reações de Diels-Alder⁶⁷.

São encontrados na literatura relatos da oxidação de álcoois e aldeídos por complexos de uranila com bases de Schiff⁶⁸; a ‘trimetilsililcianação’ enantioselectiva de benzaldeído catalisada por complexos de titânio(IV) e bases de Schiff quirais⁶⁹; a cicloadição de CO₂ ao epóxido pelo sistema catalítico de complexos de alumínio salen (AlX)⁷⁰ e ainda, complexos de metal–salen podem ser catalisadores eficientes na oxigenação de compostos orgânicos contendo heteroátomos⁷¹.

Em outras áreas de aplicação podemos citar os complexos de bases de Schiff com cromo(III), como o [Cr(salen)(H₂O)₂]Cl, os quais atuam como um novo modelo para GTF (Glucose Tolerance Factor), também reduzem os sintomas de diabetes como hipoglicemia e colesterol em ratos portadores de diabetes^{72,73}.

Complexos de metais com bases de Schiff também são usados em medicina. Natile *et al.*⁷⁴ demonstraram que complexos de *trans*-imino éter platina(II) possuem uma atividade antitumoral maior do que o isômero *cis*. Sava *et al.*⁷⁵ demonstraram que complexos quadrado planares de Rh(I)-1,5-ciclooctadieno e certos ligantes bases de Schiff possuem alta atividade contra tumores primários. Complexos de alquila-cobalto(III) estão sendo estudados no tratamento de leucemia por gerar radicais alquilas, pois assim aumentam o efeito anticancerígeno (radicais livres) e diminuem rapidamente o tecido atingido pelo tumor⁷⁶. Testes biológicos revelaram que os complexos de vanádio com bases de Schiff atuam como mimetizadores da insulina⁵⁸.

Outras formas de aplicação dos complexos metálicos com bases de Schiff, são os estudos de suas propriedades eletroquímicas^{77,78}, termoquímicas⁷⁹⁻⁸¹, espectrais^{82,83}, estruturais^{84,85}, bem como de reatividade⁸⁶, seu uso como biossensores e eletrodos modificados^{87,88}.

1.5. ALGUNS ASPECTOS DO COBRE

O cobre é reconhecido como um metal traço essencial para os organismos vivos desde o final de 1930⁸⁹.

Introdução

Seu papel como um co-fator para enzimas cruciais está bem estabelecido, estas incluem *citocromo c oxidase* (enzima envolvida com transporte de elétrons e respiração), *Cu/Zn superóxido dismutase* e *ceruloplasmina* (as quais eliminam superóxidos e outros radicais prejudiciais), assim como, *tirosinase* (produtora de melanina), *lisil oxidase* (que atua na ligação cruzada entre elastina e colágeno), *dopamina monooxigenase* (necessária para a produção de catecolamina) e *peptidil glicina α -amidating monooxigenase* (requerida para a modificação de hormônios neuropeptídicos)⁹⁰. A maioria destas enzimas catalisa reações de oxi-redução às quais tem oxigênio molecular como co-substrato. Uma disfunção dos mecanismos que controlam a avaliabilidade de íons metálicos essenciais tais como cobre e zinco, pode levar a severos efeitos na saúde humana. Tais defeitos no metabolismo do cobre são o centro e uma variedade de desordens genéticas fatais em humanos, incluindo as doenças de Menkes e Wilson^{91,92}.

De fato, a química do cobre faz dele um participante ideal destas reações redox, por sua facilidade em mudar do estado cuproso para o cuprico⁹⁰.

No estado de oxidação +2, os compostos de cobre são geralmente coloridos e paramagnéticos⁹³. Os complexos de cobre são comumente azuis ou verdes, exceções são geralmente causadas por uma forte banda de transferência de carga, na região do ultravioleta, cuja cauda se prolonga até o final do azul no espectro visível, fazendo assim com que as substâncias tenham a coloração vermelha ou marrom⁹⁴.

Os complexos de cobre tetracoordenados podem adotar diferentes configurações, quadrado-planar ou tetraédrica, que podem sofrer distorções, tornando-se assim tetraédrica comprimida ($\theta < 109^\circ$), quadrado-coplanar (tetraédrica torcida) especialmente quando existem ligantes quelatos envolvidos, assim etilenodiamina (en), dietilenotriamina (dien), tris(2-aminoetil)amina (tren) podem causar distorções no comprimento das ligações da ordem de 0,1Å, e nos ângulos de ligação em cerca de 5°.

Na série de complexos substituídos derivados do salicilaldeído como o [Cu(N-Mesalim)₂] da figura 1.7 o centro metálico CuN₂O₂ planar, só é mantido para substituintes pequenos e de cadeias retas (R = H, Me e n-propil), já para substituintes volumosos como o iso-propil, o sítio CuN₂O₂ tem a estereoquímica tetraédrica

comprimida⁹⁵ com o centro metálico apresentando uma estrutura desnivelada, cujo exemplo pode ser visto na figura 1.7.

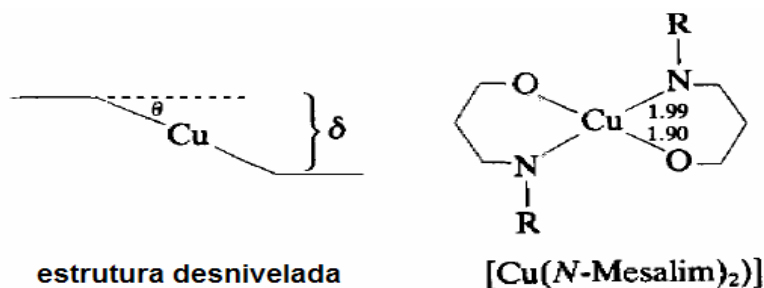


FIGURA 1.7. Configuração do centro metálico adotada pelo complexo $[Cu(N-Mesalim)_2]$ ⁹⁵.

1.5.1. APLICAÇÕES DE COMPOSTOS DE COBRE COM BASES DE SCHIFF

Os complexos de cobre com ligantes do tipo salen ou salen substituído têm sido amplamente estudados por sua habilidade em se ligar reversivelmente ao oxigênio, tendo aplicações em diversas áreas entre elas biológicas e industriais.

A oxidação química de vários compostos com cobre salen como catalisador tem sido estudada por vários grupos. Em 1986, foi reportada a oxidação de hidroquinona à benzoquinona por complexos de cobre(II) com bases de Schiff⁹⁶. Em 1989, Huang e Xi publicaram um estudo onde várias espécies, incluindo cobre(II) salen foram utilizadas como catalisadores na oxidação de álcoois aos correspondentes compostos carbonílicos⁹⁷. Depois, em 1991 Jiang e Xi empregaram cobre(II) salen na oxidação catalítica de ciclohexanol pelo oxigênio⁹⁸. Outros grupos fazem referência à utilização de bases de Schiff e seus complexos na hidrogenação catalítica de olefinas, transferência de um grupo amina e a oxidação de álcoois primários aos correspondentes aldeídos⁹⁹. Adicionalmente, encontram-se trabalhos citando o uso destes compostos como catalisadores homogêneos na “aziridinação”^{100,101} e ciclopropanação¹⁰² de olefinas, na oxidação de sulfetos a sulfóxidos¹⁰³, na oxidação de fenol a benzinas por peróxidos¹⁰⁴, na oxidação do catecol¹⁰⁵ e na epoxidação do estireno¹⁰⁶. Complexos de cobre(II) com bases de Schiff quirais podem ser

Introdução

aproveitados como catalisadores assimétricos⁵⁸. Ciclopropanações assimétricas de olefinas pelos complexos de cobre(II) com bases de Schiff derivadas de aminoaçúcares e α -aminoácidos foram utilizados em sínteses enantioseletivas de precursores de inseticidas¹⁰⁷. Complexos [Cu(salen)] foram utilizados como catalisadores na C-alkilação de bases de Schiff derivadas de anilina e de ésteres de glicina¹⁰⁸.

No caso dos compostos assimétricos, sabe-se que os ligantes ao redor do íon metálico central em sistemas naturais são não simétricos, assim existe um interesse na modificação das propriedades dos complexos que apresentam elementos doadores mistos¹⁰⁹.

É fato que os compostos assimétricos oferecem clara vantagem sobre os análogos simétricos na elucidação da geometria e composição dos sítios ligantes nos íons metálicos em metaloproteínas e seletividade dos sistemas naturais com materiais sintéticos¹¹⁰.

Como propriedades biológicas podem ser citadas a indução da clivagem da dupla hélice do DNA por complexos de cobre salen¹¹¹.

Estes compostos (cobre salen) têm sido usados como modelo para mimetizar a atividade biológica de metaloproteínas e enzimas, particularmente seus sítios ativos, por exemplo, a galactose oxidase¹¹¹. Por fim pode ser citado o uso de complexos de cobre como agentes quimioterápicos no combate a determinados tipos de câncer, via angiogênese (processo de formação de novos vasos sanguíneos) o qual tem despertado interesse, por apresentar um grande potencial em termos de novas terapias no tratamento do câncer¹¹².

1.5.2. ESTUDOS DE TOXICIDADE E TESTES BIOLÓGICOS

Em face destas propriedades biológicas expostas a busca de um agente quimioterápico baseado em complexos de cobre, é objeto de estudo de vários grupos de pesquisa¹¹³⁻¹¹⁵. Neste processo a avaliação da citotoxicidade *in vitro* tem sido uma ferramenta de ampla utilização, nas primeiras etapas de seleção de compostos

Introdução

promissores¹¹⁶⁻¹¹⁹. Como a produção de uma nova droga é um processo bastante caro, é essencial identificar e excluir candidatos à droga que não sejam seguros o quanto antes no processo de desenvolvimento¹²⁰. Por outro lado, o papel da previsão toxicológica tem também sido enfatizado pelas autoridades reguladoras, particularmente, depois do lançamento, pela União Européia, da agência reguladora, Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Químicos (REACH)¹²¹. Para agilizar tão grande tarefa, métodos alternativos para estudos de toxicologia *in vivo* são certamente necessários. Citotoxicidade *in vitro* e testes de viabilidade celular têm servido para predizer precisamente a toxicidade baseados em vários pontos, no número de células, morfologia e atividade metabólica¹²². Além de estimar o potencial tóxico de agentes químicos, resultados de testes de viabilidade celular são usados para construir relações estrutura-atividade (quantitativas) ((Q)SARs)¹²³.

Para que a avaliação seja confiável, é necessário dispor de um conjunto de linhagens celulares que represente diversos tipos de tumores, e conhecer sua sensibilidade a agentes com ação citotóxica demonstrada¹²⁴. O Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos recomenda um conjunto com 60 linhagens celulares, que representam nove tipos de tumores humanos (cérebro, cólon, pulmão, ovário, rim, melanoma, leucemia, mama e próstata)¹²⁵. Essa instituição também recomenda que os testes sejam iniciados com uma pequena seleção de células altamente sensíveis e com base nestes resultados ampliar tais linhagens.

Dentre os tumores humanos citados acima, o câncer de cólon ou cervical é responsável por quase 12% de todos os cânceres nas mulheres, representando o segundo mal ginecológico mais freqüente no mundo¹²⁶.

Estudos epidemiológicos e moleculares nas duas últimas décadas vêm demonstrando convincentemente que os tipos papillomavirus (HPV) de alto risco especialmente HPV 16 e 18 estão etiologicamente relacionados com a progressão do câncer cervical¹²⁷⁻¹²⁹, embora tenham sido detectados mais de 85 tipos de HPV na mucosa genital¹³⁰, na maioria dos indivíduos infectados, o vírus é eliminado. Entretanto, algumas lesões não regredem e a progressão maligna pode proceder em larga metástase¹³¹.

Introdução

De acordo com o Órgão Internacional de Padronização (International Standard Organization), ISO 10993, o ensaio de citotoxicidade *in vitro* é o primeiro teste para avaliar a biocompatibilidade de qualquer material para uso em dispositivos biomédicos e depois de comprovada a sua não toxicidade é que o estudo da biocompatibilidade do produto pode ter continuidade, realizando-se os ensaios necessários em animais de laboratório¹³². A toxicidade de uma substância pode ser avaliada por vários métodos, os quais têm como base a verificação de alterações celulares por diferentes mecanismos, entre eles a incorporação de corantes vitais ou a inibição da formação de colônias celulares¹²³. O parâmetro mais utilizado para avaliar a toxicidade é a viabilidade celular¹²³.

Os métodos *in vitro* apresentam vantagens em relação aos *in vivo* tais como poder limitar o número de variáveis experimentais, obter dados significativos mais facilmente, além do período de teste ser em muitos casos, mais curto. Estudos com estes métodos demonstraram que os testes com culturas celulares podem ser utilizados com sucesso, pois são reprodutíveis, rápidos, sensíveis e financeiramente acessíveis para a execução do estudo de biocompatibilidade *in vitro*¹³².

A medida do grau de toxicidade pode ser feita através da determinação da IC₅₀, ou seja, a metade da concentração máxima inibitória, que representa a concentração de uma substância que é requerida para 50% da inibição do seu alvo (enzima, célula, célula receptora ou microorganismo). Simplificando, este índice mede o quanto de uma dada substância/molécula é necessário para inibir algum processo biológico em 50% conforme o National Institutes of Health (NIH) Chemical Genomics Center (NCGC) e o FDA^{133, 134}.

Introdução

2.
Objetivos

Objetivos

Objetivos

Este trabalho teve como objetivos a síntese, a caracterização dos ligantes com seus correspondentes complexos de cobre(II) baseados em arquiteturas moleculares específicas e posterior teste da atividade biológica como agentes quimioterápicos.

Pretende-se estudar no total 63 compostos, os quais foram agrupados, segundo suas características estruturais, em três séries de compostos visando propiciar um melhor entendimento das etapas de síntese e caracterização do trabalho.

PRIMEIRA SÉRIE – COMPLEXOS TETRADENTADOS SIMÉTRICOS

Esta série de trabalho se constitui de 19 complexos e seus respectivos ligantes todos derivados de etilenodiamina e salicilaldeído (salen) com diferentes substituintes no anel aromático.

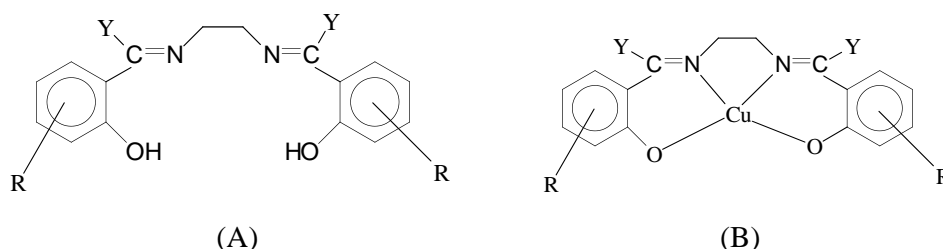


FIGURA 2.1. Estrutura das bases de Schiff tetradentadas simétricas.

(A) Ligantes, onde R = substituinte que pode ocupar as posições 3, 4, 5 e 3,5 dos anéis aromáticos e Y = Metil, Etil, Fenil, ou Feniletil.

(B) Complexos, onde R = substituinte que pode ocupar as posições 3, 4, 5 e 3,5 do anéis aromáticos e Y = Metil, Etil, Fenil, ou Feniletil.

SEGUNDA SÉRIE – COMPLEXOS TETRADENTADOS ASSIMÉTRICOS

Esta série de compostos contém um total de 18 complexos os quais apresentam em sua estrutura dois anéis, o primeiro, é um anel aromático sem substituição proveniente do salicilaldeído, o outro, é um anel aromático proveniente de

Objetivos

salicilaldeído substituído na posição 3, 4 ou 5 e ainda 3,5 simultaneamente, unidos por uma ponte de etilenodiamina.

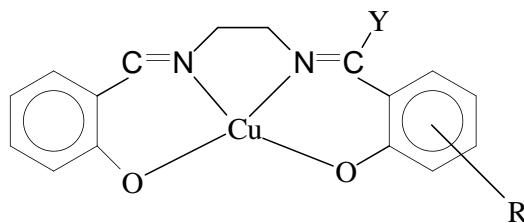


FIGURA 2.2. Estrutura das bases de Schiff tetradentadas assimétricas, onde R = substituinte que pode ocupar as posições 3, 4, 5 e 3,5 de apenas um dos anéis aromáticos e Y = Metil, Etil, Fenil, ou Feniletíl.

TERCEIRA SÉRIE –COMPLEXOS TRIDENTADOS

Esta classe de compostos é formada por 9 complexos de cobre com ligantes tridentados contendo diferentes substituintes no anel aromático e diferentes aminas na ponte.

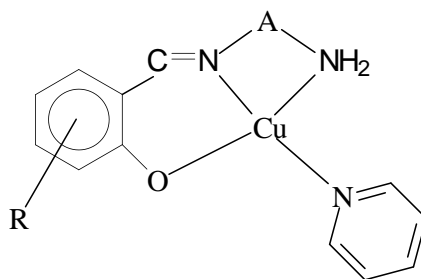


FIGURA 2.3. Estrutura das bases de Schiff tridentadas, onde R = substituinte que pode ocupar as posições 3, 4, 5 e 3,5 do anel aromático e A = CH₂CH₂; C₆H₁₀ ou C₆H₄.

As técnicas utilizadas na caracterização dos ligantes bem como dos complexos podem variar de acordo com a informação de interesse neste caso as técnicas propostas foram:

- Ponto de fusão;
- Solubilidade;
- Análise elementar;
- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho;

Objetivos

- Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível;
- Susceptibilidade magnética;
- Difração de raios-X, monocristal.

Tendo sido realizado o processo de caracterização, outro objetivo foi o de correlacionar, utilizando os dados espectrais, os efeitos dos diversos substituintes dentro de cada série de trabalho e posteriormente extrapolar estes efeitos comparando as séries de trabalho.

Testes de possível atividade biológica como agentes citotóxicos, especialmente no combate ao crescimento de tumores malignos, compreendem mais um objetivo, tendo em vista o alto custo e a grande demanda de tempo necessários para a obtenção dos resultados destes testes, eles foram realizados com apenas alguns compostos selecionados, em parceria com outros grupos de pesquisa.

Objetivos

3.
**Materiais e
Métodos**

Materiais e Métodos

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Todos os solventes e reagentes foram utilizados da forma como foram comprados, sem processos de purificação adicionais.

3.1.1 ALDEÍDOS E CETONAS

Salicylaldehyde (*H*),
o-Vanilin (*3-MeO*),
3-Ethoxysalicylaldehyde (*3-EtO*),
2,3-Dihydroxybenzaldehyde (*3-OH*),
2,4-Dihydroxybenzaldehyde (*4-OH*),
2-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyde (*4-MeO*),
4-(Diethylamino)-salicylaldehyde (*4-DEA*),
2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyde (*5-MeO*),
2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyde (*5-NO₂*),
5-Bromosalicylaldehyde (*5-Br*),
5-Chlorosalicylaldehyde (*5-Cl*),
3,5-Dibromosalicylaldehyde (*3,5-Br*),
3,5-Dichlorosalicylaldehyde (*3,5-Cl*),
3,5-Diidosalicylaldehyde (*3,5-I*),
2-Hydroxyacetophenone (*7-Me*),
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone (*7-Φ-4-MeO*),
2-Hydroxybenzophenone (*7-Φ*),
2-Hydroxypropiophenone (*7-Et*),
2-Hydroxy-3-phenylpropiophenone (*7-Φet*).

Todos os aldeídos e cetonas foram adquiridos de Aldrich Chemical Co.

3.1.2 AMINAS

Ethylenediamine (*en*), procedente de: Aldrich Chemical Co.

(±)-*trans*-1,2-diaminociclohexane (*t-dac*), procedente de : Aldrich Chemical Co.

o-Phenylenediamine (*o-Ph*), procedente de : Aldrich Chemical Co.

3.1.3 DEMAIS REAGENTES

Perclorato de cobre de cobre(II) hexahidratado, procedente de : Merck, ACS

Acetato de cobre(II) hidratado, procedente de : Merck, ACS

Piridina, procedente de :Synth

Metanol, procedente de :Synth

Etanol, procedente de :Synth

Acetonitrila, procedente de :Synth

Acetona, procedente de :Synth

Tetracloreto de carbono, procedente de :Synth

Tolueno, procedente de :Synth

Clorofórmio, procedente de :Synth

EDTA, procedente de Merck, ACS

DMG procedente de Merck, ACS

PTBA procedente de Merck, ACS

Trietilamina, procedente de: Aldrich Chemical Co.

DMEM e Ham's F10 1:1, procedente de: Sigma Co.

Soro Fetal Bovino (SFB), procedente de: Cultlab

Penicilina e Estreptomicina, procedente de: Sigma Co.

Anfotericina, procedente de: Sigma Co.

Ciprofloxacina, procedente de: Sigma Co.

Kanamicina, procedente de: Sigma Co.

ATV (Associação de Tripsina (0,2%) e Versene (0,02%)) procedente de: Instituto Adolpho Lutz

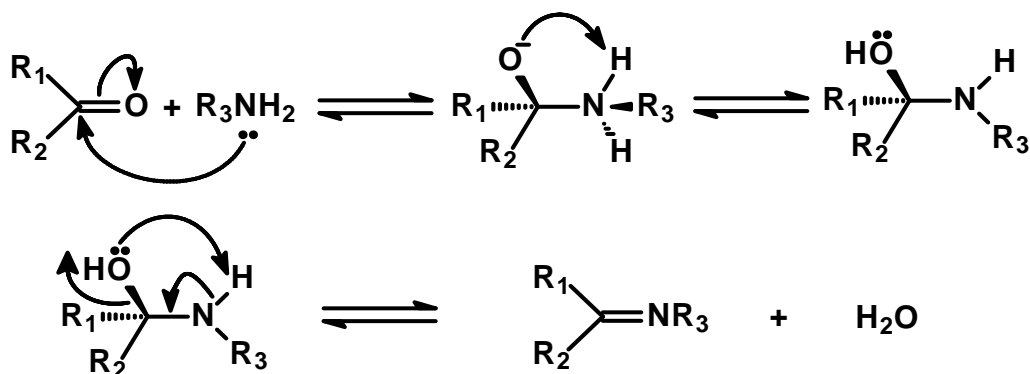
MTT (metil-tiazol-tetrazolio), procedente de: Sigma Co.

3.2. COMPOSTOS SIMÉTRICOS TETRADENTADOS

3.2.1 SÍNTESE DOS LIGANTES SIMÉTRICOS TETRADENTADOS DO TIPO SALEN

A síntese dos ligantes tetradentados simétricos do tipo salen é de fácil execução para a maioria dos compostos apresentados, e foi feita com base em procedimentos já publicados^{2,82,83,135}.

Inicialmente foram dissolvidos 5,0 mmol do aldeído de interesse em cerca de 30 mL de etanol, esta solução de coloração amarelo-pálido foi mantida sob aquecimento e agitação constantes. Adicionou-se então 2,5 mmol de etilenodiamina, observando-se prontamente a mudança de coloração da solução para um amarelo mais intenso, após cerca de 30 minutos o aquecimento foi desligado, e a solução foi mantida sob agitação até que atingisse a temperatura ambiente. O sólido amarelo obtido foi resfriado em geladeira por cerca de 12 horas, foi filtrado em funil de placa sinterizada, lavado com etanol gelado, seco em dessecador e em seguida devidamente caracterizado.



Materiais e Métodos

FIGURA 3.1. Mecanismo proposto para a reação de formação do ligante tetradentado base de Schiff.

Foram sintetizados os seguintes ligantes.

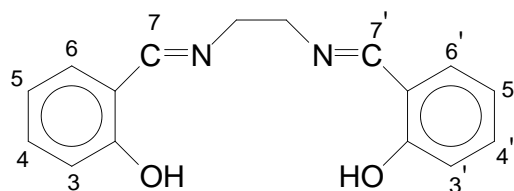


FIGURA 3.2. Visão esquemática dos ligantes sintetizados com as posições onde serão utilizadas as substituições em evidência.

TABELA 3.1. Posições dos substituintes na figura 3.2, juntamente com os respectivos nomes dos compostos.

Posição	Substituinte	Nome ^{4,13}
Todas	H	N,N'etilenobis(salicilidenoimina)
3 = 3'	OCH ₃	N,N'etilenobis(3-metoxisalicilidenoimina)
3 = 3'	OCH ₂ CH ₃	N,N'etilenobis(3-etoxisalicilidenoimina)
3 = 3'	OH	N,N'etilenobis(3-hidroxisalicilidenoimina)
4 = 4'	OCH ₃	N,N'etilenobis(4-metoxisalicilidenoimina)
4 = 4'	OH	N,N'etilenobis(4-hidroxisalicilidenoimina)
4 = 4'	N(CH ₂ CH ₃) ₂	N,N'etilenobis(4-dietilaminasalicilidenoimina)
5 = 5'	OCH ₃	N,N'etilenobis(5-metoxisalicilidenoimina)
5 = 5'	NO ₂	N,N'etilenobis(5-nitrosalicilidenoimina)
5 = 5'	Cl	N,N'etilenobis(5-clorosalicilidenoimina)
5 = 5'	Br	N,N'etilenobis(5-bromosalicilidenoimina)
3,5 = 3',5'	Cl	N,N'etilenobis(3,5-clorosalicilidenoimina)
3,5 = 3',5'	Br	N,N'etilenobis(3,5-bromosalicilidenoimina)
3,5 = 3',5'	I	N,N'etilenobis(3,5-iodosalicilidenoimina)
7 = 7'	CH ₃	N,N'etilenobis(7-metilsalicilidenoimina)

7 = 7'	CH ₂ CH ₃	N,N'etilenobis(7-etilsalicilidenoimina)
7 = 7'	Φ	N,N'etilenobis(7-fenilsalicilidenoimina)
7 = 7'	ΦCH ₂ CH ₃	N,N'etilenobis(7-feniletilsalicilidenoimina)
4,7 = 4',7'	Φ,OCH ₃	N,N'etilenobis(7-fenil-4-metoxisalicilidenoimina)

3.2.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS SIMÉTRICOS TETRADENTADOS DO TIPO SALEN

Existem duas formas para a obtenção dos complexos, sempre que possível foi utilizado o método da dissolução do ligante^{83,106,135} que está descrito à seguir, e cuja equação de obtenção está exemplificada na figura 3.3.

Em um béquer foram dissolvidos 2,0 mmol do ligante previamente sintetizado em etanol 40 mL, esta solução amarela foi mantida sob aquecimento e agitação até que se adicionasse gota a gota uma solução contendo 2,0 mmol de acetato de cobre (CuOAc.2H₂O) em água. A mistura permaneceu reagindo por cerca de 4 horas, desligando-se o aquecimento, a reação permaneceu sob agitação até que alcançasse a temperatura ambiente. O béquer foi levado à geladeira por cerca de 12 horas. O precipitado formado foi filtrado em funil de placa sinterizada, lavado com etanol gelado e seco em dessecador, sendo então caracterizado.

Outra forma de se obter o complexo simétrico tetradentado é através da reação *in situ*, onde é seguido o procedimento de formação do ligante simétrico tetradentado e a seguir adicionado o sal de cobre (CuOAc.H₂O) no mesmo sistema reacional procedendo-se como descrito acima.

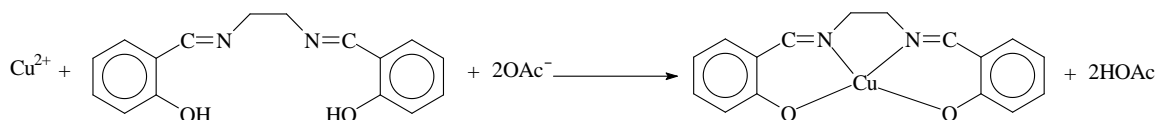


FIGURA 3.3. Esquema reacional para a obtenção do complexo de cobre tetradentado simétrico com sistema doador ONNO.

3.3. COMPOSTOS ASSIMÉTRICOS TRIDENTADOS

Esta série de trabalho é formada por complexos que possuem um ligante tridentado e apresentam uma piridina ocupando o quarto sítio de coordenação do metal. Ela foi pensada com o propósito de investigar a influência de várias aminas na ponte, várias combinações de sítios doadores e de substituintes no anel aromático.

3.3.1 SISTEMA DOADOR ONN, N

O primeiro grupo de compostos possui várias combinações de aminas na ponte, com variações nos substituintes no anel aromático.

3.3.1.1 LIGANTES ASSIMÉTRICOS TRIDENTADOS ONN

Foram testados vários procedimentos diferentes, baseados em relatos da literatura^{12,31,136,137} aos quais foram feitas algumas adaptações para as condições de trabalho do nosso laboratório.

PROCEDIMENTO I³¹:

Foi preparada uma solução de etilenodiamina(6,8 mmol) em clorofórmio (150 mL) esta foi transferida para um balão de fundo redondo de capacidade 250 mL. O balão foi colocado em um sistema para reações em baixa temperatura 0°C, onde foi submetido a agitação vigorosa. Em um funil de adição foram colocados 6,8 mmol de salicilaldeído diluídos em 50 mL de clorofórmio, esta solução foi adicionada muito lentamente ao balão de fundo redondo (cerca de 5 horas). Terminada a adição, o solvente foi rotaevaporado e observou-se a formação de um sólido amarelo que foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho como sendo o ligante tetradentado simétrico salen.

Em uma segunda tentativa o sistema de adição do aldeído foi modificado, passando a ser utilizada uma bureta, com uma agulha na ponta para

Materiais e Métodos

garantir a adição contínua, porém lenta, desta vez foram utilizados 3,4 mmol de etilenodiamina em 75 mL de clorofórmio e 3,4 mmol de salicilaldeído em 25 mL de clorofórmio. Não tendo sido obtido um resultado satisfatório novamente, partiu-se para uma terceira tentativa.

Na terceira tentativa incorporou-se ao sistema reacional peneira molecular de 4Å, o procedimento continuou sendo realizado conforme a primeira tentativa, porém utilizando-se 3,4 mmol de cada reagente. A adição da peneira molecular causou problemas para a agitação do sistema, prejudicando assim o andamento da síntese.

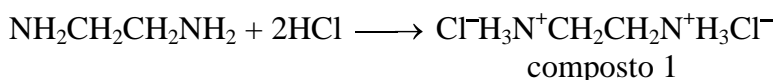
Para a quarta tentativa foram incorporadas todas as modificações anteriores, utilizando peneira molecular moída. Embora a reação tenha se processado sem problemas, o espectro na região do infravermelho, para o produto obtido, foi idêntico ao do ligante tetradentado simétrico salen.

A última tentativa foi feita removendo-se a agulha da ponta da bureta, 3,4 mmol de etilenodiamina em clorofórmio (75 mL) foram colocados em um balão de fundo redondo contendo peneira molecular moída, este foi colocado em um sistema para reações em baixa temperatura 0°C com vigorosa agitação. Uma bureta contendo 3,4 mmol de salicilaldeído em clorofórmio (25 mL) foi acoplada ao balão e lentamente (5 horas) adicionou-se seu conteúdo ao balão. Depois de completada a adição, a mistura foi agitada até que atingisse a temperatura ambiente, sendo então filtrada. O filtrado foi rotaevaporado e obteve-se um sólido amarelo claro, que novamente foi caracterizado como sendo o ligante tetradentado simétrico salen.

PROCEDIMENTO II¹³⁶:

A estratégia desta rota sintética consiste na protonação das aminas da ponte pela reação com HCl anidro.

Inicialmente foi preparado o composto 1 pela reação:



Materiais e Métodos

Em um balão de fundo redondo, 25 mmol de etilenodiamina foram dissolvidos em éter anidro e submetidos à agitação vigorosa. Foi acoplado ao balão um sistema de geração de HCl anidro. Após o borbulhamento do gás observou-se o aparecimento de um precipitado branco. A mistura permaneceu sob agitação por cerca de 10 horas, sendo então submetida à filtração. O produto foi caracterizado por infravermelho como sendo a etilenodiamina protonada.

Em um sistema para reações em baixa temperatura 0°C, o composto 1 (1,3 mmol) foi dissolvido em clorofórmio, e mantido sob agitação. Adicionou-se então lentamente 1,1 mmol de etilenodiamina, o sistema permaneceu assim por cerca de 30 minutos até que se adicionou 2,0 mmol de 5-Brsalicilaldeído. Observou-se a formação de um precipitado amarelo, o qual foi caracterizado como sendo o ligante simétrico 5-Brsalen.

Foram realizadas novas tentativas utilizando como solvente etanol anidro, como base trietilamina, e com o auxílio de peneira molecular no sistema reacional, todas foram infrutíferas.

PROCEDIMENTO III^{12, 137}.

A estratégia abordada aqui consiste na síntese de um complexo de níquel com o ligante tridentado de interesse e posterior retirada do metal por dimetilglioxima (DMG) ou ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA).

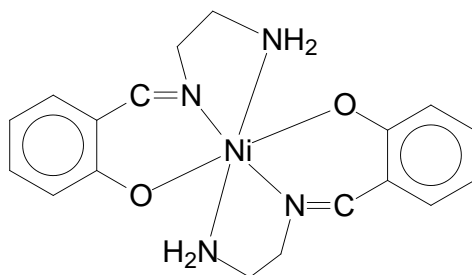


FIGURA 3.4. Visão esquemática do complexo de níquel utilizado como precursor na síntese do ligante tridentado.

O complexo de níquel da figura 3.4 foi sintetizado conforme procedimento descrito por Elder¹². Este complexo (1 mmol) foi dissolvido em metanol

Materiais e Métodos

com aquecimento e agitação constantes sendo adicionados na seqüência 2 mmol de DMG. As condições foram mantidas até que o sistema entrasse em refluxo. Após 24 horas, o precipitado vermelho foi removido por filtração, o solvente foi rotaevaporado e observou-se a formação de sólidos de duas cores (branco e creme) nas paredes do balão. Ao serem analisados, por espectrometria na região do infravermelho, os dois forneceram espectro idênticos, revelando que ambos eram DMG.

Este mesmo procedimento foi realizado utilizando-se (\pm)-*trans*-1,2-diaminociclohexano (*t-dac*), como diamina, EDTA para complexar o níquel, e um sal de cobre para forma o complexo inicial, todas se mostraram ineficientes.

PROCEDIMENTO IV¹³⁷:

Aqui o objetivo é realizar a reação em condições de diluição (1:5).

3mmol de 3-metoxisalicilaldeído foram dissolvidos em clorofórmio. Com o auxílio de uma bureta, adicionados lentamente, por cerca de 5 horas, a uma solução contendo 15 mmol de etilenodiamina dissolvidos em clorofórmio, colocados em um sistema para reações em baixa temperatura, com agitação por cerca de 12 horas. Removido o resfriamento, o sistema permaneceu sob agitação até que atingisse a temperatura ambiente. O sistema foi aberto para que o clorofórmio evaporasse lenta e naturalmente, revelando uma solução oleosa avermelhada que foi caracterizada como sendo o ligante simétrico 3-MeOsalen.

Este mesmo procedimento também foi aplicado utilizando 3,5-Brsalicilaldeído, e mais uma vez não foi obtido o produto desejado.

3.3.1.2 COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS TRIDENTADOS ONN

A síntese destes compostos é feita pelo método template, onde se constrói o ligante ao redor do metal, este procedimento foi adotado com base em métodos já publicados, aos quais foram feitas as devidas adaptações^{36, 138}.

Inicialmente foi preparada uma solução contendo 5,0 mmol do aldeído com o substituinte de interesse em 30 mL de etanol, mediante aquecimento brando e agitação constante; adicionou-se a esta solução 5,0 mmol de cloreto de cobre

Materiais e Métodos

(CuClO₄·6H₂O) em água, gota a gota. Observou-se uma mudança na coloração da solução de amarelo para verde. Após 30 minutos de reação foram adicionados 5,5 mmol de piridina, observando-se então uma nova mudança na coloração da solução para outra tonalidade de verde. Passados mais 30 minutos foram finalmente adicionados 5,0 mmol da diamina ‘ponte’ de interesse. Observando-se mais uma vez uma mudança na coloração da solução. Depois de aproximadamente 3 horas de reação foi observada a formação de um precipitado, o aquecimento foi então desligado, mantendo-se a agitação até que o sistema alcançasse a temperatura ambiente. O frasco reacional foi levado à geladeira por uma semana, posteriormente filtrado em funil de placa sinterizada, lavado com etanol gelado, e seco em dessecador. O produto obtido foi devidamente caracterizado.

Foram sintetizados os compostos tridentados com sistema doador ONN,N mostrados na figura 3.5, os substituintes na posição 3 e as diaminas A, estão detalhados na tabela 3.2.

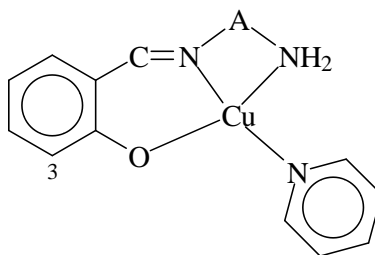


FIGURA 3.5. Visão geral dos complexos de cobre tridentados com sistema doador ONN, N.

TABELA 3.2. Posições dos substituintes na estrutura tridentada, juntamente com os respectivos nomes dos compostos.

Posição	Substituinte	Nome ¹²
A		(±) TRANS-1,2DIAMINOCICLOHEXANO
Todas	H	[N-(2-aminociclohexano)salicilidenoiminato] cobre(II)
3	OCH ₃	[N-(2-aminociclohexano)-3-metoxisalicilidenoiminato] cobre(II)
3	OCH ₂ CH ₃	[N-(2-aminociclohexano)-3-etoxisalicilidenoiminato] cobre(II)
A		ORTO-PHENILENODIAMINA
Todas	H	[N-(2-aminofenil)salicilidenoiminato] cobre(II)

3 = 3'	OCH ₃	[N-(2-aminofenil)-3-metoxisalicilidenoiminato] cobre(II)
3 = 3'	OCH ₂ CH ₃	[N-(2-aminofenil)-3-metoxisalicilidenoiminato] cobre(II)
<hr/>		
A	ETILENODIAMINA	
Todas	H	[N-(2-aminoetil)salicilidenoiminato] cobre(II)
3 = 3'	OCH ₃	[N-(2-aminoetil)-3-metoxisalicilidenoiminato] cobre(II)
3 = 3'	OCH ₂ CH ₃	[N-(2-aminoetil)-3-etoxisalicilidenoiminato] cobre(II)

3.4. COMPOSTOS ASSIMÉTRICOS TETRADENTADOS

3.4.1 LIGANTES ASSIMÉTRICOS TETRADENTADOS

Esta classe de ligantes deveria ter sua síntese feita a partir da reação de condensação do ligante tridentado assimétrico com sistema doador ONN, derivado da etilenodiamina, com outro aldeído de interesse. Como não foi possível a obtenção destes ligantes tridentados, a síntese dos ligantes tetradentados tornou-se inviável.

3.4.2 COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS TETRADENTADOS

A síntese destes compostos foi feita de maneira bastante simples, com base em métodos previamente publicados^{35, 138}, utilizando como precursor, um complexo tridentado derivado da etilenodiamina ([Cu(Hsal1/2en)py]) ilustrado na figura 3.5, procedeu-se a reação deste precursor com um aldeído de interesse, obtendo-se como produto o complexo desejado.

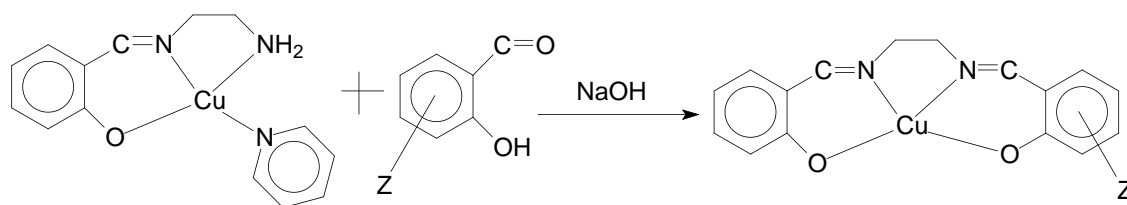


FIGURA 3.6. Visão esquemática da reação de obtenção do complexo tetradentado assimétrico.

Materiais e Métodos

Foram dissolvidos 5,0 mmol do complexo precursor em etanol sob aquecimento e agitação constantes. A esta solução foi adicionado aproximadamente 1,0 mL de NaOH concentrado observando-se uma mudança na coloração da solução. Após cerca de 30 minutos adicionou-se o aldeído de interesse, 5,0 mmol, observando-se uma nova mudança na coloração da solução. Passadas 3-4 horas, desligou-se o aquecimento mantendo-se a agitação até que a mistura alcançasse a temperatura ambiente. O sistema foi levado à geladeira por cerca de 12 horas, após este período o precipitado obtido foi filtrado em funil de placa sinterizada, lavado com etanol gelado e levado ao dessecador por uma semana aproximadamente, após o que foi devidamente caracterizado.

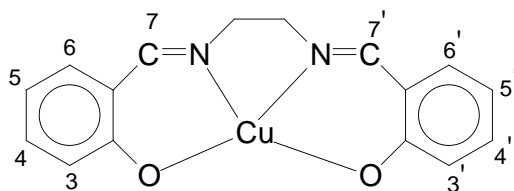


FIGURA 3.7. Visão esquemática dos complexos assimétricos tetradentados evidenciando as posições onde serão observadas as substituições.

Esta classe de compostos tem hidrogênio como substituinte nas posições 3, 4, 5, 6 e 7.

TABELA 3.3. Posições dos substituintes nos complexos assimétricos tetradentados com seus respectivos nomes.

Posição	Substituinte	NOME ¹³⁹
3'	OCH ₃	N-3-metoxisalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
3'	OCH ₂ CH ₃	N-3-etoxisalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
4'	OCH ₃	N-4-metoxisalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
4'	OH	N-4-hidroxisalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
4'	N(CH ₂ CH ₃) ₂	N-4-dietilsalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
5'	OCH ₃	N-5-metoxisalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
5'	NO ₂	N-5-nitrosalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
5'	Cl	N-5-clorosalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
5'	Br	N-5-bromosalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano

3',5'	Cl	N-3,5-clorosalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
3',5'	Br	N-3,5-bromosalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
3',5'	I	N-3,5-iodosalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
7'	CH ₃	N-7-metilsalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
7'	CH ₂ CH ₃	N-7-etilsalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
7'	ΦCH ₂ CH ₃	N-7-feniletilsalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano
7',4'	Φ,OCH ₃	N-7-fenil-4-metoxisalicilideno-N'-salicilideno-1,2-diaminoetano

3.5. CARACTERIZAÇÃO

Os complexos e ligantes sintetizados foram caracterizados com base em estudos realizados através das técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível, aliadas às análises dos testes de solubilidade, ponto de fusão e em alguns casos análise elementar. A caracterização dos complexos contou ainda com medidas de susceptibilidade magnética, comportamento eletroquímico por voltametria cíclica, difração de raios-X para alguns compostos e ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio para alguns ligantes.

3.5.1. TESTE DE SOLUBILIDADE

Determinou-se a solubilidade dos ligantes e complexos utilizando uma série de solventes orgânicos polares e apolares (água, acetonitrila, acetona, etanol, tetracloreto de carbono e tolueno). Utilizou-se 1 mg de amostra para 1 mL de solvente. Os testes foram realizados em temperatura ambiente (25 °C) e à quente (temperatura de ebulição do solvente) o aquecimento foi realizado com tubo de ensaio em banho Maria.

3.5.2. MEDIDAS DE PONTO DE FUSÃO

Materiais e Métodos

Os pontos de fusão foram obtidos em três aparelhos diferentes.

Um do modelo MARCONI MA 324 pertencente ao Laboratório de Sínteses Inorgânicas Catálises e Cinética – LSICC-DQ-UFSCar, o segundo modelo Mel-TempII Laboratory Devices, pertencente ao Departamento de Química da UFSCar e o terceiro, modelo Büchi 535 pertencente ao Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos – LERCI, do DQ-UFSCar.

3.5.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais foram obtidos utilizando-se espectrofotômetros BOMEM MICHELSON FTIR MB 102 do Departamento de Química da UFSCar, e do grupo de fotoquímica do IQSC-USP, sob supervisão do Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann. As medidas foram realizadas na região de 4000 a 300 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr e CsI, seguindo a proporção 1:100. Os dois sais foram mantidos em estufa a 120 °C e triturados antes de serem utilizados.

As intensidades relativas foram calculadas, tomando-se como 100% a banda mais intensa, e restante foi atribuído de acordo com a relação:

TABELA 3.4. Proporções utilizadas nos cálculos de intensidade relativa dos picos de absorção na região do infravermelho.

Valor	Porcentagem (%)
Fraca (f)	0-19
Média fraca (mf)	20-39
Média (m)	40-59
Média forte (mF)	60-79
Forte (F)	80-100

3.5.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Materiais e Métodos

Os espectros eletrônicos foram obtidos em dois espectrofotômetros diferentes, um SHIMADZU MultSpec-1501 pertencente ao LATEQS do IQSC sob responsabilidade do Prof. Dr. Éder T. G. Cavalheiro, e outro SHIMADZU MultSpec-1501 pertencente ao nosso laboratório.

Foram preparadas em soluções com concentração da ordem de 10^{-3} mol.L⁻¹, em acetonitrila, sendo posteriormente diluídas para 10^{-4} mol.L⁻¹ e 10^{-5} mol.L⁻¹. As medidas foram feitas em cubeta com caminho óptico de 1 cm na faixa de 190 a 1100 nm.

3.5.5. VOLTAMETRIA CÍCLICA

As medidas foram efetuadas em temperatura ambiente em uma faixa de potencial de 1,6 V até -2,0 V e velocidade de varredura de 0,1V/s. Os voltamogramas foram obtidos utilizando-se um sistema eletroquímico constituído de um potenciostato BAS 100B, acoplado a um computador PC AT 486. As medidas eletroquímicas foram efetuadas em uma cela eletroquímica de vidro, com capacidade para 3 mL, consistindo basicamente de três eletrodos: um eletrodo de referência Ag/AgCl, em solução 0,1 mol/L de PTBA (perclorato de tetrabutilamonio) em acetonitrila ou DMF (N,N´dimetilformamida), mantido no interior de um capilar de Lugen-Haber; eletrodo de trabalho de carbono vítreo, e eletrodo auxiliar de chapa de platina, mergulhados em solução de PTBA 0,1M. O experimento foi realizado em uma solução de concentração da ordem de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L do complexo a ser analisado em acetonitrila ou DMF de acordo com as solubilidades dos mesmos.

3.5.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A coleta de dados foi feita em colaboração com o grupo de cristalografia do IQSC-USP, as medidas foram realizadas pela aluna Érica Tozzo, sob orientação da Profa. Dra. Regina H. A. Santos.

Foi utilizado um difratômetro automático CAD4 da Enraf-Nonius no modo ω -2 θ com radiação K α de molibdênio monocromada por grafite ($\lambda=0,71043\text{Å}$).

Materiais e Métodos

As estruturas foram resolvidas com a localização do átomo de cobre usando o método de Patterson, com o programa SHELXS¹⁴⁰ no sistema WinGX¹⁴¹.

O refinamento foi efetuado através do sistema SHELXL¹⁴⁰, com a análise simultânea dos parâmetros geométricos da estrutura feita através do sistema PLATON¹⁴², incorporados ao WinGX.

Os átomos de hidrogênio foram posicionados geometricamente, assumindo-se no refinamento o parâmetro de deslocamento térmico como sendo igual a 1,3 vezes o do átomo ao qual ele está ligado.

As representações gráficas das moléculas foram feitas usando o programa ORTEP3 for Windows¹⁴³.

Os fatores de espalhamento atômico utilizados foram aqueles contidos na *International Tables for X-Ray Crystallography*¹⁴⁴.

Em todas as estruturas foi realizada a correção devido à absorção usando o método PSISCAN¹⁴⁵.

3.5.7. ANALISE ELEMENTAR

As análises de CHN a partir das amostras sólidas dos complexos sintetizados foram realizadas no laboratório de microanálises do DQ da UFSCar no aparelho Faison EA 1108 acoplado a um computador Venturis 575. Sob responsabilidade dos técnicos Luciana Vizotto e Paulo R. Lambertucci.

3.5.8. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

Materiais e Métodos

Estas medidas foram feitas em uma balança MSB-Auto, Magnetic Susceptibility Balance, Johnson Mattley, pertencente ao LERCI (Laboratório de Estruturas e Reatividade de Compostos Inorgânicos) de responsabilidade do Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista do DQ UFSCAr. O momento magnético efetivo foi calculado pela expressão¹⁴⁶:

$$\mu_{eff} = 2,84 \left\{ \left[(\chi_g \cdot PM) T \right]^{1/2} \right\} MB$$

Onde: χ_g = é o momento medido na balança; PM é o peso fórmula do composto em g/mol e T= temperatura em Kelvin.

3.6. TESTES DE ATIVIDADE BIOLÓGICA

Foram realizados dois testes diferentes em parceria com dois grupos de pesquisa.

A primeira parceria foi estabelecida com o laboratório de Citologia e Biologia Celular, coordenado pela Profa. Dra. Christiane Pienna Soares, do Departamento de Análises Clínicas, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP Araraquara, onde foram iniciados os testes para conhecer a atividade antitumoral do complexo simétrico tetradentado [Cu(4-DEAsalen)] pelo aluno Mauro Cafundó, sob orientação da professora Christiane.

3.6.1 TESTES CITOTOXICOS EM CELULAS TRANSFORMADAS POR HPV

3.6.1.1. CULTURA DE CÉLULAS

Nos ensaios biológicos foram utilizadas as linhagens celulares de carcinoma cervical transformadas pelo HPV-16 (SiHa), e HPV-18 (HeLa), cedidas pela Dra. Luiza Lina Villa, do Laboratório de Virologia, do Instituto Ludwig para pesquisa do câncer. As células foram cultivadas em garrafas para cultura com mistura

Materiais e Métodos

de meio DMEM (Dulbecco/Vogt modified Eagle's minimal essential medium), e Ham's F10 1:1 suplementado com 10% de soro fetal bovino e antibióticos: penicilina 100 U/mL, estreptomicina 100 µg/mL, 0,25 µg/mL de anfotericina B, 0,2 mg/mL de ciprofloxacina, 0,1 mg/mL de kanamicina (Sigma), para se evitar contaminação. O crescimento celular foi feito em garrafas na estufa com 5% de CO₂ a 37°C até que a monocamada celular esteja confluenta. Depois disso, as células foram lavadas com 5 mL de solução de Hanks (0,4 g de KCl, 0,06 g de KH₂PO₄, 0,04 g de Na₂HPO₄, 0,35 g de NaHCO₃, 1 g de glicose, H₂O q.s.p. 1000 mL) e colhidas adicionando-se 1mL de ATV (Associação de Tripsina (0,2%) e Versene (0,02%)). Então, a suspensão de células foi transferida para duas novas garrafas para continuar a crescer. Após o desprendimento do tapete celular, as células foram homogeneizadas com volumes variados do meio acrescido de 10% de soro fetal bovino. A suspensão celular obtida em uma garrafa foi transferida para outras garrafas, de modo a obter 10⁵ células por garrafa. O procedimento foi repetido até que se obteve quantidade de células suficientes para os experimentos.

3.6.1.2. ENSAIO DE CITOTOXICIDADE (MTT)

Foi cultivada uma suspensão de células contendo 2,5x10⁴ células/mL em cada poço da placa com 96 poços. Após 24 horas de cultivo, as células HeLa, e SiHa foram tratadas com o complexo [Cu(4-DEAsalen)] em diversas concentrações por 24 horas. Como controle positivo, utiliza-se dexorrubicina 30 µg/mL, controle de veículo com meio de cultura contendo 1,0% de DMSO e o controle negativo contendo apenas meio de cultura sem soro fetal bovino (células não tratadas). Depois, descartou-se o meio de cultura da placa e colocou-se 10 µL de MTT a 5 mg/mL em cada poço. Incubou-se a placa por mais 3 horas nas mesmas condições para ocorrer a redução do sal. Finalmente foi feita a leitura com comprimento de onda a 540 nm em leitor de placas ELISA Bio-Tek Powerwave X, BioTek Instruments, Inc.,USA. Foram feitos dois ensaios independentes para cada linhagem celular (HeLa e SiHa) a fim de que se obtivessem valores estatísticos significantes.

Materiais e Métodos

A IC₅₀ foi determinada a partir da reta de regressão linear calculada pela porcentagem de células mortas obtida pela fórmula:

$$\% \text{ cels. mortas} = (Abs \text{ CN} - Abs \text{ Teste}) / (Abs \text{ CN}) \times 100$$

Onde *Abs CN* é a média da absorbância dos poços com controle negativo e *Abs Teste* é a média da absorbância dos poços com o composto a ser testado.

O outro grupo com o qual foi estabelecida uma parceria para os testes é o grupo de pesquisas do Departamento de Imunologia do Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães – FIOCRUZ, em Recife, PE. Onde foi testada a citotoxicidade dos complexos, em camundongos no laboratório de Imunoparasitologia, sob os cuidados da Profa. Dra. Valéria R. A. Pereira.

3.6.2. TESTES CITOTOXICOS EM CÉLULAS ESPLÊNICAS DE CAMUNDONGOS BALB/c

3.6.2.1. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS PARA OS TESTES

Foram utilizados nestes testes os complexos da série tridentada. Os compostos testados foram solubilizados em dimetilsulfóxido (DMSO) e estocados a -20°C. Para os ensaios, cada composto foi diluído na concentração apropriada utilizando-se meio RPMI 1640 contendo 10% de soro bovino fetal (SBF), 1% de L-glutamina 200 mM; 1% de piruvato de sódio 100mM; 26,8 ml de bicarbonato de sódio a 7,5% e 1% de solução de antibióticos (estreptomicina - 100 mg/ml e penicilina - 100 U/ml) (meio completo).

3.6.2.2. PREPARAÇÃO DOS ANIMAIS PARA OS TESTES

Foram utilizados camundongos *Mus musculus* das linhagens isogênicas BALB/c e C57Bl/6, machos, com 6-8 semanas de idade, pesando 20 ± 2 g e provenientes do biotério da Fundação Oswaldo Cruz/FIOCRUZ, Rio de Janeiro. O

Materiais e Métodos

protocolo de experimentação animal (processo número 0266-05), utilizado no presente trabalho, está sendo avaliado pela Comissão de Ética no Uso de Animais (CEUA) da FIOCRUZ.

3.6.2.3. PREPARAÇÃO DE CÉLULAS ESPLÊNICAS

As células esplênicas foram obtidas após o sacrifício do animal em cilindro de CO₂, o baço de cada camundongo foi removido em condições assépticas e colocado em tubo Falcon contendo meio RPMI 1640 sem SBF (meio incompleto). No fluxo vertical, cada baço foi transferido para placa de Petri onde foram macerados. As suspensões celulares obtidas foram transferidas para tubos Falcon contendo aproximadamente 10 mL de meio incompleto por baço, centrifugadas a 4°C, 200xg durante 5 minutos. Após descarte do sobrenadante, ao sedimento adiciona-se água destilada para promover lise das hemácias. O sobrenadante, sem conter os debris celulares, foi coletado e centrifugado a 4°C, 200 x g durante 5 minutos. O sedimento (contendo as células) foi ressuspenso em meio RPMI 1640 completo. Uma alíquota de cada suspensão celular foi separada. Em seguida, diluída em azul de trypan para ser quantificada em câmara de Neubauer, assim como verificar a viabilidade celular.

3.6.2.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE TÓXICA DOS COMPOSTOS EM CÉLULAS DE CAMUNDONGOS ISOGÊNICOS

Células esplênicas (6×10^5 células/poço), obtidas de acordo com o item anterior, foram cultivadas em placas de 96 poços de fundo plano, contendo meio de cultura completo. Para o ensaio de citotoxicidade, as células foram incubadas com os compostos em sete diferentes concentrações (200, 100, 50, 25, 10, 1 e 0,1 mg/mL) e timidina tritiada (1 mCi/poço) durante 24 h em estufa de CO₂ a 37°C. Para o controle foram utilizadas células tratadas com saponina (0,05%), células tratadas com DMSO (1%), e sem tratamento, todos com timidina tritiada (1 mCi/poço) associada em paralelo. Cada droga foi testada em triplicata. Após 24 h de incubação, as células foram coletadas em papel de fibra de vidro e, posteriormente, a captação de timidina

Materiais e Métodos

tritiada foi determinada através do contador beta de cintilação. O percentual de citotoxicidade foi determinado comparando-se a percentagem de incorporação de timidina tritiada nos poços com as drogas em relação aos poços não tratados.

**Resultados
&
Discussão**

Resultados e Discussão

Resultados e Discussão

4.1. LIGANTES SIMÉTRICOS DO TIPO SALEN COM SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS DE COBRE

4.1.1. ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS PARA OS LIGANTES E COMPLEXOS SIMÉTRICOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise dos espectros vibracionais para os compostos apresentados neste trabalho pode ser dividida em três partes.

Esta primeira região vai de 4000 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} . Nesta porção do espectro podemos observar as vibrações referentes às ligações O–H, no caso dos ligantes e C–H para ambos, complexos e ligantes.

As vibrações de estiramento das hidroxilas (νOH) ocorrem normalmente na região de $3650\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Quando o grupamento hidroxila não participa de ligações de hidrogênio é possível observá-lo entre 3650 cm^{-1} e 3584 cm^{-1} ^{147,148} como é o caso do complexo $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{salen})]$, que apresenta duas bandas nesta região, uma estreita em 3557 cm^{-1} que acabamos de descrever e outra alargada em 3391 cm^{-1} que corresponde às vibrações dos grupamentos hidroxila em ligação de hidrogênio intermolecular^{147, 148} como podemos observar na figura 4.1.

Os demais compostos, quando apresentam as vibrações correspondentes às hidroxilas, estas aparecem na região de 3440 cm^{-1} , em alguns casos esta banda aparece desdobrada com um outro extremo de absorção na região de 3380 cm^{-1} , como é o caso do ligante 3-OHsalen e dos complexos $[\text{Cu}(5\text{-MeOsalen})]$, $[\text{Cu}(3\text{-OHsalen})]$ e $[\text{Cu}(4\text{-OHsalen})]$.

Como discutido anteriormente, estes ligantes têm grande tendência à formação de ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila e o nitrogênio imínico. Estas deformações aparecem na faixa entre 2800 e 2500 cm^{-1} , em forma de ombros os

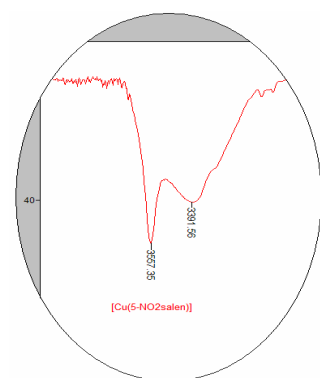


FIGURA 4.1. Visão ampliada das bandas referentes às ligações de hidrogênio.

Resultados e Discussão

quais muitas vezes tornam-se tão alargados que fica impossível sua identificação^{2, 79, 85, 106, 149-151}.

Um pouco mais à direita no espectro é possível observar as vibrações características das ligações C–H. Segundo Dziembowska *et al.*¹⁵¹ os estiramentos para as ligações CH aromático de uma forma geral, aparecem entre 3087 cm⁻¹ e 2983 cm⁻¹ e na região de 2972 cm⁻¹ até 2795 cm⁻¹ são observados os estiramentos referentes às ligações C–H alifáticas. Segundo Teyssie e Charette¹⁹ a vibração da ligação C–H do grupo =CH– conjugado ao anel aromático é esperada na mesma faixa das vibrações aromáticas (3100-3000 cm⁻¹), e pode estar superposta ao primeiro grupo. Os estiramentos das ligações C–H saturadas apresentam as bandas referentes ao CH₃ em 2962 e 2872 cm⁻¹, CH₂ em 2962 e 2853 cm⁻¹ e CH é esperada em 2890 cm⁻¹. Valores estes que também estão de acordo com os intervalos apresentados por Silvertein¹⁴⁸.

Nos compostos em estudo aparece pelo menos uma banda de intensidade fraca a média que conseguimos identificar como sendo aquelas de estiramento de C–H aromático ($v_{ar}C-H$) entre 3085 e 3036 cm⁻¹ para todos os complexos e ligantes. Na região compreendida entre 3024 e 3005 cm⁻¹ foram localizadas as absorções referentes às ligações C–H iminico (=CH–) e na região de 2978 cm⁻¹ até 2828 cm⁻¹ são observadas as vibrações para os estiramentos simétricos e assimétricos de C–H alifático [$v_s(C-H)$ e $v_{as}(C-H)-(CH_2)-$].

São observadas duas bandas de intensidade fraca a médio-fraca em torno de 2360 cm⁻¹ e 2343cm⁻¹ que foram atribuídas de acordo com a literatura¹⁵² como sendo v_3O-CO (CO₂) e na região inferior em torno de 669 cm⁻¹ v_2O-CO (CO₂). Estas bandas são provenientes da contaminação das amostras com CO₂ em grande concentração no momento da aquisição dos espectros.

Não sendo observadas outras bandas na primeira região, passamos à análise da segunda parte que compreende a região do espectro entre 1700 e 1000 cm⁻¹ região esta que é muito rica, contendo a maior parte das vibrações observadas para os compostos.

Resultados e Discussão

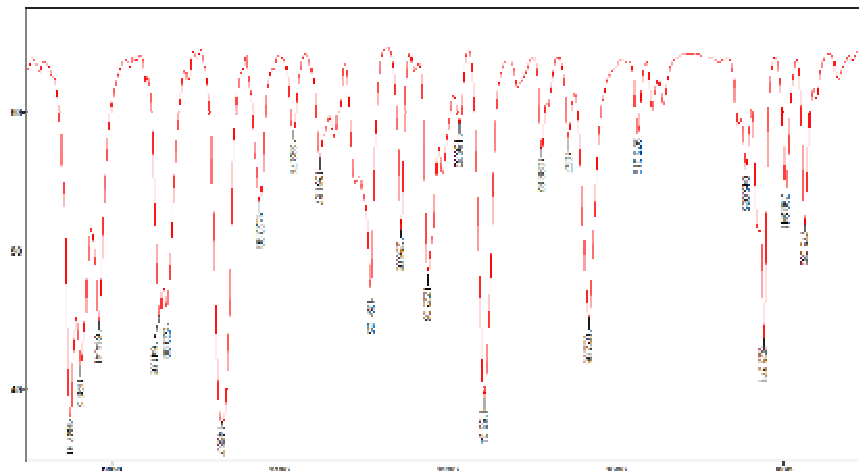


FIGURA 4.2. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) ilustrativo da grande quantidade de bandas presentes na região entre $1700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ nos compostos apresentados.

De acordo com a literatura^{19, 83, 84, 150, 151} os estiramentos referentes às ligações C=N para compostos similares, aparecem na região de $1679\text{-}1609\text{ cm}^{-1}$. Em consequência do processo de coordenação, o que leva a uma forte atração eletrônica entre o grupo imínico e o metal, estes valores deslocam-se geralmente para regiões de menor frequência aparecendo na região de $1645\text{-}1598\text{ cm}^{-1}$ nos complexos. Esta vibração sofre influência de vários fatores e pode deslocar-se para maiores ou menores frequências de acordo com o tipo do metal complexante e os substituintes no anel aromático. Teyssie e Charette¹⁹ mostram uma discussão representativa dos possíveis efeitos indutivos e de ressonância trabalhando com 5-NO₂; 4-OH; 5-Cl; 3-OCH₃; 5-SO₃Na e naftil como substituintes no anel aromático e mostram que embora em alguns casos estes fatores possam contribuir para deslocamentos nas frequências observadas, um comportamento usual revela a existência de influências competitivas entre os efeitos estérico, indutivo e de ressonância.

Os valores observados nesta série de compostos (complexos simétricos e seus respectivos ligantes) mostram que as vibrações correspondentes às ligações C=N aparecem na região de $1646\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$ para os ligantes e $1650\text{-}1594\text{ cm}^{-1}$ para os complexos, portanto, dentro da faixa esperada.

No caso dos compostos simétricos, os complexos: [Cu(salen)], [Cu(4-MeOsalen)], [Cu(5-MeOsalen)], [Cu(3-EtOsalen)], [Cu(5-NO₂salen)], [Cu(5-Clsalen)], [Cu(5-Brsalen)] e [Cu(7- Φ EtOsalen)], fogem desta tendência de

Resultados e Discussão

deslocamento para regiões de menor frequência. Todos os outros mostram as vibrações da ligação C=N em regiões de menor frequência que o ligante.

Um outro fato bastante interessante observado é que a banda correspondente à vibração da ligação C=N para alguns complexos aparece na forma de dubletes, ou com um ombro, os quais são atribuídos aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C=N¹⁵³ ou talvez resultantes do acoplamento com as vibrações das ligações C-H_{im}¹⁵¹.

É possível também que haja um outro acoplamento com as vibrações da ligação C=C que ocorre na região de 1600 cm⁻¹, apresentando, segundo a literatura¹⁹ três bandas altamente características de anéis aromáticos conjugados com dupla ligação em 1600, 1580 e 1500 cm⁻¹. Outros grupos de pesquisa^{84, 150, 151} atribuem até 5 ou 6 as vibrações na região de 1620-1510 cm⁻¹ como sendo referentes às duplas ligações C=C.

Nos compostos simétricos em estudo foi possível identificar pelo menos duas bandas características de C=C na região citada pela literatura.

O estiramento da ligação C-N presente na ponte (etilenodiamina) foi observado como uma banda de intensidade mediana que aparece entre 1420 e 1388 cm⁻¹, valor este que concorda com os de outros estudos com compostos similares. 1450-1378 cm⁻¹¹⁵⁴, 1394-1373 cm⁻¹⁸³, 1390-1380 cm⁻¹^{2, 84, 150}.

Para os ligantes foram atribuídas às vibrações referentes à deformação angular da ligação OH, como pertencentes à faixa de 1420-1330 cm⁻¹ em concordância com os valores da literatura^{148, 151}.

Os estiramentos das ligações C-O puderam ser observados para a quase totalidade dos compostos como uma banda de intensidade variando entre média e forte na região de 1280 cm⁻¹ em plena concordância com os valores encontrados^{84, 148, 150, 151} para compostos semelhantes.

Nesta próxima faixa do espectro vibracional são encontradas as vibrações referentes às ligações C-C, C-N e C-O as quais ocorrem na mesma região (1240-1070 cm⁻¹⁸⁴; 1240-1020 cm⁻¹^{150, 155}), sendo então, muito difícil atribuí-las separadamente. Para esta série de compostos foram encontradas vibrações na faixa de 1228-1064 cm⁻¹, e 1237-1108 cm⁻¹ para ligantes e complexos respectivamente.

Resultados e Discussão

As diversas vibrações referentes à ligação C–H ocorrem por toda a faixa do espectro, às vezes acopladas com outras vibrações, especialmente aquelas das ligações C–C e os valores encontrados para os compostos em estudo estão próximos dos dados da literatura^{19, 84, 148, 150, 151} tendo sido atribuídas as seguintes vibrações:

- 1483-1458 cm^{-1} ; 1454-1438 cm^{-1} ; 1368-1335 cm^{-1} ; 906-873 cm^{-1} ; 792-774 cm^{-1} ; (δ –(CH₂)–) deformação angular da ligação C–H referentes aos grupamentos CH₂;
- 1426 cm^{-1} ; 1093-1070 cm^{-1} ; deformação angular de CH do anel aromático (δ C–H_{ar}) possivelmente acoplada com δ OH;
- 1391-1375 cm^{-1} deformação angular no plano, da ligação C–H do grupo imínico (δ CH_{im});
- 1037-1013 cm^{-1} (δ –(CH₂)– acoplada com δ C–H_{ar});
- 979-963 cm^{-1} deformação angular fora do plano da ligação C–H do grupo imínico (γ CH_{im});
- 957-949 cm^{-1} deformação angular fora do plano de (γ CH_{im});
- 940-920 cm^{-1} ; 756-730 cm^{-1} ; deformação angular fora do plano de CH do anel aromático (γ C–H_{ar});

Na terceira faixa do espectro a ser analisada entre 900 cm^{-1} e 350 cm^{-1} os estiramentos mais importantes são aqueles referentes às ligações metal-ligante.

Os valores encontrados na literatura para estas vibrações são Cu–N: 530-520 cm^{-1} , 385-375 cm^{-1} ^{144, 83, 156}; 625-610 cm^{-1} ¹⁵⁷; 421-320 cm^{-1} ¹⁵⁸; 420-360 cm^{-1} ¹⁵²; e Cu–O: 485-450 cm^{-1} ^{83, 159}; 455-440 cm^{-1} ^{152, 156, 157}; 316-275 cm^{-1} ¹⁶⁰. Como estas bandas são geralmente fracas e pela região em que aparecem elas podem estar sobrepostas com outras absorções mais fortes, tais como aquelas resultantes da deformação da ligação CH, tornando difícil uma atribuição uniforme. Tendo conhecimentos destes fatos, as atribuições realizadas para esta classe de compostos foram feitas principalmente com base na diferença entre os espectros observados para os ligantes e seus complexos.

Cabe ainda ressaltar que nesta parte do espectro foram identificadas:

- 869-826 cm^{-1} deformação angular fora do plano de OH (γ OH);

Resultados e Discussão

- As deformações angulares das ligações C–C no plano em 649-621 cm^{-1} e 595-533 cm^{-1} ; fora do plano entre 509-483 cm^{-1} e 479-454 cm^{-1} ; e a faixa que compreende a torção das ligações C–C do anel em 448-380 cm^{-1} .

Os espectros vibracionais de todos os compostos apresentados neste trabalho podem ser vistos sem cortes no apêndice I que se encontra no CD que acompanha este volume.

4.1.2. ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS PARA OS LIGANTES E COMPLEXOS SIMÉTRICOS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Em um espectro na região do ultravioleta-visível para os ligantes do tipo salen, são esperadas pelos menos duas bandas referentes às transições π - π^* dos cromóforos C=C e C=N, e uma banda referente à transição n- π^* do par de elétrons livres do nitrogênio. No caso dos complexos, é esperada além destas, a banda referente às transições dos elétrons d do metal.

O anel benzênico possui três transições π - π^* características as quais são observadas em 184, 205 e 256 nm. Quando se tem um grupo cromofórico ligado a um anel aromático, as bandas em 256 nm são observadas em comprimentos de onda maiores^{147,148}.

Uma substituição auxocrômica desloca a banda na região de 204 nm para a região de maior comprimento de onda, pois o heteroátomo partilha o par de elétrons livres com o sistema eletrônico π do anel, facilitando assim a transição π - π^* e causando o deslocamento para o vermelho^{147,148}.

Substituintes com pares de elétrons não ligados (n elétrons) podem causar um deslocamento das bandas do anel aromático, pois os elétrons não ligados podem estender os sistemas π por meio das estruturas de ressonância, quanto mais disponíveis estes elétrons estiverem para interação com o sistema π , maior será o deslocamento¹⁴⁷. Para as bases de Schiff em estudo, duas transições π - π^* são atribuídas, a primeira na faixa de 196-270 nm^{84, 106, 150, 160, 161, 162}, e a segunda no intervalo entre 280-300 nm^{2, 82, 106}.

Resultados e Discussão

As iminas não apresentam absorção no ultravioleta próximo, a menos que o grupo -C=N- esteja em conjugação¹⁴⁸, quando isto acontece, por exemplo, nas bases de Schiff é atribuída a esta transição a banda que aparece entre 317 e 370 nm^{2, 82-84, 106, 150, 160, 161, 163, 164}, ou entre 357-417 nm^{106, 161, 165} e ainda entre 320-410 nm^{160, 162}.

As transições $n\text{-}\pi^*$ de grupos cromofóricos isolados tais como os grupamentos carbonila ou nitro, são geralmente caracterizadas por baixa absorvidade molar. Estas transições são influenciadas pelo solvente apresentando deslocamento hipsocrômico com o aumento da polaridade deste. Modificações na estrutura molecular podem deslocar esta banda para maiores comprimentos de onda^{147, 148}. Para os ligantes do tipo base de Schiff foram encontradas atribuições para estas transições nos seguintes intervalos 385-420^{82, 83, 150, 163, 164}, 415-430^{84, 161} e 402-441^{2, 166}.

A ligação de hidrogênio intramolecular que ocorre nos ligantes pode explicar o deslocamento das bandas que ocorrem entre 385 e 420 nm⁸², cálculos teóricos indicam que esta transição é do tipo $n(\text{nitrogênio})\text{-}\pi^*$ pertencente à uma excitação $n\text{HOMO}\rightarrow\text{LUMO}$ ¹⁶⁷. Um outro fator que contribui para a atribuição desta transição é a sua ausência no espectro dos complexos⁸³.

Compostos que contenham ambos, sistemas π e pares de elétrons não ligados exibem duas absorções, uma $n\text{-}\pi^*$ em maiores comprimentos de onda (> 300 nm) com baixa intensidade e uma $\pi\text{-}\pi^*$ com alta intensidade em comprimentos de onda mais curtos (<250 nm)¹⁴⁷.

As transições $d\text{-}d$ em complexos de cobre:

Complexos de cobre tetracoordenados são comuns, mas as geometrias, estritamente tetraédrica ou quadrado planar são raras, mais usuais são geometrias aproximadas as quais disponibilizam quatro transições entre os orbitais d ⁹⁵. O espectro para um complexo de cobre quadrado planar, exhibe segundo a literatura três ou quatro transições as quais dependem da simetria que o complexo pode adotar com o íon metálico que contém elétrons na camada $3d$ ¹⁶⁵.

Segundo Crawford¹⁶⁸, os níveis de energia para íons metálicos com elétrons na camada $3d$, em um complexo quadrado planar seguem a ordem, $dz^2 < dxz \sim dyz < dxy < dx^2\text{-}y^2$. O íon cobre terá no mínimo uma vacância no orbital menos estável $dx^2\text{-}y^2$ permitindo assim pelo menos três transições eletrônicas dos outros

Resultados e Discussão

níveis mais estáveis. Na realidade os complexos de cobre em estudo apresentam uma estrutura geométrica quadrado planar distorcida, e os níveis de energia podem não estar arranjados exatamente desta forma. Estudos utilizando dicroísmo circular (CD) apontam para o fato de que os grupos imínicos não são coplanares e assim provocam uma distorção para uma configuração tetraédrica achatada^{160, 165}.

A desconvolução na faixa do visível do espectro para o complexo [Cu(salen)] revela que a banda observada em torno de 560 nm é constituída na verdade por quatro transições que estão situadas entre, 470 e 635 nm⁸³.

Nos espectros onde não foram efetuadas as desconvoluções as transições *d-d* aparecem como bandas alargadas e baixa intensidade em torno de 560 nm^{8, 106, 161, 165, 169, 170}, variações na posição desta banda podem ser descritas como perturbações da energia provenientes dos efeitos indutivos e ressonância, devido às substituições no anel fenólico¹⁰⁶. Desta forma pode ser feita uma correlação entre os parâmetros de Hammett apropriados para cada substituinte e as posições dos máximos de absorção das bandas *d-d*^{106, 171}.

Um quarto tipo de transição encontrado nos espectros de complexos de metais de transição com bases de Schiff, são as transições de transferência de carga entre o metal e o ligante.

Como foi relatado por Shriver¹⁶³ e também Gullotti¹⁷⁰, o espectro eletrônico dos complexos apresentam na região de ~400 nm observando a intensidade estas bandas não podem ser classificadas como transições d-d porém, uma comparação com o espectro do ligante e com o espectro de complexos similares com outros metais, sugere que elas ocorrem devido à presença do metal, suas posições são influenciadas pelo solvente, isto sugere que são bandas de transferência de carga que envolvem metal e ligante, existem desta forma duas possibilidades:

- A) excitação do par de elétrons livres do doador oxigênio para altos níveis não preenchidos,
- B) a excitação dos elétrons do orbital d preenchido para os orbitais antiligante vazios do cromóforo imino.

A primeira hipótese fica descartada, pois este tipo de transferência de carga costuma ocorrer em regiões de muito maior energia que estas entre 370nm e

Resultados e Discussão

476nm, assim, estas bandas podem ser atribuídas às transições $d-\pi^*$. Foram encontradas na literatura, atribuições para estas bandas nas regiões de 390-430 nm^{2,162,170}, 454 nm¹⁶³, 376-392 nm¹⁶⁶.

Alguns pesquisadores fizeram uso das transições eletrônicas na região do ultravioleta-visível para definir as formas tautoméricas do ligante, atribuindo as bandas entre 320 nm e 365 nm como pertencentes ao tautômero enol-imina^{22, 150, 172}.

Teyssie e Charette²⁰ realizaram um estudo onde correlacionam o deslocamento das bandas no espectro de ligantes bases de Schiff com a capacidade do solvente em formar ligações de hidrogênio com os mesmos. Estes autores também exploram o efeito dos substituintes no anel aromático e ainda estabelecem uma relação entre o abaixamento da frequência vibracional da ligação C=N na região do infravermelho, o comprimento de onda e intensidades de determinadas bandas.

Na espectrometria na região do ultravioleta-visível o solvente exerce um grande efeito no resultado observado. Encontram-se na literatura inúmeros trabalhos relatando o efeito de solventes nas frequências de absorção dos ligantes e complexos de bases de Schiff^{22, 162, 163, 166, 173}.

De uma forma geral, solventes com capacidade para formação de ligações de hidrogênio com o ligante como álcool, água ou formamida, provocam modificações na intensidade e nos comprimentos de onda das bandas que aparecem entre 237 e 425 nm. Em solventes com pouca capacidade para formar ligação de hidrogênio estas alterações não aparecem²⁰.

O solvente utilizado neste trabalho é a acetonitrila, um solvente aprótico e polar (constante dielétrica 37,5) que foi escolhido por apresentar uma grande faixa de transparência na região do ultravioleta e do visível e também pelo fato de solubilizar todos os ligantes e complexos do tipo salen sob estudo.

Os espectros eletrônicos de todos os compostos apresentados neste trabalho nas três concentrações podem ser vistos no apêndice II que se encontra no CD que acompanha este volume.

Resultados e Discussão

4.1.3. LIGANTE SALEN E COMPLEXO COBRE SALEN

4.1.3.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

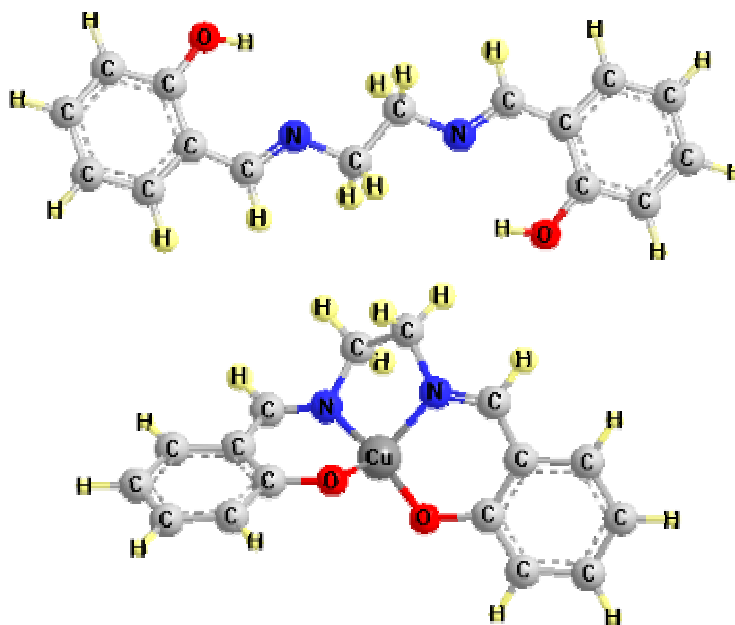


FIGURA 4.3. Visão esquemática do ligante salen e do complexo cobre salen.

TABELA 4.1. Dados gerais de caracterização do ligante salen e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura^{2, 83, 106, 174-176}.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	$CuC_{16}H_{14}N_2O_2$
Peso fórmula (g/mol)	268,31	329,84
Cor	Amarelo	Verde
Ponto de Fusão °C	127-128	316-317
Literatura	125-126	315-317
C(%) H(%) N(%)	71,6 6,01 10,4	57,7 4,2 8,5
Calculado	71,7 6,0 10,4	58,3 4,4 8,5
Literatura	71,6 6,0 10,4	58,3 4,3 8,5
Susceptibilidade Magnética	---	1,997MB

Resultados e Discussão

As sínteses foram realizadas sem maiores problemas com rendimentos de 87% para o ligante e 83% para o complexo. O valor de susceptibilidade calculado para o complexo se aproxima bastante dos valores encontrados na literatura¹⁷⁷⁻¹⁷⁹, para complexos com d^9 elétrons.

Os testes de solubilidade mostraram que o ligante é solúvel em acetona, acetonitrila e etanol, ainda a frio. Em tolueno e tetracloreto de carbono foi parcialmente solúvel e se mostrou insolúvel em água, mesmo quando o teste foi realizado na temperatura de ebulição do solvente (à quente).

O complexo foi solúvel apenas em acetonitrila a frio, depois do aquecimento apresentou solubilidade em etanol, acetona e tolueno, mas ainda continuou insolúvel em água e tetracloreto de carbono.

4.1.3.2 ESPECTROS VIBRACIONAIS

Na espectroscopia vibracional na região do I.V., a formação do complexo pode ser acompanhada através de 5 mudanças notáveis no espectro^{19, 149}.

- o desaparecimento das bandas atribuídas à ligação OH;
- o deslocamento das bandas referentes à ligação C–O, resultantes da coordenação do oxigênio;
- a variação na posição da banda referente à deformação no plano da ligação C–H do grupo imínico para uma região de menor frequência, e para uma região de maior número de onda da deformação fora do plano;
- o deslocamento da banda característica da ligação C=N, na maioria das vezes para uma região de menor frequência;
- e por fim, o surgimento das bandas referentes às ligações Cu–N e Cu–O na região de 600 a 400.

Abaixo podem ser vistos os espectros vibracionais do ligante salen e seu respectivo complexo de cobre com as devidas atribuições realizadas com bases em relatos da literatura para compostos semelhantes.

Resultados e Discussão

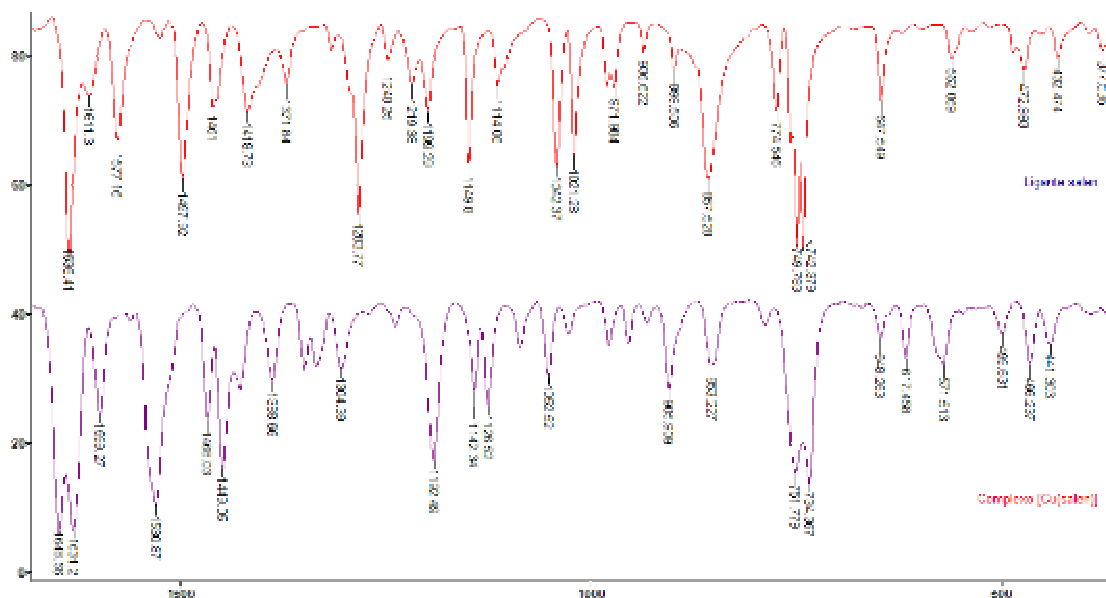


FIGURA 4.4. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho entre 1700 e 350 cm^{-1} para o ligante salen juntamente com seu respectivo complexo de cobre.

Resultados e Discussão

TABELA 4.2. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

Salen	[Cu(salen)]	Atribuições
3437f	3430f	$\nu(\text{O-H}) \text{H}_2\text{O}$
3050f	3076f 3049f	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
3008f	3018f	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}} =\text{CH}-$
2954f	2953f	$\nu_s(\text{C-H})$
2930f	2924f	e
2900f	2912f	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
2868f	2850f	$-(\text{CH}_2)-$
2635f	-	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
no	2364f 2344f	$\nu_3(\text{O-CO})$
1636F 1611f	1649F 1631F	$\nu\text{C}=\text{N}$
1577m 1497mF	1599m 1531F	$\nu\text{C}=\text{C}$
1459mf	1468m 1449mF	$\delta-(\text{CH}_2)-$
1418mf	-	$\delta\text{O-H}$
1371f	1388f	$\nu\text{C-N}$
no	1350f	$\delta-(\text{CH}_2)-$
1284mF	1304f	$\nu\text{C-O}$
1248f	1238f	$\nu(\text{C-C}),$
1199mf	1192mF	$\nu(\text{C-O})$
1149m	1142mf	e
1114f	1127mf	$\nu(\text{C-N})$
1042m	1087f 1053mf	$\delta(\text{C-H})_{\text{ar}}$
897f	906mf	$\delta-(\text{CH}_2)-$
857m	852f	$\gamma\text{O-H}$
775f 748mF	790f 752mF 734mF	$\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$
647f	648f	$\delta\text{C-C}$
562f	500f	$\gamma\text{C-C}$
473f		
432f	no	$\tau(\text{C-C})$
378f		
-	617f 572f	Cu-N
-	466f 441f	Cu-O

ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

Resultados e Discussão

TABELA 4.3. Principais bandas(cm^{-1}) afetadas no processo de formação do complexo.

Ligação	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}}=\text{CH-}$	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$	$\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C-O}$	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$	Cu-N	Cu-O
salen	3008	2635	1636	1284	981 972	-	-
[Cu(salen)]	3018	-	1649 1631	1304	979 955	617 572	466 441

Analisando os espectros do ligante e do complexo, podemos observar algumas modificações no posicionamento das bandas cuja movimentação é característica do efeito da quelação do ligante.

As bandas referentes aos estiramentos e deformações angulares da ligação C-H do grupo imínico deslocam-se para uma região de maior e menor frequência respectivamente. Estes deslocamentos estão em direções opostas às descritas na literatura para compostos similares^{19, 152}, isto ocorre como consequência do deslocamento da vibração da ligação C=N em decorrência de acoplamentos com vibrações de outros grupos que ocorrem na mesma região;

Ocorre o desaparecimento da banda característica (que aparece como um ombro alargado com centro próximo a 2635 cm^{-1}) do grupo OH em ligação de hidrogênio;

Foi observado um desdobramento em dois picos e também o deslocamento para uma região de maior frequência da banda referente à ligação C=N, cujos motivos foram discutidos na seção anterior 4.1.1;

A banda de estiramento da ligação C-O desloca-se para uma região de maior frequência como consequência da coordenação do oxigênio;

E finalmente, observou-se o aparecimento das bandas referentes às ligações metal-nitrogênio e metal-oxigênio na região de menor frequência do espectro.

4.1.3.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

Pela observação dos espectros eletrônicos exibidos nos itens (A) e (B) da figura 4.5 é possível identificar as transições referentes aos cromóforos C=C do anel aromático e C=N do grupo imínico para ligante e complexo respectivamente, com

Resultados e Discussão

concentração da ordem de 10^{-5} mol.L⁻¹, as transições *d-d* são melhor visualizadas na figura 4.5 (B), onde aparece ampliada para a concentração da ordem de 10^{-3} mol.L⁻¹.

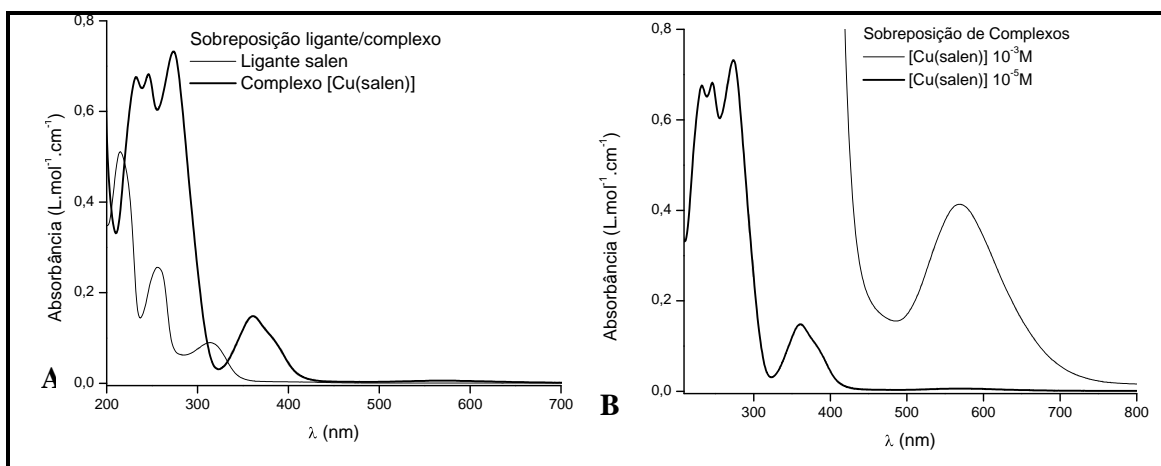


FIGURA 4.5. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante salen juntamente com seu respectivo complexo de cobre.

- (A) Sobreposição ligante complexo;
 (B) Sobreposição do complexo em duas concentrações diferentes.

TABELA 4.4. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante salen, com seu respectivo complexo [Cu(salen)], bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 83, 106, 162, 164, 166, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
Salen	215	256	-	314	404	-
	51100	25620	-	9000	135	-
[Cu(salen)]	232	246	273	361	-	568
	67630	68240	73210	14830	-	413
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Pela comparação dos espectros podemos observar o deslocamento das bandas, sobretudo da banda referente ao cromóforo C=N, que está diretamente envolvido no processo de formação do complexo devido á coordenação do nitrogênio, o que provoca um deslocamento para uma região de menor energia⁸³. Podemos observar também o desaparecimento da banda referente à transição $n-\pi^*$, e o surgimento da banda de baixa intensidade referente às transições dos elétrons *d*.

Resultados e Discussão

4.1.3.4. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Com a finalidade de se investigar o comportamento eletroquímico dos complexos estudados, foram realizados os voltamogramas cíclicos onde puderam ser observados os processos referentes à oxidação/redução do metal na região compreendida entre -2,0 e -0,25 V, conforme pode ser visto na figura 4.6.

No voltamograma cíclico exibido na Figura abaixo o pico de redução do metal, pode ser observado em -1,12 V, no complexo cobre salen utilizando acetonitrila.

De acordo com a literatura, o potencial de pico catódico Cu(II)/Cu(I) no complexo [Cu(salen)] usando DMSO como solvente, está localizado em torno de -1,23V.

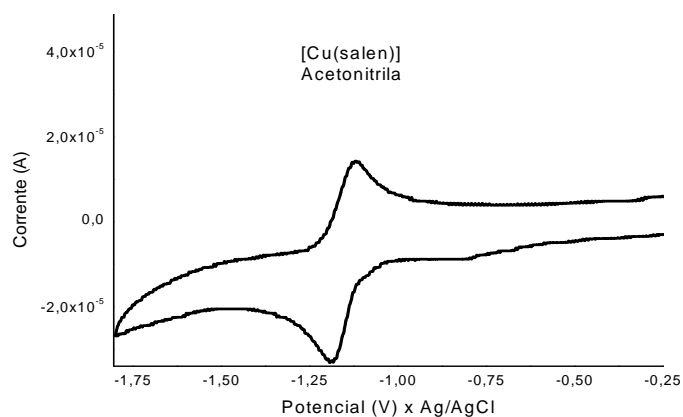


FIGURA 4.6. Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de carbono vítreo em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo [Cu(salen)] em acetonitrila, contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA. Velocidade de varredura de $0,1 \text{ V/s}$.

Resultados e Discussão

4.1.4. LIGANTES SALEN COM SUBSTITUENTES METOXI NAS POSIÇÕES 3, 4 e 5 COM SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS.

4.1.4.1 DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO.

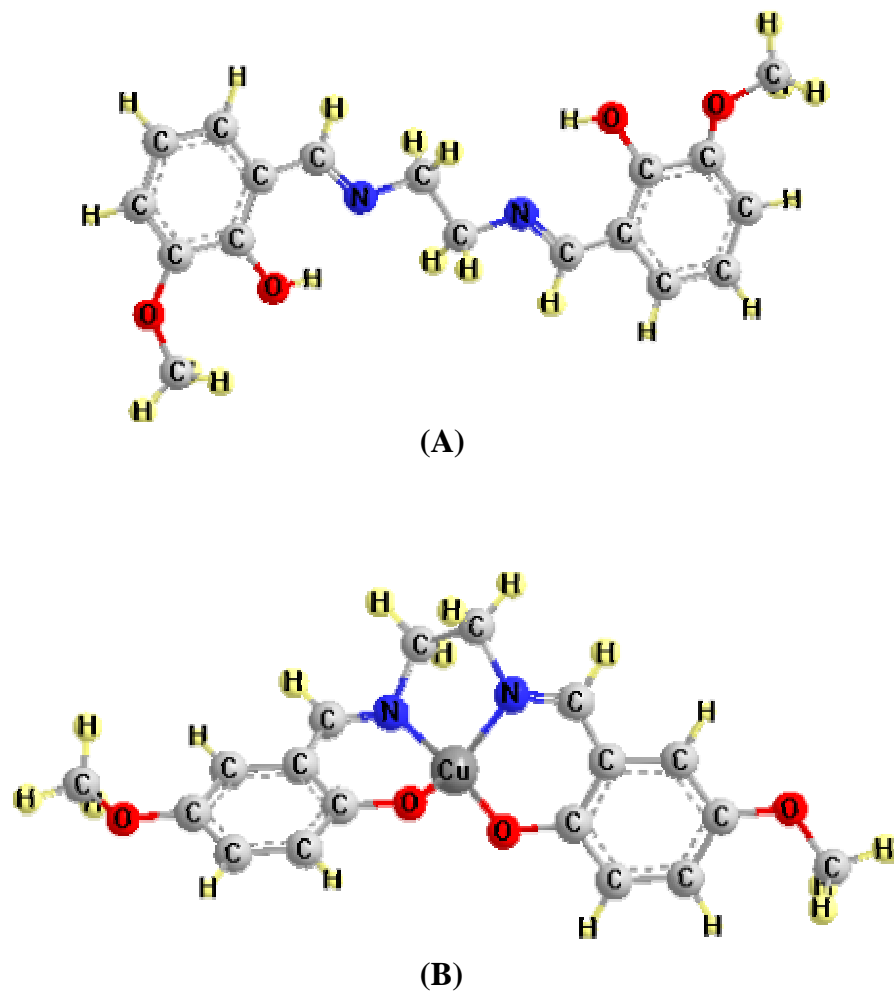


FIGURA 4.7. Visão esquemática dos compostos com substituintes metoxi (OCH₃).
(A) ligante 3-MeOsalen;
(B) complexo [Cu(5-MeOsalen)].

Resultados e Discussão

TABELA 4.5. Dados gerais de caracterização dos ligantes e seus respectivos complexos de cobre em comparação com a literatura^{2, 106}.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	CuC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ .H ₂ O
Peso fórmula (g/mol)	328,36	407,91
Cor (posição 3, 4 e 5)	Amarelo(s)	Vinho, Verde e Verde
Rendimento % 3 / 4 / 5	82 / 78 / 77	86 / 76 / 79
Ponto de Fusão		
3-MeOsalen	165-167°C	> 360°C
4-MeOsalen	170,8-171,7°C	245-247°C
5-MeOsalen	154-155°C	283-285°C
LITERATURA*	154-155°C	-
C(%) H(%) N(%)*	64,47 6,03 8,19	
CALCULADO*	65,84 6,14 8,53	
LITERATURA*	64,5 6,03 8,19	
Susceptibilidade Magnética**	-	1,890MB

* Valor referente ao ligante 5-MeOsalen².

** Valor referente ao complexo [Cu(3-MeOsalen)].

Embora os três ligantes e os três complexos possuam os mesmos pesos fórmula, foi observada uma ligeira variação em seus pontos de fusão, o que pode ser explicado pelo empacotamento das moléculas no sistema cristalino, o qual ocorre de maneira diferente para cada composto devido aos fatores estéricos dos substituintes e possíveis interações intermoleculares.

O valor encontrado para a susceptibilidade magnética do complexo [Cu(3-MeOsalen)] está de acordo com valores encontrados na literatura^{161, 171, 177} para compostos paramagnéticos similares, com apenas um elétron desemparelhado.

Os ligantes mostraram-se solúveis em acetona, etanol e acetonitrila, ainda a frio e permaneceram insolúveis em tolueno, tetracloreto de carbono e água mesmo quando aquecidos, com exceção do ligante 5-MeOsalen que se mostrou solúvel em tetracloreto de carbono e tolueno, já os complexos foram solubilizados por etanol, acetona e acetonitrila à frio e os complexos [Cu(3-MeOsalen)] e [Cu(4-MeOsalen)] permaneceram insolúveis, mesmo à quente, em água, tolueno e tetracloreto de carbono. O complexo [Cu(5-MeOsalen)] foi solúvel em tolueno à quente, pouco

Resultados e Discussão

solúvel em tetracloreto de carbono à quente e permaneceu insolúvel em água mesmo quando aquecido.

4.1.4.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

Os espectros vibracionais foram interpretados com base em estudos de compostos semelhantes disponíveis na literatura. Nas tabelas 4.6 e 4.7 e figuras 4.8 e 4.9 exibidas abaixo, podem ser vistos os espectros na região entre 1700 e 350 cm^{-1} bem como as atribuições das principais bandas observadas para os ligantes e seus respectivos complexos.

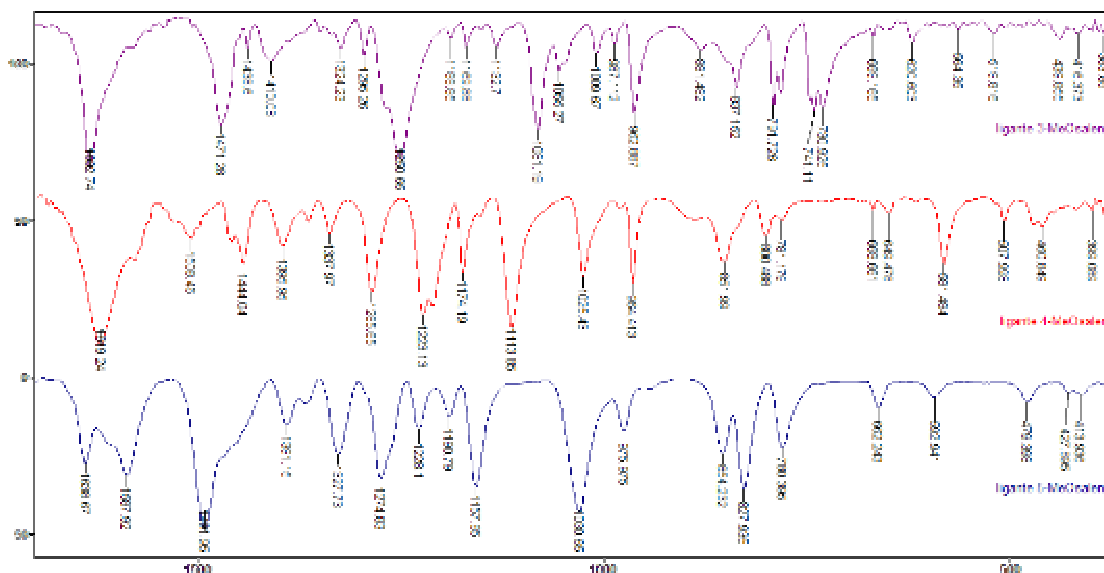


FIGURA 4.8. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para os ligantes com substituintes metoxi nas posições 3, 4 e 5.

Resultados e Discussão

TABELA 4.6. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

Ligante 3-MeOsalen	Ligante 4-MeOsalen	Ligante 5-MeOsalen	Atribuições
3446f	3447f	no	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3086f	3073f	no	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
2995f	3014f	3008f	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}} = \text{CH-}$
2931f	2973f	2957mf	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-H});$ $-(\text{CH}_2)-$
2898f	2937f	2937mf	
2847f	2843f	2897mf	
2834f	2843f	2835f	
2584f	2624f	2636f	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
2360mf	2360mf	2381f	$\nu_3\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
2342f	2343f	2347f	
1633F	1619F	1639m	$\nu\text{C=N}$
no	1508mf	1588mF 1492F	$\nu\text{C=C}$
1471mF 1438f	1444m	no	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1410mf	1396mf	1391mf	$\nu\text{C-N}$
1324f	1338f	1328f	$\delta\text{O-H}$
1295f	1286m	1275mF	$\nu\text{C-O}$
1251F	1223mF	1228mf	$\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$
1081mF	1025m	1031F	$\nu_{\text{s}}\text{C-O-C}$
1170f	1174m	1191mf	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-N});$
1133f	1114F	1158mF	
1054mf	no	no	$\delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
1010mf	no	no	$\delta-(\text{CH}_2)- + \delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
987f 963mF	964m	976f	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$
881f 837mf	852m	854mf	$\delta-(\text{CH}_2)- + \gamma\text{O-H}$
792m 781f	800f 782f	828m 780mf	$\delta-(\text{CH}_2)-$
741m 731m	no	no	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
669f	669f	662f	$\nu_2\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
621f 564f	649f 581mf	593f	$\delta\text{C-C}$
520f	508f 471f 461f	479f	$\gamma\text{C-C}$
440f 416f	399f	428f 414f 356f	$\tau(\text{C-C})$

ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C;
 $(\text{ })_{\text{ar}}$ = aromático, $(\text{ })_{\text{im}}$ = iminico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

Resultados e Discussão

TABELA 4.7. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

Complexo 3-MeO	Complexo 4-MeO	Complexo 5-MeO	Atribuições
3447mf	3397m	3393mf	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3058mf	no	no	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
3006mf	3014mf	3006m	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}} = \text{CH-}$
2938mf	2971mf	2955m	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-H});$ $-(\text{CH}_2)-$
2839mf	2920mf	2926m	
		2828m	
2363m	2362m	2360mF	$\nu_3 \text{O-CO} (\text{CO}_2)$
2344m	2343m	2342m	
1629F	1636F 1610F	1648F 1635F 1614F	$\nu \text{C=N}$
1604m 1546m	1529F	1542F 1534F	$\nu \text{C=C}$
1474m 1448mF	1459m 1440mF 1423mf	1469F 1423mF	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1397mf	1394mf	1384m	$\nu \text{C-N}$
no	1356m	1352m	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1315m	1308m	1292mF	$\nu \text{C-O}$
1243mF	1223F 1026m	1255mF 1033F	$\nu_{\text{as}} \text{C-O-C}$ $\nu_{\text{s}} \text{C-O-C}$
1224mF 1171mf 1108mF	1174mf 1126F	1223mF 1186m 1156F 1118m	$\nu(\text{C-C});$ $\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-N});$
1086f	1092f	1089m	$\delta \text{C-H}_{\text{ar}}$
no	1053mf	1057m	$\delta \text{C-H}_{\text{ar}}$
986mf 966mf	979m	975m 957m 944m	$\gamma \text{C-H}_{\text{im}}$
856mf 788mf	834m 788mf	825F 798mF 776mF	$\delta-(\text{CH}_2)-$
745m	no	737m	$\gamma \text{C-H}_{\text{ar}}$
no	no	669m	$\nu_2 \text{O-CO} (\text{CO}_2)$
626m	644mf	no	$\delta \text{C-C}$
569f	589f		
507f	508f	505m	$\gamma \text{C-C}$
384mf	401f	399m	$\tau(\text{C-C})$
376f	374f	384m	
534f	617f 569f	613m 571m	Cu-N
455mf 420f	470m 431f	467m 419m	Cu-O

ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

Resultados e Discussão

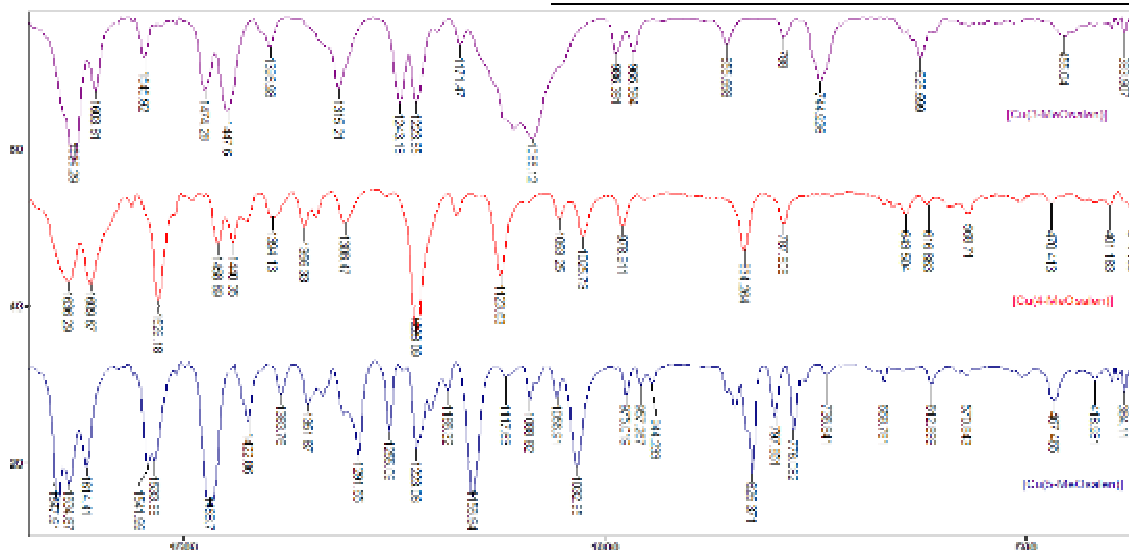


FIGURA 4.9. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para os complexos com substituintes metoxi nas posições 3, 4 e 5.

Nos espectros dos ligantes com substituintes metoxi, pode ser observado o aparecimento de uma banda em 1250cm^{-1} , 1223cm^{-1} e 1228cm^{-1} para o substituinte nas posições 3, 4 e 5 respectivamente, referente ao estiramento assimétrico do grupo C–O–C e outra em 1081cm^{-1} , 1025cm^{-1} e 1030cm^{-1} referente ao estiramento simétrico do mesmo grupo nas posições 3, 4 e 5 respectivamente. Nos espectros dos complexos a banda de estiramento assimétrico aparece em 1243cm^{-1} para a posição 3, 1223cm^{-1} para a posição 4, e 1255cm^{-1} para a posição 5; e o estiramento simétrico foi observado para a posição 3 em 1081cm^{-1} , em 1025cm^{-1} para a posição 4 e 1032cm^{-1} para a posição 5. Os valores encontrados na literatura para compostos similares ($1275\text{--}1200\text{cm}^{-1}$; $1253\text{--}1248\text{cm}^{-1}$; $1259\text{--}1246\text{cm}^{-1}$ assimétricas e $1075\text{--}1020\text{cm}^{-1}$; $1041\text{--}1035\text{cm}^{-1}$; $1058\text{--}1029\text{cm}^{-1}$ simétricas)^{84, 148, 150} confirmam estas atribuições.

Pelas figuras 4.10 e 4.11 podemos observar como este substituinte ao ocupar as diferentes posições irá afetar as ligações C=N e C–O.

A contribuição do efeito estérico no deslocamento ou não destas bandas é importante apenas na posição 3, ao ocupar as posições 4 e 5 ele se afasta completamente do sítio de coordenação, que estamos observando mais atentamente.

A combinação dos efeitos indutivo doador de elétrons e mesomérico *o*, *p* dirigente afeta os grupos imínico (–CH=N–) e fenólico, (C–OH) de maneira diferente

Resultados e Discussão

ao variarmos a posição de ocupação do substituinte metoxi, conforme pode ser visto abaixo.

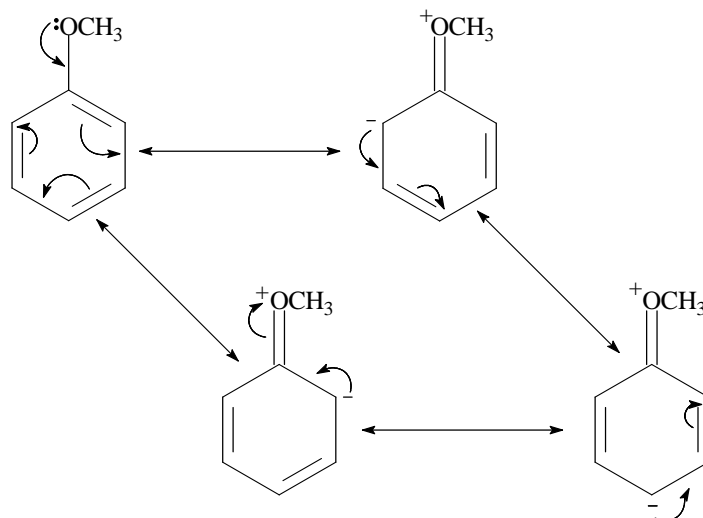


FIGURA 4.10. Visualização dos efeitos indutivo e mesomérico nas ligações do anel aromático.

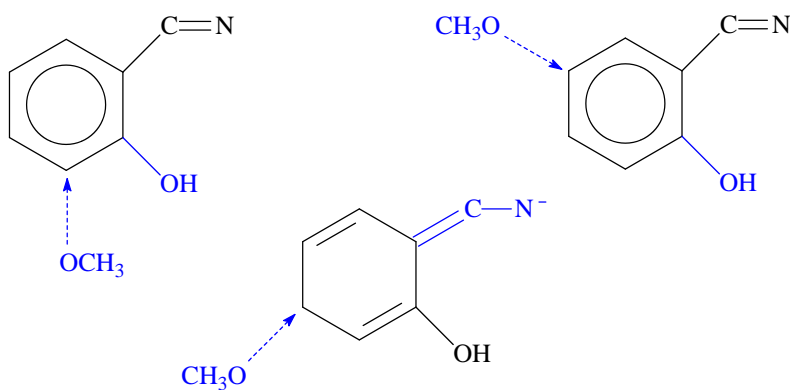


FIGURA 4.11. Visão esquemática da influência do substituinte metoxi nas posições 3, 4 e 5.

Esta influência se faz notar quando comparamos os valores destas ligações com o ligante salen, e no caso dos complexos o [Cu(salen)] os quais não possuem substituintes no anel aromático, podendo então ser tratados como compostos de referência.

Resultados e Discussão

TABELA 4.8. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituinte metoxi nas diversas posições e o ligante salen. Valores em cm^{-1} .

Ligação	C=N cm^{-1}	C-O cm^{-1}
salen	1636	1283
3-MeOsalen	1633	1295
4-MeOsalen	1619	1286
5-MeOsalen	1639	1275

Com o substituinte metoxi nas posições 3 e 5, os híbridos de ressonância conduzem a carga negativa para as posições *o* e *p* em relação a sua posição, esta carga irá posicionar-se sobre o carbono do grupo fenólico, afetando principalmente a ligação C–O. Que por este motivo deve deslocar-se para uma região de menor frequência.

As constantes de Hammett²⁶, ($\sigma_m = 0,12$; $\sigma_p = -0,27$) revelam a existência de efeitos competitivos e assim, explicam o ligeiro deslocamento da frequência da ligação C=N quando o substituinte ocupa a posição 5 (σ_m) e um grande deslocamento da frequência da ligação C–O (σ_p).

Na posição 4 observa-se claramente o efeito do substituinte deslocando a banda C=N para uma região de menor energia pelo efeito da localização da densidade eletrônica sobre o nitrogênio imínico, enfraquecendo a ligação C=N e causando este deslocamento. O posicionamento *meta* com relação ao grupo OH confere uma ligeira alteração na frequência vibracional da ligação C–O .

O efeito estérico que também aparece quando este substituinte está na posição 3 impede uma visualização da aplicação das constantes de Hammett para esta posição.

Resultados e Discussão

TABELA 4.9. Comparação dos valores encontrados para as bandas dos ligantes com substituinte metoxi e seus respectivos complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .

Ligação	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}}$	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$	C=N	C-O	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$	Cu-N	Cu-O
3-MeOsalen	2995	2584	1633	1295	987 963	-	-
[Cu(3-MeOsalen)]	3006	-	1629	1315	986 966	534	455 420
4-MeOsalen	3014	2624	1619	1286	964	-	-
[Cu(4-MeOsalen)]	3013	-	1636 1610	1308	979	617 569	470 431
5-MeOsalen	3008	2636	1639	1275	976	-	-
[Cu(5-MeOsalen)]	3006	-	1648 1635 1614	1292	975 957 944	613 571	467 419

Como efeitos da formação do complexo de cobre para estes ligantes observou-se que as deformações no plano da ligação C-H do grupo imínico permanece praticamente inalterada e as deformações fora do plano deslocam-se tanto para regiões de maior frequência (4-MeOsalen) como para regiões de menor frequência (5-MeOsalen).

O desaparecimento da banda larga característica ligação de hidrogênio entre o grupo OH e o nitrogênio do grupo imínico foi também observado.

A formação dos complexos resultou em grandes modificações nos estiramentos correspondentes às ligações C=N. Aparecem divisões em dois e até 3 bandas decorrentes do acoplamento com outras vibrações, como já foi discutido na seção 4.1. Existe também a possibilidade que estes desdobramentos ocorram devido à diferença na estrutura molecular, especialmente nos ângulos de torção dos anéis aromáticos, que faz com que estes se posicionem numa angulação mais ou menos inclinada em relação ao plano da molécula, afetando a distribuição dos elétrons π pelo sistema o que irá refletir no posicionamento das bandas na região do infravermelho¹⁸¹.

A coordenação do oxigênio faz com que as deformações características da ligação C-O se desloquem para uma região de maior frequência.

E, ainda, notou-se o surgimento das bandas características das ligações Cu-N e Cu-O.

Resultados e Discussão

4.1.4.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

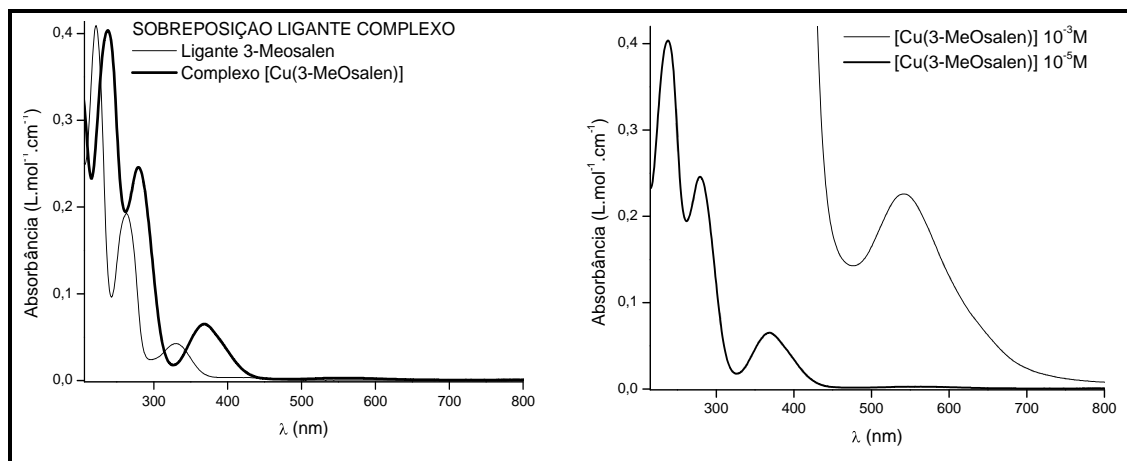


FIGURA 4.12. Vista dos espectros eletrônicos para os compostos com substituintes metoxi na posição 3.

TABELA 4.10. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
3-MeOsalen	222	263	331	415	-
	40910	19240	4260	321	-
[Cu(3-MeOsalen)]	238	279	368	-	540
	40360	24580	6089	-	226
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Novamente pode ser observado o deslocamento da banda referente ao cromóforo C=N para uma região de menor energia como resultado da formação do complexo, o desaparecimento da banda referente a transição $n-\pi^*$ e o surgimento da banda característica das transições $d-d$.

Resultados e Discussão

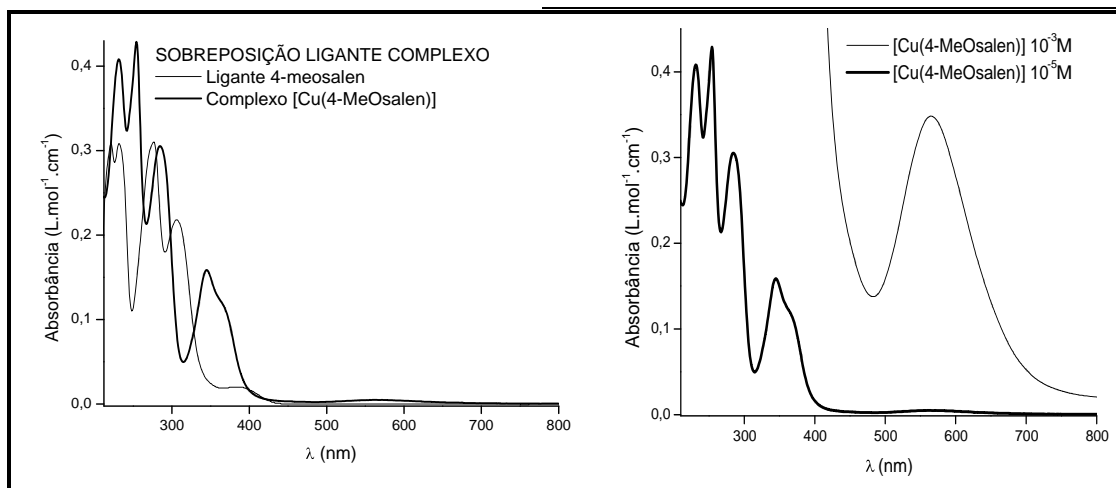


FIGURA 4.13. Vista dos espectros eletrônicos para os compostos com substituintes metoxi na posição 4.

TABELA 4.11. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}
4-MeOsalen	221	231	-	276	305	384	-
[Cu(4-MeOsalen)]	-	231	254	284	345,	364om	564
		40810	42880	30510	15870,	12060	348
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ TCML complexo	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

As transições referentes ao grupo imino deslocam-se para maior comprimento de onda, como conseqüência da formação do complexo e no espectro do complexo foi identificada à banda referente às transições *d-d* do metal.

Aqui também pode ser observada a forte influência que o substituinte metoxi na posição 4, exerce sobre o grupo imínico, provocando o surgimento de um ombro na banda característica do cromóforo C=N, este ombro também pode estar associado à um deslocamento na transição de transferência de carga metal-ligante, uma vez que este processo utiliza um orbital π^* do grupo imino sobre o qual está localizada a carga negativa decorrente do efeito de ressonância da molécula.

Resultados e Discussão

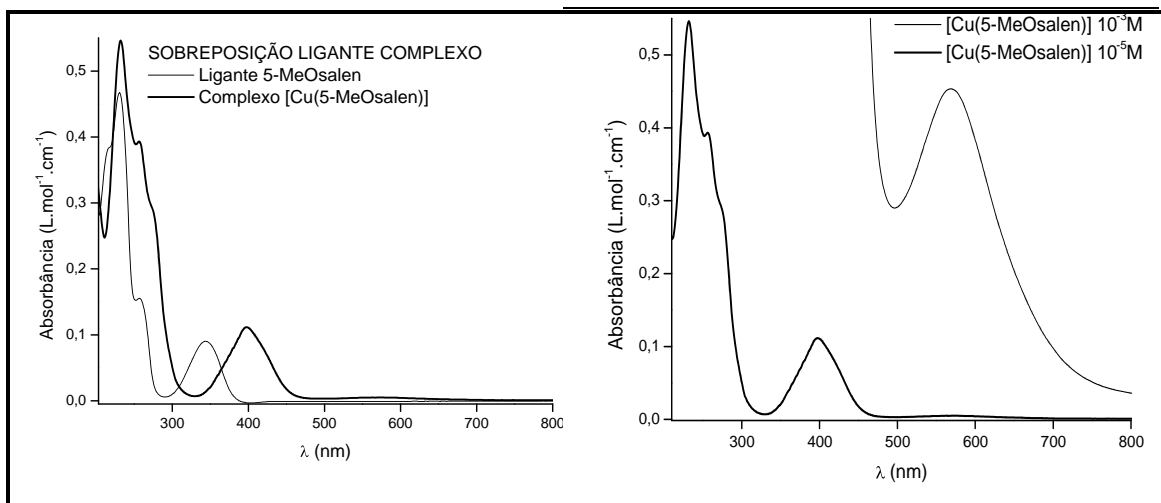


FIGURA 4.14. Vista dos espectros eletrônicos para os compostos com substituintes metoxi na posição 5.

TABELA 4.12. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}
5-MeOsalen	215nm 38070	230 46700	257nm 15530	-	343 9020	434nm 930	-
[Cu(5-MeOsalen)]	-	232 54610	256nm 39320	274nm 29050	397 11150	-	568 453
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

Novamente podem identificadas as mudanças no espectro referentes à formação do complexo, o deslocamento da banda π - π^* (C=N) para uma região de maior comprimento de onda, o desaparecimento da banda referente à n - π^* e o surgimento da banda típica das transições d - d .

Resultados e Discussão

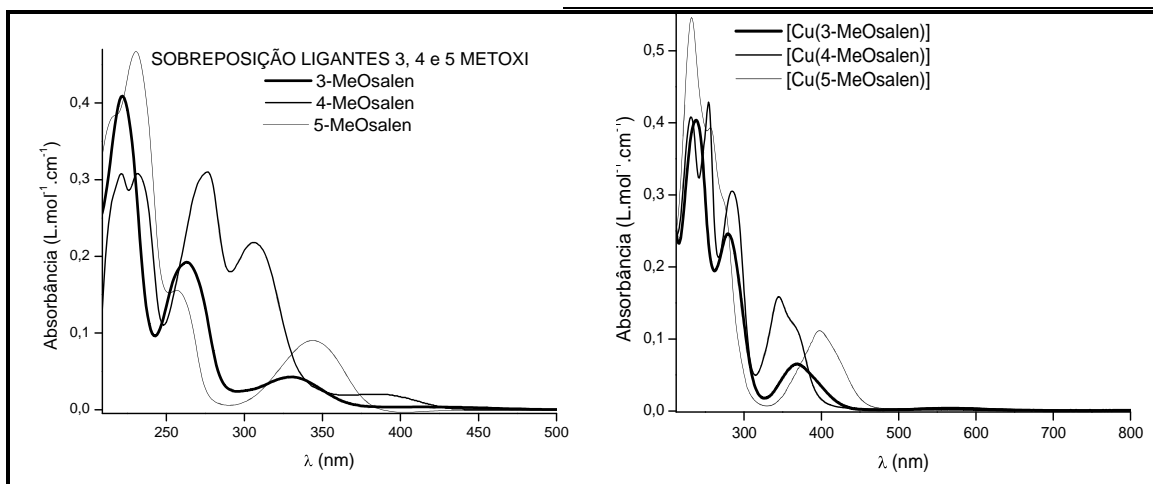


FIGURA 4.15. Vista dos espectros eletrônicos sobrepostos para os ligantes e complexos em concentração da ordem de 10^{-5} M.

TABELA 4.13. Comparação entre os valores das bandas calculadas para os complexos com substituintes metoxi nas posições 3, 4 e 5.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
[Cu(salen)]	232	246	273	361	-	568
	67630	68240	73210	14830	-	413
[Cu(3-MeOsalen)]	238	no	279	368	-	540
	40360		24580	6089		270
[Cu(4-MeOsalen)]	231	254	284	345	364om	564
	40810	42880	30510	15870	12060	348
[Cu(5-MeOsalen)]	232	256om	274om	397	-	568
	54610	39320	29050	11150		453
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	TCML	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

Como foi dito na seção anterior 4.2, em relação às transições C=C do anel aromático, ao efetuarmos uma substituição auxocrômica no anel, a banda mais baixa permanece inalterada enquanto as bandas mais altas sofrem um deslocamento para um maior comprimento de onda o que pode ser comprovado comparando o espectro dos complexos substituídos com o do complexo [Cu(salen)], sem substituições.

A transição $d-d$ para o complexo com substituinte metoxi na posição 3, sofre um ligeiro deslocamento para uma região de maior energia, devido ao efeito estérico do grupo metoxi que provoca uma distorção na geometria do centro de coordenação.

4.1.4.4. VOLTAMETRIA CÍCLICA

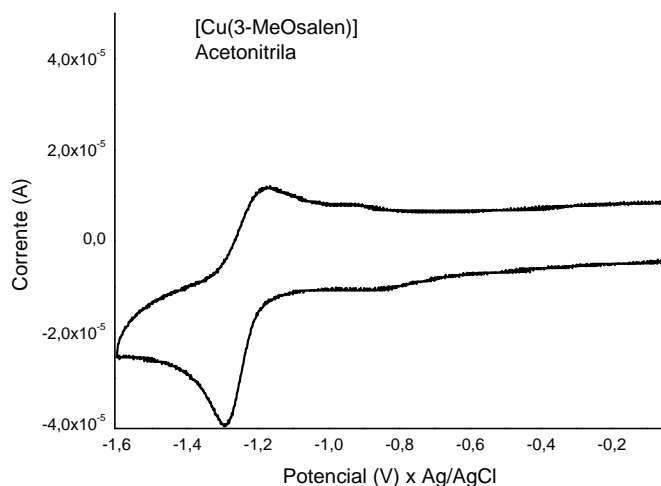


FIGURA 4.16. Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de carbono vítreo em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo $[\text{Cu}(3\text{-MeOsalen})]$ em acetonitrila, contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA. Velocidade de varredura de $0,1 \text{ V/s}$.

Em acetonitrila o pico para redução do Cu(II) para Cu(I) foi encontrado em $-1,18 \text{ V}$, que está próximo a $-1,26 \text{ V}$ valor encontrado na literatura¹⁸⁰ para o complexo de cobre ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) com o mesmo substituinte, porém na posição 5 $[\text{Cu}(5\text{-MeOsalen})]$ e utilizando DMSO como solvente.

Resultados e Discussão

4.1.4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Foi feita a determinação da estrutura do complexo [Cu(3-MeOsalen)] por difração de raios-X e os principais dados cristalográficos para o composto estão listados na tabela 4.15. Os dados referentes à determinação estão devidamente depositados no banco de dados de Cambridge (CCDC) sob o número 612992.

TABELA 4.14. Principais dados cristalográficos para o complexo [Cu(3-MeOsalen)].H₂O

Formula	CuC ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₅
Peso fórmula	407,91
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	Pna2 ₁
a (Å)	7,5140(6)
b (Å)	9,2629(10)
c (Å)	24,721(3)
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
V (Å ³)	1720,6(3)
Z (cela unitária)	4
D _c (g.cm ⁻³)	1,575
Dimensões do cristal (mm)	0,10 x 0,15 x 0,30
μ (mm ⁻¹)	1,302
λ (K α (Mo) (Å))	0,71073
Modo de coleta	ω -2 θ
Temperatura de coleta (K)	293
Intervalo de θ (°)	2,8 – 30,0
<i>hkl</i> máx.:mín.	-10:3; -13:5; -34:4
Reflexões coletadas; únicas	2651; 2633
Observadas [$I > 2\sigma(I)$], Npar	1776, 240
R; R _w ; GOF	0,0375; 0,1119; 1,05
Dens. Residual (e/ Å ³) máx. e mín.	0,43 e 0,53

As tabelas completas contendo todos os ângulos e distâncias interatômicas para este complexo estão no apêndice III.

O complexo cristalizou-se com uma molécula de água localizada sobre o átomo de cobre, que aparece no centro da molécula, coordenado aos nitrogênios imínicos e oxigênios fenólicos, adotando uma geometria quadrada planar, ligeiramente distorcida, a qual pode ser comprovada observando-se os ângulos e comprimentos de ligação apresentados abaixo.

Resultados e Discussão

TABELA 4.15. Principais distâncias (Å) interatômicas para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com dados da literatura.

Ligação	Distância	Bunce ¹⁰³ et al.	Nathan ¹⁸² et al.	Baker ¹⁸³ et al.	Baker ¹⁸⁴ et al.
Cu-O1	1,955(8)	1,929(2)	1,946(3)	1,92	1,906
Cu-O3	1,897(8)	1,916 (2)	1,905(3)	1,90	1,886
Cu-N1	1,964(9)	1,952(3)	1,954(4)	1,95	1,928
Cu-N2	1,949(11)	1,949(3)	1,953(4)	1,93	1,904
Cu-OW	2,366(3)	2,494(4)			

As distâncias encontradas estão próximas dos valores encontrados na literatura para compostos similares.

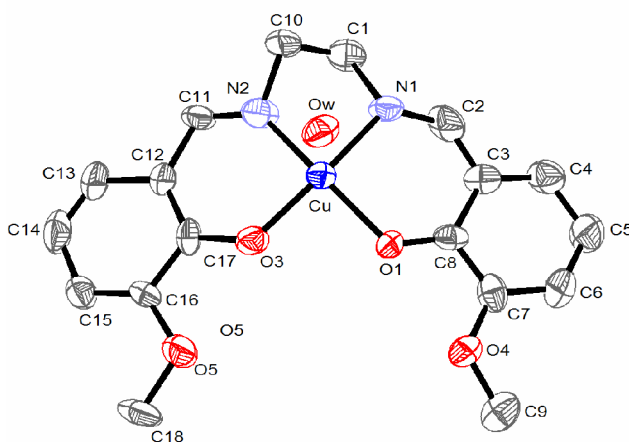


FIGURA 4.17. Representação ORTEP para o complexo de cobre com substituinte metoxi na posição 3.

Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização do complexo.

TABELA 4.16. Principais ângulos (°) interatômicos para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com os dados encontrados na literatura.

Ligações	Ângulos	Bunce et al. ¹⁰³	Nathan et al. ¹⁸²	Baker et al. ¹⁸³	Baker et al. ¹⁸⁴
O1-Cu-O3	90.7(3)	91,06(10)	91,4(2)	90,2	87,8
N1-Cu-N2	82.9(4)	83,29(12)	83,8(2)	84,7	82,7
O1-Cu-N1	92.3(4)	92,43(12)	92,4(2)	93,5	95,5
O3-Cu-N2	92.0(4)	91,92(12)	91,1(2)	91,4	94,2
O1-Cu-N2	162.4(4)	169,57(12)	170,2(2)	173,7	-
O3-Cu-N1	171.8(4)	171,29(12)	171,1(2)	178,0	-
OW-Cu-O3	97.1(3)	87,97(14)			
OW-Cu-N1	89.9(3)	90,81(13)			
OW-Cu-N2	98.0(4)	99,33(14)			
O1-Cu-OW	99.0(3)	99,29(12)			

Resultados e Discussão

A geometria quadrado planar distorcida pode ser verificada pelos ângulos O1-Cu-N2 162.4° e O3-Cu-N1 171.8° que deveriam ser de 180° cada um, e dos outros ângulos que deveriam ser de 90° . Este desvio pode ser causado pela molécula de água localizada sobre o átomo de cobre ou pela ponte etilenodiamina, que sendo ‘curta’ uma compressão do ângulo entre os nitrogênios.

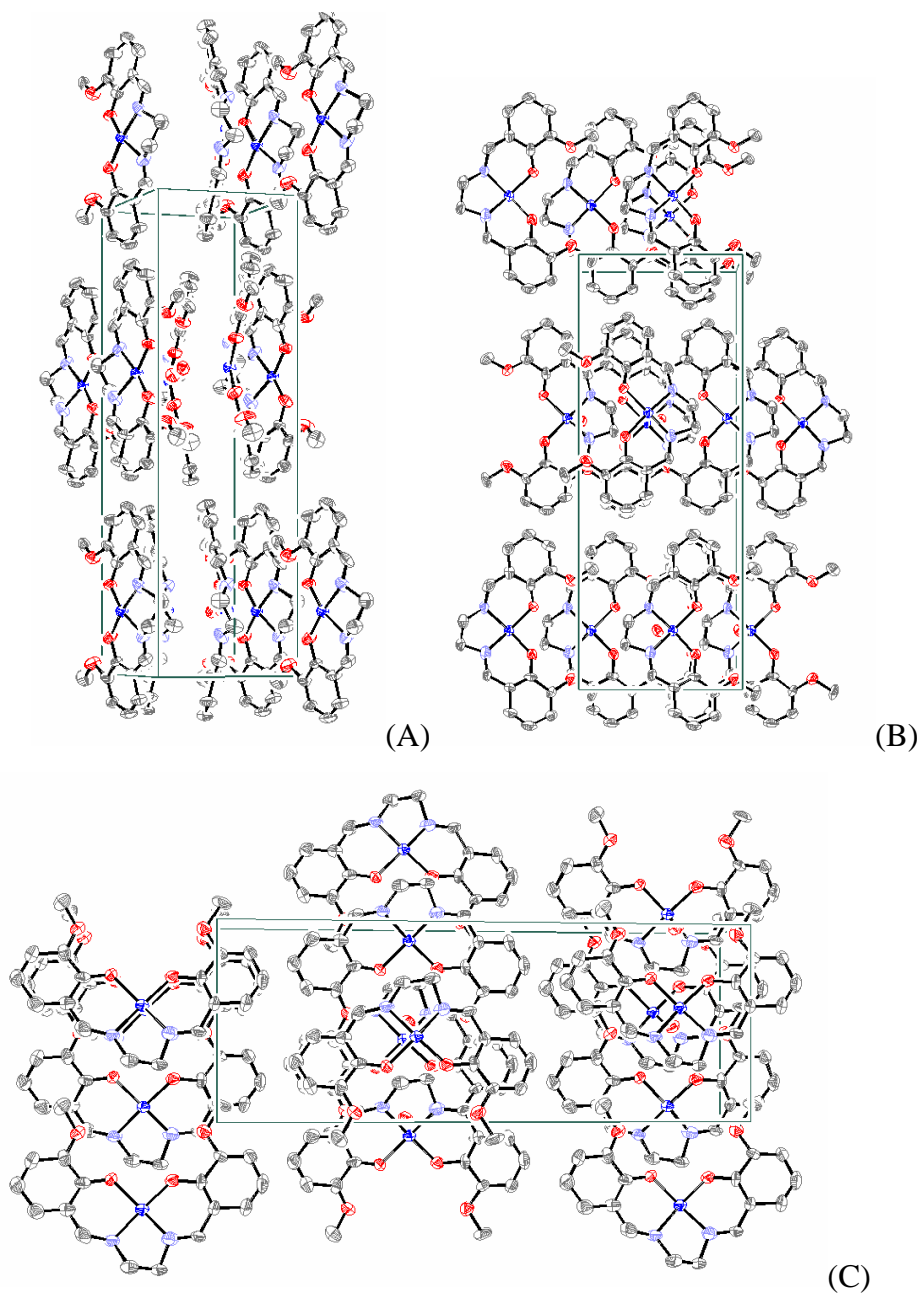


FIGURA 4.18. Representação ORTEP para o empacotamento da cela unitária para o complexo de cobre com substituinte metoxi na posição 3.

(A) normal ao plano 010

(B) normal ao plano 100

(C) normal ao plano 001

Resultados e Discussão

4.1.5. LIGANTES DO TIPO SALEN COM SUBSTITUENTE HIDROXI NAS POSIÇÕES 3 e 4, COM SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS

4.1.5.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

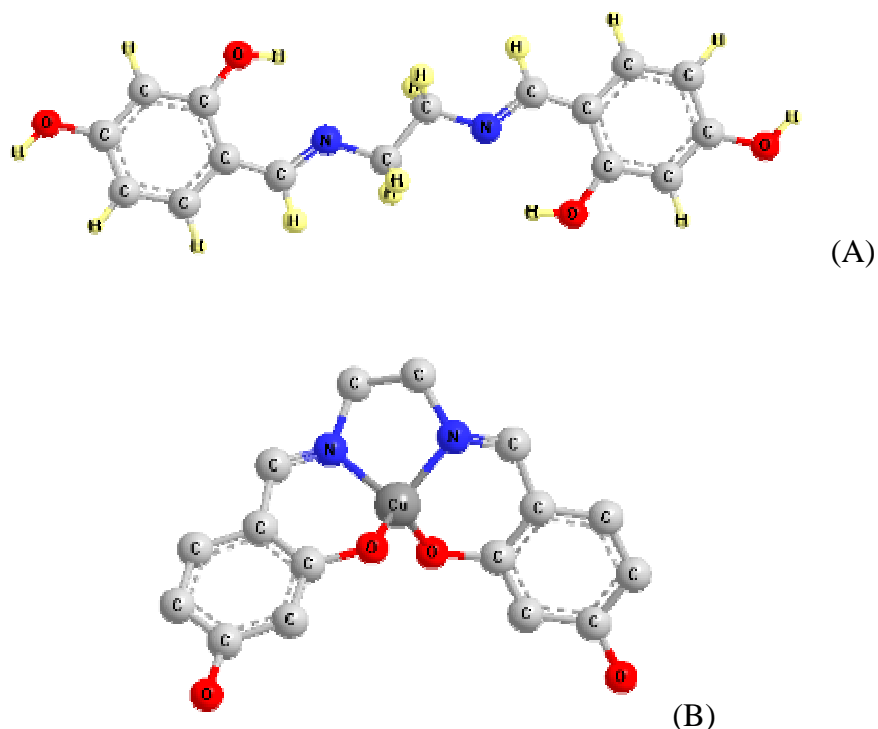


FIGURA 4.19. Visão esquemática dos ligantes com substituinte hidroxil.

(A) Ligante 4-OHsalen

(B) Complexo [Cu(3-OHsalen)]

TABELA 4.17. Dados gerais de caracterização dos ligantes OHsalen e seus respectivos complexos de cobre em comparação com a literatura^{135,185}.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula	$C_{16}H_{16}N_2O_4$	$CuC_{16}H_{14}N_2O_4$
Peso fórmula (g/mol)	300,31	361,84
Cor posição 3 / 4	Alaranjado / Amarelo	Marrom / Roxo
Rendimento % 3 / 4	68 / 72	72 / 76
Ponto de Fusão °C		
3-OHsalen	decompõe 231,7	> 360
4-OHsalen	205-207	> 360
LITERATURA*	205-207	> 350

* valor referente ao ligante 4-OHsalen e seu respectivo complexo.

Resultados e Discussão

Os pontos de fusão medidos estão muito próximos aqueles da literatura. Não foram realizadas as medidas de susceptibilidade magnética para os complexos e também não foi feita à análise elementar.

Dos testes de solubilidade foram obtidos que os ligantes foram solúveis em acetonitrila ainda a frio e depois de aquecidos foram solúveis em etanol e acetona, permanecendo insolúveis em tolueno, tetracloreto de carbono e água.

Os complexos de forma semelhante aos ligantes foram solúveis em acetonitrila a frio e solubilizados por etanol e acetona, depois de aquecidos, estes também não foram solubilizados por tolueno, tetracloreto de carbono e água.

4.1.5.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

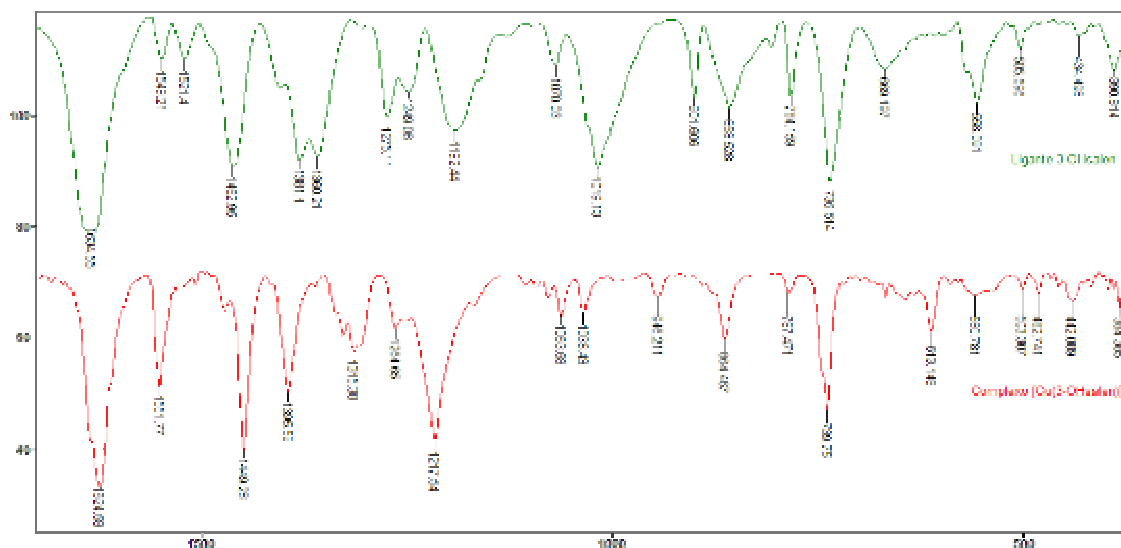


FIGURA 4.20. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 3-OHsalen com seu respectivo complexo.

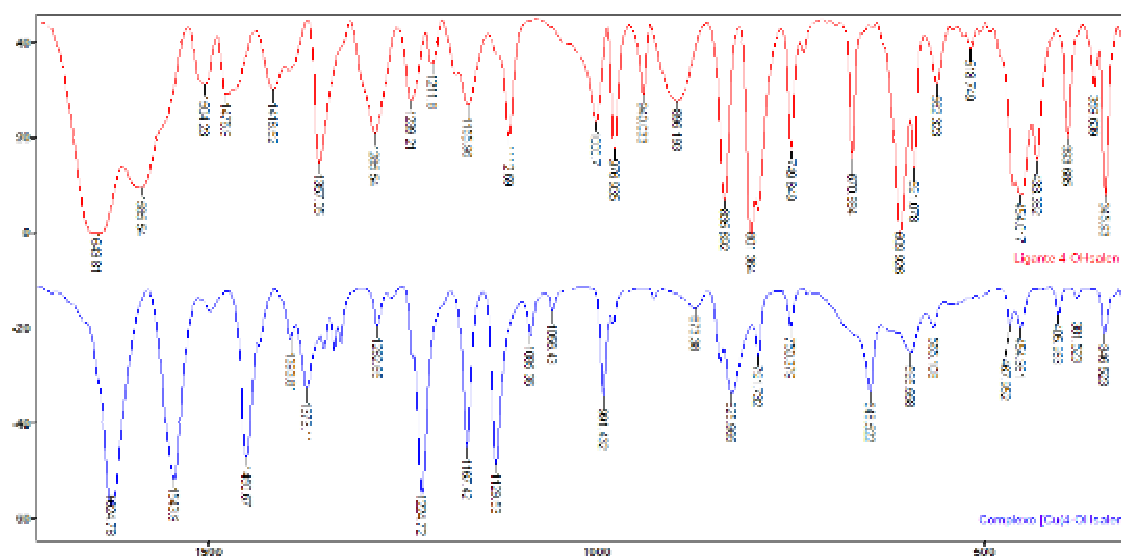


FIGURA 4.21. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 4-OHsalen com seu respectivo complexo.

Resultados e Discussão

TABELA 4.18. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

3-OHsalen	[Cu(3-OHsalen)]	4-OHsalen	[Cu(4-OHsalen)]	Atribuições
3386mF	3372m	no	3455mf	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3254m			3312f	
no	3035mf	3049f	3042f	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
no	no	3013f	No	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}} = \text{CH-}$
2947f	2924mf	2936f	2886f	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-H});$
2860f		2876f		$-(\text{CH}_2)-$
2475f	-	2438m	-	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
no	2359m	2344m	no	$\nu_3\text{O-CO}(\text{CO}_2)$
	2341mf			
1634F	1624F	1644f	1624F	$\nu\text{C=N}$
1549f	1551m	1586mF	1543mF	$\nu\text{C=C}$
1521f		1507mf		
1462mF	1449F	1475mf	1450mF	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1381mF	1395mF	1395f	1393mf	$\nu\text{C-N}$
1360mF	1315m	1357mf	1373mf	$\delta\text{O-H}$
1275m	1264m	1285m	1282f	$\nu\text{C-O}$
1249mf	1217mF	1239mf	1224F	$\nu(\text{C-C});$
1192m	1063mf	1166mf	1167mF	$\nu(\text{C-O})$ e
		1112m	1129mF	$\nu(\text{C-N});$
1070f	no	no	1085mf	$\delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
			1056f	
1019mF	1036mf	1000m	No	$\delta-(\text{CH}_2)-$
no	946mf	976mF	991mf	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$
		940mf		
901mf	no	896mf	873f	$\delta-(\text{CH}_2)-$
858mf	864mf	835mF	825mf	$\delta\text{O-H}$
784mf	787mf	802F	791mf	$\delta-(\text{CH}_2)-$
736mF	739mF	749m	750f	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
669f	668mf	670mf	no	$\nu_2\text{O-CO}(\text{CO}_2)$
		609F		
558mf	560mf	591mf	648mf	$\delta\text{C-C}$
		562mf	595mf	
		518f	565f	
505f	503mf	453mf	454f	$\gamma\text{C-C}$
434f		433f		
390f		393m	346mf	
331f	no	345m	323f	$\tau(\text{C-C})$
322f		312f	312f	
-	613m	-	381f	Cu-N
	384mf			
-	483mf	-	405f	Cu-O
	442mf		467f	

ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ($)_{\text{ar}}$ = aromático, ($)_{\text{im}}$ = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

Resultados e Discussão

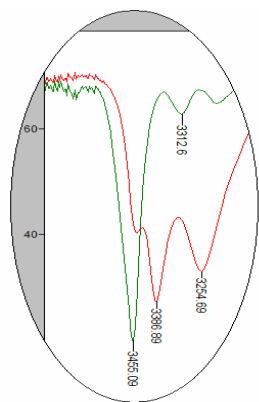


Figura 4.22. Visão ampliada do espectro referente a 3-OHsalen (vermelho) e [Cu(4-OHsalen)] (verde).

Para estes compostos foram observadas claras alterações nas bandas referentes à ligação OH, além das outras que são características do processo de coordenação.

Na região entre 3500cm^{-1} - 3250cm^{-1} são vistas as bandas referentes aos estiramentos das hidroxilas, que podem ou não participar de ligações de hidrogênio intermoleculares, como pode ser visto na ampliação ao lado, onde aparece em verde, o complexo [Cu(4-OHsalen)] e em vermelho o ligante 3-OHsalen.

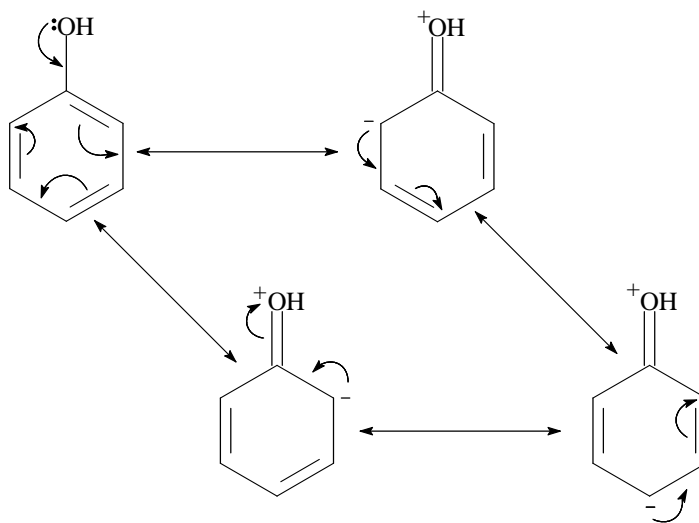


FIGURA 4.23. Visualização dos efeitos indutivo e mesomérico do substituinte hidroxil (OH) nas ligações do anel aromático.

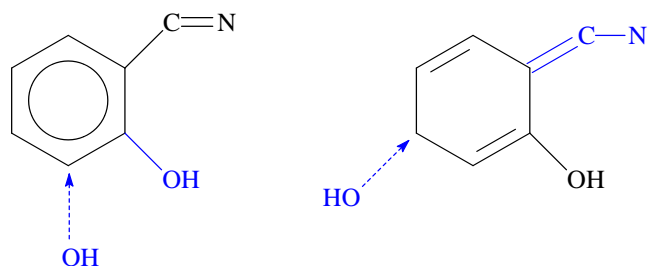


FIGURA 4.24. Visão esquemática da influência do substituinte hidroxil nas posições 3, 4.

Resultados e Discussão

TABELA 4.19. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituinte hidroxil nas duas posições e o ligante salen, frequências em cm^{-1} .

Ligação	C=N	C-O
salen	1636	1283
3-OHsalen	1634	1275
4-OHsalen	1643	1285

O efeito do substituinte hidroxil é muito semelhante ao efeito do substituinte metoxil. Na posição 3, os híbridos de ressonância conduzem a carga negativa para as posições *o* e *p* em relação ao substituinte, esta carga irá posicionar-se sobre o carbono que está ligado ao outro OH, afetando principalmente a ligação C-O. Que por este motivo deve deslocar-se para uma região de menor frequência.

Pela combinação dos efeitos indutivo e de ressonância [constantes de Hammett²⁶, ($\sigma_m = 0,12$; $\sigma_p = -0,37$)] quando o grupo OH ocupa a posição 4 a densidade eletrônica localiza-se sobre o nitrogênio imínico, enfraquecendo a ligação C=N que se encontra em posição *para* ao grupo hidroxil. A frequência desta ligação, deveria sofrer um deslocamento para uma região de menor frequência, porém o que se observa é um deslocamento para uma região de maior frequência. O posicionamento *meta* com relação ao grupo OH confere uma ligeira alteração na frequência vibracional deste.

TABELA 4.20. Comparação dos valores encontrados para as bandas dos ligantes com substituinte hidroxil e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .

Ligação	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}}$	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$	C=N	C-O	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$	Cu-N	Cu-O
3-OHsalen	no	2475	1634	1275	no	-	-
[Cu(3-OHsalen)]	no	-	1624	1264	946	613 384	483 442
4-OHsalen	3012	2438	1643	1285	976 940	-	-
[Cu(4-OHsalen)]	no	-	1624	1282	991	381	405 467

As variações no posicionamento das bandas referentes às vibrações da ligação CH do grupo imínico não foram observadas para o ligante e complexo com substituinte OH na posição 3 e para a posição 4 não é possível definir a direção do deslocamento.

Resultados e Discussão

Foi observado o desaparecimento da banda alargada característica das ligações de hidrogênio OH-N.

Para os complexos observa-se uma diminuição da frequência das ligações C=N, decorrentes da coordenação do nitrogênio imínico, e também um novo posicionamento em menor frequência da vibração da ligação C-O, decorrente da coordenação do oxigênio.

Foi observado também o aparecimento das bandas características das ligações metal-ligante.

4.1.5.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

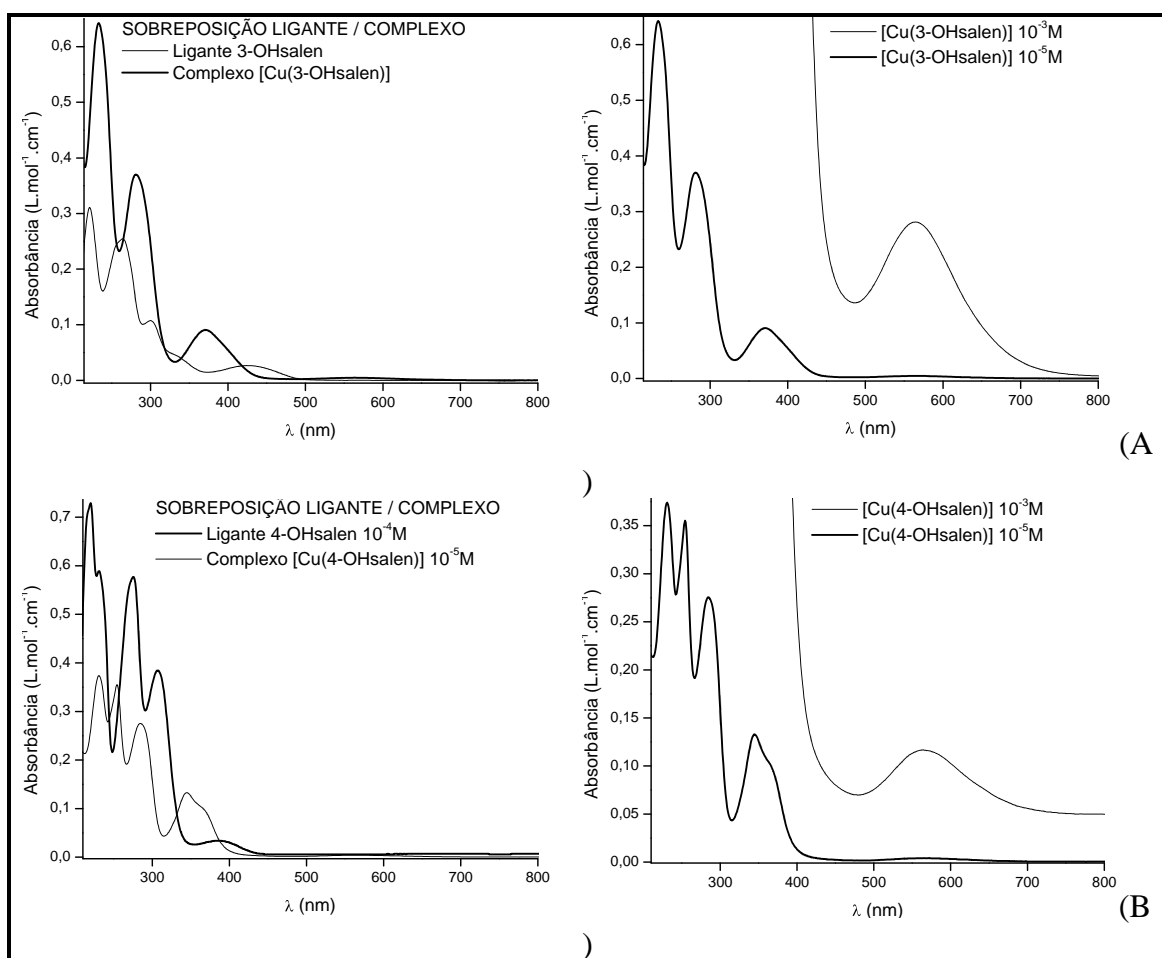


FIGURA 4.25. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para os ligantes 3 e 4-OHsalen com seus respectivos complexos de cobre.

(A) Sobreposições ligante/complexo e complexo/complexo 3-OHsalen;
(B) Sobreposições ligante/complexo e complexo/complexo 4-OHsalen

Resultados e Discussão

TABELA 4.21. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
3-OHsalen	221 31070	no	264 25450	300om 10640	426 266	-
[Cu(3-OHsalen)]	no	233 64250	281 37020	371 9070	-	564 281
4-OHsalen	222 70600	232om 58700	276 57700	306 38400	389 311	-
[Cu(4-OHsalen)]	231 37390	254 35520	284 27540	345 13280	-	563 116
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

A coordenação do nitrogênio imínico causa um deslocamento batocrômico na banda própria da ligação C=N, que quando comparada com o salen, aparece deslocada para uma região de maior energia como esperado pelo efeito do substituinte.

Pode ser notado também o desaparecimento das bandas características das transições $n-\pi^*$ e o surgimento das bandas das transições $d-d$ do átomo de cobre.

Resultados e Discussão

4.1.6. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE ETOXI NA POSIÇÃO 3, COM SEU RESPECTIVO COMPLEXO

4.1.6.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

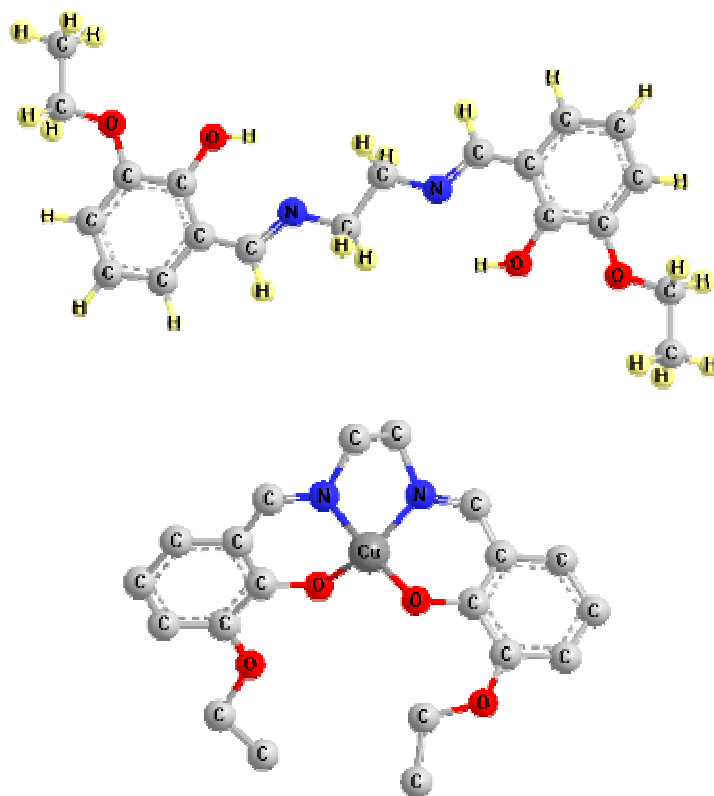


FIGURA 4.26: Visão esquemática do ligante 3-EtOsalen com o seu respectivo complexo de cobre.

TABELA 4.22. Dados gerais de caracterização do ligante 3-EtOsalen e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura⁸³⁻⁸⁵.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula	$C_{20}H_{24}N_2O_4$	$CuC_{20}H_{22}N_2O_4 \cdot H_2O$
Peso fórmula (g/mol)	356,42	435,96
Cor	Amarelo	Vinho
Rendimento %	89	86
Ponto de Fusão °C	138-139	238-239
Literatura	139-140	250-252
C(%) H(%) N(%)	68,1 6,9 7,9	-
Calculado	67,4 6,8 7,9	55,10 5,55 6,43
Literatura	67,3 6,7 7,9	54,89 5,59 6,21

Resultados e Discussão

Os testes de solubilidade mostraram que o ligante é solúvel em acetona, acetonitrila e etanol sem aquecimento e se torna parcialmente solúvel em tetracloreto de carbono e tolueno quando aquecidos, mas continuam insolúveis em água. Para o complexo observou-se que este é solúvel em acetona, acetonitrila, etanol e parcialmente solúvel em tolueno ainda a frio e mesmo com aquecimento se mostram insolúveis em água e tetracloreto de carbono.

No que diz respeito à influência do substituinte, o 3-etoxi comporta-se da mesma forma que o 3-metoxi, afetando principalmente a frequência da ligação C–O, devendo apenas ser lembrado que o efeito estérico do primeiro é mais intenso.

Foi observado também o surgimento das vibrações características da presença dos substituintes correspondentes respectivamente aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo C–O–C em 1248 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} para os ligantes e em 1244 cm^{-1} e 1049 cm^{-1} para os complexos.

TABELA 4.23. Comparação dos valores observados para o ligante com substituinte etoxi e o ligante salen.

Ligação	C=N cm^{-1}	C–O cm^{-1}
salen	1636	1283
3-EtOsalen	1627	1271

Da análise dos espectros foi possível perceber que após a formação do complexo ocorreu o desaparecimento da banda alargada com centro na região de 2580 cm^{-1} , o deslocamento das ligações C=N e C–O para uma região de maior frequência bem como o surgimento das bandas referentes às ligações Cu–N e Cu–O.

TABELA 4.24. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte etoxi e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .

Ligação	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$	C=N	C–O	Cu–N	Cu–O
3-EtOsalen	2585	1627	1271	-	-
[Cu(3-EtOsalen)]	-	1632	1314	611 520	468 418

Resultados e Discussão

4.1.6.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

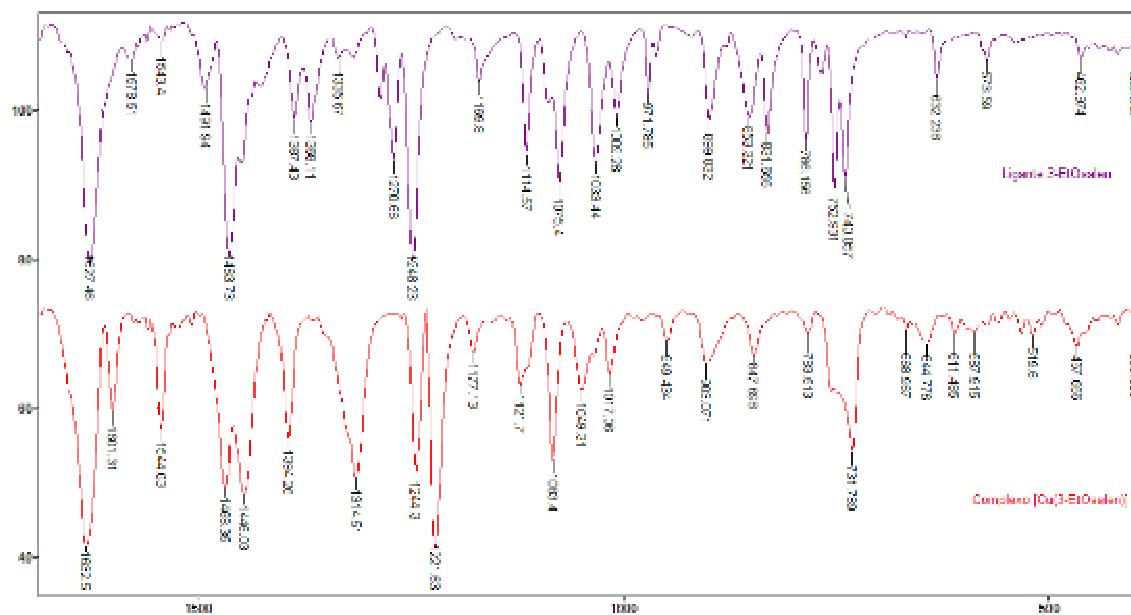


FIGURA 4.27. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 3-EtOsalen com seu respectivo complexo de cobre.

Resultados e Discussão

TABELA 4.25. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

Ligante	Complexo	Atribuições
3447m	3474m	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
no	3052mf	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
2978m	2978m	$\nu_s(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-H});$ $-(\text{CH}_2)-$
2932m	2924m	
2880m	2872mf	
2848mf		
2585f	-	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
2363mf	2360m	$\nu_3\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
2344f	2339m	
1627F	1632F	$\nu\text{C=N}$
1578m	1601m 1544mF	$\nu\text{C=C}$
1543mf		
1492m		
1464F	1468mF	$\delta_s-(\text{CH}_2)-$
1450mF	1446F	
1388m	1394mF	$\nu\text{C-N}$
1368m	no	$\delta_s-(\text{CH}_2)-$
1335m	-	$\delta\text{O-H}$
1271mF	1314mF	$\nu\text{C-O}$
1248F	1244mF	$\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$
1033mF	1049m	$\nu_s\text{C-O-C}$
1170m	1222F	$\nu(\text{C-C});$
1115mF	1177m	$\nu(\text{C-O})$ e
	1122m	$\nu(\text{C-N});$
1075mF	1083mF	$\delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
1009m	1017m	$\delta-(\text{CH}_2)- + \delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
972m	no	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$
900m	949m	$\delta-(\text{CH}_2)- + \gamma\text{O-H}$
853m	903m	
832m	848m	$\delta-(\text{CH}_2)-$
786m	784mf	
753mF	732mF	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
740mF		
no	669mf	$\nu_2\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
632m	645m	$\delta\text{C-C}$
574m	588mf	
463mf	508mf	$\gamma\text{C-C}$
400m	399mf	$\tau(\text{C-C})$
385m	384m	
	374m	
-	611mf	Cu-N
	520mf	
-	468m	Cu-O
	418mf	

Resultados e Discussão

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; $(\)_{ar}$ = aromático, $(\)_{im}$ = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

4.1.6.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

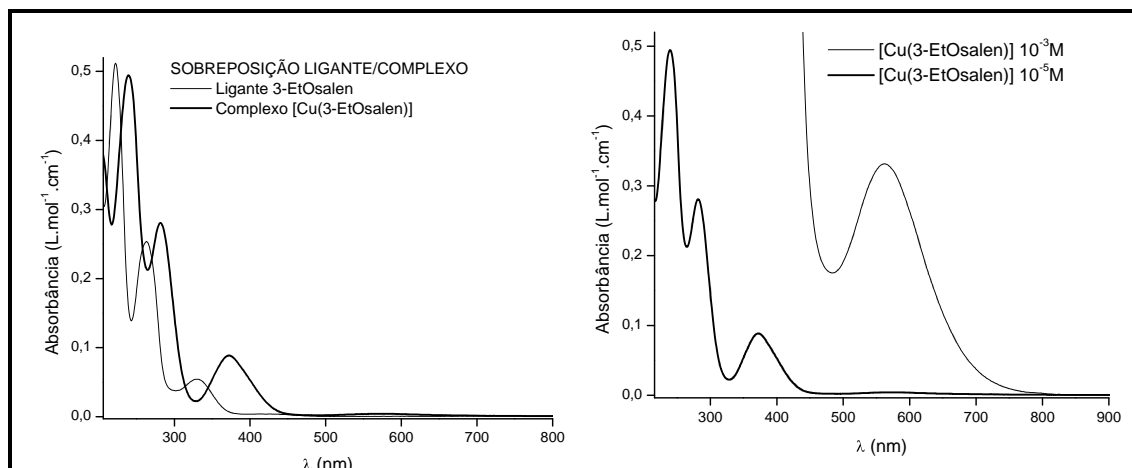


FIGURA 4.28. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligante 3-EtOsalen com seu respectivo complexo de cobre.

TABELA 4.26. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}
3-EtOsalen	222	263	328	420	-
	40910	19240	4260	321	-
[Cu(3-EtOsalen)]	239	281	372	-	562
	40360	24580	6089	-	331
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{max} ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

A inclusão de um grupo auxocrômico provoca um deslocamento das bandas do anel aromático para uma região de maior frequência, este fato pode ser observado na comparação com os compostos sem substituintes.

O espectro do complexo mostra o desaparecimento da banda na região característica da transição eletrônica $n-\pi^*$ e o aparecimento da banda de baixa absorvidade característica das transições $d-d$.

4.1.6.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os dados referentes à determinação da estrutura do complexo [Cu(3-EtOsalen)] por difração de raios-X estão devidamente depositados no banco de dados

Resultados e Discussão

de Cambridge (CCDC) sob o número 612989, e os principais dados cristalográficos para o composto estão listados na tabela 4.28.

TABELA 4.27. Principais dados cristalográficos para o complexo [Cu(3-EtOsalen)]

Formula	CuC ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ , H ₂ O
Peso fórmula	435,96
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	Pbcn
a (Å)	7.639(5)
b (Å)	12.760(5)
c (Å)	19.733(5)
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
V (Å ³)	1923.4(15)
Z (cela unitária)	4
D _c (g.cm ⁻³)	1,505
Dimensões do cristal (mm)	0,03 x 0,10 x 0,10
μ (mm ⁻¹)	1,170
λ (K α (Mo) (Å))	0,71073
Modo de coleta	ω -2 θ
Temperatura de coleta (K)	293
Intervalo de θ (°)	3,2 – 30,0
<i>hkl</i> máx.:mín.	-10:4 -3:17 -27:5
Reflexões coletadas; únicas	3006; 797
Observadas [$I > 2\sigma(I)$], N _{par}	1524, 131
R; R _w ; GOF	0,0457; 0,1281; 1,00
Dens. Residual (e/ Å ³) máx. e mín.	-0,76 e 0,32

As tabelas completas contendo todos os ângulos e distâncias interatômicas para este complexo estão no anexo II. O complexo cristalizou-se com uma molécula de água localizada entre os oxigênios fenólicos e os oxigênios do substituinte etoxi. O átomo de cobre está posicionado no centro da molécula coordenado aos nitrogênios imínicos e oxigênios fenólicos, adotando uma geometria bastante aproximada da quadrada planar, cujos ângulos e comprimentos de ligação estão apresentados abaixo.

TABELA 4.28. Principais distâncias (Å) interatômicas para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com dados da literatura.

Ligação	Distância	Chi et al. ¹⁸⁶	Valko et al. ¹⁸⁷	Atkins et al. ¹⁸⁸	Baker et al. ¹⁸⁴
Cu-O2	1.906(2)	1,899(6)	1,890(2)	1,892(7)	1,906
Cu-O2a	1.906(2)	1,907(6)	1,890(2)	1,867(8)	1,886
Cu-N1	1.933(3)	1,963(7)	1,932(3)	1,943(9)	1,928
Cu-N1a	1.933(3)	1,912(7)	1,932(3)	1,929(9)	1,904

Resultados e Discussão

Como metade da molécula foi gerada por uma operação de simetria, as distâncias do átomo de cobre central para O2a e N1a são idênticas entre o Cu e O2 e N1. As distâncias encontradas estão próximas dos valores encontrados na literatura para compostos similares.

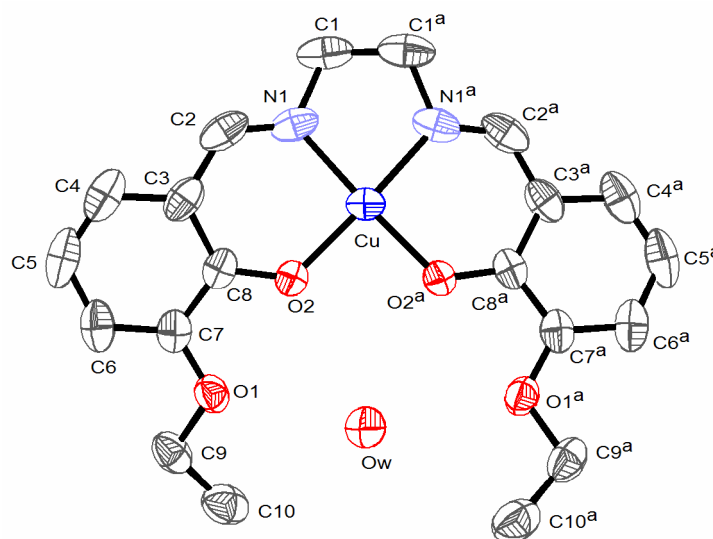


FIGURA 4.29. Representação ORTEP para o complexo de cobre com substituinte etoxi na posição 3.

Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização do complexo.

TABELA 4.29. Principais ângulos ($^{\circ}$) interatômicos para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com os dados encontrados na literatura.

Ligações	Ângulos	Valko et al. ¹⁸⁷	Atkins et al. ¹⁸⁸	Baker et al. ¹⁸⁴	Bunce et al. ¹⁰³
O2-Cu-O2a	89,50(8)	88,7(2)	87,1(3)	90,2	91,06(10)
N1-Cu-N1a	83,90(11)	83,9(2)	87,0(4)	84,7	83,29(12)
O2-Cu-N1	93,30(9)	93,74(10)	92,2(3)	91,4	92,43(12)
O2a-Cu-N1a	93,30(9)	93,74(10)	95,2(4)	93,5	91,92(12)
O2-Cu-N1a	177,20(10)	176,72(12)	169,9(4)	173,7	169,57(12)
O2a-Cu-N1	177,20(10)	176,72(12)	171,8(4)	178,0	171,29(12)

A pequena distorção da geometria quadrado-planar pode ser verificada pelos ângulos O2-Cu-N1a e O2a-Cu-N1 que deveriam ser de 180° , e dos outros

Resultados e Discussão

ângulos que deveriam se aproximar de 90° . Novamente observamos o desvio causado pela ponte etilenodiamina, que comprime o ângulo entre os nitrogênios.

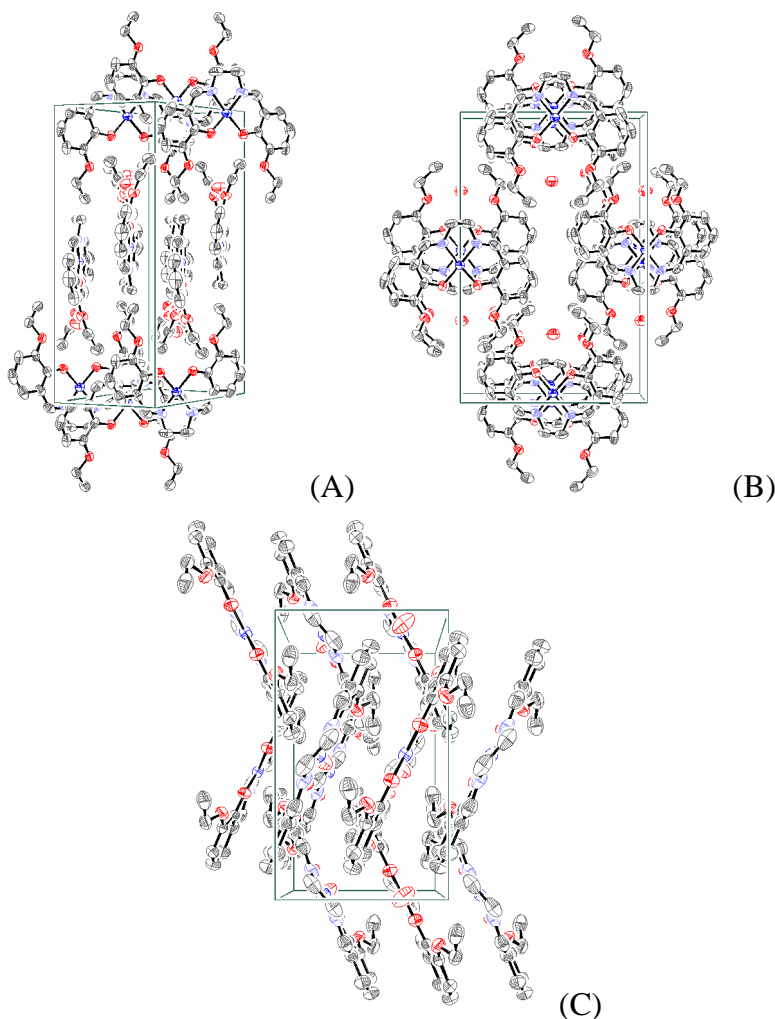


FIGURA 4.30. Representação ORTEP para o empacotamento da célula unitária para o complexo de cobre com substituinte etoxi na posição 3.

(A) normal ao plano 010

(B) normal ao plano 100

(C) normal ao plano 001

4.1.7. COMPARAÇÃO DOS EFEITOS DO SUBSTITUINTE NA POSIÇÃO 3 PARA OS DIFERENTES COMPOSTOS.

TABELA 4.30. Comparação dos valores encontrados para os estiramentos, na região do infravermelho, das ligações C=N e C-O, frequências em cm^{-1} .

Ligação	C=N cm^{-1}	C-O cm^{-1}
salen	1636	1283

Resultados e Discussão

3-MeOsalen	1633	1295
3-OHsalen	1634	1275
3-EtOsalen	1627	1271

Com base no posicionamento dos elétrons pelos efeitos indutivos e de ressonância, apenas a frequência da ligação C–O deveria ser afetada pelos substituintes na posição 3 do anel aromático. De fato, ocorre o deslocamento para uma região de menor frequência para os substituintes hidroxí e etoxi. O substituinte metoxi apresenta um deslocamento para uma região de maior frequência.

Considerando os parâmetros de Hammett para estes substituintes observamos que todos possuem um efeito indutivo que atrai para si os elétrons com intensidades muito próximas. O efeito de ressonância doador de elétrons, apresenta uma ligeira variação entre os três crescendo na ordem EtO < MeO ~ OH.

TABELA 4.31. Substituintes na posição 3 do anel fenólico, nos compostos em estudo neste trabalho, com suas respectivas constantes³⁰.

	π	MR	F	R	σ_I	σ_R	σ_m	σ_p
MeO	-0,02	7,87	0,26	-0,51	0,27	-0,54	0,12	-0,27
EtO	0,38	12,47	0,22	-0,44	0,28	-0,52	0,01	-0,24
OH	-0,67	2,85	0,29	-0,64	0,29	-0,66	0,12	-0,37

Ao ocupar a posição 3 todos os substituintes adotam um posicionamento *orto* ao grupo OH e *meta* em relação ao grupo C=N. Isto explica a variação na frequência da ligação C=N para o substituinte etoxi.

A frequência da ligação C–O, por influência do substituinte na posição 3 aparece como esperado, deslocada para uma região de menor número de onda, portanto menor energia devido à localização da carga negativa sobre o carbono da ligação C–O.

Resultados e Discussão

TABELA 4.32. Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
salen	215		256		314	404	-
	51100		25620		9000	135	
3-MeOsalen	222		263		331	415	-
	40910		19240		4260	321	
3-OHsalen	221		264		300	426	-
	31070		25450		10640	266	
3-EtOsalen	222		263		328	420	-
	40910		19240		4260	321	
[Cu(salen)]		232	246	273	361		568
		67630	68240	73210	14830	-	413
[Cu(3-MeOsalen)]		238		279	368		540
		40360		24580	6089	-	270
[Cu(3-OHsalen)]		233		281	371		564
		64250		37020	9070	-	281
[Cu(3-EtOsalen)]		239		281	372		562
		40360		24580	6089	-	331
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

Os ligantes com substituintes na posição 3, apresentam as transições eletrônicas dos cromóforos C=C ligeiramente deslocadas em relação ao ligante salen. Quando ocorre a formação do complexo estas transições aparecem deslocadas para uma região de menor energia, porque com a formação do complexo são formados anéis quelatos de 6 membros que estendem a conjugação, possibilitando uma melhor distribuição dos elétrons na molécula.

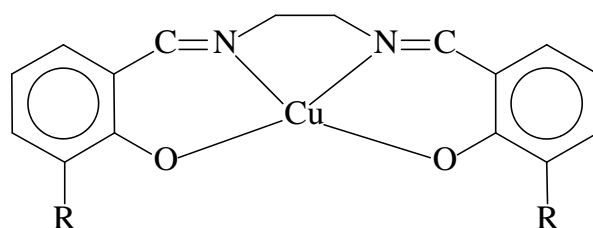


FIGURA 4.31. Visão esquemática do complexo em cujo sítio de coordenação, ocorre a formação de anéis de seis membros, os quais permitem uma melhor distribuição dos elétrons na molécula.

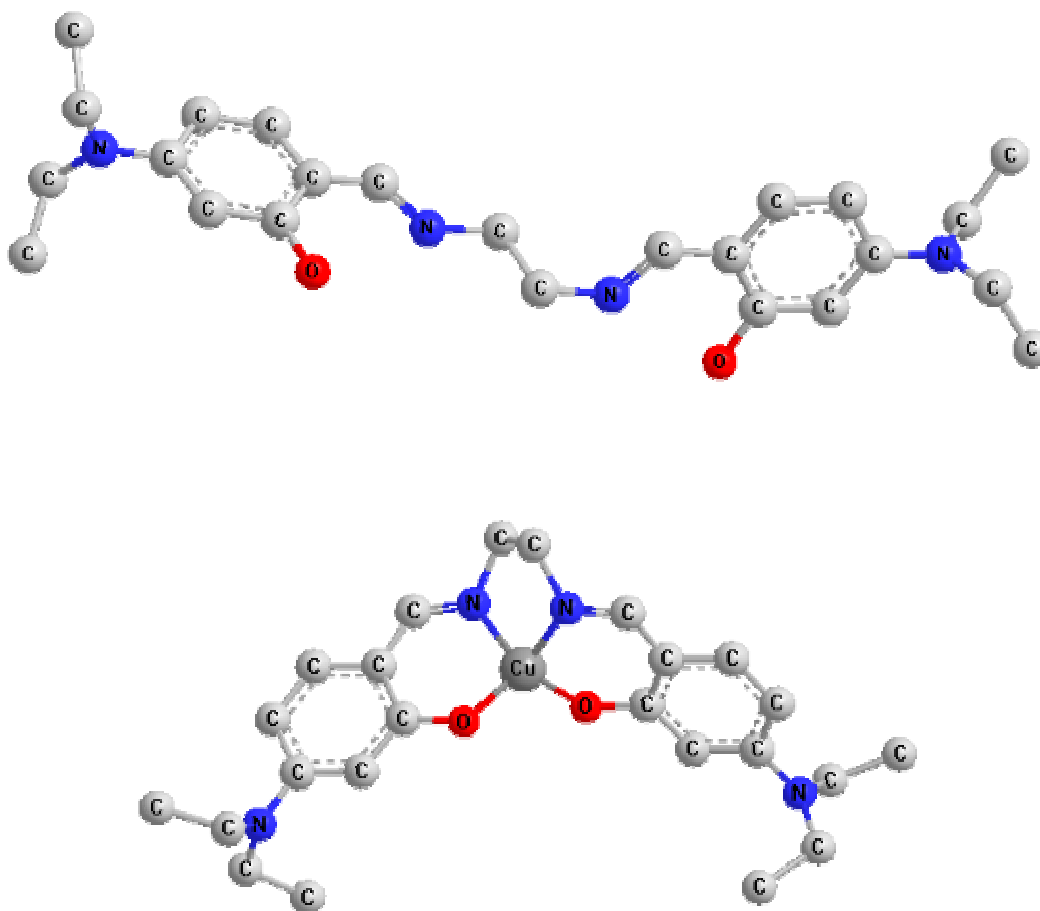
Resultados e Discussão

As bandas referentes ao cromóforo C=N apresentam um deslocamento para o vermelho como efeito da substituição no anel aromático, uma vez que às transições deste grupo só ocorrem porque ele está em conjugação com o anel aromático.

As bandas referentes às transições $n-\pi^*$ também sofrem um deslocamento por influência da substituição na posição 3.

4.1.8. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE DIETILAMINA (DEA) NA POSIÇÃO 4, E SEU RESPECTIVO COMPLEXO

4.1.8.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO



Resultados e Discussão

FIGURA 4.32. Visão esquemática do ligante 4-DEAsalen, com seu complexo de cobre.

TABELA 4.33. Dados gerais de caracterização do ligante 4-DEAsalen e seu respectivo complexo de cobre em comparação com dados da literatura^{135, 83}.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula	$C_{24}H_{34}N_4O_2$	$CuC_{24}H_{32}N_4O_2$
Peso fórmula (g/mol)	410,55	472,08
Cor	Amarelo	Marrom
Rendimento %	72	79
Ponto de Fusão °C	131-133	205-207
Literatura	132-133	210-212

Os testes de solubilidade mostraram que o ligante é solúvel em acetonitrila e parcialmente solúvel em acetona em temperatura ambiente. Depois de aquecido o composto passa a ser solúvel em etanol e parcialmente solúvel em tolueno, permanecendo insolúvel em água e tetracloreto de carbono.

4.1.8.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

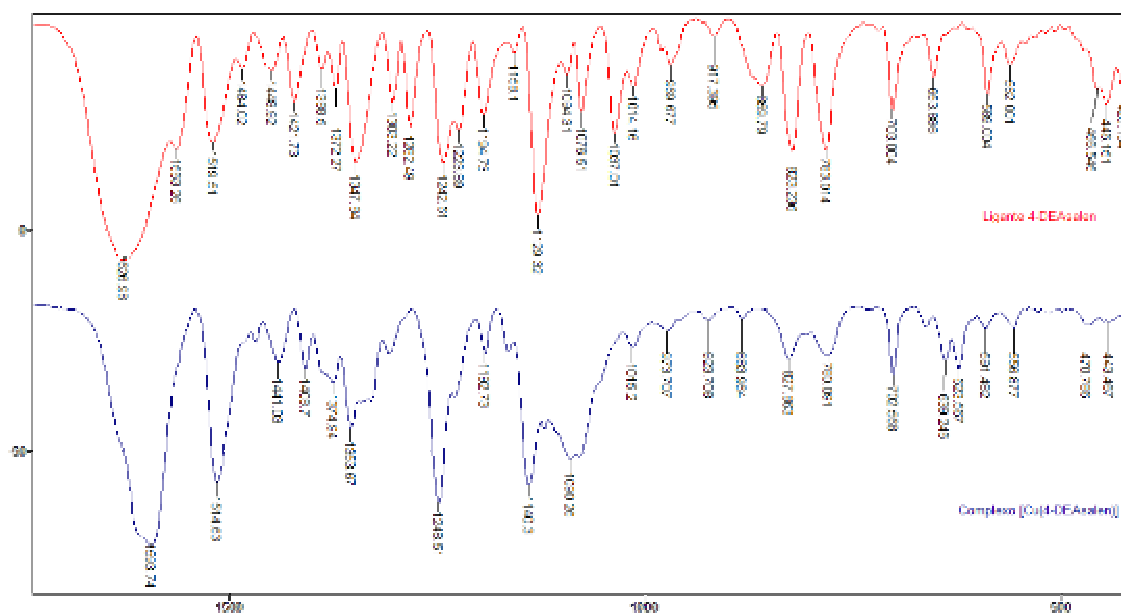


FIGURA 4.33. Espectros vibracionais na região do infravermelho (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) para o ligante 4-DEAsalen com seu respectivo complexo.

Resultados e Discussão

TABELA 4.34. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

4-DEAsalen	[Cu(4-DEAsalen)]	Atribuições
3432f	3452f	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3085f	3081f	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
2969mf	2970m	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e
2933f	2926mf	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H});$
2895f	2867mf	$-(\text{CH}_2)-$
2840f		
2575f	-	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
2360f	2358f	$\nu_3\text{O}-\text{CO} (\text{CO}_2)$
2340f	2341f	
1627F	1594F	$\nu\text{C}=\text{N}$
1562m	1515F	$\nu\text{C}=\text{C}$
1520m		
1484f	1468f	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1448f	1441f	
1422mF	1409f	
1389F	1375f	$\nu\text{C}-\text{N}$
1372f	1354m	
1347m		
1303mf	-	$\delta\text{O}-\text{H}$
1283m	1307f	$\nu\text{C}-\text{O}$
1242mF	1248F	$\nu(\text{C}-\text{C});$
1195mf	1193f	$\nu(\text{C}-\text{O})$ e
1130F	1140mF	$\nu(\text{C}-\text{N});$
1077mf	1090m	$\delta\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$
1038m	1015f	$\delta-(\text{CH}_2)-$
1014f		+ $\delta\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$
970f	974f	$\gamma\text{C}-\text{H}_{\text{im}}$
917f	924f	$\gamma\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$
859mf	828f	$\delta-(\text{CH}_2)-$
823m		+ $\gamma\text{O}-\text{H}$
782m	780f	$\delta-(\text{CH}_2)-$
703mf	702mf	$\gamma\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$
No	662f	$\nu_2\text{O}-\text{CO} (\text{CO}_2)$
654f	639f	$\delta\text{C}-\text{C}$
589f		
562f		
446f	no	$\tau(\text{C}-\text{C})$
425f		
-	623f	Cu-N
	591f	
	395f	

Resultados e Discussão

-	557f 470f 443f	Cu-O
ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; $(\)_{ar}$ = aromático, $(\)_{im}$ = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada		

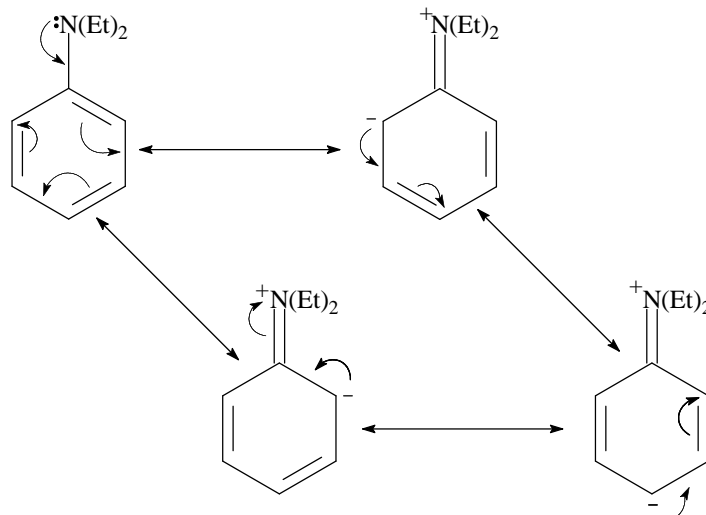


FIGURA 4.33. Visão esquemática dos efeitos indutivos e mesomérico do substituinte doador de elétrons dietilamina, no anel aromático.

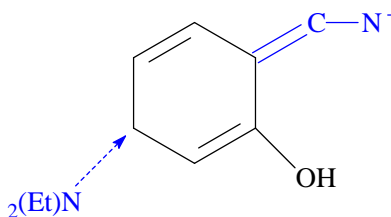


FIGURA 4.34. Esquema da influência do substituinte ao ocupar a posição 4 no ligante.

Pelo espectro na região do infravermelho podemos confirmar o que é esperado quando se comparam os valores para o ligante dietilamina e salen, conforme pode ser visto na tabela 4.35.

A ligação C=N é bastante afetada pelos efeitos indutivos e mesomérico, que levam a carga negativa a posicionar-se sobre o nitrogênio do grupo imínico deslocando a banda para uma região de menor frequência.

A frequência da ligação C-O permanece inalterada.

TABELA 4.35. Comparação dos valores observados para o ligante com substituinte dietilamina e o ligante salen. Frequências em cm^{-1} .

Ligação	C=N cm^{-1}	C-O cm^{-1}
---------	----------------------	----------------------

Resultados e Discussão

salen	1636	1283
4-DEAsalen	1627	1283

A formação do complexo provoca várias mudanças no espectro vibracional, observa-se o desaparecimento da banda alargada característica da ligação de hidrogênio entre o grupo OH e o nitrogênio imínico. Uma segunda alteração do espectro em relação ao do ligante é um grande deslocamento da frequência da ligação C=N para uma região mais baixa provavelmente devido a um forte acoplamento desta vibração com as vibrações da ligação C=C do anel aromático que ocorrem nesta mesma região. A terceira modificação que mostra a formação do complexo é o deslocamento da frequência da ligação C–O para uma região mais alta resultante da coordenação do oxigênio que tornando a ligação mais rígida.

TABELA 4.36. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte DEA e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .

Ligação	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$	C=N	C–O	$\gamma\text{C–H}_{\text{im}}$	Cu–N	Cu–O
4-DEAsalen	2575	1627	1283	970	-	-
[Cu(4-DEAsalen)]	-	1594	1307	974	623 591 395	557 470 443

Como resultado da formação do complexo a banda referente à ligação CH do grupo imínico sofre um pequeno deslocamento para uma região de maior frequência. Por último nota-se o aparecimento das bandas características das ligações Cu-N e Cu-O.

4.1.8.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

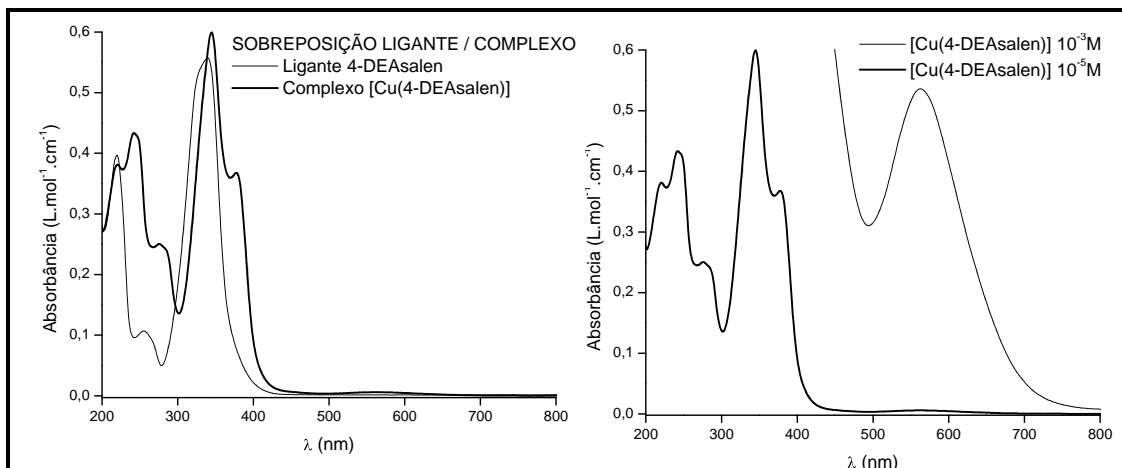


FIGURA 4.35. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligante 4-DEAsalen com seu respectivo complexo de cobre.

TABELA 4.37. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}
4-DEAsalen	220 39670	255 10690		340 55730	-	-
[Cu(4-DEAsalen)]	220 38120	242 43320	275om 25040	345 59950	377om 36770	562 536
Salen	215 51100	256 25620		314 9000	404 135	-
[Cu(salen)]	232 67630	246 68240	273 73210	361 14830	-	568 413
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ TCML	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

No espectro eletrônico dos compostos com substituinte dietilamina na posição 4, é possível observar o deslocamento batocrômico da banda referente à transição $\pi-\pi^*$ do cromóforo C=N, com um grande aumento na intensidade de absorção, por efeito da inclusão do substituinte. No espectro do complexo, além da banda referente à transição $d-d$ do cobre, observa-se também o surgimento de uma

Resultados e Discussão

banda na região típica das transições $n-\pi^*$ dos ligantes, que é atribuída na literatura^{163, 170} para compostos similares como pertencente à transferência de carga metal-ligante.

4.1.8.4. VOLTAMETRIA CÍCLICA

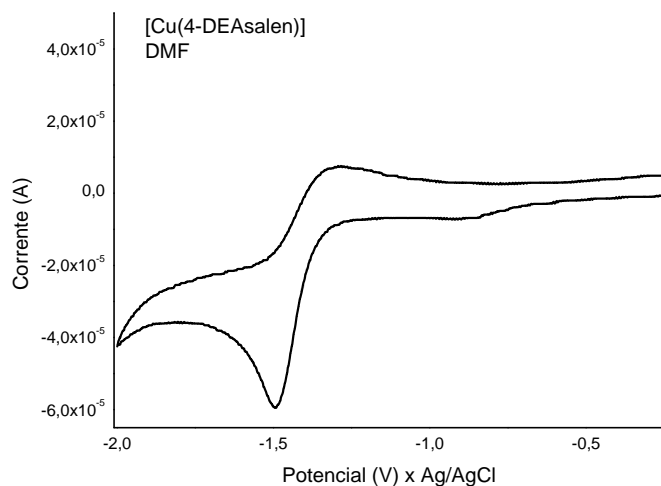


FIGURA 4.36. Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de carbono vítreo em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo $[\text{Cu}(4\text{-DEAsalen})]$ em DMF, contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA. Velocidade de varredura de $0,1 \text{ V/s}$.

O pico catódico para cobre(II)/cobre(I) aparece em $-1,28\text{V}$ para o complexo com substituinte dietilamina na posição 4, este valor está bastante próximo dos valores encontrados na literatura¹⁸⁰ para os complexos de cobre como o $[\text{Cu}(\text{salen})]$ ($-1,23\text{V}$) e $[\text{Cu}(3\text{-MeOsalen})]$ ($-1,26\text{V}$) com a utilização do mesmo solvente DMF.

4.1.8.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os dados referentes à determinação da estrutura do complexo $[\text{Cu}(4\text{-DEAsalen})]$ estão devidamente depositados no banco de dados de Cambridge (CCDC) sob o número 612990.

Resultados e Discussão

TABELA 4.38. Principais dados cristalográficos para o complexo [Cu(4-DEAsalen)].

Formula	CuC ₂₄ H ₃₂ N ₄ O ₂ .H ₂ O
Peso fórmula	490,10
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a (Å)	19,571(2)
b (Å)	9,8514(12)
c (Å)	12,4552(14)
$\alpha = \gamma$	90°
β	93,705(10)°
V (Å ³)	2396,4(5)
Z (cela unitária)	4
D _c (g.cm ⁻³)	1,358
Dimensões do cristal (mm)	0,05 x 0,10 x 0,20
μ (mm ⁻¹)	0,944
λ (K α (Mo) (Å))	0,71073
Modo de coleta	ω -2 θ
Temperatura de coleta (K)	293
Intervalo de θ (°)	2,3 – 30,0
<i>hkl</i> máx.:mín.	-27:27; -13:0; -17:0
Reflexões coletadas; únicas	3574; 3427
Observadas [$I > 2\sigma(I)$], N _{par}	1654, 149
R; R _w ; GOF	0,0590; 0,1620; 1,00
Dens. Residual (e/ Å ³) máx. e mín.	-0,43 e 0,56

As tabelas completas contendo todos os ângulos e distâncias interatômicas para este complexo estão no apêndice III.

Como pode ser visto na representação ORTEP da figura 4.35, a estrutura determinada para o complexo exibe uma molécula de água posicionada próxima na mesma região dos oxigênios fenólicos, as distâncias de contato (Cu-Ow = 3,796(6); O-Ow = 2,841(6)) mostram que esta molécula de água está ligeiramente afastada da molécula do complexo.

O sítio de coordenação apresenta uma geometria quadrada planar distorcida, como se confirma pelos ângulos apresentados na tabela 4.40.

Resultados e Discussão

TABELA 4.39. Principais distâncias (Å) interatômicas para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com dados da literatura.

Ligação	Distância	Bunce <i>et al.</i> ¹⁰³	Mohan <i>et al.</i> ¹⁸⁹	Mohan <i>et al.</i> ¹⁸⁹	Mohan <i>et al.</i> ¹⁸⁹
Cu-O1	1,916(2)	1,929(2)	1,945(2)	1,908(6)	1,904(2)
Cu-O1a	1,916(2)	1,916(2)	1,911(2)	1,895(5)	1,911(1)
Cu-N1	1,931(3)	1,952(3)	1,958(2)	1,948(7)	1,943(2)
Cu-N1a	1,931(3)	1,949(3)	1,959(2)	1,942(7)	1,945(2)

Metade da molécula foi gerada por simetria, o que faz com que os ângulos e distâncias encontrados tenham os mesmos valores os quais estão bem próximos dos valores encontrados na literatura para compostos similares.

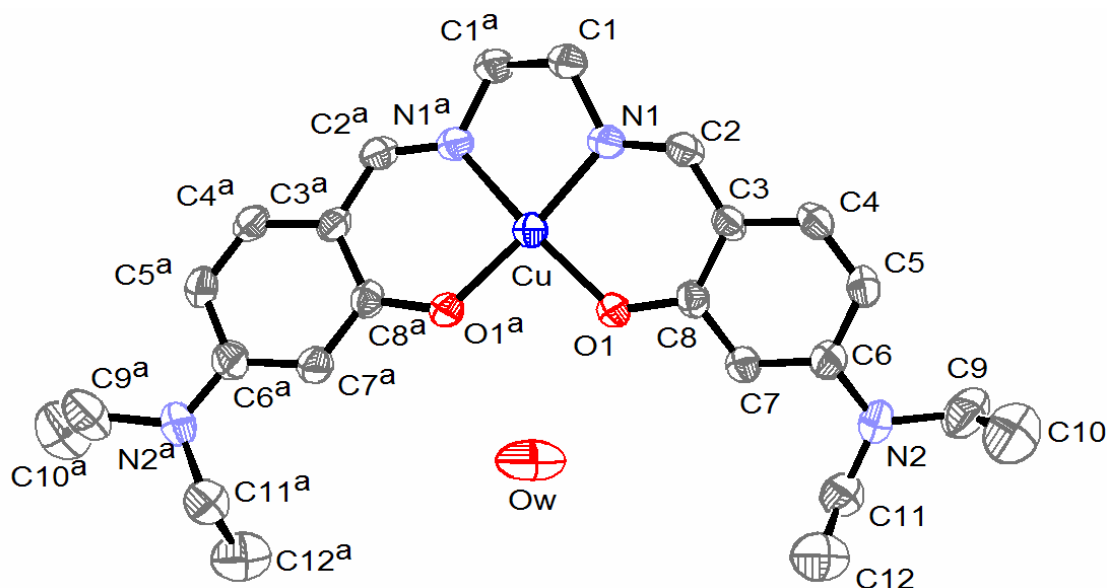


FIGURA 4.37. Representação ORTEP para o complexo de cobre com substituinte dietilamina na posição 4.

Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da molécula.

TABELA 4.40. Principais ângulos (°) interatômicos para o complexo com os respectivos desvios padrão em comparação com os dados encontrados na literatura.

Ligações	Ângulos	Bunce <i>et al.</i> ¹⁰³	Mohan <i>et al.</i> ¹⁸⁹	Mohan <i>et al.</i> ¹⁸⁹	Mohan <i>et al.</i> ¹⁸⁹
O1-Cu-O1a	93,03(10)	91,06(10)	91,43(9)	90,4(3)	91,63(6)

Resultados e Discussão

N1-Cu-N1a	83,62(14)	83,29(12)	83,7(1)	85,0(3)	83,56(8)
O1a-Cu-N1a	93,78(12)	92,43(12)	91,16(9)	91,6(3)	92,63(7)
N1-Cu-O1	93,78(12)	91,92(12)	92,56(9)	92,9(3)	92,98(6)
O1-Cu-N1a	163,73(13)	169,57(12)	170,40(8)	176,4(3)	172,41(9)
O1a-Cu-N1	163,73(13)	171,29(12)	171,3(1)	173,9(3)	171,8(1)

O ângulo entre os nitrogênios aparece mais curto por influência da ponte que possui apenas dois carbonos não permitindo assim um maior afastamento entre estes.

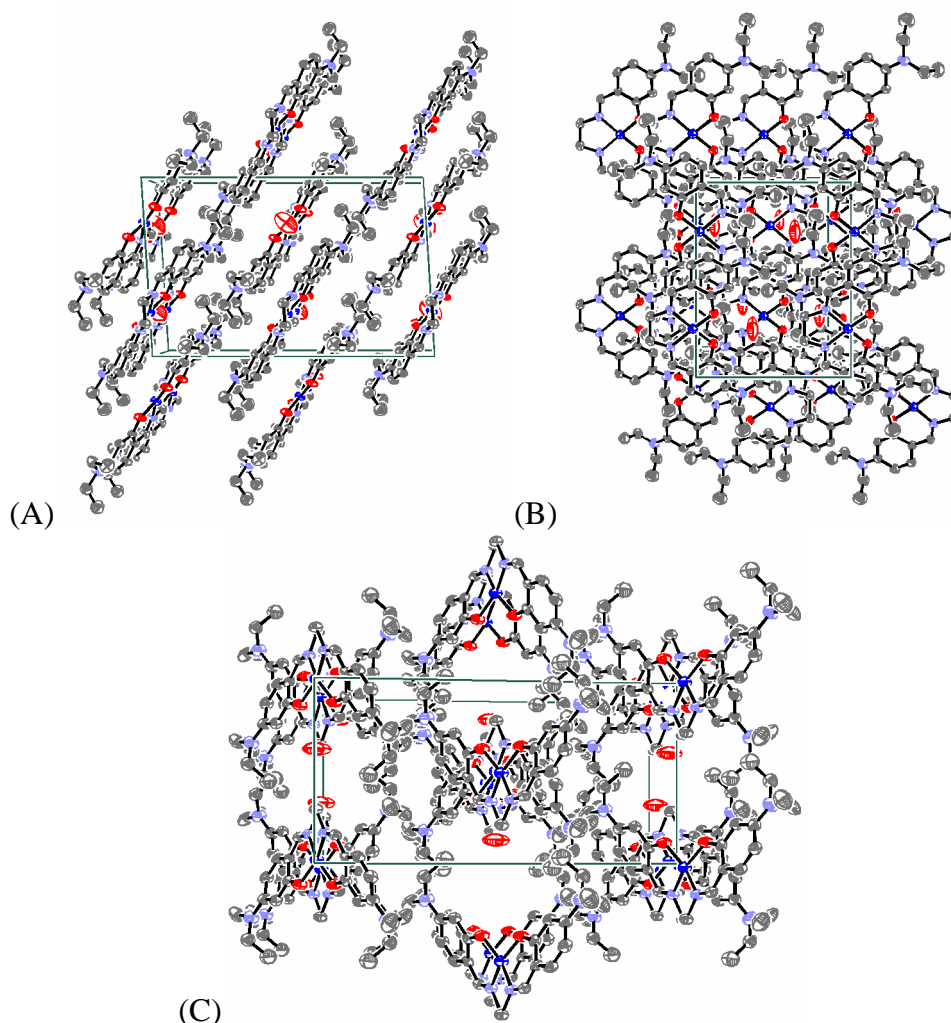


FIGURA 4.38. Representação ORTEP para o empacotamento da célula unitária para o complexo de cobre com substituinte dietilamina na posição 4.

(A) Normal ao plano 010

(B) Normal ao plano 100

(C) Normal ao plano 001

Resultados e Discussão

4.1.9. COMPARAÇÃO DOS EFEITOS DOS SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO 4 DOS COMPOSTOS

TABELA 4.41. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituinte na posição 4 e o ligante salen.

Ligação	C=N cm ⁻¹	C-O cm ⁻¹
salen	1636	1283
4-MeOsalen	1619	1286
4-OHsalen	1643	1285
4-DEAsalen	1627	1283

Pelas estruturas de ressonância exibidas anteriormente, pudemos observar que quando estes substituintes ocupam a posição 4, a carga negativa será posicionada sobre o nitrogênio imínico, e que a ligação C=N fica enfraquecida, como conseqüência, observamos um deslocamento na frequência desta ligação para uma região de menor energia. Fato que é observado para os substituintes metoxi e dietilamina.

A frequência da ligação C-O não é afetada pela inclusão dos substituintes na posição 4 como fica comprovado pelos dados da Tabela 4.41.

TABELA 4.42. Comparação dos valores calculados para os ligantes com substituinte na posição 4 e o ligante salen na região do ultravioleta-visível.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
salen	215		256		314	404	-
	51100		25620		9000	135	
4-MeOsalen	221	231		276	305	384	-
	30800	30800		31100	21800	2150	
4-OHsalen	222	232om		276	306	389	-
	70600	58700		57700	38400	311	
4-DEAsalen	220		255		340		-
	39670		10690		55730		
[Cu(salen)]		232	246	273	361		568
		67630	68240	73210	14830	-	413
[Cu(4-MeOsalen)]		231	254	284	345,	364om	564
		40810	42880	30510	15870	12060	348
[Cu(4-OHsalen)]		231	254	284	345		563
		37390	35520	27540	13280	-	116

Resultados e Discussão

[Cu(4-DEAsalen)]	220	242	275om	345	377om	562	
	38120	43320	25040	59950	36770	536	
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{TCML(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{max} . (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

A presença dos substituintes na posição 4 não influencia as frequências próprias das transições *d*. apenas a presença do substituinte DEA provoca o surgimento de uma forte banda na região de 370 nm típica das transições de transferência de carga entre o metal e o ligante.

Todos os compostos exibem um deslocamento da transição π - π^* do cromóforo C=N para uma região de menor frequência quando comparada com o valor do correspondente composto sem substituinte. Isto ocorre devido à influência da substituição dos hidrogênios da posição 4 por grupos doadores de elétrons, que adotam um posicionamento *para* com relação ao grupo iminico, o ligante com substituinte DEA apresenta uma banda muito intensa em 340 nm que provavelmente está encobrindo esta transição.

Para os ligantes com substituintes metoxi e hidróxi, foram identificadas três transições π - π^* do cromóforo C=C. O ligante com substituinte dietilamina apresenta um espectro parecido com o do ligante salen. Onde são identificadas apenas duas transições π - π^* .

Todos os complexos apresentam três transições π - π^* do cromóforo C=C.

4.1.10. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE NITRO (NO₂) NA POSIÇÃO 5, JUNTAMENTE COM O COMPLEXO [Cu(5-NO₂SALEN)]

4.1.10.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

Resultados e Discussão

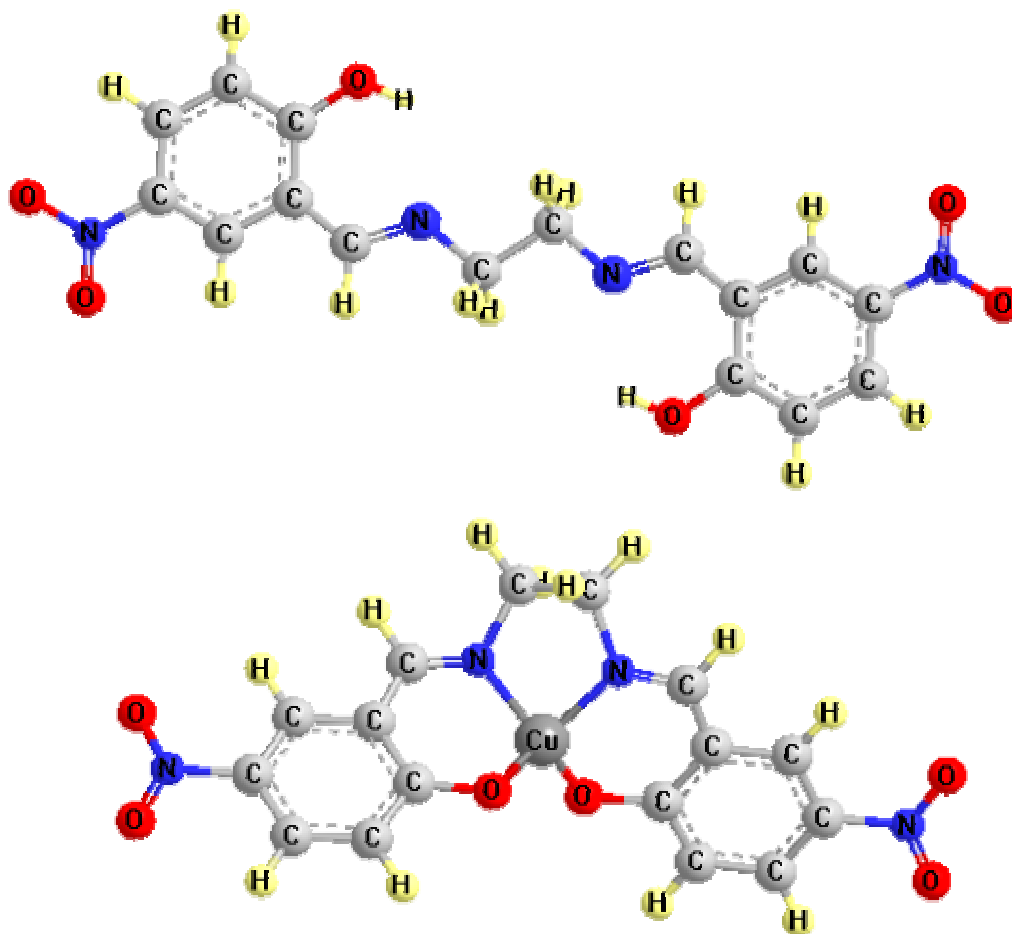


FIGURA 4.39. Visão esquemática do ligante 5-NO₂salen com seu complexo de cobre.

TABELA 4.43. Dados gerais de caracterização do ligante 5-NO₂ e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura ^{2, 106, 135, 190}.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₆	CuC ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₆
Peso fórmula (g/mol)	358,31	419,84
Cor	Amarelo	Verde
Rendimento %	40	71
Ponto de Fusão °C	261-263	> 360
Literatura	275-277	-
C(%) H(%) N(%)	53,3 3,8 15,8	45,2 3,01 13,1
Calculado	53,6 3,9 15,6	45,8 2,9 13,3
Literatura	54,1 4,0 15,8	45,8 2,9 13,6

Os testes de solubilidade mostraram que em temperatura ambiente o ligante é solúvel apenas em acetonitrila e parcialmente solúvel em todos os outros solventes testados. Os testes realizados com aquecimento não alteraram estes

Resultados e Discussão

resultados. O complexo mostrou-se solúvel em acetonitrila à frio e mesmo depois de aquecido passou a ser apenas parcialmente solúvel etanol e acetona, permanecendo insolúvel nos outros solventes testados.

4.1.10.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

Como pode ser visto nas Figura4.40 abaixo, o ligante nitro na posição 5 deve influenciar fortemente a ligação C–O, a presença da carga positiva no carbono ligado ao oxigênio faz com que a ligação se torne mais forte e seja deslocada para uma região de maior frequência.

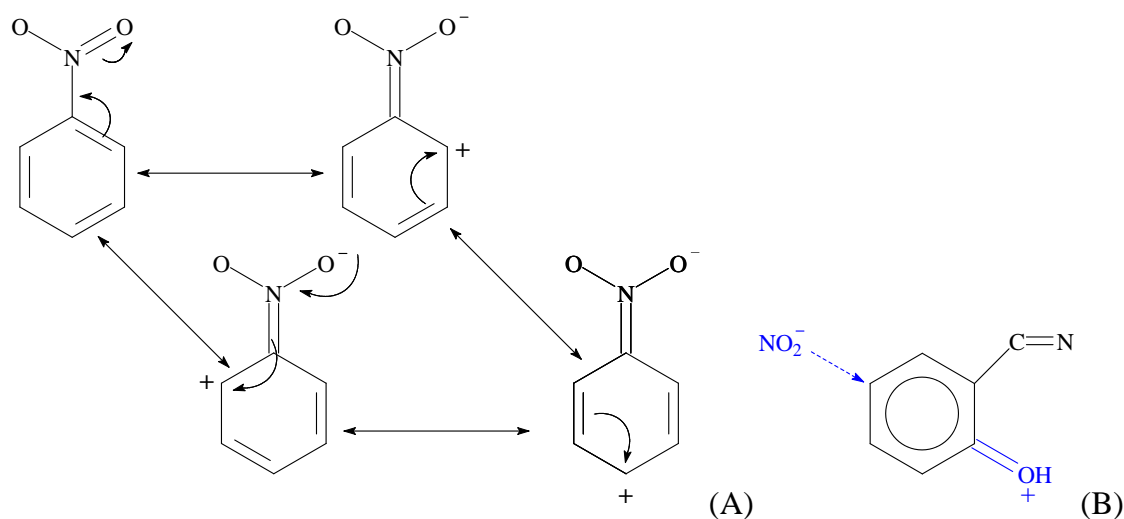


FIGURA 4.40. (A) Visão esquemática dos efeitos indutivos e mesomérico do substituinte nitro na posição 5 do anel aromático.

(B) Esquema da influência do substituinte ao ocupar a posição 5 no ligante²⁰.

TABELA 4.44. Comparação dos valores observados para o ligante com substituinte nitro e o ligante salen. Frequências em cm^{-1} .

Ligação	C=N cm^{-1}	C–O cm^{-1}
salen	1636	1283
5-NO ₂ salen	1646; 1613	1323

Resultados e Discussão

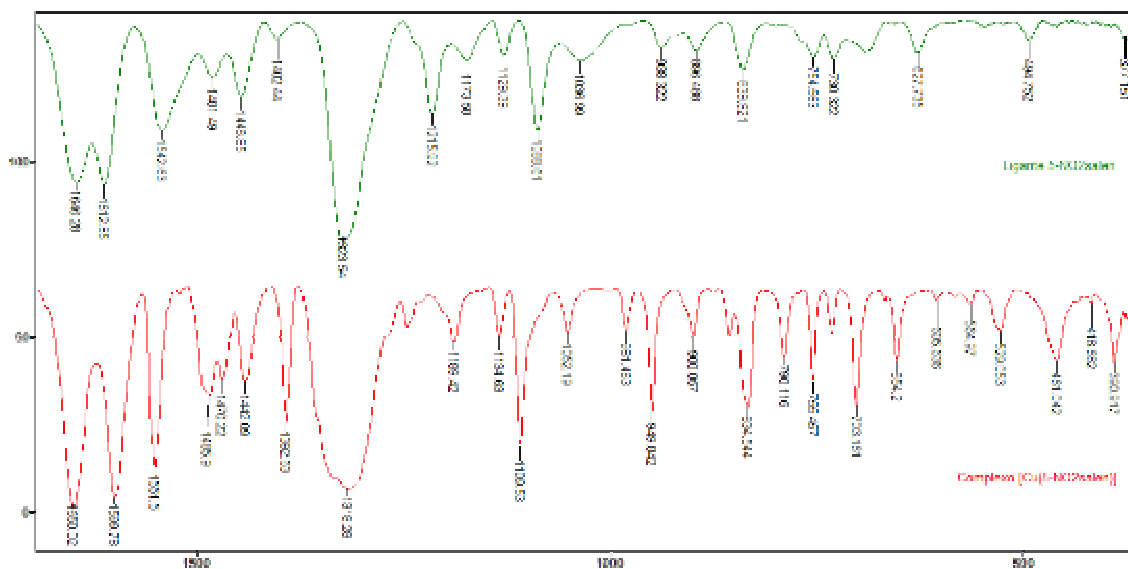


FIGURA 4.41. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 5- NO_2 salen com seu respectivo complexo.

TABELA 4.45. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

Ligante	Complexo	Atribuições
No	3557mF 3391mF	$\nu(\text{O-H})$; H_2O
No	2930f	$\nu_s(\text{C-H})$ e $\nu_{as}(\text{C-H})$; $-(\text{CH}_2)-$
2663f	-	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
2382mf 2348f	2360mf 2342f	$\nu_3\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
1646F 1613F	1650F	$\nu\text{C=N}$
1543m	1600F 1551F	$\nu\text{C=C} + \nu_{as} (\text{N=O})_2$ ArNO_2
1481f 1447mf	1486m 1470f 1442mf	$\delta_s-(\text{CH}_2)-$
1402f	1393m	$\nu\text{C-N}$
1323F	1318F	$\nu (\text{N=O})_2 \text{ArNO}_2$ $+ \nu\text{C-O}$
1215m 1173f 1129f	1189f 1135f 1109F	$\nu(\text{C-C})$; $\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-N})$;
1089m	-	$\delta\text{C-H}_{ar} + \delta\text{OH}$
1037f	1052f	$\delta-(\text{CH}_2)- + \delta\text{C-H}_{ar}$
938f	981f 950m	$\gamma\text{C-H}_{im} + \gamma\text{C-H}_{ar}$
896f	900f	$\delta-(\text{CH}_2)- + \gamma\text{O-H}$
840f	835m	$\nu(\text{C-N})$; ArNO_2

Resultados e Discussão

	790f	+ δ -(CH ₂)-
754f		
730f	755mf	γ C-H _{ar}
No	703m	γ NO ₂
628f	654mf 606f	δ C-C
495f	529f	γ C-C
376f	No	τ (C-C)
-	565f 391f	Cu-N
-	461f 419f	Cu-O

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

A formação do complexo de cobre pode ser confirmada pelo desaparecimento da banda alargada característica de uma ligação de hidrogênio entre a hidroxila e o nitrogênio imínico, indicando a desprotonação do OH e o aparecimento das bandas em 461 cm⁻¹ e 419 cm⁻¹ indicam a coordenação do oxigênio.

O deslocamento da ligação C=N para uma região de maior frequência e o aparecimento das bandas em 561 cm⁻¹ e 391 cm⁻¹ indicam a coordenação do nitrogênio do grupo imínico.

O deslocamento da ligação C-O não pôde ser devidamente avaliado, pois a banda referente ao estiramento da ligação N=O do substituinte nitro aparece na mesma região que a primeira e nos espectros do ligante e do complexo aparece uma banda alargada em 1323 cm⁻¹ e 1318 cm⁻¹ respectivamente.

TABELA 4.46. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte nitro e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm⁻¹.

Ligação	ν OH...N	C=N	ν (N=O) ₂ ArNO ₂ + ν C-O	Cu-N	Cu-O
5-NO ₂ salen	2663	1646 1613	1323	-	-
[Cu(5-NO ₂ salen)]	-	1650	1318	565 391	461 419

4.1.10.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

Resultados e Discussão

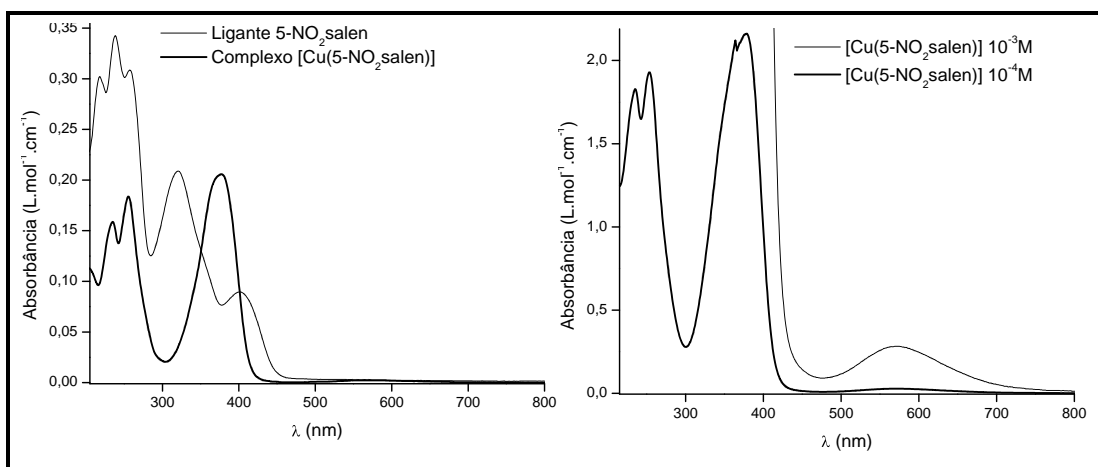


FIGURA 4.42. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligante 5-NO₂salen com seu respectivo complexo de cobre.

TABELA 4.47. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}
5-NO ₂ salen	218	30210	238	34250	257	30860	320	20890	402	8960	-	-
			235	18285	255	18370	377	20580	-	-	569	283
[Cu(5-NO ₂ salen)]	215	51100	256	25620	314	9000	404	135	-	-	-	-
			232	67630	246	68240	273	73210	361	14830	-	568
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$				

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

As transições eletrônicas características dos cromóforos C=C, aparecem na região entre 218 e 257 nm. A inclusão do grupo NO₂ no anel aromático provoca um aumento na intensidade de absorção e das frequências para as transições π - π^* (C=N) e n - π^* . As transições d - d do metal foram observadas em 569 nm.

4.1.11. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUENTES CLORO E BROMO NA POSIÇÃO 5, JUNTAMENTE COM OS COMPLEXOS [Cu(5-Clsalen)] E [Cu(5-Brsalen)]

4.1.11.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

Resultados e Discussão

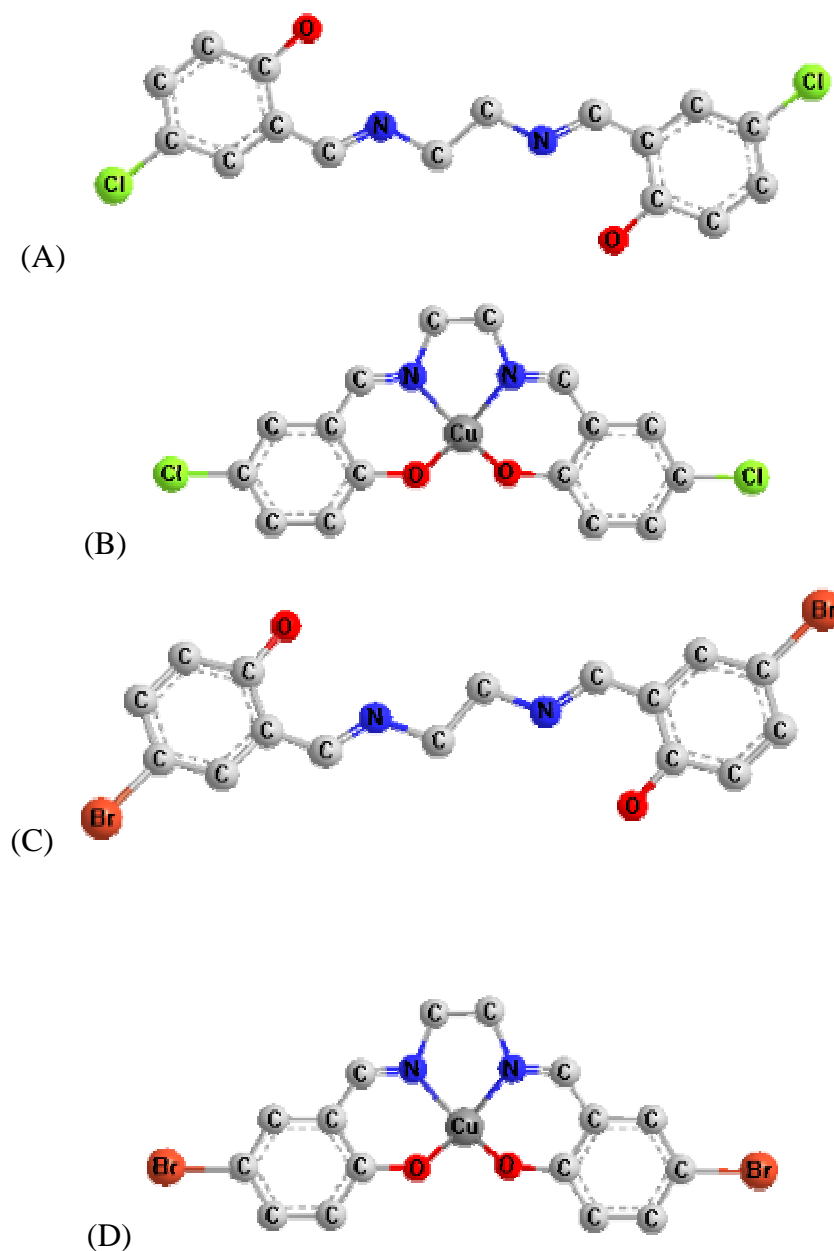


FIGURA 4.43. Visão esquemática dos ligantes com seus complexos de cobre.
 (A) ligante 5-Clsalen; (B) complexo [Cu(5-Clsalen)]
 (C) ligante 5-Brsalen; (D) complexo [Cu(5-Brsalen)]

TABELA 4.48. Dados gerais de caracterização do ligante 5-Br e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura^{2, 106, 135}.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula	$C_{16}H_{14}Cl_2N_2O_2$ $C_{16}H_{14}Br_2N_2O_2$	$CuC_{16}H_{12}Cl_2N_2O_2$ $CuC_{16}H_{12}Br_2N_2O_2$

Resultados e Discussão

Peso fórmula (g/mol)		
5-Cl	337,20	398,73
5-Br	426,10	487,63
Cor	Amarelo(s)	Verde(s)
Rendimento % 5-Cl / 5-Br	41 / 93	87 / 85
Ponto de Fusão °C		
5-Cl	155-157	306-308
5-Br	171-173	292-293
Literatura 5-Cl / 5-Br	155-157 171-173	-
C(%) H(%) N(%) 5-Cl	57,0 4,2 8,3	47,8 3,0 6,9
C(%) H(%) N(%) 5-Br	44,2 3,1 6,2	38,9 2,5 5,6
Calculado 5-Cl	57,0 4,2 8,3	48,2 3,0 7,0
Calculado 5-Br	45,1 3,3 6,6	39,4 2,5 5,7
Literatura 5-Cl	57,0 4,2 8,3	-
Literatura 5-Br	44,2 3,1 6,2	39,1 2,5 5,8

Os testes mostraram que as solubilidades dos ligantes são similares. O ligante 5-Clsalen é solúvel em acetona e acetonitrila em temperatura ambiente, parcialmente solúvel nos outros solventes testados e insolúvel em água. Após o aquecimento o ligante passou a ser solúvel em tetracloreto de carbono, permanecendo parcialmente solúvel em etanol e tolueno e insolúvel em água.

O ligante 5-Brsalen é solúvel em acetonitrila em temperatura ambiente e parcialmente solúvel em tetracloreto de carbono, tolueno, etanol, acetona e insolúvel em água. Após o aquecimento o ligante a solubilidade continuou a mesma.

Os complexos foram solubilizados por acetona e acetonitrila, parcialmente solubilizados por etanol, tolueno e tetracloreto de carbono e se mostraram insolúveis em água mesmo após o aquecimento.

4.1.11.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

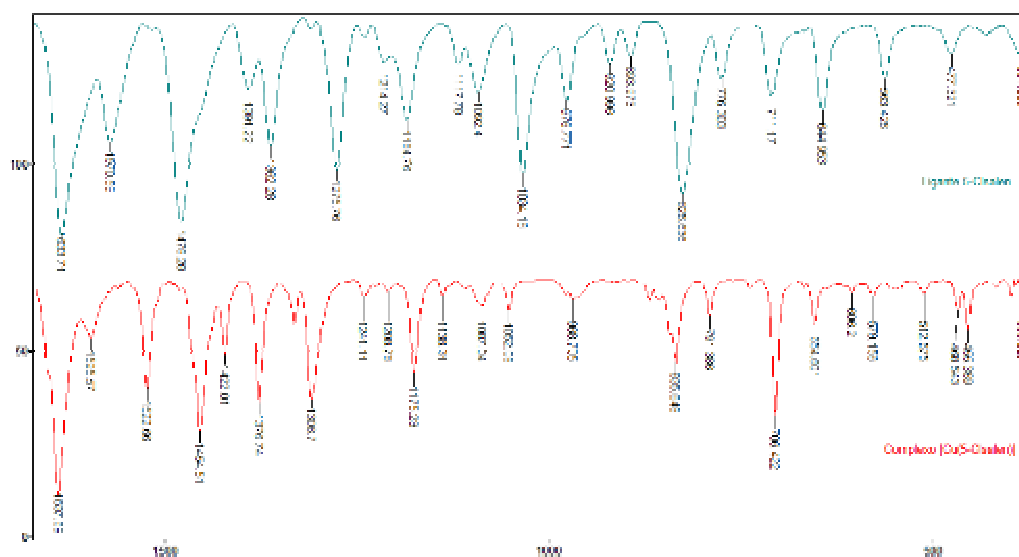


FIGURA 4.44. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm⁻¹) na região do infravermelho para o ligante 5-Clsalen com seu respectivo complexo.

Resultados e Discussão

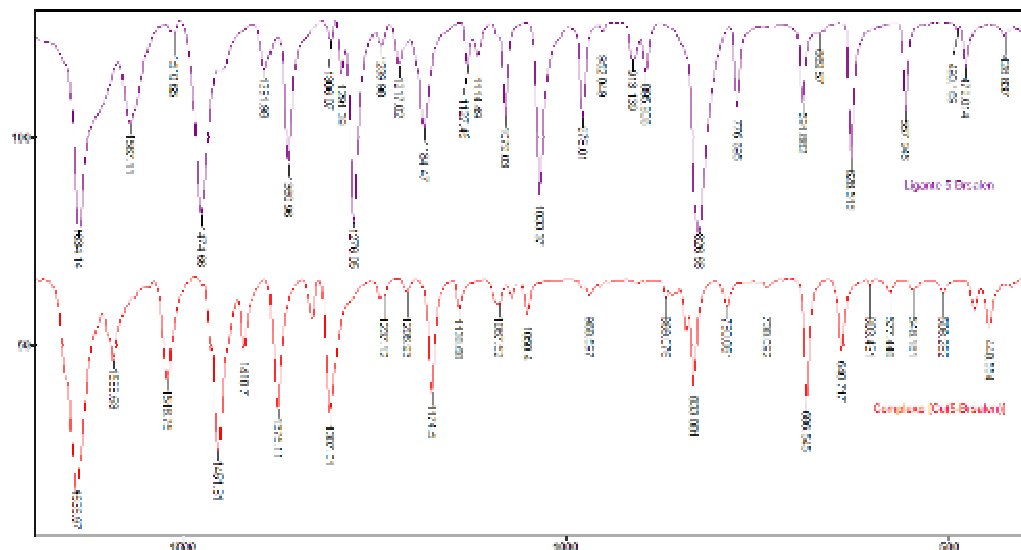


FIGURA 4.45. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 5-Brsalen com seu respectivo complexo.

TABELA 4.49. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

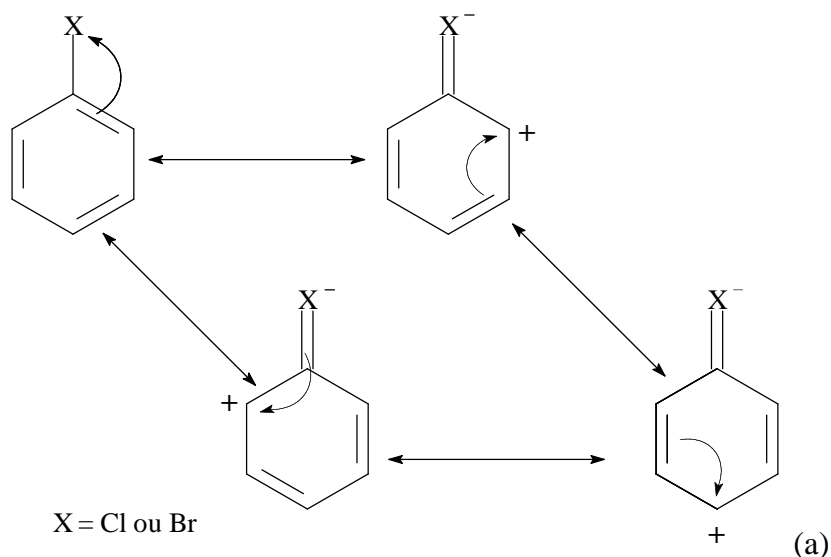
5-Clsalen	[Cu(5-Clsalen)]	5-Brsalen	[Cu(5-Brsalen)]	Atribuições
No	3447mf	3437mf	3446mf	ν (O-H); H ₂ O
3074f	3071f	3065f	3069f 3045f	ν (C-H) _{ar}
2939f	2952f	2936f	2950f	ν_s (C-H) e
2902f	2918f	2902f	2917f	ν_{as} (C-H);
2873f	2853f	2872f	2849f	-(CH ₂)-
2623f	-	2617f	-	ν OH...N
2359mf	2360f 2342f	No	2362f	ν_3 O-CO (CO ₂)
1634F	1638F	1634F	1637F	ν C=N
1571mf	1596f 1523m	1567mf 1510f	1588f 1519m	ν C=C
1478F	1454mF 1422f	1475F	1452F 1419f	δ_s -(CH ₂)-
1391f	1377m	1392f	1375m	ν C-N
1362m	1330f	1361m	1330f	δ_s -(CH ₂)-
1307m	1308m	1306f	1307m	ν C-O
1276mF	-	1276F	-	δ O-H
1214f	1209f	1217f	1207f	ν (C-C);
1185m	1175mf	1184mf	1174m	ν (C-O) e

Resultados e Discussão

1118f	1138mf	1127f 1114f	1139f	v(C-N);
1092mf	1087f	1079mf	1087f	vCl-Ph / vBr-Ph
1034mF 977m 921f	1052f 968f	1033mF 978mf 913f	1050f 969f	δ -(CH ₂)- + δ C-H _{ar}
894f 827F 711mf	836mf 706mF	896f 827F 777mf	869f 833mf 790f 738f	δ -(CH ₂)-
776f	791f	-	-	vC-Cl
-	-	692mf	686mf	vC-Br
645m	655f	628m	641f	δ C-C
563f 477f 430f	543f 468f	558mf 479f 429f	548f 467f	γ C-C
384f 347f	399f 383f	399f	399f 378f	τ (C-C)
-	606f 579f 512f	-	603f 577f 508f	Cu-N
-	418f 455f	-	419f 448f	Cu-O

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

Como resultado dos efeitos, indutivo e mesomérico das substituições no anel aromático, é possível observar um grande deslocamento na frequência da ligação C-O que é fortemente afetada por estes na posição 5, conforme pode ser visto nos esquemas abaixo.



Resultados e Discussão

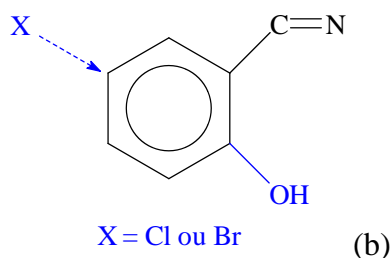


FIGURA 4.46. (a) Visão esquemática dos efeitos indutivos e mesomérico do substituinte nitro na posição 5 do anel aromático.

(b) Esquema da influência do substituinte ao ocupar a posição 5 no ligante.

TABELA 4.50. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituinte 5-Cl e 5-Br e o ligante salen. Frequências em cm^{-1} .

Ligação	C=N cm^{-1}	C-O cm^{-1}
salen	1636	1283
5-Clsalen	1634	1306
5-Brsalen	1634	1307

O espectro vibracional para os complexos apresentou mudanças quando comparado ao dos ligantes referentes à coordenação dos nitrogênios e dos oxigênios.

Pela Tabela 4.51 podemos acompanhar os deslocamentos das bandas.

Tabela 4.51. Comparação dos valores encontrados para as bandas dos ligantes com substituinte 5-Cl e 5-Br e seus respectivos complexos de cobre, frequências em cm^{-1} .

Ligação	$\nu_{\text{OH}\cdots\text{N}}$	C=N	C-O	Cl-Ph / Br-Ph	C-Cl C-Br	Cu-N	Cu-O
5-Clsalen	2623	1634	1307	1092	776	-	-
[Cu(5-Clsalen)]	-	1638	1308	1087	791	606 579 512	418 455
5-Brsalen	2617	1634	1306	1079	692	-	-
[Cu(5-Brsalen)]	-	1637	1307	1087	686	603 577 508	419 448

As bandas na região de 2600 cm^{-1} características das ligações de hidrogênio intramolecular presentes nos ligantes, desaparecem nos complexos;

Resultados e Discussão

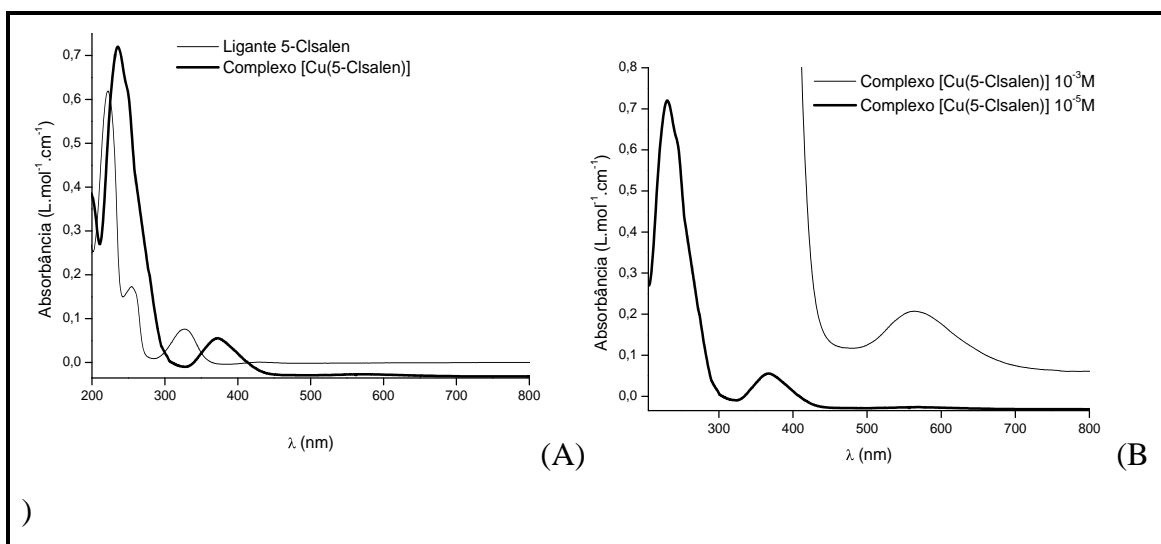
As bandas referentes à ligação C=N sofrem um ligeiro deslocamento após a coordenação do nitrogênio, para maiores frequências, possivelmente devido aos acoplamentos entre as vibrações desta ligação com outras da vizinhança;

A coordenação do oxigênio não implicou em grandes alterações na frequência de vibração da ligação C–O;

Surgiram bandas características das ligações dos substituintes com o anel aromático, em torno de 1080 cm^{-1} e 700 cm^{-1} .

Foram observadas também, na região de menor frequência, as bandas características das ligações Cu–N e Cu–O.

4.1.11.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS



Resultados e Discussão

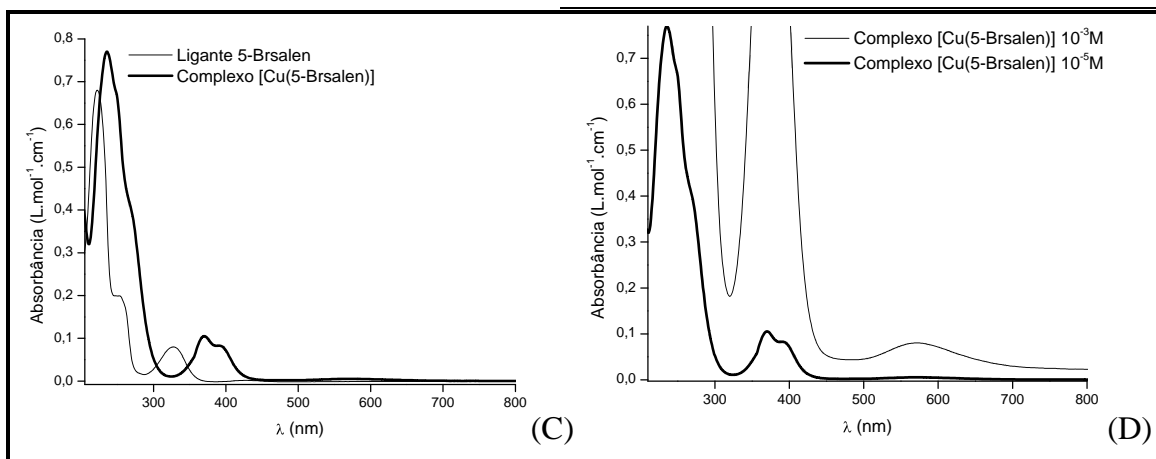


FIGURA 4.46. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para os ligantes com seus respectivos complexos de cobre.

(A) Sobreposição ligante/complexo 5-Clisalen em concentração de 10^{-5} M em acetonitrila.

(B) Sobreposição complexo/complexo [Cu(5-Clisalen)] em diferentes concentrações 10^{-3} M e 10^{-5} M em acetonitrila.

(C) Sobreposição ligante/complexo 5-Brsalen em concentração de 10^{-5} M em acetonitrila.

(D) Sobreposição complexo/complexo [Cu(5-Brsalen)] em diferentes concentrações 10^{-3} M e 10^{-5} M em acetonitrila.

TABELA 4.52. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}	λ ϵ_{\max}
5-Clisalen	222	254	327	418	-
	61930	17300	7289	305	-
[Cu(5-Clisalen)]	238		372		569
	47630		5150		207
5-Brsalen	222	253om	327	418	-
	68030	19920	7990	331	-
[Cu(5-Brsalen)]	235	251om	370	390om	569
	77000	64590	10530	8290	409
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ TCML	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

Os espectros eletrônicos dos compostos com substituinte cloro ou bromo na posição 5, apresentam as transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ deslocadas para uma região de

Resultados e Discussão

maior comprimento de onda, quando comparadas com os compostos sem substituinte (salen), as transições dos cromóforos C=C do anel aromático aparecem na mesma faixa do espectro para ambos, assim como as transições *d-d* do metal. O ombro que aparece em 390 nm para o complexo com substituinte bromo na posição 5 pode ser atribuído a transferência de carga entre o metal e o ligante.

4.12. COMPARAÇÃO DOS EFEITOS DOS SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO 5 DOS COMPOSTOS

TABELA 4.53. Comparação entre os valores encontrados para as ligações C=N e C–O dos ligantes com diferentes substituintes na posição 5 e o ligante salen.

Ligação	C=N cm ⁻¹	C–O cm ⁻¹
salen	1636	1283
5-MeOsalen	1639	1275
5-NO ₂ salen	1646 1613	1323
5-Clsalen	1634	1306
5-Brsalen	1634	1307

Os substituintes na posição 5 apresentam as mesmas formas de atuação dos efeitos indutivo e mesomérico que os substituintes na posição 3 devendo assim afetar exclusivamente a frequência vibracional da ligação C–O, a alteração na frequência da ligação C=N para o substituinte nitro pode ser atribuída ao efeito do acoplamento com o estiramento assimétrico da ligação N–O, do grupo NO₂ que aparece na mesma região.

A frequência da ligação C–O, é deslocada para regiões de maior ou menor energia de acordo com o substituinte analisado.

Fazendo uso dos parâmetros de Hammett³⁰, podemos observar que o MeO doador de elétrons ($\sigma_p = -0,27$), provoca um deslocamento para uma região de menor energia, enquanto o NO₂ ($\sigma_p = 0,78$), Cl ($\sigma_p = 0,23$), e Br ($\sigma_p = 0,23$) retiradores de elétrons irão provocar um deslocamento considerável para regiões de maior energia.

TABELA 4.54. Comparação entre as frequências das transições eletrônicas calculadas para os compostos com diferentes substituintes na posição 5.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ	λ
----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Resultados e Discussão

	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
Salen	215		256		314	404	-
	51100		25620		9000	135	-
5-MeOsalen	215om	230	257om		343	434om	-
	38070	46700	15530		9020	930	-
5-NO ₂ salen	218	238	257		320	402	-
	30210	34250	30860		20890	8960	-
5-Clsalen	222		254		327	418	-
	61930		17300		7289	305	-
5-Brsalen	222		253om		327	418	-
	68030		19920		7990	331	-
[Cu(salen)]		232	246	273	361		568
		67630	68240	73210	14830	-	413
[Cu(5-MeOsalen)]		232	256om	274om	397		568
		54610	39320	29050	11150	-	453
[Cu(5-NO ₂ salen)]		235	255		377		569
		18285	18370		20580	-	283
[Cu(5-Clsalen)]		238			372		569
		47630			5150	-	207
[Cu(5-Brsalen)]		235	251om		370	390om	569
		77000	64590		10530	8290	409
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ TCML	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Os ligantes 5-MeO e 5-NO₂ apresentam as bandas referentes às transições do cromóforo C=C do anel aromático, na região de 220, 230 e 250 nm. Para os ligantes 5-Cl e 5-Br, a transição na região de 230 nm não foi observada.

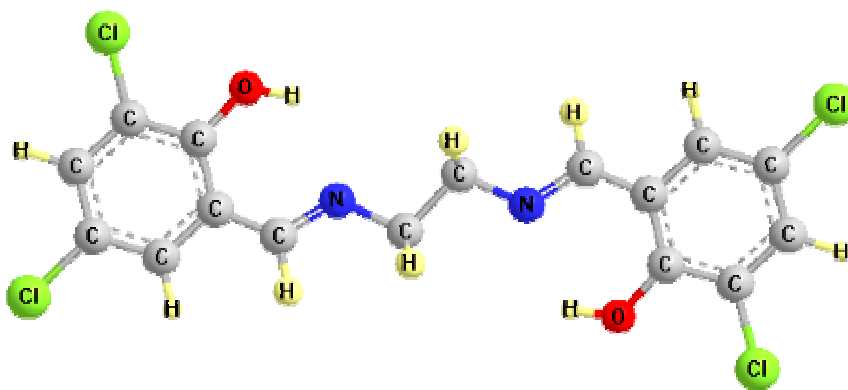
Ainda em relação ao cromóforo C=C, todos os complexos com substituintes na posição 5 apresentam apenas duas bandas atribuídas a este, com exceção do complexo com substituinte metoxi que apresenta assim como o [Cu(salen)] uma transição em torno de 273.

As transições $\pi\text{-}\pi^*$ do cromóforo C=N que só ocorrem devido à conjugação com o anel aromático aparecem deslocadas para um maior comprimento de onda nos complexos.

As transições $d\text{-}d$, específicas do centro metálico não sofrem influência da inclusão do substituinte.

**4.1.13. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE CLORO (Cl)
NAS POSIÇÕES 3 E 5 SIMULTANEAMENTE E SEU RESPECTIVO
COMPLEXO**

4.1.13.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO



Resultados e Discussão

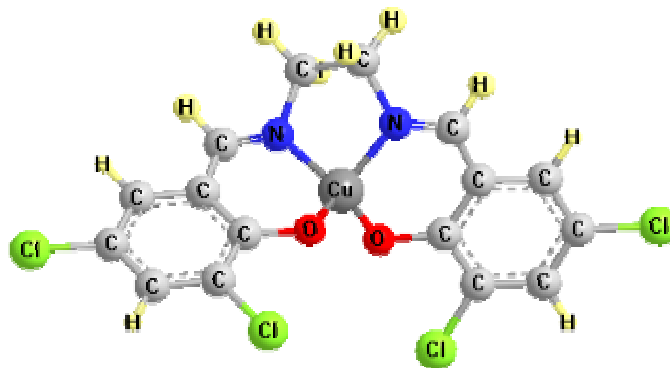


FIGURA 4.47. Visão esquemática do ligante 3,5-Clsalen, com seu complexo de cobre.

TABELA 4.55. Dados gerais de caracterização do ligante 3,5Clsalen e seu respectivo complexo de cobre.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula	$C_{16}H_{12}N_2O_2Cl_4$	$CuC_{16}H_{10}N_2O_2Cl_4$
Peso fórmula (g/mol)	4056,09	467,62
Cor	Amarelo	Marrom
Rendimento %	86	89
Ponto de Fusão °C	208-210	> 360
Literatura ²	208-210	-
C(%) H(%) N(%)	47,0 2,7 6,7	46,7 2,1 5,9
Calculado	47,3 3,0 2,9	41,1 2,2 6,0
Literatura ²	47,0 2,7 6,7	-

Os testes de solubilidade destes compostos mostraram que o ligante é parcialmente solúvel em todos os solventes testados com exceção da água, onde este se mostrou insolúvel quando o teste é realizado em temperatura ambiente. Após o aquecimento, o ligante passou a ser solúvel em acetonitrila apenas e continuou parcialmente solúvel nos outros (etanol, acetona, tolueno e tetracloreto) e insolúvel em água.

O complexo apresenta uma solubilidade bastante limitada, é insolúvel em água, acetona, tolueno e tetracloreto de carbono, é pouco solúvel em etanol e acetonitrila em temperatura ambiente. Após o aquecimento, este é solubilizado apenas por acetonitrila, permanecendo da mesma maneira com os demais solventes.

4.1.13.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

Resultados e Discussão

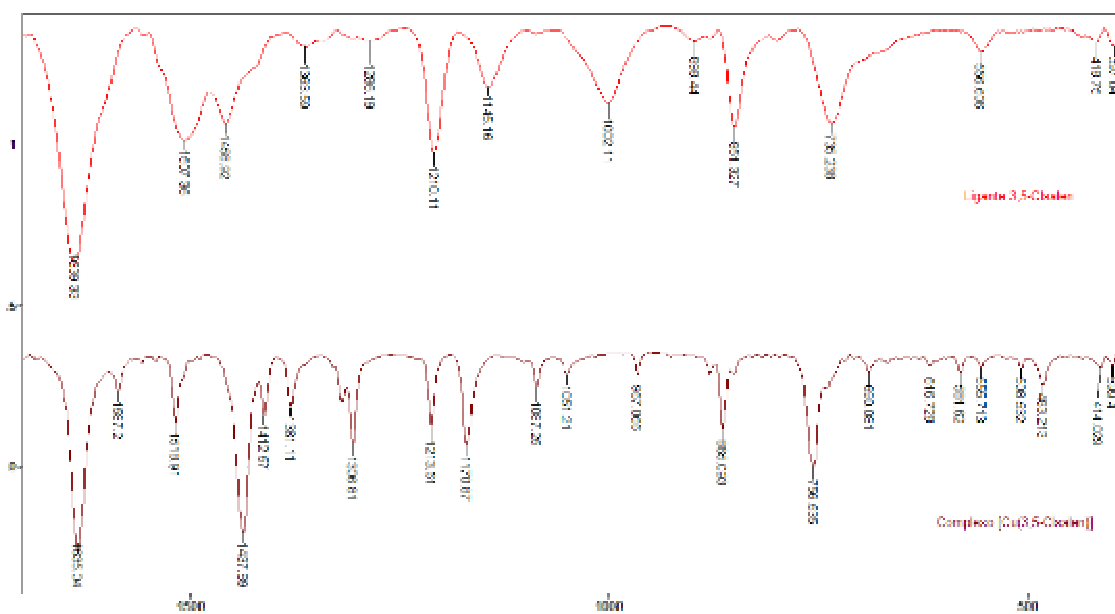


FIGURA 4.48. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 3,5-Clsalen com seu respectivo complexo.

TABELA 4.56. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

3,5-Clsalen	[Cu(3,5-Clsalen)]	Atribuições
3437f	3442mf	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3045f	3075f	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
3018f	No	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}}$
2940f	2920f	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e
2882f		$\nu_{\text{as}}(\text{C-H}); -(\text{CH}_2)-$
2560f	-	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
No	2360mf 2335f	$\nu\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
1639F	1635F	$\nu\text{C=N}$
1507m	1587f 1519mf	$\nu\text{C=C}$
1459mf	1438F	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
No	1412f	$\nu\text{C-N}$
1363f	1381f	$\nu\text{C-O}$
1286f	-	$\delta\text{O-H}$
1210m	1214mf	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C-O})$

Resultados e Discussão

1145mf	1171mf	e v(C-N);
No	1087f	vCl-Ph
No	1051f	δ C-H _{ar}
1002mf	No	δ -(CH ₂)- + δ C-H _{ar}
No	967mf	γ C-H _{im}
899f	881f	δ -(CH ₂)-
851mf	865mf	
735mf	756m	vC-Cl
No	690f	γ C-H _{ar}
No	662f	v ₂ O-CO (CO ₂)
556f	556f	δ C-C
418f	414f	τ (C-C)
397f	398f	
-	616f	
-	582f	Cu-N
-	508f	
-	483f	Cu-O
-	434f	

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

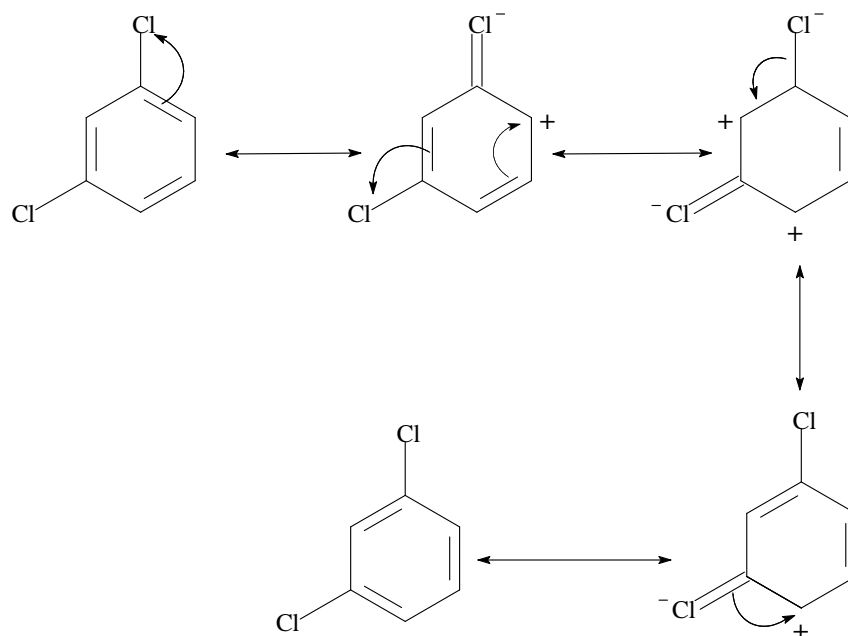


FIGURA 4.49. Visão esquemática dos efeitos do substituinte Cl nas posições 3 e 5 do anel aromático simultaneamente.

Resultados e Discussão

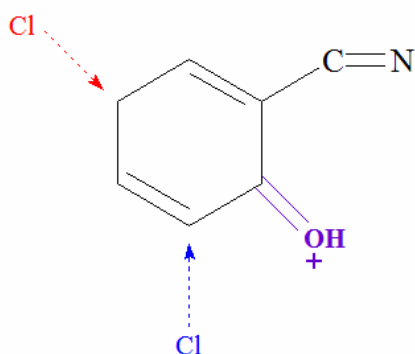


FIGURA 4.50. Esquema da influência do substituinte ao ocupar as posições 3 e 5 no ligante.

A ligação C=N permanece quase sem modificações, uma vez que os efeitos dos substituintes estão todos direcionados para a ligação C–O, esta por sua vez sofre os efeitos dos substituintes que provocam uma deficiência eletrônica no carbono, como consequência ocorre um encurtamento da ligação C–O, que se torna mais forte, o que leva ao aumento da frequência vibracional.

TABELA 4.57. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte cloro e o ligante salen, frequências em cm^{-1} .

Ligação	C=N cm^{-1}	C–O cm^{-1}
salen	1636	1283
3,5-Clsalen	1639	1363

Sobre a formação do complexo podemos observar que a deformação no plano referente à ligação C–H do grupo imínico não foi observada para o complexo e a deformação fora do plano não foi observada no caso do ligante.

Ocorreu o desaparecimento da ligação em 2560 cm^{-1} , própria das ligações de hidrogênio entre o grupo OH e N.

A ligação C=N apresentou uma banda deslocada para uma região de menor frequência como é esperado para a maioria das bases de Schiff depois da coordenação do nitrogênio.

Resultados e Discussão

A banda referente à ligação C–O, devido a uma combinação dos efeitos do substituinte na posição 3 e na posição 5, os quais apontam para esta ligação, tem sua frequência deslocada para uma região mais alta.

As bandas referentes às ligações C–Cl foram identificadas e as bandas pertencentes às ligações M–L também foram devidamente localizadas.

TABELA 4.58. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte cloro e seu complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .

Ligação	(C–H) _{im}	OH ⁺ –N	C=N	C–O	Cl–Ph	C–H _{im}	C–Cl	Cu–N	Cu–O
3,5-Cl salen	3018	2560	1639	1363	1093	968	735	-	-
[Cu(3,5-Cl salen)]		1635	1635	1381	1087	967	756	616 582 508	483 434

4.1.13.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

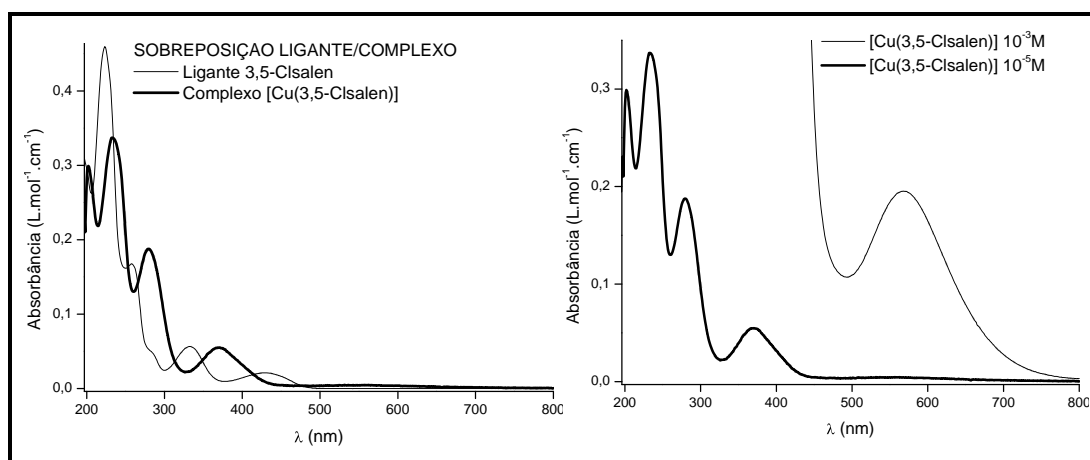


FIGURA 4.51. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligante 3,5-Cl salen com seu respectivo complexo de cobre.

Resultados e Discussão

TABELA 4.59. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
3,5-Clisalen		223	2580m	332	429	
		45950	16750	5106	1952	
[Cu(3,5-Clisalen)]	202	233	280	371		568
	29898	33711	18671	5482		196
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

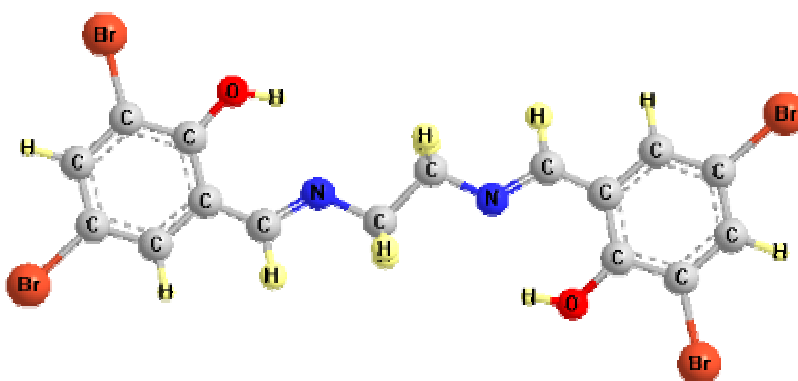
λ (nm); ϵ_{\max} ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

Pela tabela 4.59 podemos notar as transições $\pi-\pi^*$ dos cromóforos C=C e C=N que após a formação do complexo todas apresentam um deslocamento batocrômico conforme esperado devido à coordenação do oxigênio e nitrogênio.

Foram observadas também as bandas referentes às transições $n-\pi^*$ do par de elétrons livres do nitrogênio e dos elétrons d do metal.

4.1.14. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE BROMO (Br) NAS POSIÇÕES 3 E 5, JUNTAMENTE COM O RESPECTIVO COMPLEXO DE COBRE

4.1.14.1 DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO



Resultados e Discussão

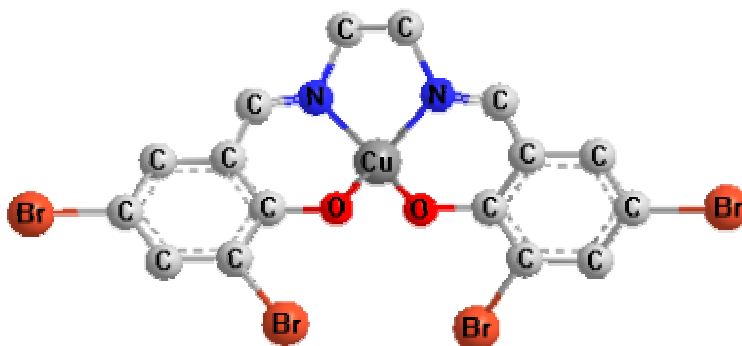


FIGURA 4.52. Visão esquemática do ligante 3,5Brsalen e seu complexo [Cu(3,5-Brsalen)].

TABELA 4.60. Dados gerais de caracterização do ligante 3,5-Brsalen e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula	$C_{16}H_{12}N_2O_2Br_4$	$CuC_{16}H_{10}N_2O_2Br_4$
Peso fórmula (g/mol)	583,89	645,42
Cor	Amarelo	Marrom
Rendimento %	89	84
Ponto de Fusão °C	238-241	259-261
Literatura ²	238-241	-
C(%) H(%) N(%)	33,1 2,2 4,9	29,5 1,6 4,4
Calculado	32,9 2,1 4,8	29,8 1,6 4,3
Literatura ²	33,1 2,2 4,9	-

Os testes de solubilidade mostraram que em temperatura ambiente o ligante é insolúvel em água e parcialmente solúvel em todos os outros solventes testados. Os testes realizados com aquecimento quase não alteraram estes resultados, o composto mostrou-se solúvel em acetonitrila apenas.

O complexo da mesma forma que o ligante, foi solubilizado apenas por acetonitrila e com aquecimento.

4.1.14.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

Resultados e Discussão

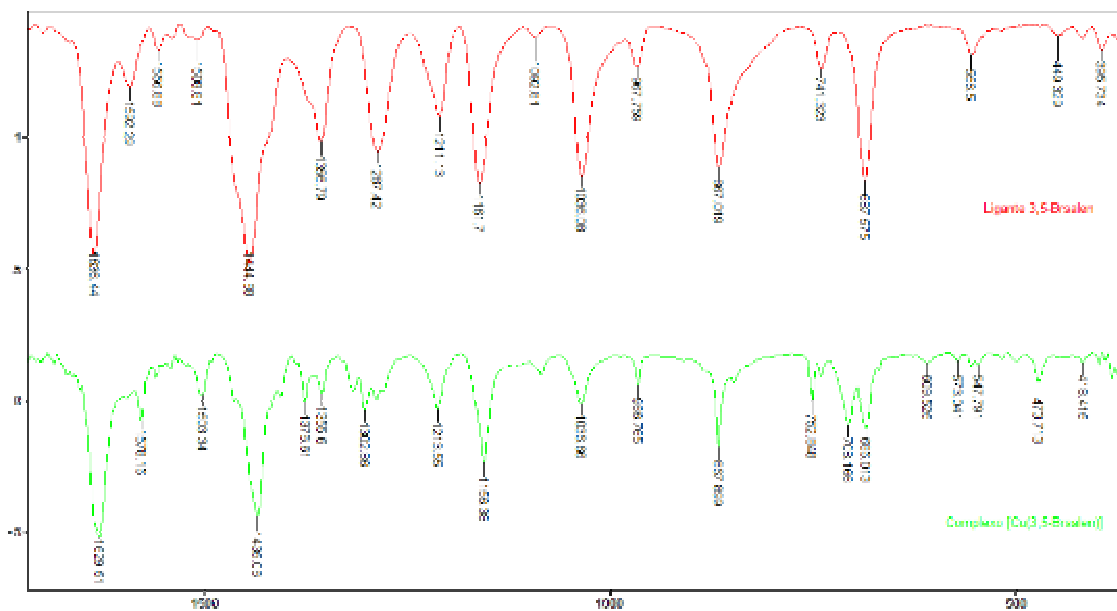


FIGURA 4.53. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 3,5-Brsalen com seu respectivo complexo.

TABELA 4.61. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

3,5-Brsalen	[Cu(3,5-Brsalen)]	Atribuições
No	3443mf	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3069mf	3067f	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
2887mf	2916f	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e
2853mf	2854f	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H}); -(\text{CH}_2)-$
2515f	-	$\nu\text{OH}^{\cdots}\text{N}$
No	2364f	$\nu\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
	2341f	
1636F	1629F	$\nu\text{C=N}$

Resultados e Discussão

1592f	1578f	vC=C
1557f	1503f	
1509f		
1444F	1435F	$\delta_s-(CH_2)-$
No	1377f	vC-N
1357m	1356f	vC-O
1287m	-	$\delta O-H$
1211mf	1213mf	v(C-C); v(C-O) e v(C-N);
1162mF	1156m	
1093f	1087f	vBr-Ph
1036mf	1037mf	$\delta C-H_{ar}$
968f	967f	$\gamma C-H_{im}$
867m	868m	$\delta-(CH_2)-$
741f	752f	$\gamma C-H_{ar}$
687mF	686mf	vC-Br
556f	555f	$\delta C-C$
449f	No	$\gamma C-C$
419f	419f	$\tau(C-C)$
395f	399f	
-	609f	Cu-N
	573f	
	548f	
-	501f	Cu-O
	474f	

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

As figuras 4.54 e 4.55 abaixo ilustram o posicionamento dos substituintes e como eles afetam o restante do composto.

Resultados e Discussão

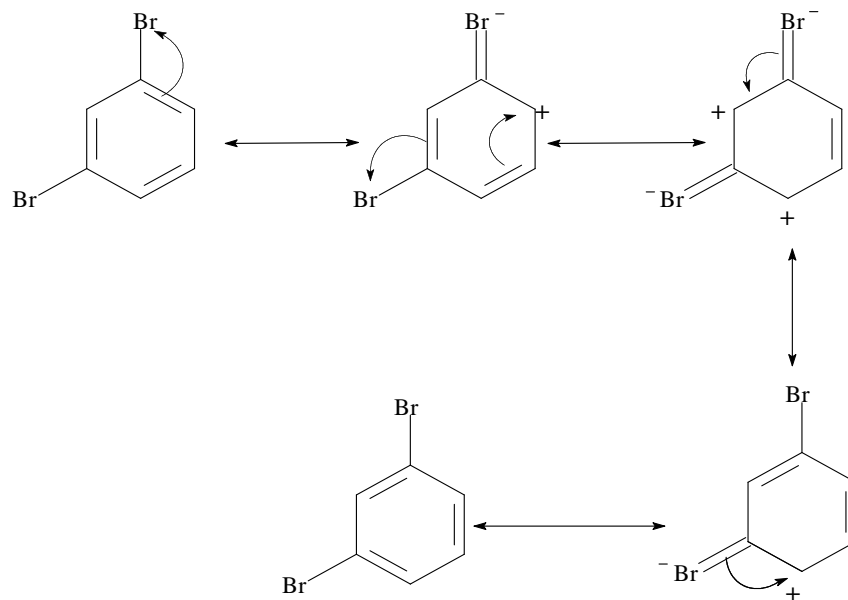


FIGURA 4.54. Visão esquemática genérica, dos efeitos indutivos e mesomérico do substituinte bromo, nas posições 3 e 5 do anel aromático.

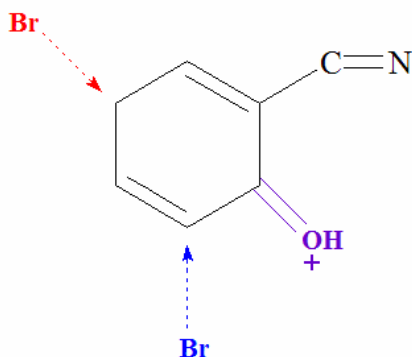


FIGURA 4.55. Esquema da influência do substituinte ao ocupar as posições 3 e 5 simultaneamente no ligante.

TABELA 4.62. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte bromo e o ligante salen, frequências em cm^{-1} .

Ligação	C=N cm^{-1}	C-O cm^{-1}
salen	1636	1283
3,5-Brsalen	1636	1357

Ao analisarmos os substituintes nas posições 3 e 5, podemos observar que ambos direcionam os efeitos para a mesma ligação C-O que deve sofrer um

Resultados e Discussão

deslocamento considerável para uma região de maior frequência, em virtude da grande deficiência eletrônica no carbono desta ligação.

TABELA 4.63. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituintes 3,5-Br e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .

Ligação	OH ^{im} -N	C=N	C-O	Br-Ph	C-H _{im}	C-Br	Cu-N	Cu-O
3,5-Brsalen	2515	1636	1357	1093	968	687	-	-
[Cu(3,5-Brsalen)]	-	1629	1356	1087	967	686	609 573 548	501 474

Como comprovação da obtenção do complexo, podemos citar:

O desaparecimento da banda alargada característica de uma ligação de hidrogênio entre a hidroxila e o nitrogênio imínico, indicando a desprotonação do OH.

O deslocamento da ligação C=N para uma região de menor frequência, como consequência da coordenação do nitrogênio.

O aparecimento das bandas em 609 cm^{-1} , 573 cm^{-1} e 548 cm^{-1} que indicam a coordenação do nitrogênio do grupo imínico.

E o aparecimento das bandas em 501 cm^{-1} e 474 cm^{-1} que indicam a coordenação do oxigênio.

Foram observados ainda, a ausência de um deslocamento da ligação C-O o que pode ser atribuído ao efeito estérico do átomo de bromo na posição 3 e as bandas referentes à ligação C-Br.

Resultados e Discussão

4.1.14.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

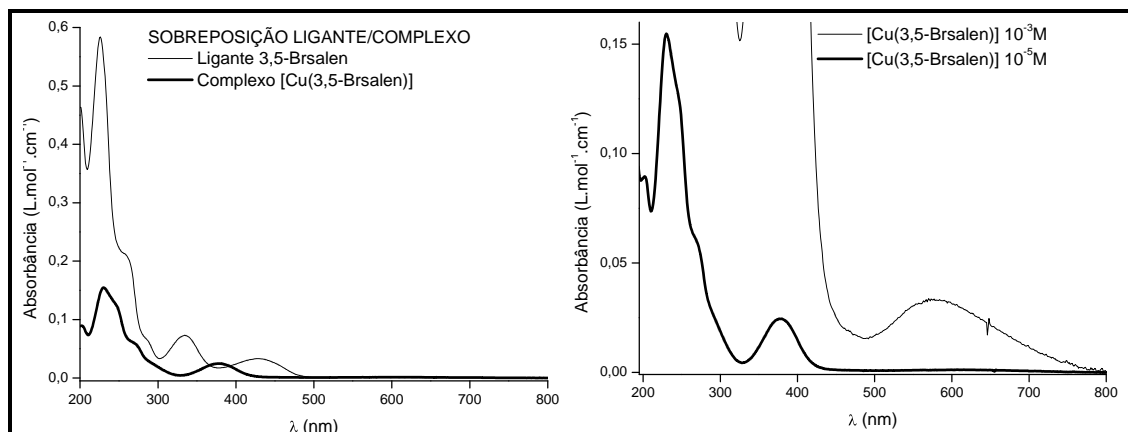


FIGURA 4.56. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para o ligante 3,5-Brsalen com seu respectivo complexo de cobre.

TABELA 4.64. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
3,5-Brsalen	200	226	260om	334	426	-
	46370	58400	20900	6313	2859	-
[Cu(3,5-Brsalen)]	202	230	270om	377	-	569
	8954	15741	5940	2447	-	337
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

Para este composto foram observadas três transições referentes ao cromóforo C=C do anel aromático, aos quais são correspondentes às três transições observadas para o benzeno, porém por efeito das substituições no anel estas estão deslocadas para uma região de maior frequência. Este mesmo deslocamento é observado para as bandas que envolvem o grupo imino, $\pi-\pi^*$ do cromóforo C=N e $n-\pi^*$ do par de elétrons não ligantes do nitrogênio.

A transição $d-d$ não sofre alteração quando comparada com o complexo sem substituinte.

Resultados e Discussão

4.1.15. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUENTES IODO NAS POSIÇÕES 3 E 5, JUNTAMENTE COM O COMPLEXO [Cu(3,5-Isalen)]

4.1.15.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

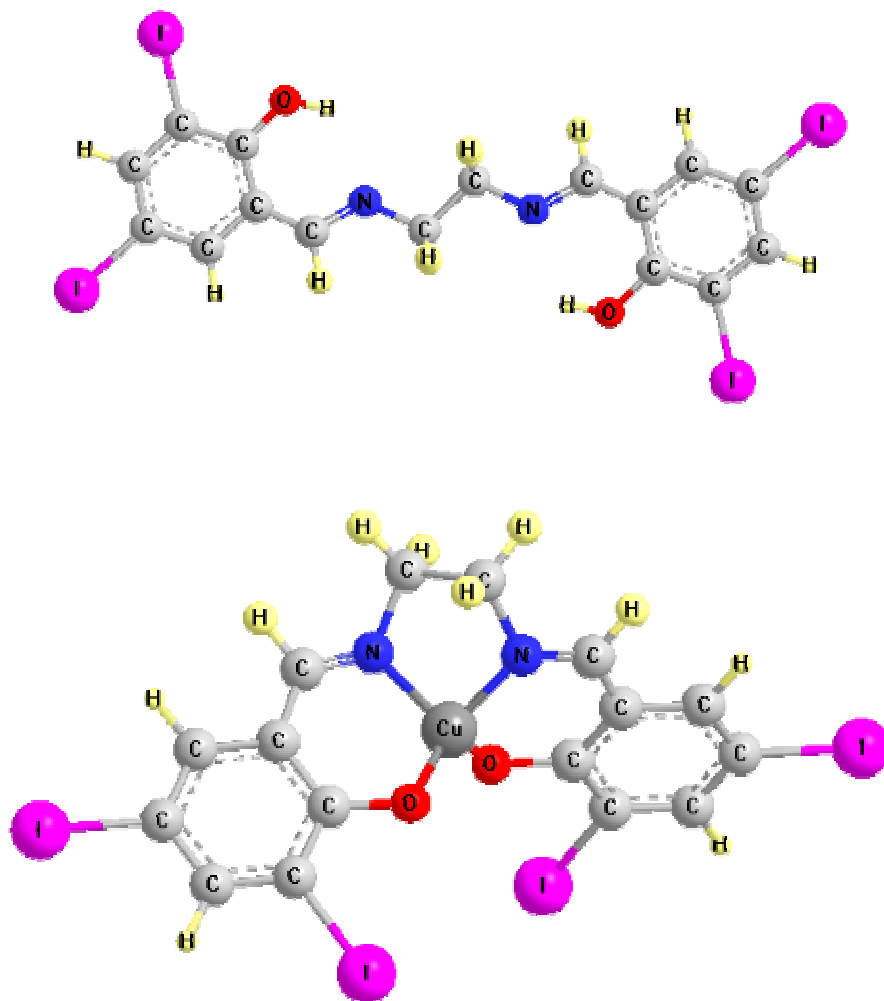


FIGURA 4.57. Visão esquemática do ligante com seu complexo de cobre.

Resultados e Discussão

TABELA 4.65. Dados gerais de caracterização do ligante 3,5-Isalen e seu respectivo complexo de cobre em comparação com a literatura.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula	$C_{16}H_{12}N_2O_2I_4$	$CuC_{16}H_{10}N_2O_2I_4$
Peso fórmula (g/mol)	771,9	833,42
Cor	Amarelo	Marrom
Rendimento %	55	62
Ponto de Fusão °C	240-242	309-310
Literatura ²	240-242	-
C(%) H(%) N(%)	24,6 1,6 3,3	22,7 1,3 3,5
CALCULADO	24,9 1,6 3,6	23,1 1,2 3,4
LITERATURA ²	24,6 1,6 3,3	-

O ligante 3,5-Isalen não é solúvel nenhum solvente testado em temperatura ambiente. Quando o teste é realizado com aquecimento este passa a ser solúvel em acetonitrila e permanece insolúvel nos demais solventes.

Para o complexo observou-se o mesmo comportamento.

4.1.15.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

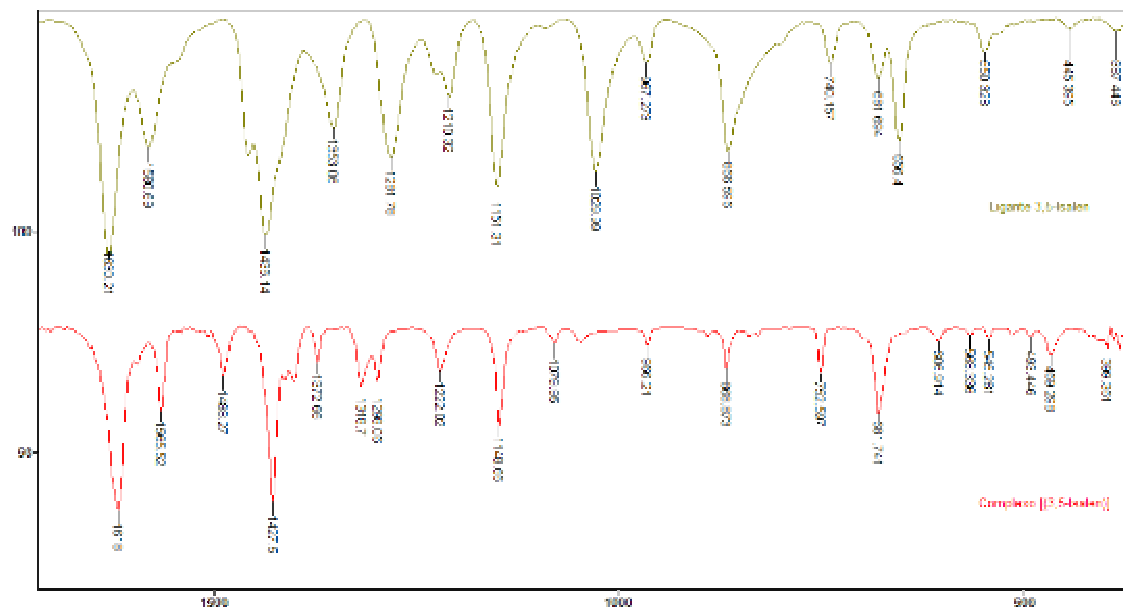


FIGURA 4.58. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 3,5-Isalen com seu respectivo complexo.

Resultados e Discussão

TABELA 4.66. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

3,5-Isalen	[Cu(3,5-Isalen)]	Atribuições
No	3442f	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3052f	3041f	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
2882f	2910f	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e
2846f		$\nu_{\text{as}}(\text{C-H}); -(\text{CH}_2)-$
2501f	-	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
No	2363f	$\nu_3\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
	2336f	
1630F	1618F	$\nu\text{C=N}$
1581mf	1565mf	$\nu\text{C=C}$
No	1488f	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1436F	1427F	$\nu\text{C-N}$
1353mf	1373f	$\nu\text{C-O}$
1282m	-	$\delta\text{O-H}$
1210mf	1222f	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C-O})$
1151mF	1149mf	e $\nu(\text{C-N});$
1030mF	1080f	$\delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
967f	966f	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$
867m	869mf	$\delta-(\text{CH}_2)-$
740f	753mf	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
656m	No	$\delta\text{C-C}$
550f	545f	$\nu\text{C-I}$
445f	No	$\gamma\text{C-C}$
387f	384f	$\tau(\text{C-C})$
-	607f	Cu-N
	568f	
	516f	
-	493f	Cu-O
	469f	

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; $()_{\text{ar}}$ = aromático, $()_{\text{im}}$ = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

Resultados e Discussão

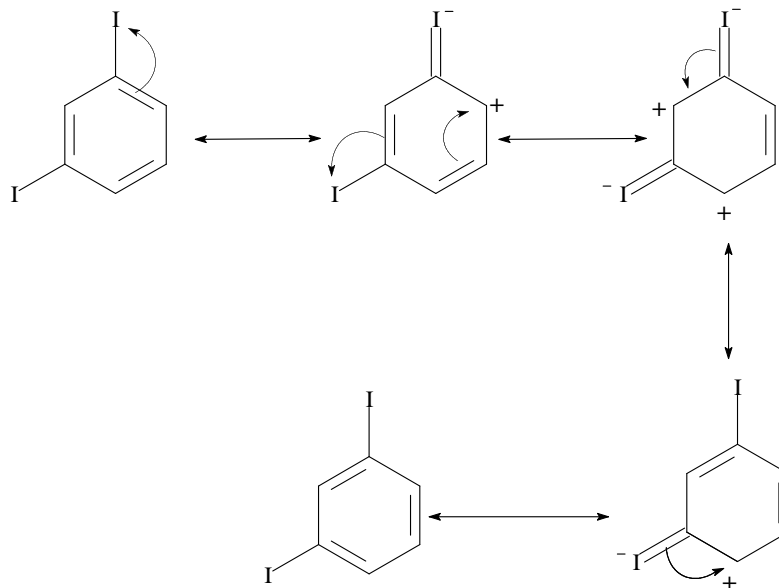


FIGURA 4.59. Visão esquemática dos efeitos indutivo e mesomérico do substituinte iodo nas posições 3 e 5 do anel aromático.

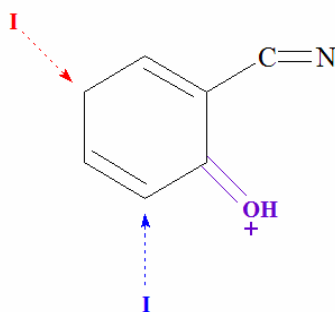


FIGURA 4.60. Esquema da influência do substituinte ao ocupar as posições 3 e 5 no ligante.

Os efeitos mesomérico e indutivo provocam um deslocamento da frequência de vibração da ligação C–O para valores mais altos, já a frequência de vibração da ligação C=N permanece inalterada. Neste ligante deve ser considerado ainda o efeito estérico provocado pelo átomo de iodo na posição 3.

TABELA 4.67. Comparação dos valores observados para o ligante com substituinte 3,5-I e o ligante salen. Frequências em cm^{-1} .

Ligação	C=N cm^{-1}	C–O cm^{-1}
salen	1636	1283
3,5-Isalen	1630	1353

Resultados e Discussão

As mudanças referentes à coordenação dos nitrogênios e dos oxigênios foram observadas pela comparação do espectro do ligante e do complexo.

Pela Tabela 4.68 podemos acompanhar o deslocamento das bandas.

TABELA 4.68. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituintes 3,5-Br e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .

Ligação	OH ^{im} -N	C=N	C-O	C-H _{im}	C-I	Cu-N	Cu-O
3,5-Isalen	2501	1630	1353	967	550	-	-
[Cu(3,5-Isalen)]	-	1618	1373	966	545	607 568 516	493 469

De início pode ser notado o desaparecimento da banda alargada com centro em 2501 cm^{-1} , que sugere a desprotonação do grupo OH e a coordenação do oxigênio, que é evidenciada pelo deslocamento da frequência vibracional da ligação C-O. O deslocamento da banda característica da ligação C=N para uma região de menor frequência indica a coordenação do nitrogênio imínico.

As bandas características de ligação Cu-N e Cu-O foram observadas na região de menor frequência do espectro. Foram ainda identificadas as estiramentos da ligação C-I.

4.1.15.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

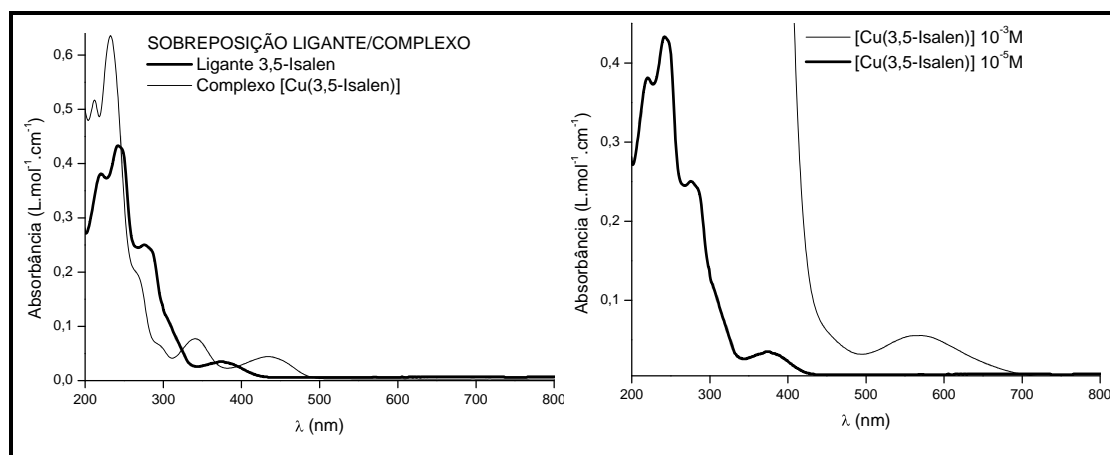


FIGURA 4.61 Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para os ligantes com seus respectivos complexos de cobre.

Resultados e Discussão

TABELA 4.69. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
3,5-Isalen	212	232	260om	341	433	-
	51730	63570	21150	7730	1173	-
[Cu(3,5-Isalen)]	220	242	275om	375	-	570
	38120	43320	25040	3500	-	536
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

As bandas referentes às transições dos cromóforos C=C e C=N aparecem deslocadas para uma região de maior frequência depois da formação do complexo, pois como é esperado, a formação de anéis quelatos expandem a conjugação, possibilitando uma melhor distribuição dos elétrons na molécula.

Duas mudanças podem ser notadas no espectro do complexo quando comparado com o ligante, o desaparecimento da banda referente a transição $n-\pi^*$ do cromóforo C=N, e o surgimento da banda larga de baixa absorvidade característica das transições $d-d$ do metal.

4.1.16. COMPARAÇÃO ENTRE OS COMPOSTOS COM SUBSTITUINTES NAS POSIÇÕES 3 E 5 SIMULTANEAMENTE

TABELA 4.69. Comparação dos valores encontrados para as deformações, na região do infravermelho, das ligações C=N e C-O.

Ligação	C=N cm ⁻¹	C-O cm ⁻¹
salen	1636	1283
3,5-Clalen	1639	1363
3,5-Brsalen	1636	1357
3,5-Isalen	1630	1353

Embora ocupem duas posições diferentes no anel aromático os substituintes direcionam o efeito indutivo retirador de elétrons (**F**) principalmente para a ligação C-O que sofre um deslocamento considerável para uma região de maior

Resultados e Discussão

freqüência. A ordem de intensidade dos deslocamentos Cl > Br > I reflete a existência do efeito competitivo com (R) que tem sentido contrário e aumenta do cloro ao iodo como pode ser visto na tabela 4.70 abaixo.

TABELA 4.70. Substituintes nas posições 3 e 5 do anel fenólico, nos compostos em estudo neste trabalho, com suas respectivas constantes³⁰.

	F	R	σ_m	σ_p
Cl	0,41	-0,15	0,37	0,23
Br	0,44	-0,17	0,39	0,23
I	0,40	-0,19	0,35	0,18

A ligação C=N permanece quase sem modificações, considerando o erro experimental de 4cm⁻¹, uma vez que os efeitos dos substituintes estão todos direcionados para a ligação C-O.

TABELA 4.71. Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}
salen		215	256	314	404	-
		51100	25620	9000	135	
3,5-Cl salen		223	258om	332	429	-
		45950	16750	5106	1952	
3,5-Br salen	200	226	260om	334	426	-
	46370	58400	20900	6313	2859	
3,5-I salen	212	232	260om	341	433	-
	51730	63570	21150	7730	1173	
[Cu(salen)]		232				
		67630	273	361		568
		246	73210	14830	-	413
		68240				
[Cu(3,5-Cl salen)]	202	233	280	371		568
	29898	33711	18671	5482	-	196
[Cu(3,5-Br salen)]	202	230	270om	377		569
	8954	15741	5940	2447	-	337
[Cu(3,5-I salen)]	220	242	275om	375		570
	38120	43320	25040	3500	-	536
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Comparando os espectros dos ligantes 3,5 substituídos com o ligante sem substituição podemos notar que no caso do bromo e iodo aparecem as três transições

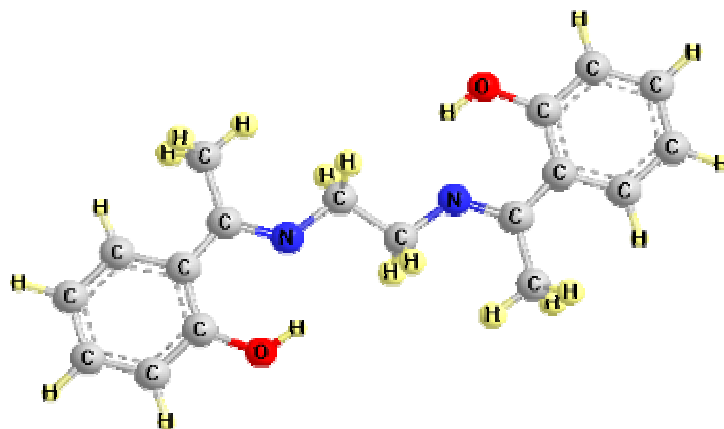
Resultados e Discussão

referentes aos cromóforos C=C, e ainda que todas as transições ($\pi\text{-}\pi^*$ e $n\text{-}\pi^*$) apresentam um deslocamento batocrômico por efeito das substituições no anel aromático.

Os espectros dos complexos exibem também as três transições para o cromóforo C=C, deslocadas para uma região de maior comprimento de onda, sendo que o deslocamento mais pronunciado é o causado pelo iodo. As transições $\pi\text{-}\pi^*$ do cromóforo C=N aparecem também deslocadas em relação ao complexo sem substituinte e as transições $d\text{-}d$ exibem um ligeiro aumento indo do cloro ao iodo.

4.1.17. LIGANTES SALEN COM SUBSTITUINTES METIL (Me) E ETIL (Et) NA POSIÇÃO 7 JUNTAMENTE COM SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS DE COBRE

4.1.17.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO



Resultados e Discussão

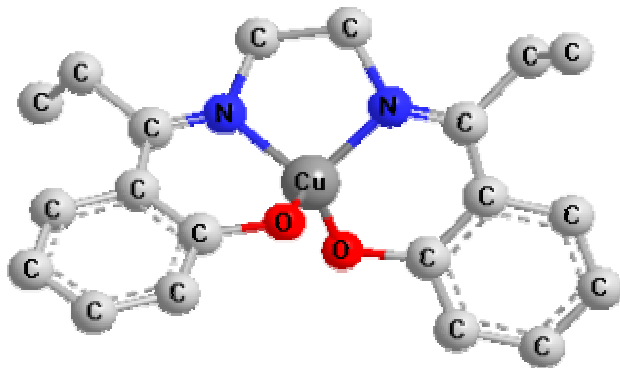


FIGURA 4.62. Visão esquemática do ligante 7-Mesalen, e do complexo simétrico [Cu(7-Etsalen)].

TABELA 4.72. Dados gerais de caracterização dos ligantes 7-Mesalen e 7-Etsalen juntamente com seus respectivos complexos de cobre em comparação com dados da literatura^{83, 135}.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula 7-Me 7-Et	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂	CuC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ CuC ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂
Peso fórmula (g/mol) 7-Me 7-Et	296,36 324,42	357,89 385,95
Cor 7-Me 7-Et	Amarelo Amarelo	Vermelho Lilás
Rendimento % 7-Me 7-Et	78 82	85 81
Ponto de Fusão °C 7-Me 7-Et Literatura*	197-200 ** 200-202	283-285 265-267 277-279
C(%) H(%) N(%) 7-Me Calculado 7-Me	- 72,9 6,8 9,5	59,9 5,03 7,9 60,4 5,07 7,8
C(%) H(%) N(%) 7-Et Calculado 7-Et	- 74,1 7,5 8,6	62,5 5,8 7,2 62,4 5,8 7,3
Literatura 7-Me	73,2 6,9 9,5	60,7 5,04 7,9

* valor referente ao ligante 7-Mesalen.

** não foi possível observar o ponto de fusão do ligante talvez devido a uma instabilidade deste composto que aparentemente se decompõe, em algumas semanas à temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

Os dois ligantes são solúveis em etanol, acetona e acetonitrila e insolúveis em tolueno, tetracloreto de carbono e água, em temperatura ambiente. Após o teste realizado com aquecimento observou-se que ambos passaram a apresentar uma pequena solubilidade em tetracloreto de carbono, permanecendo insolúveis nos outros solventes.

O complexo com substituinte Metil na posição 7, apresentou-se solúvel em acetonitrila, pouco solúvel em acetona e tetracloreto de carbono e insolúvel em água, etanol e tolueno, à temperatura ambiente, depois de aquecido, este passou a ser solúvel em acetona e permaneceu da mesma forma perante os outros solventes.

O complexo [Cu(7-Etsalen)] é insolúvel em água e tetracloreto de carbono, pouco solúvel em etanol, acetonitrila e tolueno e solúvel em acetona em temperatura ambiente. Após ser aquecido este passou a ser solúvel em acetonitrila e etanol e pouco solúvel em tetracloreto de carbono, permanecendo insolúvel em água.

4.1.17.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

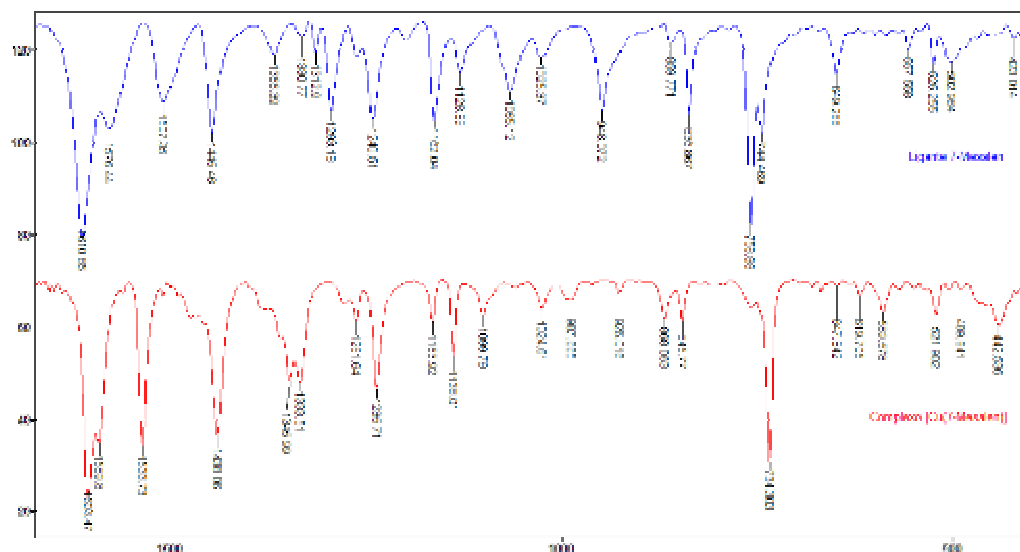


FIGURA 4.63. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 7-Mesalen com seu respectivo complexo.

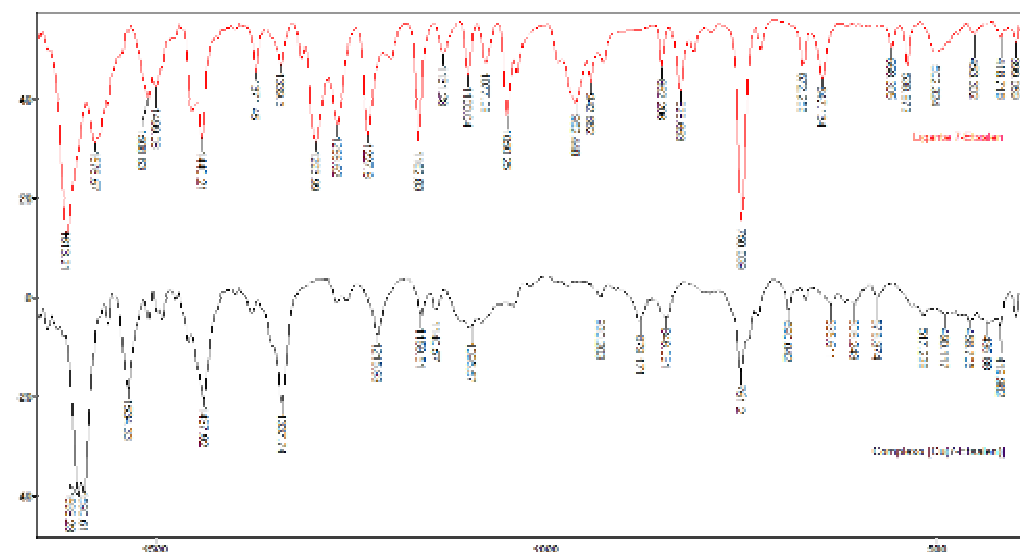


FIGURA 4.64. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 7-Etsalen com seu respectivo complexo.

Resultados e Discussão

TABELA 4.73. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

7-Mesalen	[Cu(7-Mesalen)]	7-Etsalen	[Cu(7-Etsalen)]	Atribuições
3443	3567	3447	3463	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3053	3077 3013	3081	3065	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
2935		2975	2970	$\nu_s(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-H}); -(\text{CH}_2)-$
2898	2942	2935	2929	
2836		2875	2871	
no	-	2585	-	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
2360	2360 2342	2359 2336	2361 2341	$\nu\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
1610F	1603F	1613F	1598F	$\nu\text{C=N}$
1575f	1590f	1576f	1590F	$\nu\text{C=C}$
1507mf	1534mF	1499f	1534m	
1445m	1438mF	1440m	1437m	$\nu\text{C-N}$
1366f	1346mf	1371f	1338m	$\delta-(\text{CH}_2)-$
1331f	1333mf	1339f		
1293mf	-	1293mf	-	$\delta\text{O-H}$
1260f	1262f	1266mf	1267f	$\nu\text{C-O}$
1241mf	1236mf	1227m	1215mf	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-N});$
1162mf	1164f	1163m	1159f	
1129f	1138mf	1131f	1141f	
1065mf	1100f	1000f 1077f 1050m	1095f	$\delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
1025f	1025f	No	No	$\delta-(\text{CH}_2)- + \delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
948mf	988f 926f	962mf 942f 926f	930f	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
860f	868f	852mf	879f	$\delta-(\text{CH}_2)-$
834mf	846f	828mf	846f	
758F	734F	750F	751mf	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
649mf		672f		$\delta\text{C-C}$
558f	647f	647f	689f	
525f	522f	558f 539f	635f	
503f	505f	502f 453f	459f	$\gamma\text{C-C}$
423f		419f	420f	$\tau(\text{C-C})$
398f	No	399f	399f	
384f		384f	384f	
-	620f 590f	-	606f 576f 517f	Cu-N
-	489f 443f	-	490f 436f	Cu-O

Resultados e Discussão

ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C–C; $(\)_{ar}$ = aromático, $(\)_{im}$ = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

O efeito do substituinte nestes compostos é muito forte sobre a ligação C=N, pois o substituinte está localizado justamente no carbono do grupo imínico.

A presença de um grupo doador de elétrons como o metil ou o etil, conforme **F** e **R** na tabela 4.74, faz com que a banda característica do grupo imínico seja bastante deslocada para uma região de menor frequência. Isto ocorre em virtude do aumento da densidade eletrônica sobre o átomo de nitrogênio, o que enfraquece a ligação C=N.

Um deslocamento similar é observado para a frequência da ligação C–O ainda por influência do substituinte no carbono imínico.

TABELA 4.74. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituinte metil e etil e o ligante salen. Frequências em cm^{-1} .

Ligação	C=N cm^{-1}	C–O cm^{-1}	F	R
salen	1636	1283	0	0
7-Mesalen	1610	1260	-0,04	-0,13
7-Etsalen	1613	1266	-0,05	-0,10

A banda característica de ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo imino e o grupo fenólico aparece como uma banda larga bastante sutil na região entre 2700 e 2000 cm^{-1} ^{21,153} não tendo sido possível atribuir um valor para o ligante 7-Mesalen. Para o ligante 7-Etsalen, esta banda foi identificada como uma banda larga com centro em 2585 cm^{-1} .

Ligação C=N tem sua frequência deslocada para uma região de menor frequência conforme se espera após a coordenação do nitrogênio.

A ligação C–O apresenta um deslocamento para uma região de maior energia após a coordenação do oxigênio, um comportamento similar tem sido relatado na literatura para compostos do mesmo tipo^{82, 83,85, 149}.

Foram observadas as bandas características das ligações Cu–O e Cu–N na região entre 600 e 400 cm^{-1} .

Resultados e Discussão

TABELA 4.75. Comparação dos valores encontrados para as bandas do ligante com substituinte etoxi e seu respectivo complexo de cobre, frequências em cm^{-1} .

Ligação	$\text{OH}\cdots\text{N cm}^{-1}$	$\text{C}=\text{N cm}^{-1}$	$\text{C}-\text{O cm}^{-1}$	$\text{Cu}-\text{N cm}^{-1}$	$\text{Cu}-\text{O cm}^{-1}$
7-Mesalen		1610	1331	-	-
[Cu(7-Mesalen)]	-	1603	1333	620, 590	489, 443
7-Etsalen	2585	1613	1339	-	-
[Cu(7-Etsalen)]	-	1598	1338	606, 576, 517	490, 436

4.1.17.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

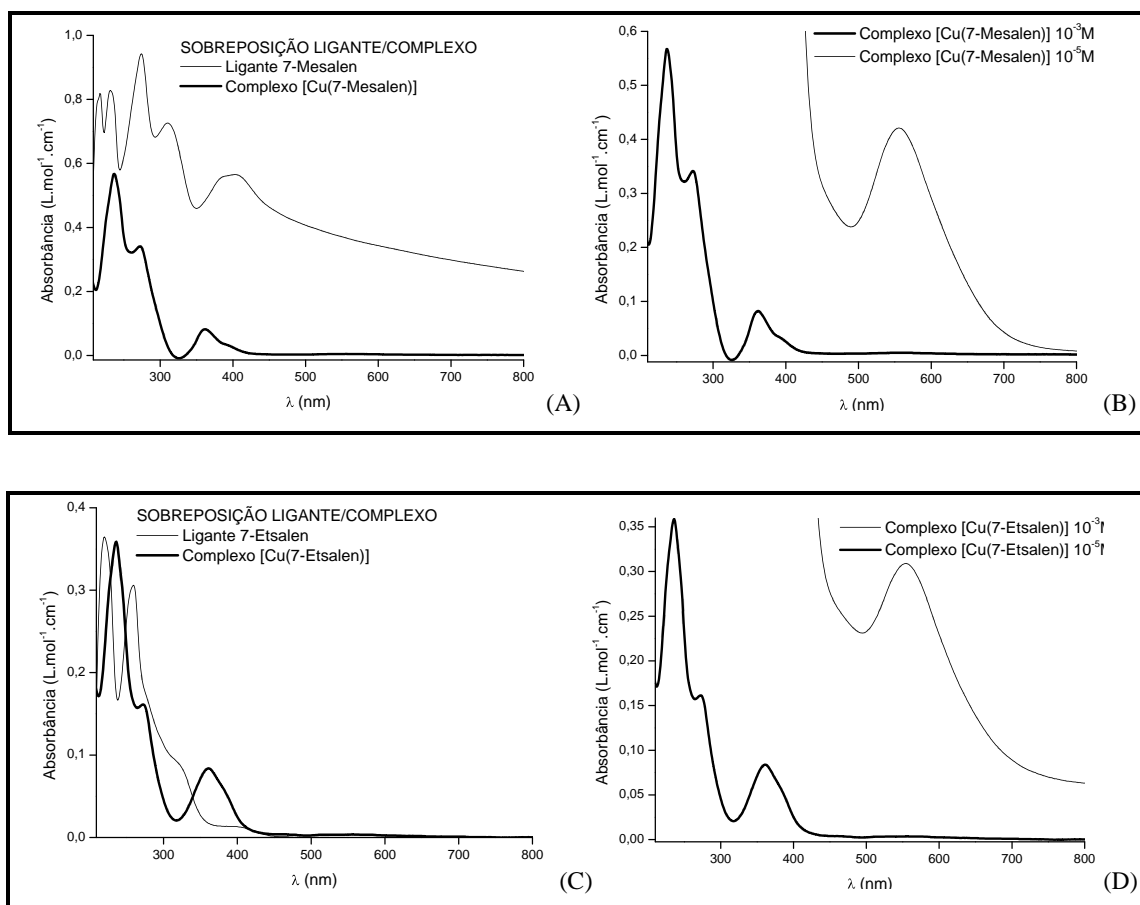


FIGURA 4.65. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para os ligantes com seus respectivos complexos de cobre.

(A) Sobreposição ligante/complexo 7-Mesalen em concentração de 10^{-5}M em acetonitrila.

(B) Sobreposição complexo/complexo [Cu(7-Mesalen)] em diferentes concentrações 10^{-3}M e 10^{-5}M em acetonitrila.

(C) Sobreposição ligante/complexo 7-Etsalen em concentração de 10^{-5}M em acetonitrila.

Resultados e Discussão

(D) Sobreposição complexo/complexo [Cu(7-Etsalen)] em diferentes concentrações 10^{-3}M e 10^{-5}M em acetonitrila.

TABELA 4.76. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}
7-Mesalen	217	231	274	310	403	-
	36850	37780	49270	2762	1154	-
[Cu(7-Mesalen)]		237	272	362	-	555
		56710	34130	8230	-	421
7-Etsalen	220	259		319sh	390	-
	36470	30600		8458	1250	-
[Cu(7-Etsalen)]	236		272	361	-	554
	35880		16140	8390	-	309
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{N})}$	$n \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{N})}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{max} ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

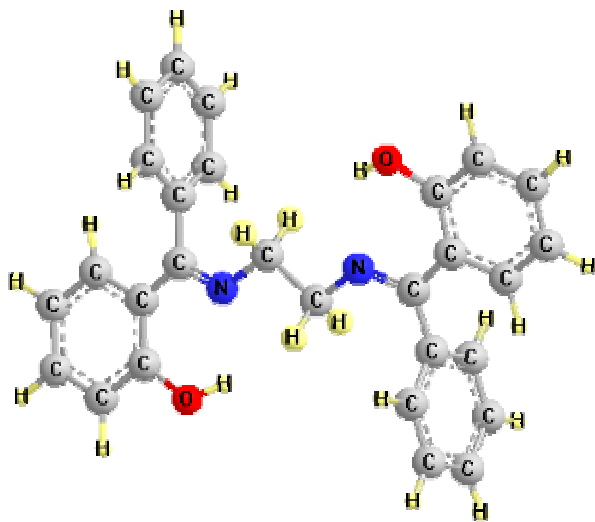
A transição $\pi\text{-}\pi^*$ do cromóforo C=N geralmente desloca-se para uma região de menor energia devido à coordenação do nitrogênio, e as transições $\pi\text{-}\pi^*$ devido ao anel aromático costumam exibir um deslocamento no mesmo sentido porém em menor extensão⁸², fato que está de acordo com o observado para os ligantes 7-Mesalen, 7-Etsalen e seus respectivos complexos.

Nota-se também na comparação dos espectros dos ligantes com os complexos o desaparecimento das bandas características das transições $n\text{-}\pi^*$ em torno de 400 nm, bem como o surgimento das bandas de baixa intensidade características das transições $d\text{-}d$ na região de 550 nm.

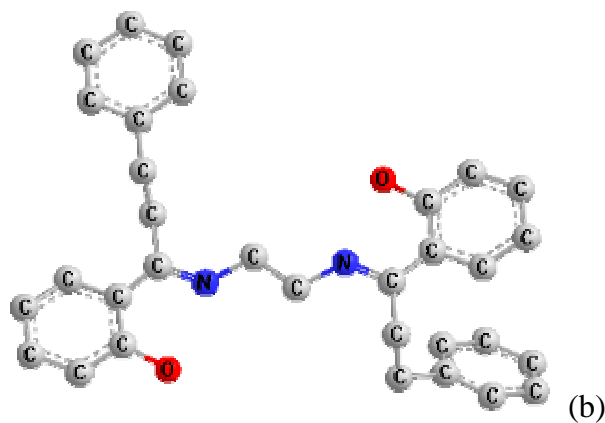
Resultados e Discussão

4.1.18. LIGANTES DO TIPO SALEN COM OS SUBSTITUINTES 7-FENIL (7- Φ), 7-FENILETIL (7- Φ Et) E 7-FENIL-4-METOXI (7- Φ -4-MeO), JUNTAMENTE COM OS SEUS RESPECTIVOS COMPLEXOS DE COBRE .

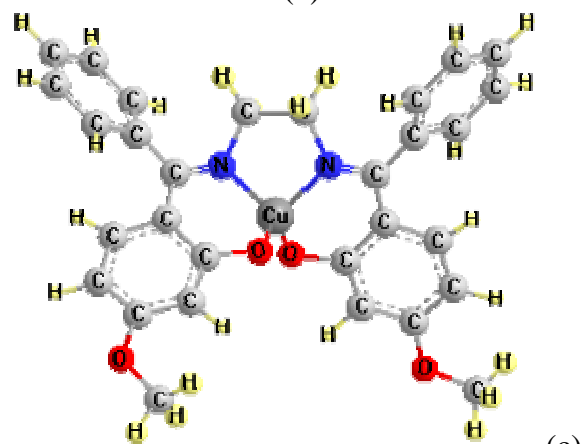
4.1.18.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO



(a)



(b)



(c)

Resultados e Discussão

FIGURA 4.66. Visão esquemática dos compostos: (a) ligante 7-Fenilsalen, (b) ligante 7-Feniletilsalen, (c) complexo [Cu(7-Fenil-4-MeOsalen)].

TABELA 4.77. Dados gerais de caracterização dos ligantes e seus respectivos complexos de cobre em comparação com a literatura.

Dados Gerais	Ligante	Complexo
Fórmula 7-Φ 7-ΦEt 7-Φ-4-MeO	$C_{28}H_{24}N_2O_2$ $C_{32}H_{32}N_2O_2$ $C_{30}H_{28}N_2O_4$	$CuC_{28}H_{22}N_2O_2$ $CuC_{32}H_{30}N_2O_2$ $CuC_{30}H_{26}N_2O_4$
Peso fórmula (g/mol) 7-Φ 7-ΦEt 7-Φ-4-MeO	420,51 476,61 480,56	482,03 538,14 542,08
Cor 7-Φ 7-ΦEt 7-Φ-4-MeO	Amarelo Amarelo Amarelo	Verde Roxo Verde
Rendimento % 7-Φ 7-ΦEt 7-Φ-4-MeO	85 72 83	81 77 73
Ponto de Fusão °C 7-Φ 7-ΦEt 7-Φ-4-MeO Literatura ^{135*}	151-152 160-161 250-251 155-156	354-355 249-251 > 400
C(%) H(%) N(%)7-Φ Calculado 7-Φ C(%) H(%) N(%)7-ΦEt Calculado 7-ΦEt C(%) H(%) N(%)7-Φ-4-MeO Calculado 7-Φ-4-MeO	- 80,0 5,7 6,7 - 80,6 6,8 5,9 - 75,0 5,9 5,8	70,0 4,6 5,7 69,8 4,6 5,8 70,8 5,7 5,3 71,4 5,6 5,2 65,7 4,9 5,2 66,5 4,8 5,2

* valor referente ao ligante 7-Φsalen

Para o ligante 7-Φsalen o teste de solubilidade mostrou que este é insolúvel em água e parcialmente solúvel em todos os outros solventes testados em temperatura ambiente, após o aquecimento o ligante foi solubilizado por acetona e acetonitrila, permanecendo da mesma forma para os outros solventes. O complexo correspondente apresentou comportamento idêntico.

Resultados e Discussão

O ligante 7- Φ Etsalen mostrou-se solúvel em etanol, acetona e acetonitrila, parcialmente solúvel em tolueno e tetracloreto de carbono e insolúvel em água em temperatura ambiente, com aquecimento este passou a ser solúvel em tetracloreto de carbono. O complexo de cobre correspondente mostrou-se parcialmente solúvel em acetonitrila e tolueno e insolúvel nos demais solventes nos testes realizados em temperatura ambiente. Quando foram realizados os testes com aquecimento observou-se que o complexo é solúvel em acetonitrila. Para os outros solventes não houve modificação nos resultados.

O ligante 7- Φ -4-MeOsalen foi parcialmente solúvel em todos os solventes testados exceto na água, onde é insolúvel. Depois de aquecido, passa a ser solúvel em etanol, acetona e acetonitrila. Em temperatura ambiente, o complexo [Cu(7- Φ -4-Meosalen)] é parcialmente solúvel em etanol, acetona e acetonitrila e insolúvel em água, tolueno e tetracloreto de carbono, perante aquecimento este composto passa a ser solúvel em acetonitrila e permanece da mesma forma para os outros solventes.

Resultados e Discussão

4.1.18.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

TABELA 4.78. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

7- Φ salen	7- Φ EtSalen	7- Φ -4-MeOsalen	Atribuições
-	-	3447	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3059	3062	3073	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
3021	3024	3060	
	2968	2961	$\nu_s(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-H}); -(\text{CH}_2)-$
2943	2926	2934	
2880	2897	2905	
	2861	2840	
2560		2618	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
2360	2360	2362 2342	$\nu\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
1608F	1620F	1608F	$\nu\text{C=N}$
1572f 1495m	1607F 1573mF 1497m	1517f	$\nu\text{C=C}$
1450mf	1446m	1445m	$\nu\text{C-N}$
1333m	1336mf		$\delta-(\text{CH}_2)-$
1308m	1309m	1352mF	$\delta\text{O-H}$
1259m	1266mf	1261mF	$\nu\text{C-O}$
-	-	1210mF 1029mF	$\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$ $\nu_s\text{C-O-C}$
1149m 1109mf	1232mf 1159m 1127mf	1176mf 1114F	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-N});$
1073f 1043m	1080m 1040f	1073f	$\delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
1016m			$\delta-(\text{CH}_2)- + \delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
942f	936f	968mf 939f	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
894mf 860f 829mf	851mf 819f	861mf 802mf	$\delta-(\text{CH}_2)-$
766F 757F 708mF 700mF	755F 723f 703mF 669f	769mf 751f 720f 703m 688f	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
647m 542mf	623mf 586m 555f 523f	646f 629f 582mf 551f 510f	$\delta\text{C-C}$
495f 469mf	487m 444f	462f	$\gamma\text{C-C}$
394f 382f	379f	399f 384f	$\tau(\text{C-C})$

ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

Resultados e Discussão

TABELA 4.79. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

[Cu(7- Φ salen)]	[Cu(7- Φ EtSalen)]	[Cu(7- Φ -4-MeOsalen)]	Atribuições
3424	3421	3316	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3056	3080		
3018	3059	3061	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
	3025		
2961	2955	2962	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e
2913	2922	2836	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H}); -(\text{CH}_2)-$
2853	2862		
2360	2363	2363	$\nu\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
2339	2336	2343	
1601F	1599F	1608F	$\nu\text{C=N}$
1583mf	1586F	1582F	
1560f	1532m	1555m	$\nu\text{C=C}$
1527mF	1496mf	1488mf	
1443mF	1439F	1444m	$\nu\text{C-N}$
1347m	1342m	1376m	$\delta-(\text{CH}_2)-$
		1328mf	
1256f	1271f	1255m	$\nu\text{C-O}$
-	-	1219mF	$\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$
		1028m	$\nu_{\text{s}}\text{C-O-C}$
1243m	1229mf		
1143m	1161f	1165m	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C-O})$
1119f	1137mf	1123m	e $\nu(\text{C-N});$
	1085f		
	1043f	1048f	$\delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
1028f	1030f		$\delta-(\text{CH}_2)- + \delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
	1010f		
945f	988f	981mf	
918f	930f	930f	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
	904f		
842mf	852f	841mf	$\delta-(\text{CH}_2)-$
	828f	792f	
752m	736m	776f	
701mF	695mf	700mF	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
647f	620f	621mf	
545f	590f	554f	$\delta\text{C-C}$
487f	490f		
466f	434f	462f	$\gamma\text{C-C}$
399f	399f	398f	$\tau(\text{C-C})$
376f	376f	373f	
633f			
603f	631f	603f	Cu-N
517f	516f	501f	
441f	453f	435f	Cu-O
419f	411f	418f	

ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

Resultados e Discussão

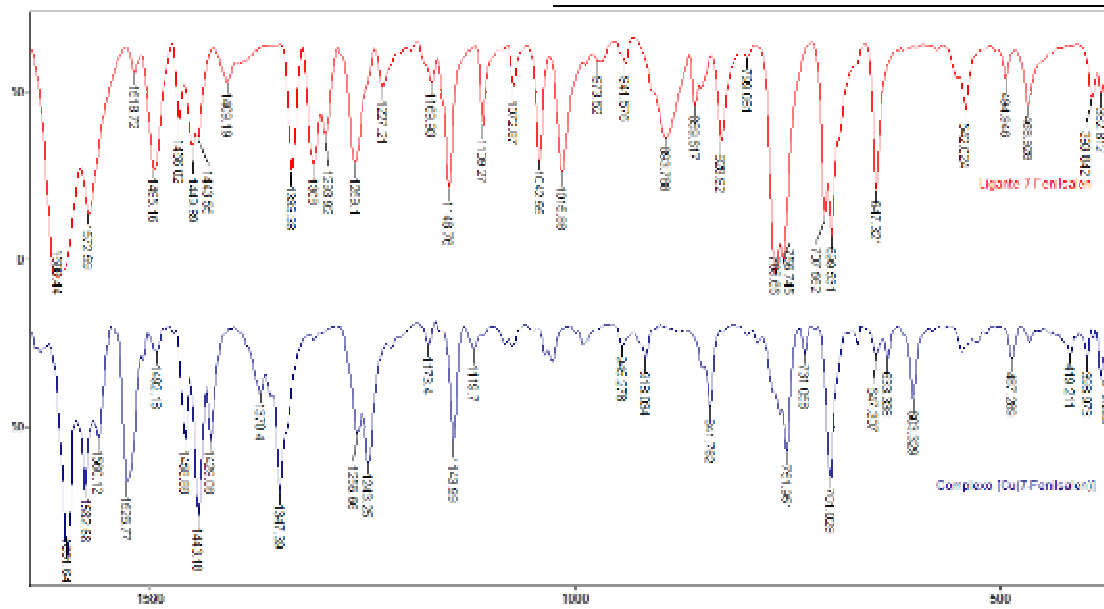


FIGURA 4.67. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 7- Φ salen com seu respectivo complexo.

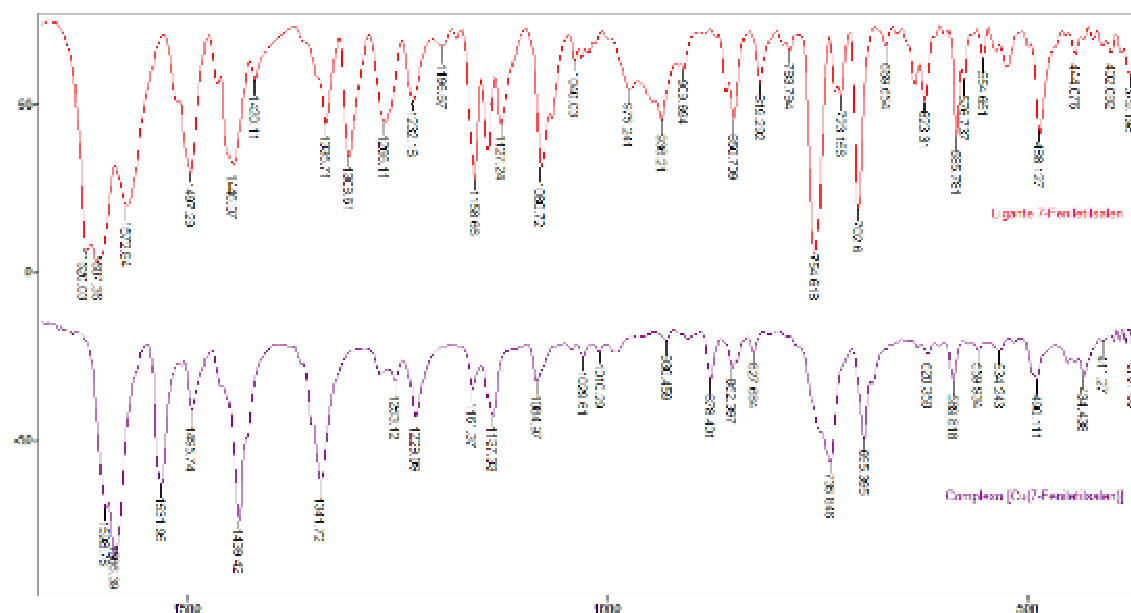


FIGURA 4.68. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 7- Φ EtSalen com seu respectivo complexo.

Resultados e Discussão

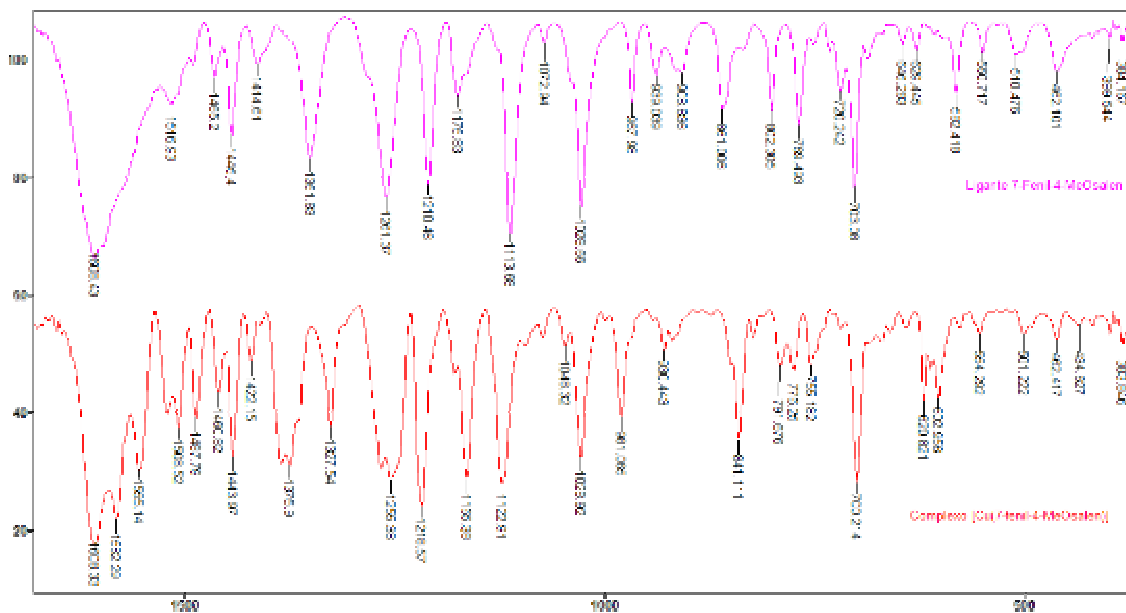


FIGURA 4.69. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm^{-1}) na região do infravermelho para o ligante 7- Φ -4-MeOsalen com seu respectivo complexo.

TABELA 4.80. Comparação dos valores observados para os ligantes com substituintes na posição 7 e o ligante salen.

Ligação	C=N cm^{-1}	C-O cm^{-1}	F	R
salen	1636	1283	0	0
7- Φ salen	1606	1259	-0,08	-0,08
7- Φ Etsalen	1620	1266	Φ -0,08	Φ -0,08
			Et -0,05	Et -0,10
7- Φ -4-MeOsalen	1608	1261	Φ -0,08	Φ -0,08
			MeO 0,26	MeO -0,51

A presença dos substituintes na posição 7, ou seja no carbono imínico, com efeito doador de elétrons como pode ser visto pelos valores de **F** e **R** na tabela provoca um deslocamento das frequências vibracionais da ligação C=N, conforme o esperado. O efeito destes substituintes se prolongam até a ligação C-O, que também sofre um deslocamento pra uma região de menor energia.

Resultados e Discussão

TABELA 4.81. Comparação dos valores encontrados para as bandas dos ligantes com substituintes na posição 7 e seus respectivos complexos de cobre, frequências em cm^{-1} .

	OH...N	C=N	O-H	C-O	Cu-N	Cu-O
7- Φ salen	2560	1606	1309	1259	-	-
[Cu(7- Φ salen)]	-	1601	-	1256	633 603 517	441 419
7- Φ Etsalen	-	1620	1308	1266	-	-
[Cu(7- Φ Etsalen)]	-	1598	-	1271	631 516	453 411
7- Φ -4-MeOsalen	2618	1608	1351	1261	-	-
[Cu(7- Φ -4-MeOsalen)]	-	1608	-	1267	603 501	435 418

Como efeitos da formação do complexo, podemos observar:

O desaparecimento da banda alargada característica de uma ligação de hidrogênio entre a hidroxila e o nitrogênio imínico, indicando a desprotonação do OH. No caso do ligante 7- Φ Etsalen foi observada uma banda de pouca intensidade e bastante alargada que dificultou a atribuição de um máximo. Observou-se também o desaparecimento das bandas referentes à deformação angular da ligação O-H.

O deslocamento da ligação C=N para uma região de menor frequência, como consequência da coordenação do nitrogênio e o deslocamento da frequência de vibração da ligação C-O como consequência da coordenação do oxigênio.

O aparecimento das bandas entre 633-501 cm^{-1} que indicam a coordenação do nitrogênio do grupo imínico ao cobre, o aparecimento das bandas em 453-411 cm^{-1} que indicam a coordenação do oxigênio ao cobre.

Foram observadas ainda as bandas referentes aos estiramentos assimétricos/simétricos do grupo C-O-C em 1210/1029 cm^{-1} e 1219/1028 cm^{-1} para ligante e complexo com substituinte metoxi na posição 4.

Resultados e Discussão

4.1.18.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

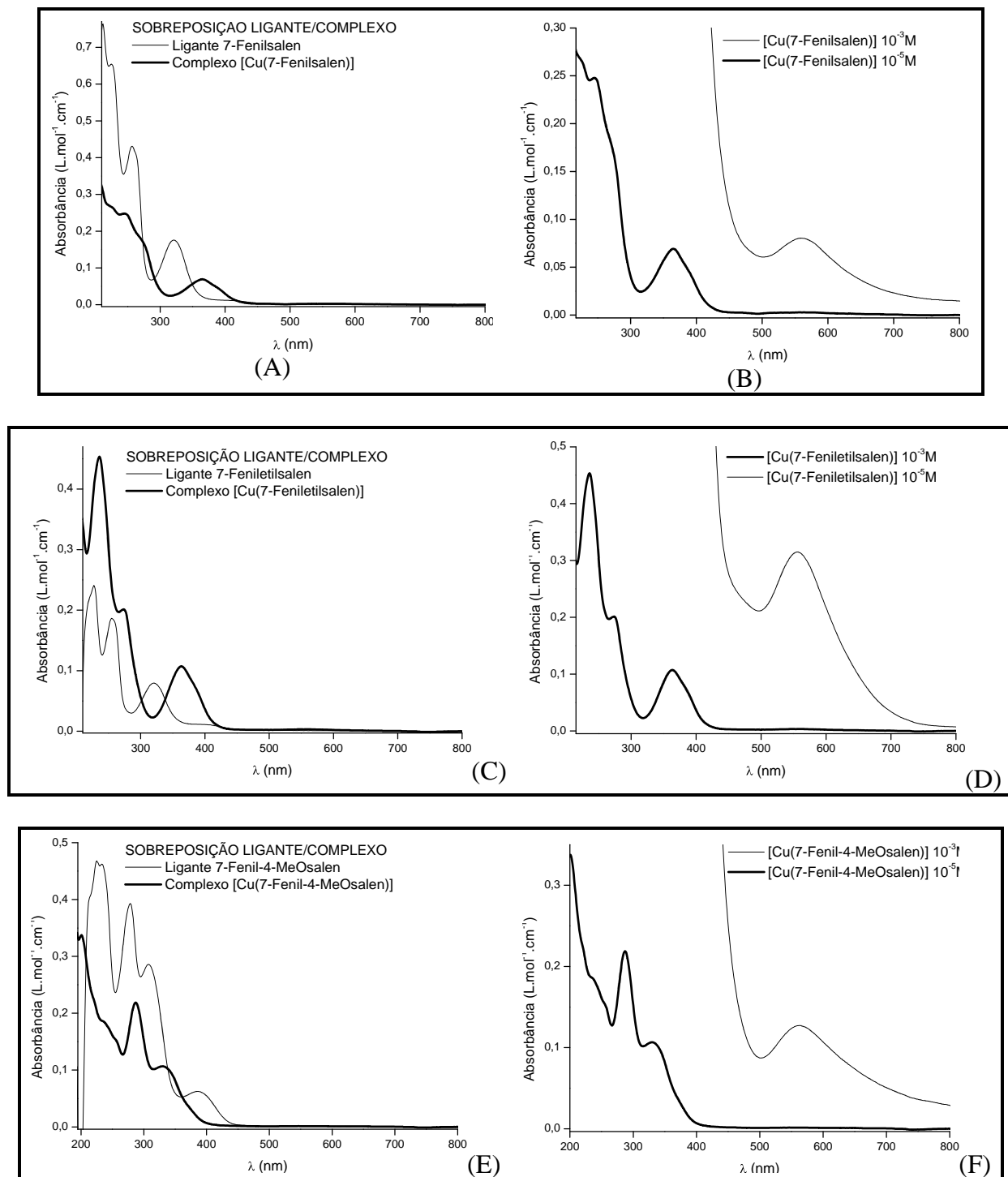


FIGURA 4.70. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível, para os ligantes e seus respectivos complexos.

(A) Sobreposição ligante/complexo 7-Fenilsalen;

(B) Sobreposição complexo/complexo em diferentes concentrações;

(C) Sobreposição ligante/complexo 7-Feniletilsalen;

Resultados e Discussão

(D) Sobreposição complexo/complexo em diferentes concentrações;

(E) Sobreposição ligante/complexo 7-Fenil-4-MeOsalen;

(F) Sobreposição complexo/complexo em diferentes concentrações.

TABELA 4.82. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para o ligante, com seu respectivo complexo, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
7-Fenilsalen	212	225om	257	321	400om	-
	76370	65450	43090	17580	881	
[Cu(7-Fenilsalen)]		226om	245	364	-	559
		26510	24790	6920		804
7-Feniletilsalen		227	255	320	390	
		24060	18650	7950	942	
[Cu(7-Feniletilsalen)]		236	274	363	-	556
		45350	20130	9485		315
7-Fenil-4-MeOsalen	225	233	278	307	384	-
	46800	46620	39280	28590	6240	
[Cu(7-Fenil-4-MeOsalen)]		234om	287	330	-	562
		18650	21880	10670		127
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

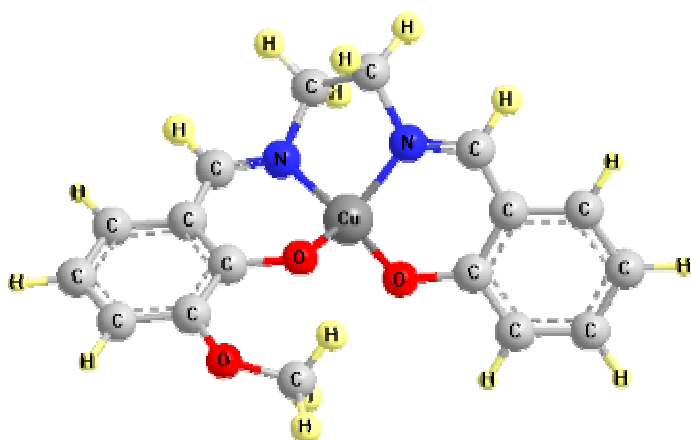
Os espectros eletrônicos dos ligantes quando comparados aos dos complexos, exibem a última (~ 250 nm) das três transições eletrônicas π - π^* dos cromóforos C=C claramente deslocadas para uma região de maior frequência, as outras duas, que ocorrem em menores comprimentos de onda (~220 nm e ~230 nm) aparecem como ombros tornando difícil uma avaliação mais detalhada.

As transições π - π^* dos cromóforos C=N sofrem um deslocamento batocrômico devido à coordenação do nitrogênio imínico, comportamento semelhante foi descrito na literatura⁸².

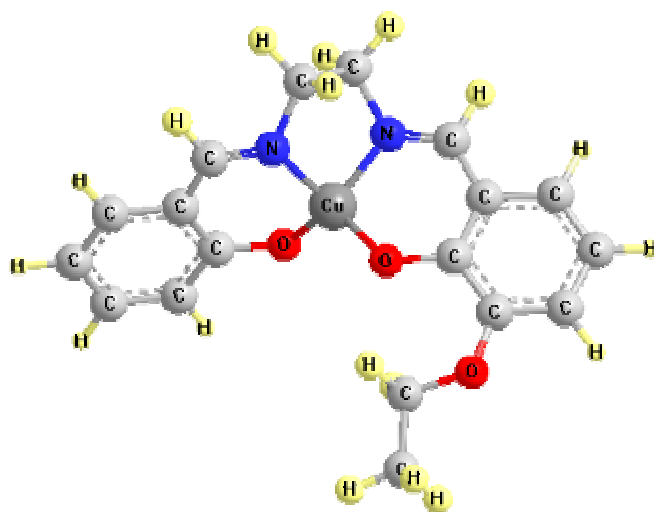
Foi observado o desaparecimento das bandas típicas das transições n - π^* dos ligantes e o surgimento da banda alargada de baixa intensidade característica das transições d - d .

4.2. COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS

4.2.1. COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS COM SUBSTITUENTES NA POSIÇÃO 3. METOXI (MeO) E ETOXI (EtO)



(A)



(B)

FIGURA 4.71. Visão esquemática dos complexos com substituintes na posição 3.
(A) metoxi (OCH₃);
(B) etoxi (OCH₂CH₃).

4.2.1.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

TABELA 4.83. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos [Cu(3-MeOsalsalen)] e [Cu(3-EtOsalsalen)].

Dados Gerais	[Cu(3-MeOsalsalen)]	[Cu(3-EtOsalsalen)]
Fórmula	$\text{CuC}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{CuC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$
Peso fórmula (g/mol)	359,87	359,87
Cor	Marrom	Roxo
Rendimento % (3, 4 e 5)	82	75
Ponto de Fusão °C	decompõe (315,9)	264,3-264,9

Dos testes de solubilidade podemos concluir que o complexo com substituinte metoxi, é insolúvel em água e em solventes orgânicos apolares, é solúvel em acetona, acetonitrila e outros solventes orgânicos polares.

O teste de solubilidade mostrou que o complexo com substituinte etoxi é insolúvel em água, tolueno e tetracloreto de carbono, e solúvel em solventes orgânicos polares como acetona, acetonitrila e etanol, quando observado em temperatura ambiente. O teste realizado com aquecimento mostrou o mesmo comportamento do complexo frente aos solventes testados anteriormente.

4.2.1.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

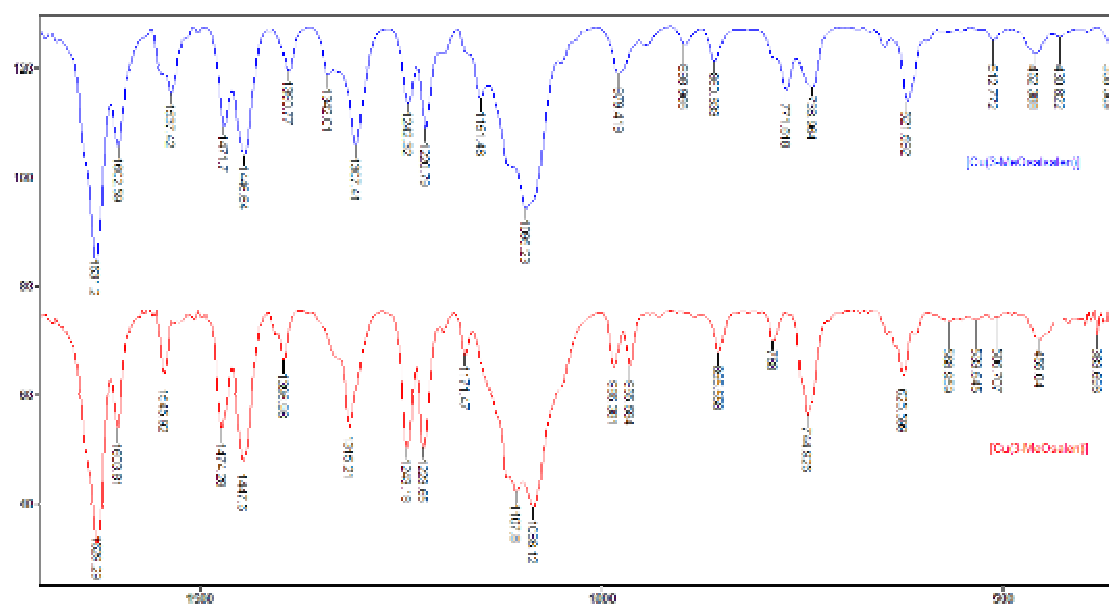
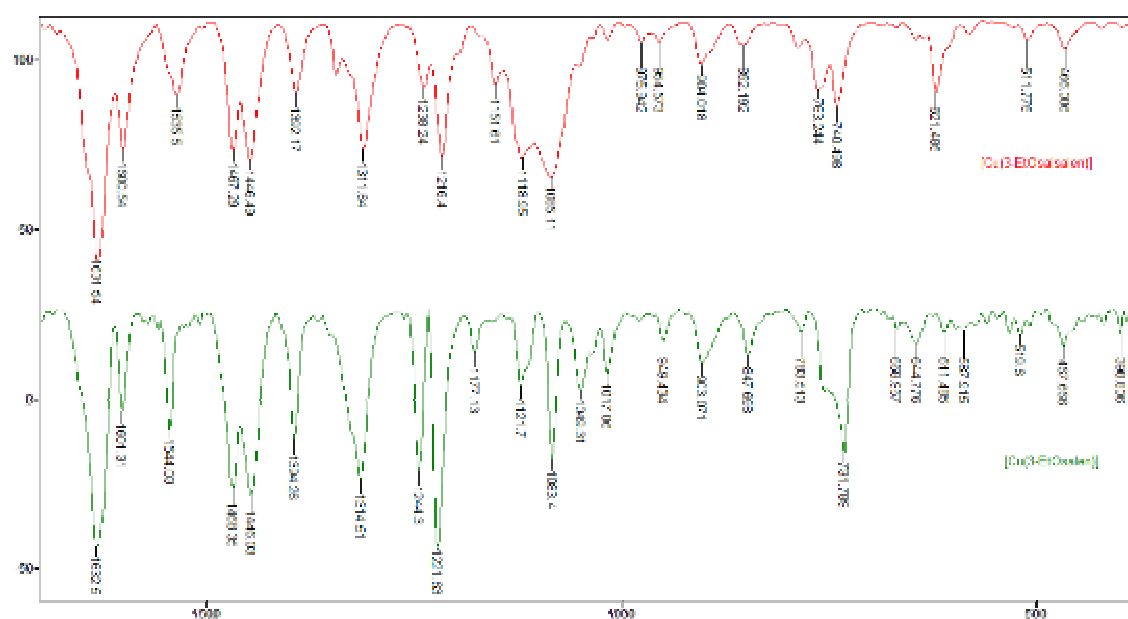


FIGURA 4.72. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte metoxi na posição 3 em comparação o correspondente complexo simétrico.



Resultados e Discussão

FIGURA 4.73. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte etoxi na posição 3 em comparação com o correspondente complexo simétrico.

TABELA 4.84. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

[Cu(3-MeOsalsalen)]	[Cu(3-EtOsalsalen)]	Atribuições
3442mf	3442mf	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3056f	3053f	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
3002f	No	$\nu\text{C-H}_{\text{im}}$
2920f	2978f	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-H});$
2835f	2914f	$-(\text{CH}_2)-$
2357f, 2337f	2359f, 2338f	$\nu_3\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
1631F	1631F	$\nu\text{C=N}$
1602f, 1537mf	1600mF, 1535mf	$\nu\text{C=C}$
1472mf, 1447m	1467m, 1446m	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1390f	1392mf	$\nu\text{C-N}$
1342m	1342f	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1307m	1311m	$\nu\text{C-O}$
1242f	1238f	$\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$
1095mf	1085m	$\nu_{\text{s}}\text{C-O-C}$
1220mf	1151f	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C-O})$
1151f	1118m	e $\nu(\text{C-N});$
979f	976f, 954f	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$
899f, 861f, 772mf	904f, 852f	$\delta-(\text{CH}_2)-$
739mf	763mf, 740mf	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
No	643f, 579f	$\delta\text{C-C}$
No	396f, 372f	$\tau(\text{C-C})$
622mf, 513f, 368f	621mf, 511f, 347f	Cu-N
462f, 430f	466f, 420f	Cu-O

ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; $(\text{ })_{\text{ar}}$ = aromático, $(\text{ })_{\text{im}}$ = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

O efeito do substituinte na posição 3 do anel aromático é igual ao que foi discutido em relação aos compostos simétricos correspondentes, porém fica menos evidente nesta classe de compostos, pois apenas um anel tem substituição tornando seus efeitos menos perceptíveis.

Foram observadas os estiramentos característicos dos grupos C-O-C, as deformações assimétricas na região de 1240 cm^{-1} e 1238 cm^{-1} e as simétricas aparecem próximas a 1095 cm^{-1} e 1085 cm^{-1} para metoxi e etoxi respectivamente.

Resultados e Discussão

Os espectros dos complexos assimétricos são muito parecidos com os espectros dos complexos simétricos correspondentes.

As bandas que caracterizam a formação dos complexos C=N, C-N, C-O, Cu-N e Cu-O podem ser observadas na tabela 4.84.

4.2.1.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

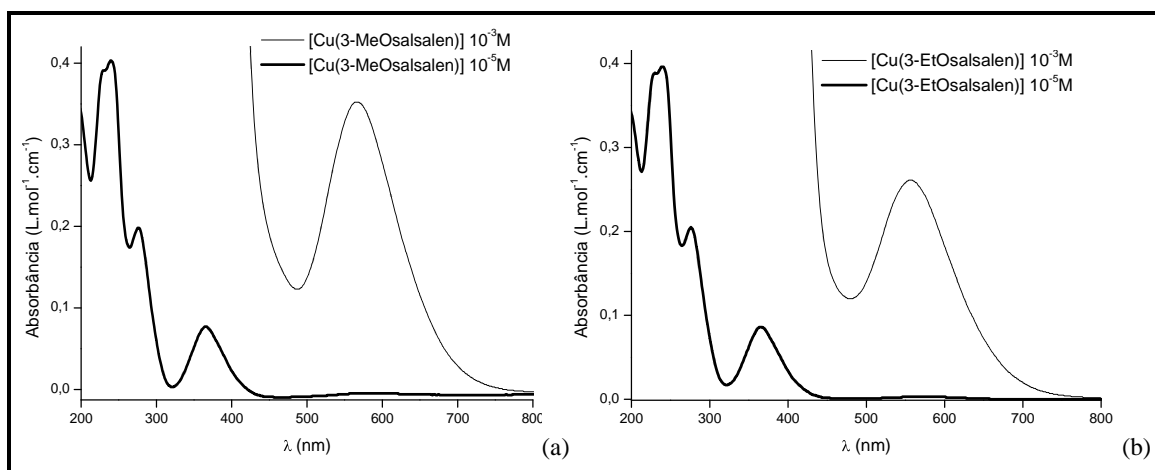


FIGURA 4.74. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos assimétricos. (a)[Cu(3-MeOsalsalen)]; (b)[Cu(3-EtOsalsalen)].

TABELA 4.85. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para os complexos em comparação com os respectivos complexos simétricos, e as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
[Cu(3-MeOsalen)]		238	279	368	540
		40360	24580	6089	226
[Cu(3-MeOsalsalen)]	229nm	240	275	364	563
	39100	40300	19800	8830	352
[Cu(salen)]	232	246	273	361	568
	67630	68240	73210	14830	413
[Cu(3-EtOsalsalen)]	230nm	241	276	364	559
	38900	39600	20500	8070	261
[Cu(3-EtOsalen)]		239	281	372	562
		40360	24580	6089	331
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Resultados e Discussão

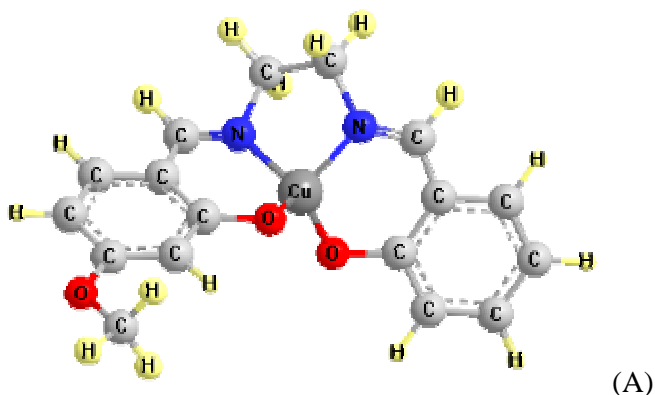
Segundo Matsushita e Shono¹⁹¹ todas as transições dos complexos assimétricos aparecem entre as do complexo sem substituinte e do complexo simétrico correspondente. De fato podemos verificar que isto se aplica a estes complexos assimétricos com substituintes na posição 3.

Os espectros dos complexos assimétricos apresentam três transições entre 200 nm e 280 nm que foram identificadas como sendo as transições π - π^* dos cromóforos C=C do anel, que aparecem deslocadas quando comparadas com o complexo sem substituição.

As transições π - π^* dos cromóforos C=N foram identificadas em regiões de maior energia que as frequências dos mesmos cromóforos nos complexos simétricos com os correspondentes substituintes.

As transições correspondentes aos elétrons *d* do metal foram identificadas na região de 560 nm, ligeiramente deslocadas se comparadas com o complexo sem substituição.

4.2.2. COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS COM SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO 4. METOXI (MeO), HIDROXI (OH) E DIETILAMINA (DEA)



Resultados e Discussão

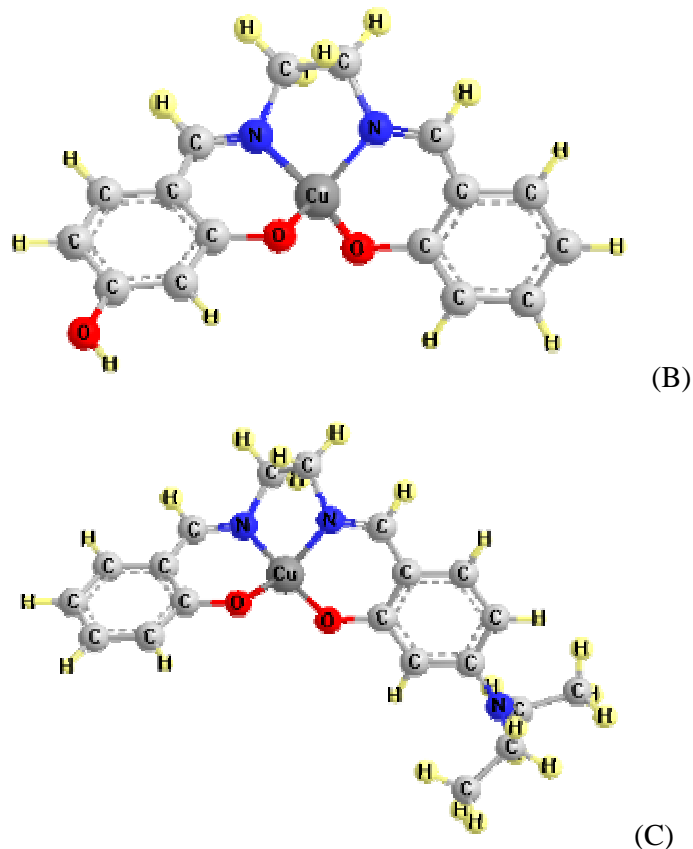


FIGURA 4.75. Visão esquemática dos complexos com substituinte na posição 4.
(A) [Cu(4-MeOsalsalen)];
(B) [Cu(4-OHsalsalen)];
(C) [Cu(4-DEAsalsalen)].

4.2.2.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

TABELA 4.86. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituinte na posição 4.

Dados Gerais	[Cu(4-MeOsalsalen)]	[Cu(4-OHsalsalen)]	[Cu(4-DEAsalsalen)]
Fórmula	$\text{CuC}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{CuC}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{CuC}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$
Peso fórmula (g/mol)	359,87	345,84	400,96
Cor	vinho	Marrom	Marrom
Rendimento %	73	61	58
Ponto de Fusão °C	253,6-254-5	Decompõe (304,6)	242,3-243,8

Resultados e Discussão

Pelo teste de solubilidade foi observado que o complexo com substituinte hidroxí é insolúvel em água e nos solventes orgânicos apolares testados, é parcialmente solúvel em etanol e acetona e solúvel em acetonitrila. Após o aquecimento o complexo passou a ser solúvel em acetona e parcialmente solúvel em tolueno.

O teste do complexo com substituinte dietilamina se mostrou idêntico em temperatura ambiente e perante aquecimento. O complexo é solúvel em acetona e acetonitrila parcialmente solúvel em etanol e tolueno e insolúvel em água e tetracloreto de carbono.

4.2.2.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

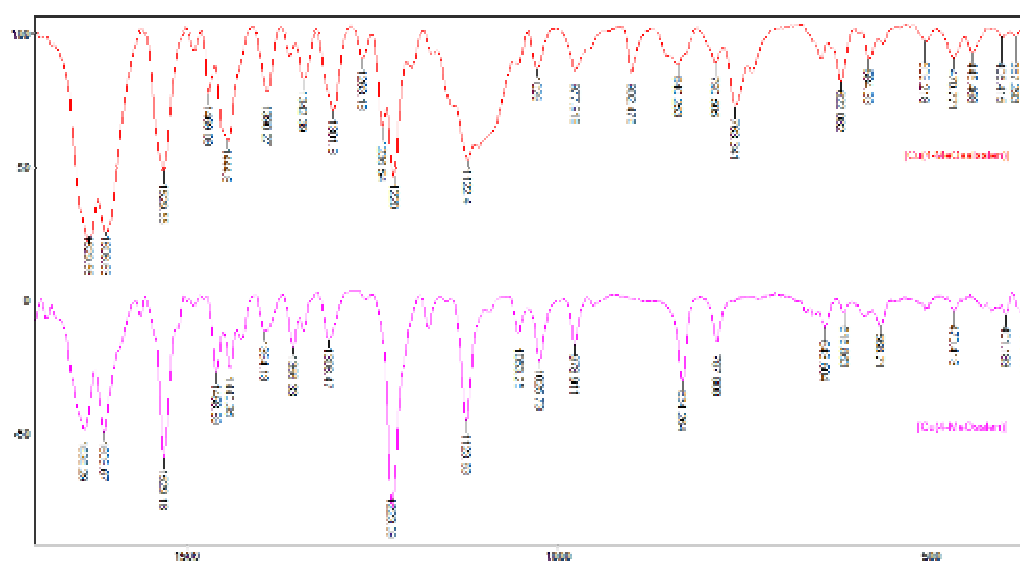


FIGURA 4.76. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte metoxi na posição 4 em comparação com o complexo correspondente simétrico.

Resultados e Discussão

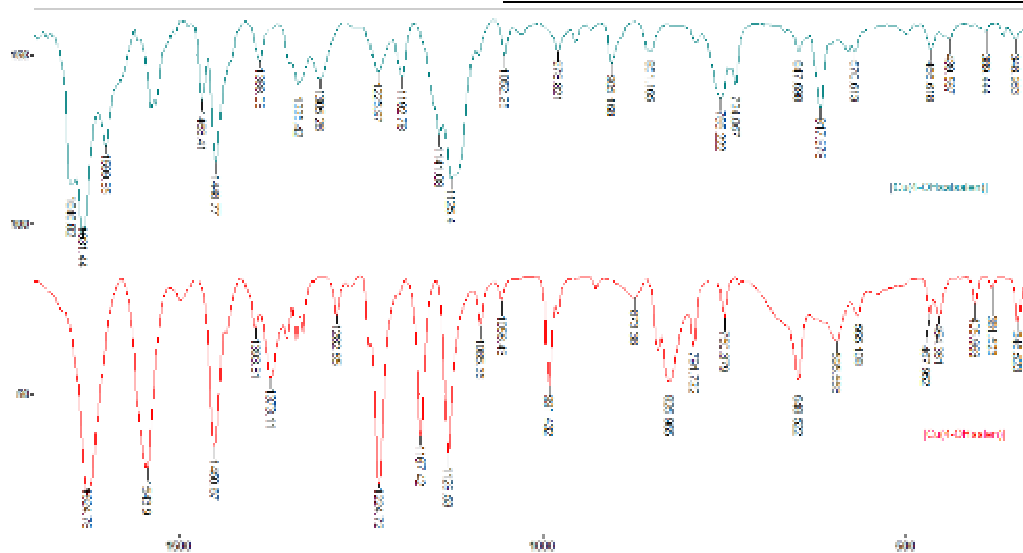


FIGURA 4.77. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte hidroxila na posição 4 em comparação com o complexo correspondente simétrico.

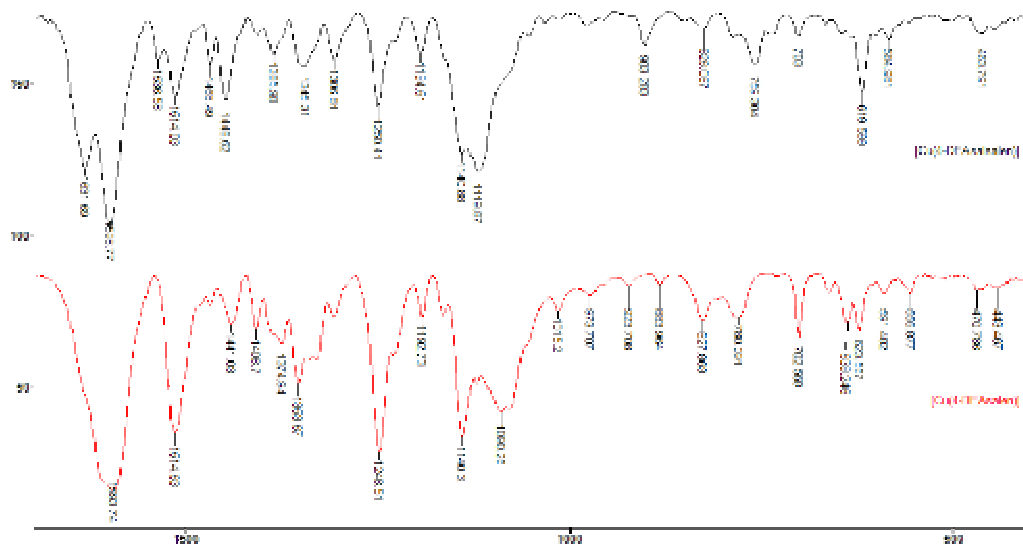


FIGURA 4.78. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte dietilamina na posição 4 em comparação com o complexo correspondente simétrico.

Como foi visto anteriormente, a influência do substituinte na posição 4 recai principalmente sobre o grupo imino ($\text{C}=\text{N}$). Para estes compostos podemos observar que a banda característica da deformação axial da ligação $\text{C}=\text{N}$ segue o mesmo padrão dos correspondentes complexos simétricos aparecendo deslocada para uma região de menor frequência quando comparada com o complexo simétrico sem

Resultados e Discussão

substituinte, e ainda exibe desdobramentos ou alargamentos por influência da diferença entre as ligações C=N, que não são mais equivalentes.

As principais bandas para caracterização dos complexos (C=N, C–N, C–O, Cu–N, Cu–O) podem ser vistas na Tabela 4.87 abaixo.

TABELA 4.87. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

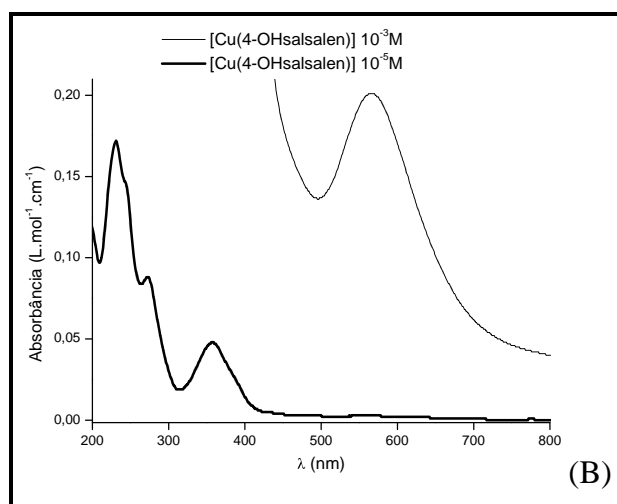
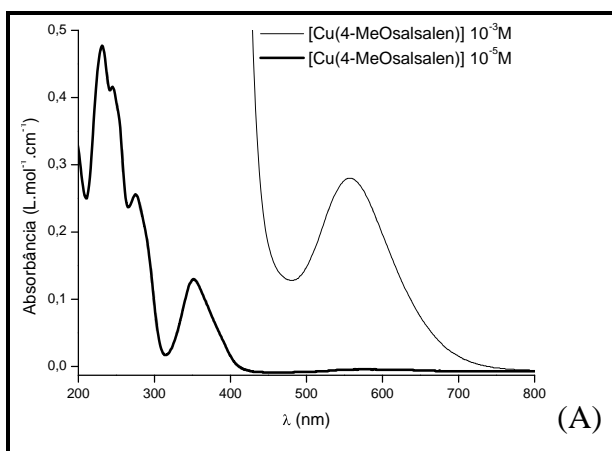
[Cu(4-MeOsalsalen)]	[Cu(4-OHsalsalen)]	[Cu(4-DEAsalsalen)]	Atribuições
3519f	3380f	3409mf	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
No	3046f	No	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
3018f	3018f	No	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}}$
2940f	2913f	2969f	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e
2840f	2850f	2920f	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
		2862f	$-(\text{CH}_2)-$
2360f	2357f	2358f	$\nu_3 \text{O-CO} (\text{CO}_2)$
2338f	2336f	2336f	
1629F	1646F	1631mf	$\nu \text{C=N}$
	1631F	1598F	
1606F	1599F	1536f	$\nu \text{C=C}$
1529mF	1538mf	1514mf	
1469mf	1468f	1468f	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1444m	1448m	1448mf	
1390mf	1388f	1386f	$\nu \text{C-N}$
1342f	1335mf	1345f	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1301mf	1305f	1306f	$\nu \text{C-O}$
1263f			$\nu_{\text{as}} \text{C-O-C}$
1029f	-	-	$\nu_{\text{s}} \text{C-O-C}$
1122m	1225mf	1250m	$\nu(\text{C-C});$
	1192mf	1194f	$\nu(\text{C-O})$ e
	1141f	1119mF	$\nu(\text{C-N});$
	1125mF		
No	1052f	No	$\delta \text{C-H}_{\text{ar}}$
978f	978f	978f	$\gamma \text{C-H}_{\text{im}}$

Resultados e Discussão

902f	905f	903mf	
840f	851f	826f	δ -(CH ₂)-
790f	755mf	759mf	
763mf	734f	No	δ -(CH ₂)-
No	No	703f	γ C-H _{ar}
584f	647f	584f	δ C-C
509f	No	No	γ C-C
406f		No	
386f	389f	No	τ (C-C)
622f	617mf	619m	
564f	570f	528f	Cu-N
343f	348f	391f	
470f	466f	463f	
445f	439f	420f	Cu-O

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

4.2.2.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS



Resultados e Discussão

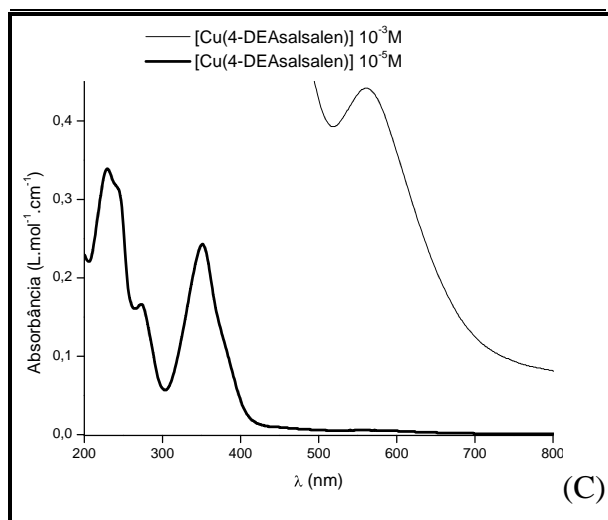


FIGURA 4.79. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos assimétricos.(A)[Cu(4-MeOsalsalen)], (B)[Cu(4-OHsalsalen)], (C)[Cu(4-DEAsalsalen)].

TABELA 4.88. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção na região do ultravioleta-visível para os complexos em comparação com o complexo simétrico sem substituição, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
[Cu(4-MeOsalsalen)]	231	245sh	275	351	554
	47700	41600	25600	1300	280
[Cu(4-OHsalsalen)]	231		271	357	562
	17200		7580	4800	201
[Cu(4-DEAsalsalen)]	229		272	351	559
	32150		15670	2430	442
[Cu(salen)]	232	246	273	361	568
	67630	68240	73210	14830	413,6
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Os espectros eletrônicos para os complexos assimétricos com substituintes na posição 4 são muito parecidos entre si no aspecto geral, e todos diferem dos espectros dos complexos simétricos com os mesmos substituintes.

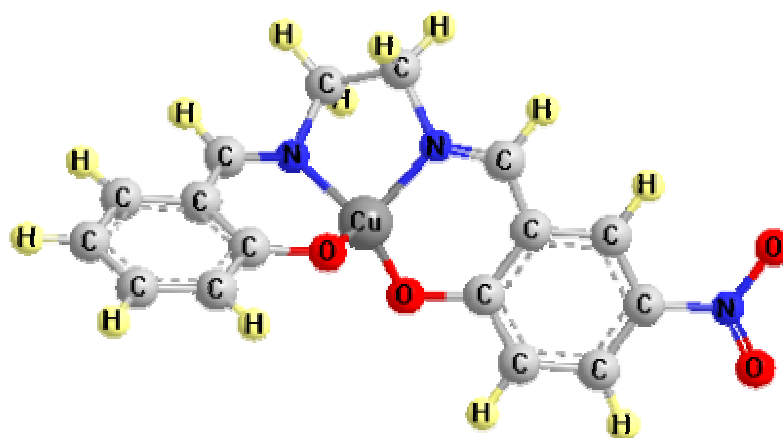
A influência do substituinte na posição 4 recai principalmente sobre a ligação C=N, o que pode ser confirmando observando as transições π - π^* para os cromóforos C=N que apresentam um deslocamento hipsocrômico quando comparadas com as transições correspondentes no complexo sem substituições. As transições d - d

Resultados e Discussão

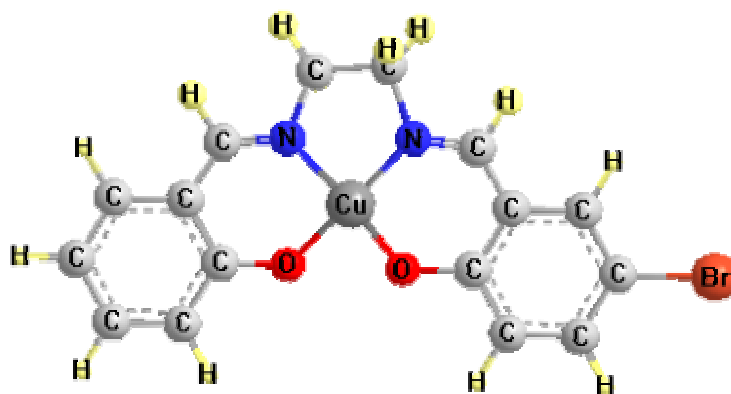
também sofrem influência da alteração do ambiente eletrônico no grupo imino e aparecem deslocadas.

As transições correspondentes aos cromóforos C=C foram identificadas na região entre 229 nm e 275 nm em comprimentos de onda muito próximos dos atribuídos aos mesmos cromóforos no complexo sem substituição.

4.2.3. COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS COM SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO 5. METOXI (MeO), NITRO (NO₂), CLORO (Cl) E BROMO (Br)



(A)



(B)

Resultados e Discussão

FIGURA 4.80. Visão esquemática dos complexos com substituinte na posição 4.

(A) [Cu(5-NO₂salsalen)];

(B) [Cu(5-Brsalsalen)].

4.2.3.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

TABELA 4.89. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituinte metoxi e nitro na posição 5.

Dados Gerais	[Cu(5-MeOsalsalen)]	[Cu(5-NO ₂ salsalen)]
Fórmula	CuC ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	CuC ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₄
Peso fórmula (g/mol)	359,87	374,84
Cor	verde	Marrom
Rendimento %	71	61
Ponto de Fusão °C	281,4-281,8	decompõe(310,7)

TABELA 4.90. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituinte cloro e bromo na posição 5.

Dados Gerais	[Cu(5-Clalsalen)]	[Cu(5-Brsalsalen)]
Fórmula	CuC ₁₆ H ₁₃ N ₂ O ₂ Cl	CuC ₁₆ H ₁₃ N ₂ O ₂ Br
Peso fórmula (g/mol)	364,29	408,74
Cor	Verde	Cinza
Rendimento %	69	72
Ponto de Fusão °C	299,9-300,5	285,3-286,2

Observou-se que o complexo com substituinte nitro apresenta solubilidade em solventes orgânicos polares, tais como etanol, acetona e acetonitrila, nos solventes orgânicos apolares testados o composto apresentou-se solúvel em tolueno e parcialmente solúvel em tetracloreto de carbono. No teste para água demonstrou ser insolúvel.

Para o complexo com substituinte cloro, o teste de solubilidade mostrou que este composto segue a tendência de solubilidade em solventes orgânicos polares (etanol acetona e acetonitrila), sendo insolúvel em água, e assim como o complexo

Resultados e Discussão

anterior apresenta uma característica diferente dos demais sendo solúvel em tolueno e parcialmente solúvel em tetracloreto de carbono.

O resultado do teste de solubilidade para o complexo com substituinte bromo varia em relação aos resultados observados até agora, o complexo demonstrou ser solúvel em todos os solventes testados, polares e apolares (etanol, acetona, acetonitrila, tolueno e tetracloreto de carbono), exceto no caso da água onde este composto apresenta uma solubilidade parcial.

4.2.3.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

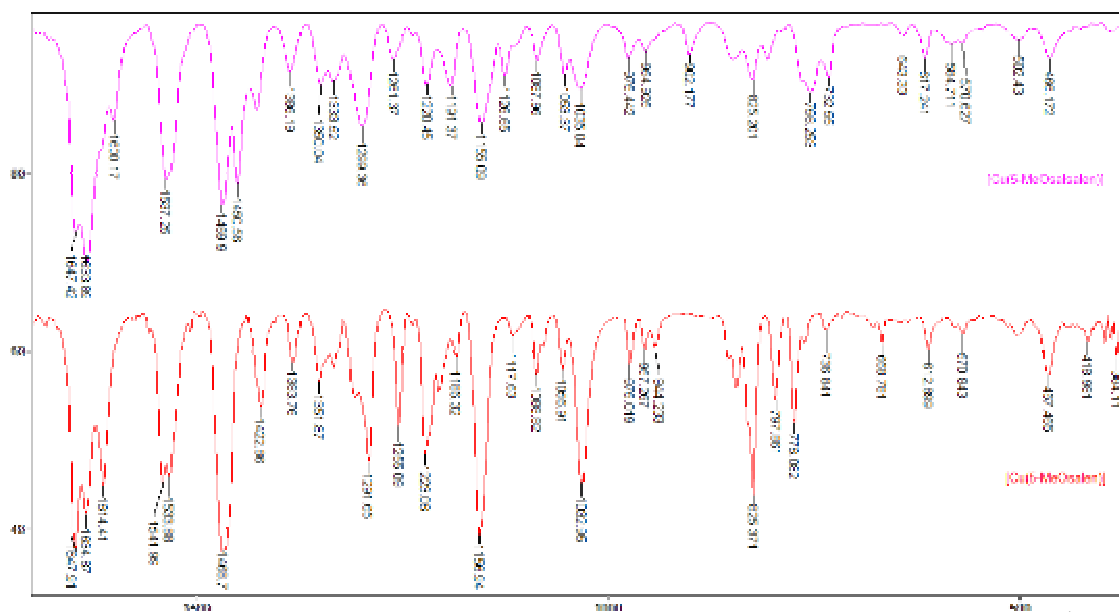


FIGURA 4.81. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte metoxi na posição 5 em comparação com o complexo similar simétrico.

Resultados e Discussão

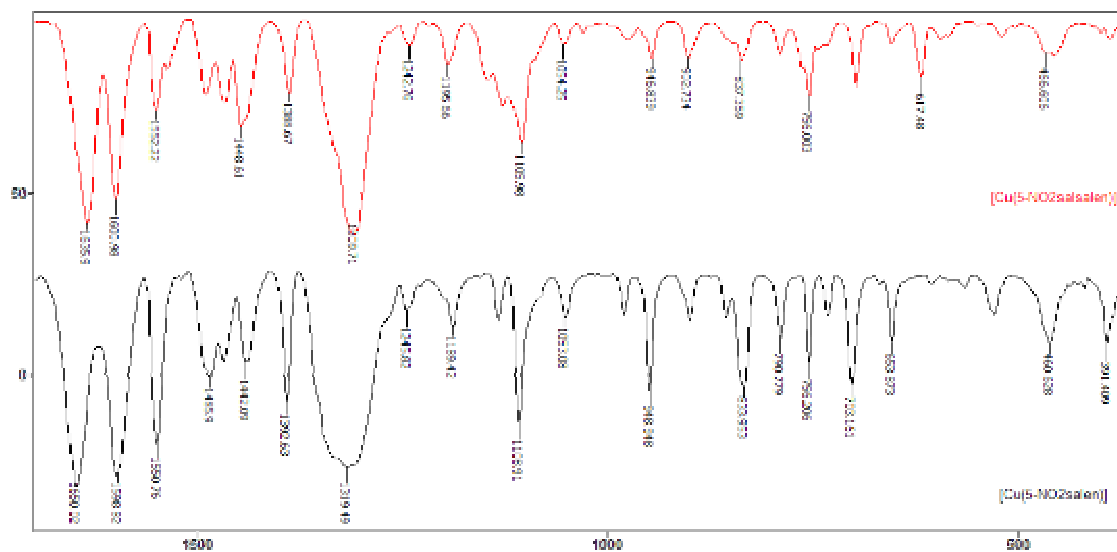


FIGURA 4.82. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte nitro na posição 5 em comparação com o complexo similar simétrico.

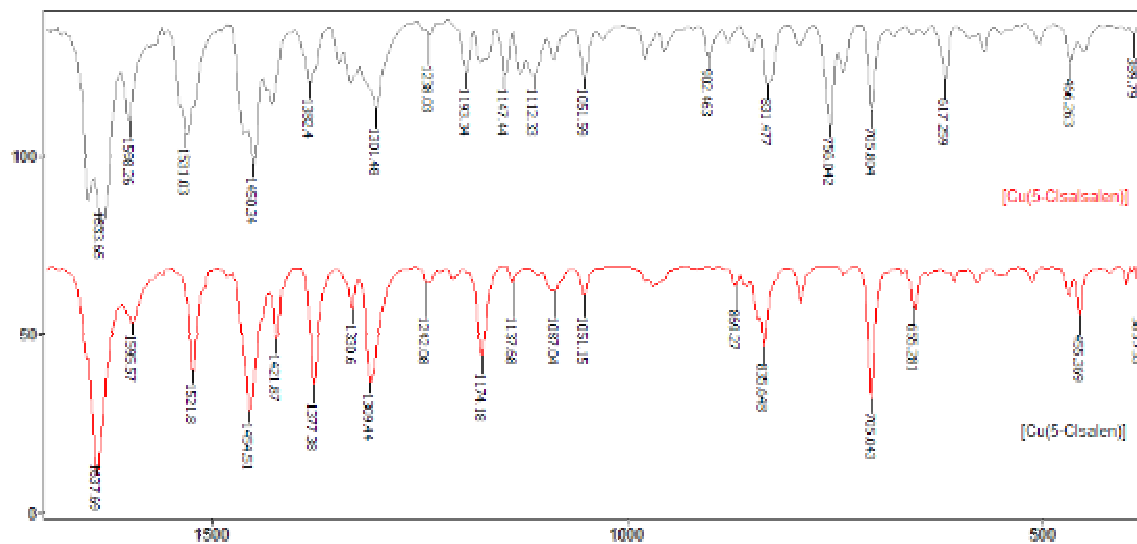


FIGURA 4.83. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte cloro na posição 5 em comparação com o complexo similar simétrico.

Resultados e Discussão

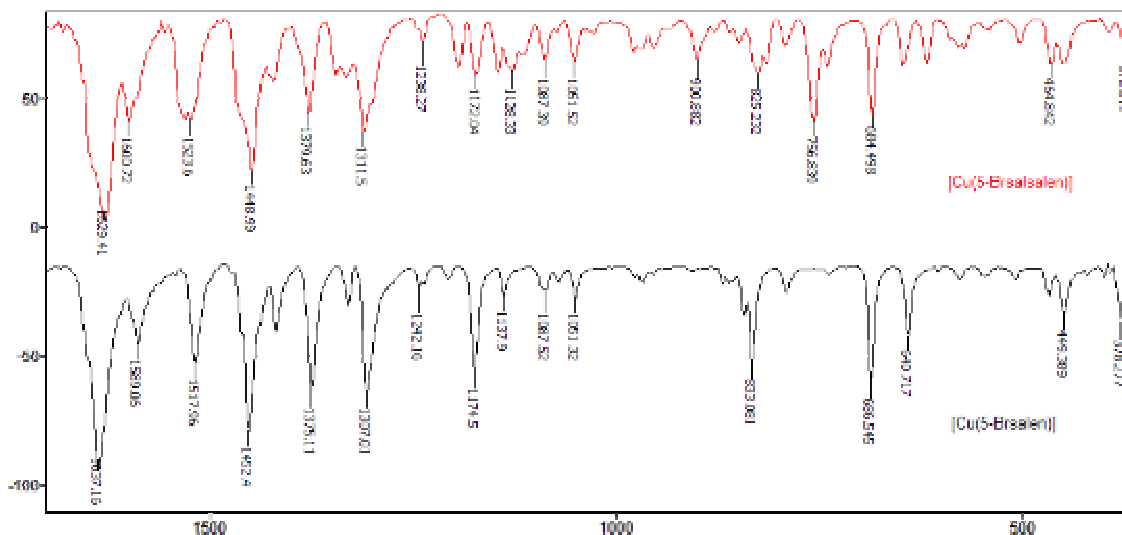


FIGURA 4.84. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho para o complexo assimétrico com substituinte bromo na posição 5 em comparação com o complexo similar simétrico.

Os complexos com o substituinte na posição 5 exibem algumas características que podem ser atribuídas à substituição assimétrica, foram observados desdobramentos (duas outras bandas em frequências próximas) das bandas correspondentes às ligações C=N, para os substituintes 5-MeO e 5-Cl, o desdobramento das bandas correspondentes às deformações da ligação C-O, para todos os complexos exceto o 5-NO₂ que tem uma banda intensa e alargada nesta região devido à sobreposição das deformações da ligação C-O com as do grupo NO₂, que aparecem nesta mesma frequência, e ainda o desdobramento das bandas correspondentes às deformações angulares da ligação C-H do grupo imino ($\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$) para todos os complexos com substituintes na posição 5. Para os outros complexos em estudo estes desdobramentos também devem ter ocorrido, mas por efeito de acoplamentos, as bandas correspondentes podem ter sido deslocadas para regiões de maior ou menor frequência tornando sua identificação muito difícil.

As deformações características de cada substituinte foram identificadas:

Resultados e Discussão

- $\nu_{as}C-O-C$; ν_sC-O-C 1261; 1035 cm^{-1} ; - $\nu(N=O)_2$ ArNO₂ 1309 cm^{-1} ;
 - $\nu C-Br$ 684 cm^{-1} ; - $\nu C-Cl$ 756 cm^{-1} ;

E as deformações das ligações que caracterizam a formação do complexo (C=N, C-N, C-O, Cu-N, Cu-O) podem ser vistas na tabela 4.90 abaixo.

TABELA 4.91. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

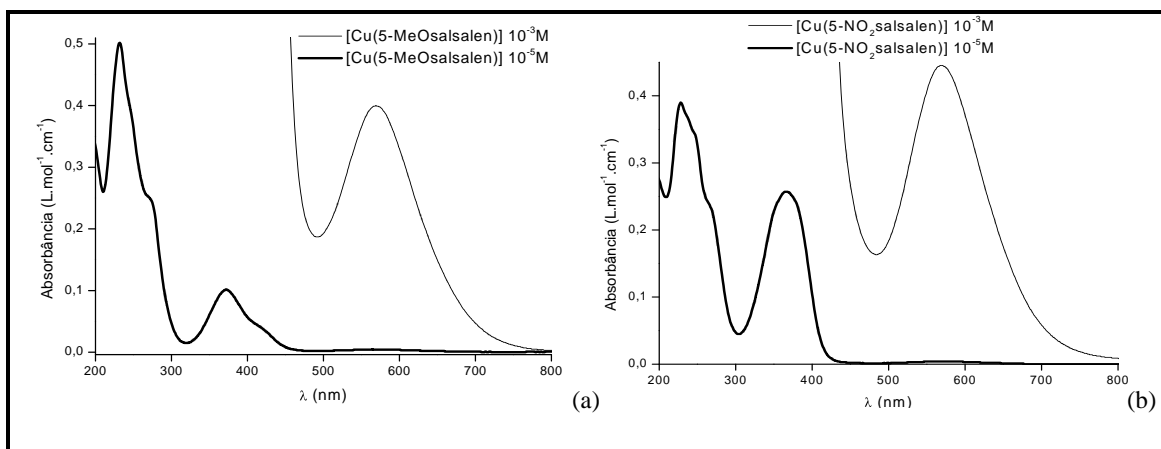
[Cu(5-MeOsalsalen)]	[Cu(5-NO ₂ salsalen)]	[Cu(5-Clsalsalen)]	[Cu(5-Brsalsalen)]	Atribuições
3415f	3440mf	3417f	3444f	$\nu(O-H)$; H ₂ O
No	3058f	3048f	3045f	$\nu(C-H)_{ar}$
3018f	3020f	3016f	3014f	$\nu(C-H)_{im}$
2926f	2921f	2923f	2914f	$\nu_s(C-H)$ e $\nu_{as}(C-H)$
2829f	2854f	2850f	2852f	$-(CH_2)-$
1647F	1635F	1648F	1629F	$\nu C=N$
1633F		1633F		
1600f	1600F	1598m	1600mf	$\nu C=C$
1537mF	1522m	1531m	1523m	
1470F	1492f	1450mF	1448mF	$\delta_s-(CH_2)-$
1450mf	1468f	1426f	1421f	
	1448m			
1386mf	1388m	1382mf	1379m	$\nu C-N$
1350mf	No	1347f	1344f	$\delta_s-(CH_2)-$
1333f		1332f	1332f	
1299mf	1309F	1301mf	1311m	$\nu C-O$

Resultados e Discussão

1220mf	1242f	1283f	1238f	v(C-C); v(C-O) e v(C-N);
1191mf	1195f	1193f	1193f	
1155mf	1146f	1147f	1145f	
1126mf	1127f	1128f	1128f	
1087f	1105mf	1087f	1087mf	δ C-H _{ar}
1053f	1054f	1051f	1051mf	
975f	975f	977f	977f	γ C-H _{im}
954f	946f	953f	953f	
902f	902f	902f	900mf	δ -(CH ₂)-
825f	837f	831mf	825mf	
	790f	791f	792f	
756mf	756m	756m	756m	γ C-H _{ar}
732mf	697mf	705m	684m	
643f	654f	640f	647f	δ C-C
585f	593f	569f		
502f	518f	502f	503f	γ C-C
390f	386f	389f	393f	τ (C-C)
362f		369f	374f	
617f	617mf	617mf	617f	Cu-N
570f		548f	570f	
345f		343f	347f	
466f	466f	466f	464f	Cu-O
	453f	448f	449f	

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

4.2.3.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS



Resultados e Discussão

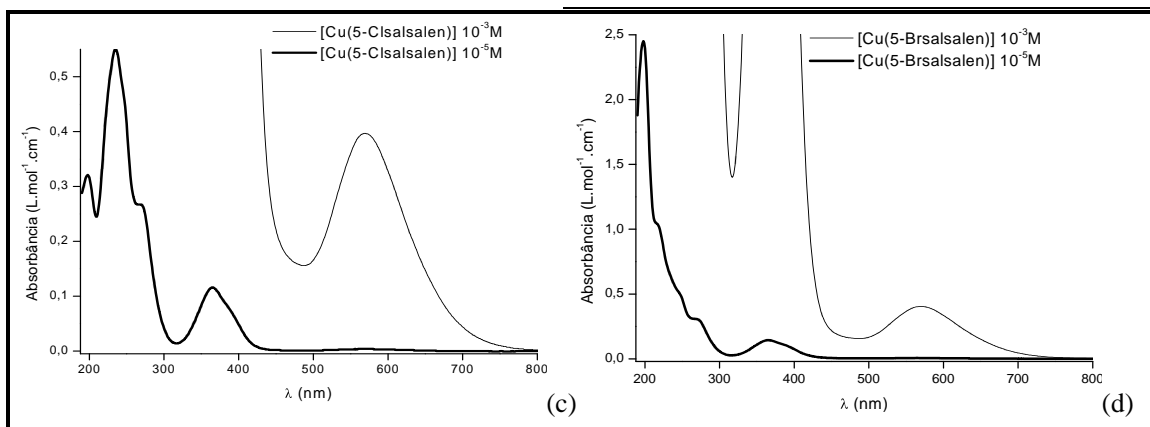


FIGURA 4.85. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos assimétricos. (A)[Cu(5-MeOsalsalen)], (B)[Cu(5-NO₂salsalen)], (C)[Cu(5-Cl)salsalen)], (D)[Cu(5-Brsalsalen)].

TABELA 4.92. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção para os complexos em comparação com o complexo simétrico sem substituição, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

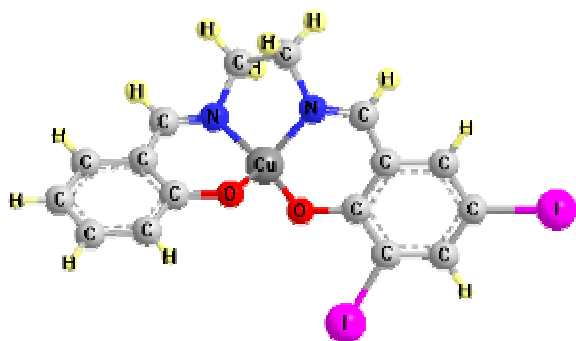
Composto	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
[Cu(5-MeOsalsalen)]	232		275	372	569
	50200		24200	9910	400
[Cu(5-NO ₂ salsalen)]	228			364	567
	39000			25700	445
[Cu(5-Cl)salsalen)]	199	235	264	364	568
	31900	55100	26700	11470	397
[Cu(5-Brsalsalen)]			267	364	567
			30800	11180	404
[Cu(salen)]	232	246	273	361	568
	67630	68240	73210	14830	413
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Dos complexos com substituintes na posição 5 o que mais se assemelha ao complexo sem substituinte é o metoxi, que apresenta duas transições para o cromóforo C=C, e a banda referente às transições *d-d* em posições bem próximas do [Cu(salen)] a banda característica do cromóforo C=N apresenta um deslocamento batocrômico este mesmo deslocamento é observado no espectro simétrico com o mesmo substituinte, porém em maior escala.

A inclusão do cromóforo NO₂ na posição 5 faz com que este esteja em uma orientação *para* com relação ao auxocromo OH, fato que segundo Silverstein¹⁴⁸, irá aumentar a influência na absorção. Esta observação pode ser comprovada ao constarmos o efeito hiperacrômico na banda em 364 nm, a qual encobre uma boa parte

Resultados e Discussão



(B)

FIGURA 4.86. Visão esquemática dos complexos com substituinte na posição 4.

(A) [Cu(3,5-Clalsalen)]

(B) [Cu(3,5-Isalsalen)].

4.2.4.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

TABELA 4.93. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituintes Cl, Br e I nas posições 3 e 5.

Dados Gerais	[Cu(3,5-Clalsalen)]	[Cu(3,5-Brsalsalen)]	[Cu(3,5-Isalsalen)]
Fórmula	$\text{CuC}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$	$\text{CuC}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$	$\text{CuC}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{I}_2$
Peso fórmula (g/mol)	398,73	487,63	581,63
Cor	Marrom	Marrom	Marrom
Rendimento %	69	76	71
Ponto de Fusão °C	279,5-280,4	276,6-277,3	273,1-274,4

Os testes de solubilidade resultaram em respostas bastante semelhantes para os três compostos, todos se mostraram insolúveis em água, solúveis em acetona, acetonitrila, e etanol e parcialmente solúveis em tolueno e tetracloreto de carbono, em temperatura ambiente, o teste realizado perante aquecimento não mostrou alteração nos resultados observados anteriormente.

4.2.4.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

Resultados e Discussão

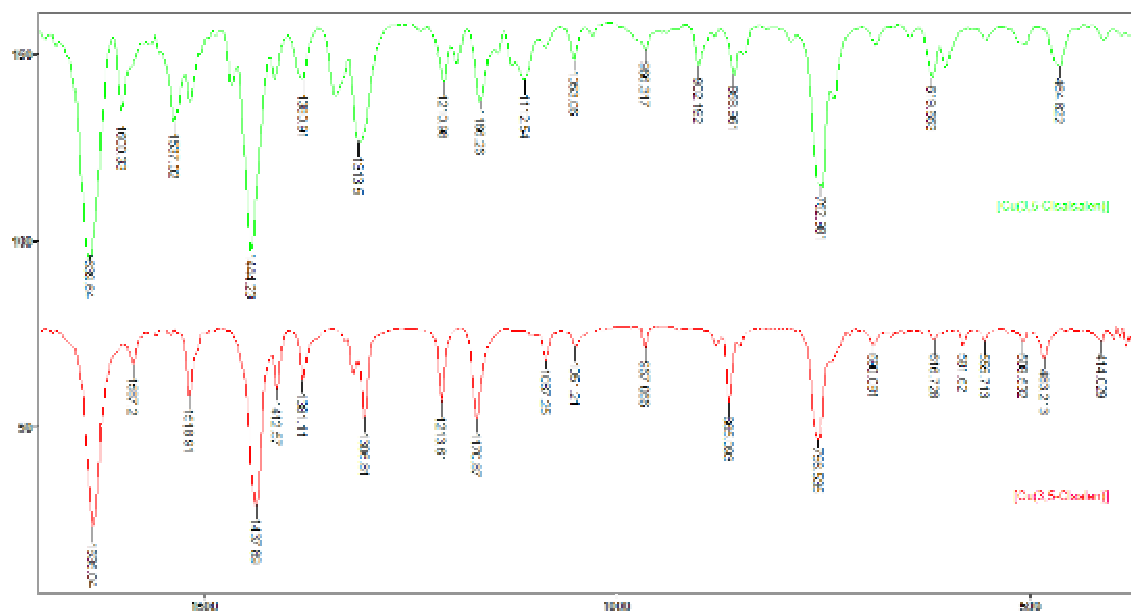


FIGURA 4.87. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituintes 3,5-Cl e o correspondente complexo simétrico.

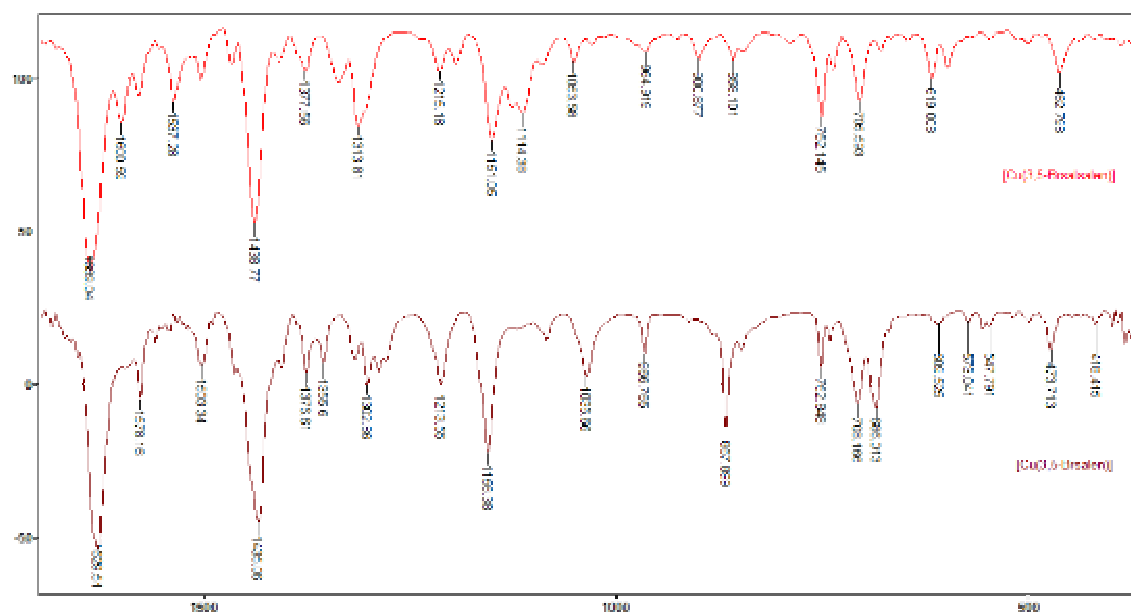


FIGURA 4.88. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituintes 3,5-Br e o correspondente complexo simétrico.

Resultados e Discussão

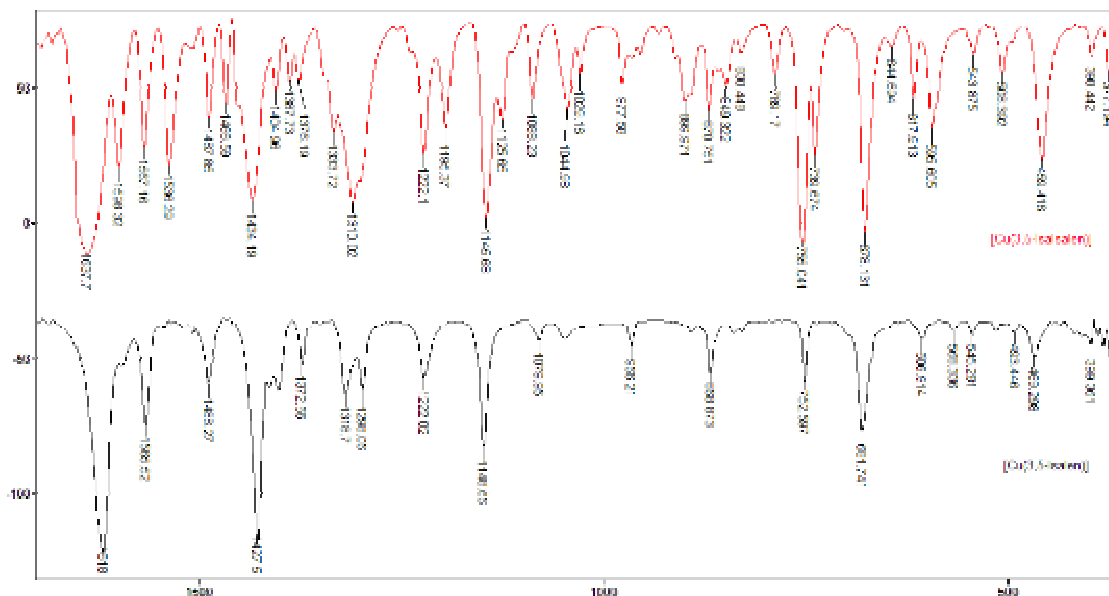


FIGURA 4.89. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituintes 3,5-I e o correspondente complexo simétrico.

Os efeitos do substituinte no anel aromático não muito intensos, pois a substituição ocorre em apenas um dos anéis, ainda assim é possível verificar o deslocamento da frequência da ligação C–O para uma região mais alta nos três complexos, quando comparada com a frequência vibracional para a mesma ligação no complexo sem substituinte.

A substituição em apenas um dos anéis também provoca alterações na frequência vibracional da ligação C=N uma vez que os grupos imino deixam de ser equivalentes, para os complexos com substituinte bromo e iodo é possível verificar o desdobramento da banda correspondente à ligação C=N e o deslocamento das bandas que ocorrem na mesma região para uma região de menor frequência.

As bandas características dos substituintes Cl, Br e I foram identificadas em 753 cm^{-1} , 705 cm^{-1} e 644 cm^{-1} respectivamente.

Resultados e Discussão

TABELA 4.94. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

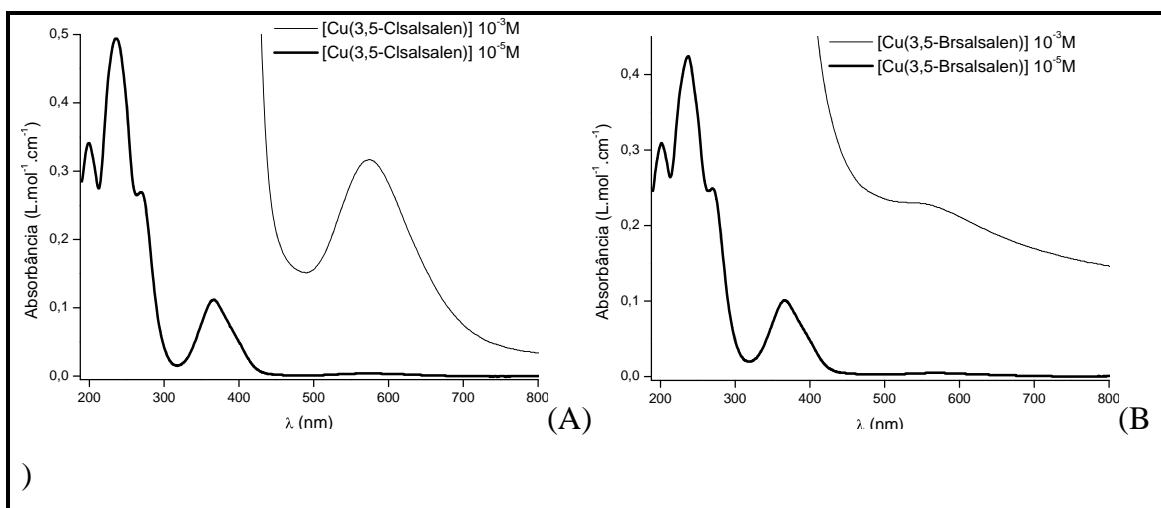
[Cu(3,5- Clsalsalen)]	[Cu(3,5- Brsalsalen)]	[Cu(3,5- Isalsalen)]	Atribuições
No	3415f	3382f	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3048f	3051f	3035f	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
3018f	3015f	No	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}}$
2914f	2913f	2911mf	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
2849f		2853f	$-(\text{CH}_2)-$
2353f	2356f	No	$\nu_3\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
2330f	2333f		
1640F	1638F	1637F	$\nu\text{C=N}$
	1600f	1598mf	
1600mf	1580f	1567m	
1537mf	1537f	1536m	$\nu\text{C=C}$
1518mf	1504f	1487mf	
		1466mf	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1443F	1439mF	1434mF	
1381f	1377f	1387f	$\nu\text{C-N}$
1341f	1337f	1333f	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1313m	1313m	1310mF	$\nu\text{C-O}$
1210mf	1215f	1222m	$\nu(\text{C-C});$
1194f	1194f	1195m	$\nu(\text{C-O})$ e
1166mf	1152m	1145F	$\nu(\text{C-N});$

Resultados e Discussão

1113mf	1114mf	1125f	
1053f	1052f	1088mf 1044mf 1029f	$\delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
966f	964f	977f	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$
902f 859f	901f 858f	899mf 870mf 849f 789f	$\delta\text{-(CH}_2\text{)-}$
753mF 687f	751mf 705mf	755F 678mF	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
553f	546f	543f	$\delta\text{C-C}$
507f	501f	508f	$\gamma\text{C-C}$
No	372f	398f 377f 366f	$\tau\text{(C-C)}$
619f 602f 347f	618f 598f 344f	617mf 595mf 348f	Cu-N
465f 410f	463f 419f	459m	Cu-O

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

4.2.4.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS



Resultados e Discussão

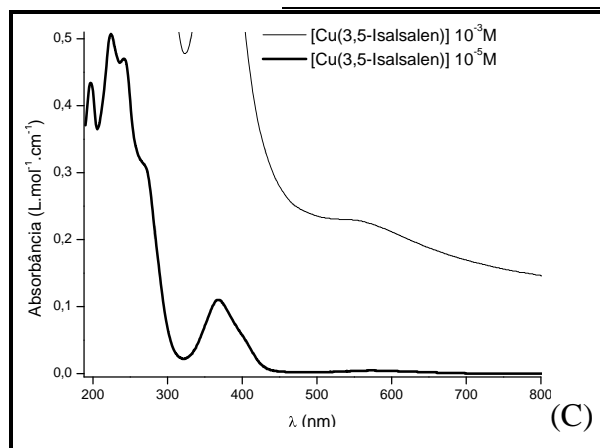


FIGURA 4.90. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos assimétricos.(A) [Cu(3,5-Clisalsalen)], (B) [Cu(3,5-Brsalsalen)], (C) [Cu(3,5-Isalsalen)].

TABELA 4.95. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção para os complexos em comparação com o complexo simétrico sem substituição, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
[Cu(3,5-Clisalsalen)]	199	235	268	366	573
	34100	49400	26900	11200	317
[Cu(3,5-Brsalsalen)]	203	237	269	365	566
	28340	42400	24900	10100	226
[Cu(3,5-Isalsalen)]	199	225	242	366	568
	42900	50700	47000	11000	225
[Cu(salen)]	232	246	273	361	568
	67630	68240	73210	14830	413
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Assim como os complexos com substituintes halogênicos na posição 5, os complexos assimétricos com substituinte cloro, bromo e iodo nas posições 3 e 5 simultaneamente apresentam um deslocamento hipsocrômico das bandas referentes às transições π - π^* dos cromóforos C=C dos anéis aromáticos quando comparadas com as do complexo simétrico [Cu(salen)].

As transições π - π^* dos cromóforos C=N apresentam um pequeno deslocamento para regiões de maior frequência que as transições destes cromóforos para o complexo sem substituição. Um deslocamento na mesma direção, porém com maior intensidade é observado para os correspondentes complexos simétricos.

Resultados e Discussão

Para os complexos com substituinte bromo e iodo, as transições dos elétrons *d* aparecem próximas às do complexo sem substituinte, o complexo com substituinte cloro exibe esta banda deslocada para uma região de menor energia.

4.2.5. COMPLEXOS ASSIMÉTRICOS COM SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO 7. ETIL (Et), FENIL (Φ), FENILETIL (Φ Et) E O COMPLEXO COM SUBSTITUINTE NAS DUAS POSIÇÕES 7 FENIL E 4 METOXI (7- Φ -4-MeO)

Resultados e Discussão

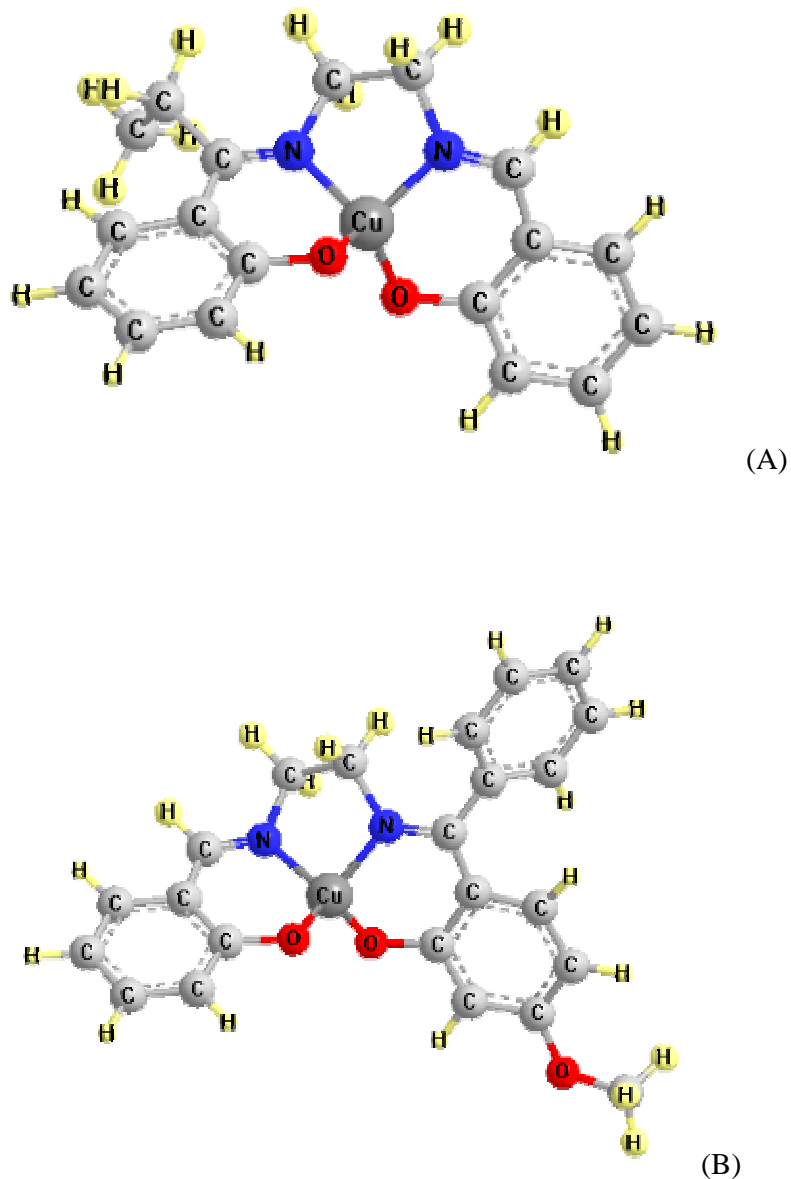


FIGURA 4.91. Visão esquemática dos complexos assimétricos com substituinte na posição 7.

(A) [Cu(7-Etsalsalen)]

(B) [Cu(7-Φ-4-MeOsalsalen)]

4.2.5.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

TABELA 4.96. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituintes etil, fenil.

Dados Gerais	[Cu(7-Etsalsalen)]	[Cu(7-Φsalsalen)]
Fórmula	CuC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂	CuC ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂
Peso fórmula (g/mol)	357,89	405,94

Resultados e Discussão

Cor	Marrom	Verde
Rendimento %	63	68
Ponto de Fusão °C	decompõe (190,7)	300,1-300,6

TABELA 4.97. Dados gerais de caracterização dos complexos assimétricos com substituintes feniletil e fenil-metoxi.

Dados Gerais	[Cu(7- Φ Et)salsalen)]	[Cu(7- Φ -4-MeO)salsalen)]
Fórmula	CuC ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	CuC ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₃
Peso fórmula (g/mol)	433,99	435,97
Cor	Roxo	Marrom
Rendimento %	72	61
Ponto de Fusão °C	decompõe (136,9)	347,1-348,4

Todos os quatro compostos apresentaram solubilidade nos solventes orgânicos polares. Para os solventes apolares observou-se que o complexo com substituinte etil foi solubilizado em tolueno, mas não em tetracloreto de carbono, os complexos com substituinte Φ et e Φ -MeO mostraram-se parcialmente solúveis em tolueno e insolúveis em tetracloreto de carbono, já o complexo com substituinte Φ demonstrou ser solúvel em ambos. Testados em água os complexos se mostraram insolúveis.

Com o aquecimento não foram observadas modificações nas solubilidades dos complexos.

4.2.5.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

Resultados e Discussão

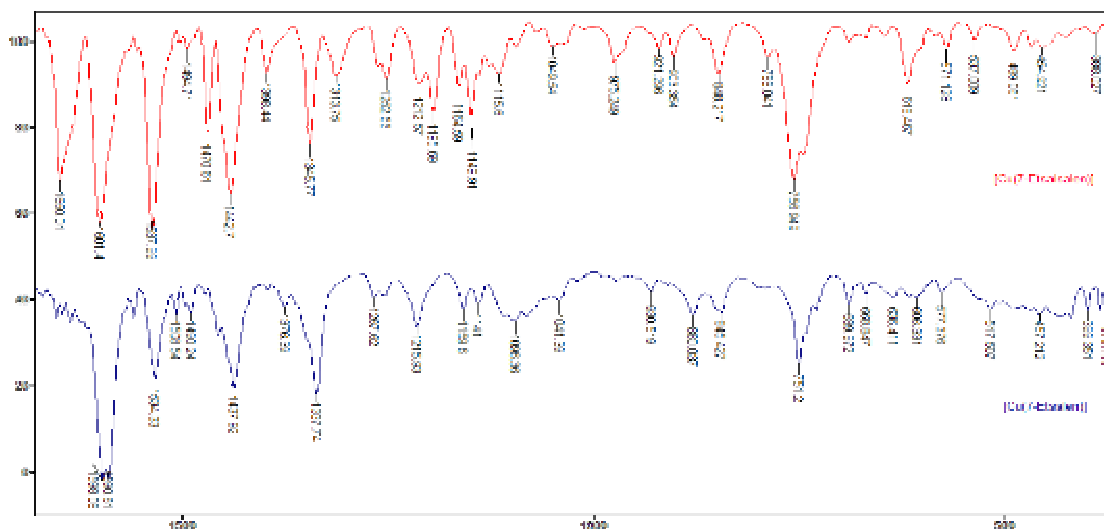


FIGURA 4.92. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituinte etil na posição 7 e seu correspondente complexo simétrico.

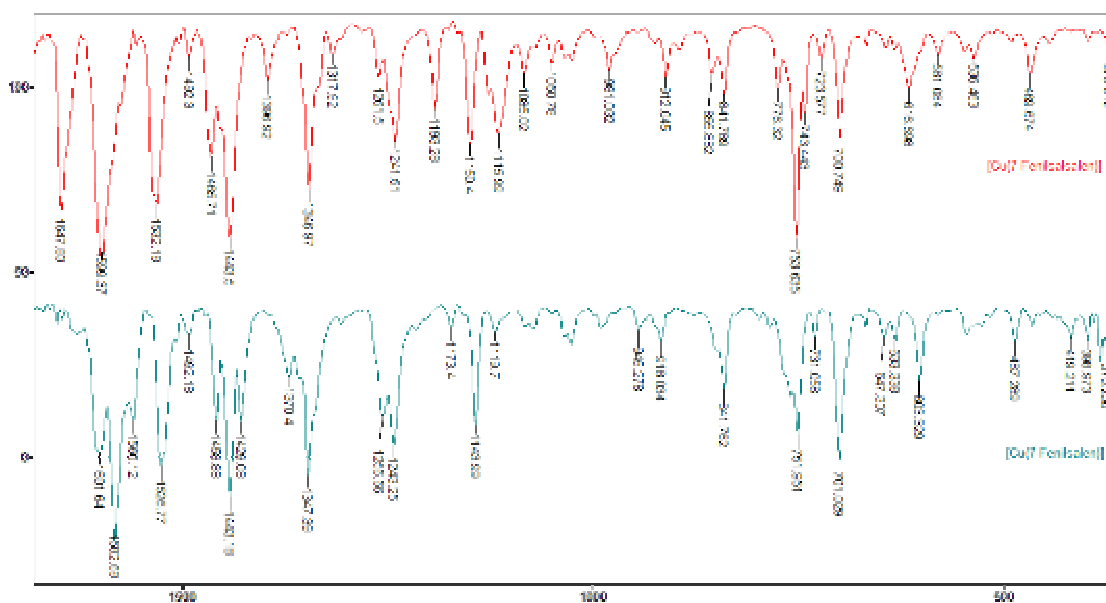


FIGURA 4.93. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituinte fenil na posição 7 e seu correspondente complexo simétrico.

Resultados e Discussão

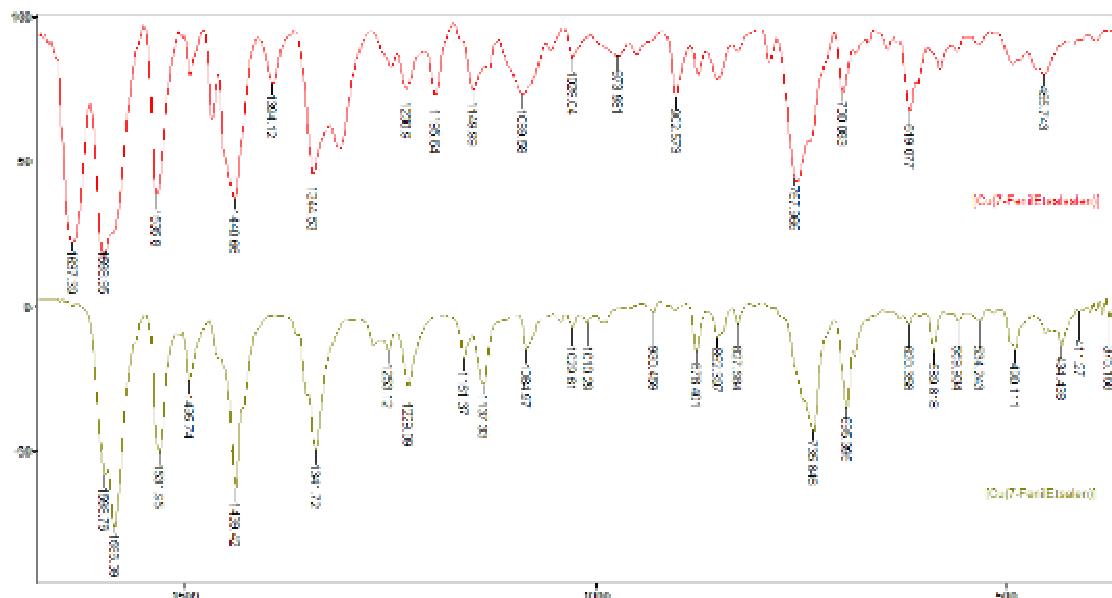


FIGURA 4.94. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituinte feniletíl na posição 7 e seu correspondente complexo simétrico.

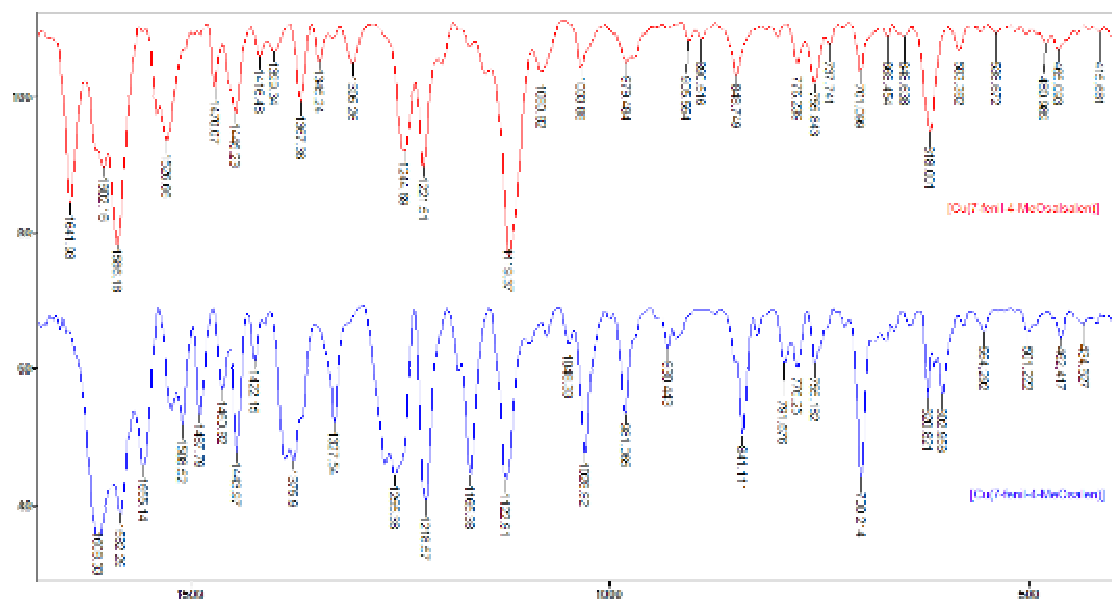


FIGURA 4.95. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho comparando o complexo assimétrico com substituinte fenil na posição 7 e metoxi na posição 4 com seu correspondente complexo simétrico.

Resultados e Discussão

TABELA 4.98. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

[Cu(7- Φ -4-MeOsalsalen)]	[Cu(7- Φ salsalen)]	[Cu(7- Φ Etsalsalen)]	[Cu(7-Etsalsalen)]	Atribuições
3445f	3417mf	3390f	3389mf	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3059f	3055f 3018f	3081f 3055f 3022f	3080f 3032f	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
2970f 2939f 2837f	2929f	2913f 2853f	2973f 2927f 2872f	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ $-(\text{CH}_2)-$
2359mf 2339f	2358mf 2336f	2360f 2333f	2358mf 2336f	$\nu\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
1641F 1602mf	1647mF 1599F	1637F 1598F	1650mF 1601F	$\nu\text{C=N}$
1586mF 1538f 1526m	1532mf 1492f	1535F 1493f	1537F 1494f	$\nu\text{C=C}$
1470f 1445mf 1399f	1465mf 1443mF 1396f	1467f 1440m 1394f	1470m 1442mF 1398mf	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$ $\nu\text{C-N}$
1367mf 1345f	1346m	1344m	1345m	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1305f	1317m	1312mf	1313mf	$\nu\text{C-O}$
1244m 1221m 1119F	1241mf 1193mf 1150mf 1115mf	1230f 1195f 1149f	1252mf 1195mf 1149mf	$\nu(\text{C-C});$ $\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-N});$
1080f	1085f 1050f	1089f 1029f	1050f	$\delta\text{C-H}_{\text{ar}}$
979f 905f	981f 912f	973f 902mf	975f 903f	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$ $\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
890f 848mf	855f 841f	874f 852f	848f	$\delta-(\text{CH}_2)-$
755f	753mF	757m	756mF	$\delta\text{C-C}$
701f 538f	700mf 548f 537f	700mf 535f	537f 454f	$\gamma\text{C-C}$
465f 399f	445f 398f 373f	455f 391f	425f 388f	$\tau(\text{C-C})$
618mf 583f 355f	616f 581f 349f	619mf 581f 356f	618mf 571f 337f	Cu-N
480f 415f	491f 469f	492f 418f	488f 468f	Cu-O

ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; $()_{\text{ar}}$ = aromático, $()_{\text{im}}$ = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

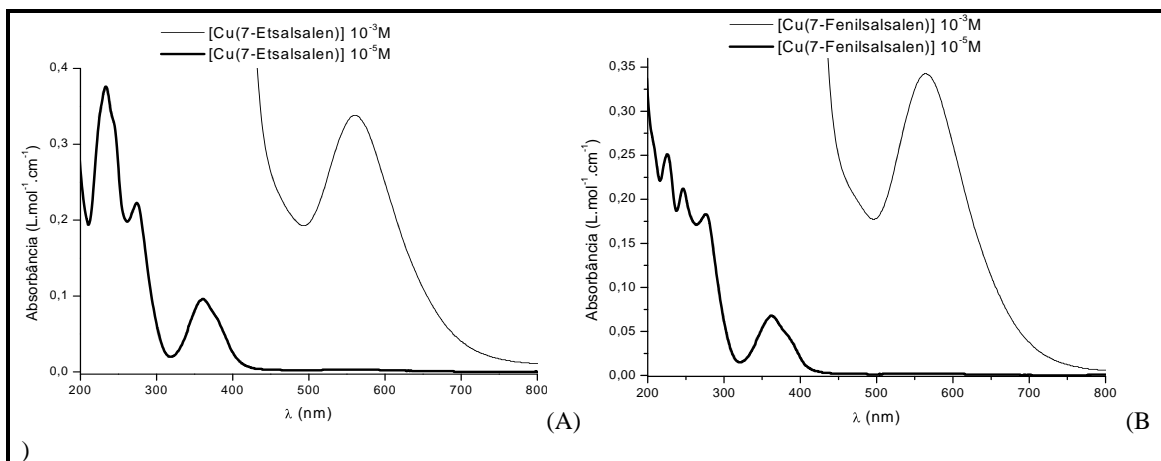
Resultados e Discussão

Os substituintes na posição 7 atuam diretamente sobre a ligação C=N, observando os espectros em conjunto com a Tabela 4.98, foram identificadas as bandas características da formação dos complexos e as bandas correspondentes AOS estiramentos assimétricos e simétricos do grupo metoxi em 1244 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} respectivamente.

Nos correspondentes complexos simétricos as bandas referentes à ligação C=N aparecem em torno de 1600 cm^{-1} , estes mesmos valores foram observados para os complexos assimétricos, porém acompanhados de outra banda em uma frequência mais alta, por exemplo, podemos observar mais nitidamente no complexo com substituintes 7-fenil-4-MeO as duas deformações distintas para os grupos imino diferentes, a mais baixa (1602 cm^{-1}) acoplada com as deformações da ligação C=C dos anéis aromáticos e a mais alta (1641 cm^{-1}) com um valor bastante aproximado do complexo simétrico sem substituinte.

O fato de terem sido identificadas as bandas referentes às deformações angulares da ligação C-H do grupo imino, também é comprobatório da substituição em apenas um dos grupos imino.

4.2.5.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS



Resultados e Discussão

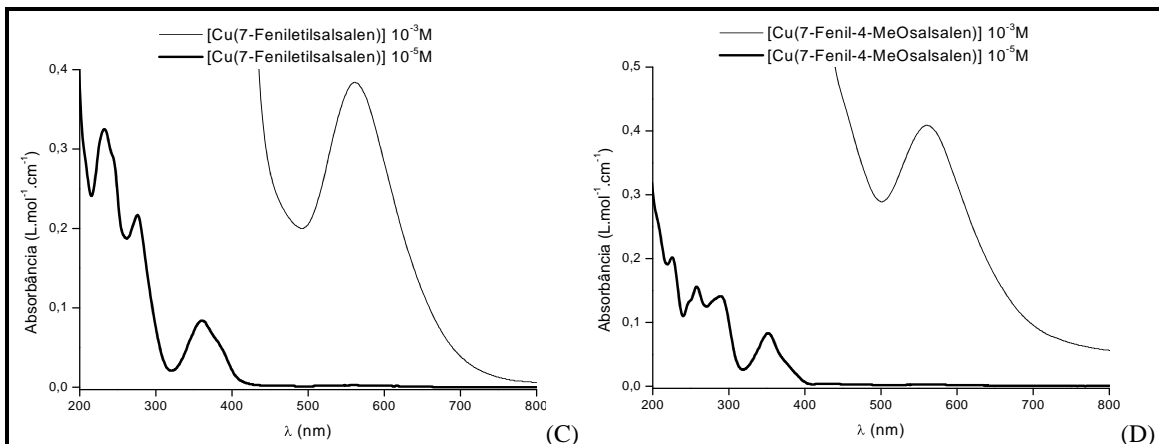


FIGURA 4.96. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos assimétricos.(A) [Cu(7-Etsalsalen)], (B) [Cu(7- Φ salsalen)], (C) [Cu(7- Φ Etsalsalen)], (D) [Cu(7- Φ -4-MeOsalsalen)].

TABELA 4.99. Coeficientes de extinção molar calculados e máximos de absorção para os complexos em comparação com o complexo simétrico sem substituição, bem como as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 16, 20, 78, 79, 106, 161, 162, 164, 170}.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
[Cu(7-Etsalsalen)]	233		274	360	558
	37600		22300	10180	338
[Cu(7- Φ salsalen)]	225	246	275	363	563
	25100	21200	18300	10550	343
[Cu(7- Φ Etsalsalen)]	232		276	362	560
	32500		21700	12150	384
[Cu(7- Φ -4-MeOsalsalen)]	225	257	287	354	559
	20200	15600	14100	11900	409
[Cu(salen)]	232	246	273	361	568
	67630	68240	73210	14830	413,6
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

O espectro do complexo com substituinte etil, assim como o correspondente complexo simétrico, exibe as transições dos cromóforos C=C e C=N em comprimentos de onda bastante aproximados daqueles observados para o complexo sem substituição. A banda referente às transições $d-d$ aparece deslocada para uma região de menor frequência em ambos simétrico e assimétrico quando comparados ao [Cu(salen)].

Resultados e Discussão

Para o complexo com substituinte fenil a banda referente a transição $\pi-\pi^*$ do cromóforo C=C que está localizada na região mais baixa do espectro, aparece deslocada para uma região de menor frequência, fato que também é observado no complexo simétrico correspondente, as transições dos elétrons d também aparecem deslocadas para uma região de menor frequência como no complexo simétrico [Cu(7- Φ salen)] porém em menor escala.

O substituinte fenil-etil assim como o substituinte etil também tem um espectro que se aproxima bastante do complexo sem substituição e do complexo simétrico correspondente, com deslocamento observado apenas para a transição $d-d$.

O complexo com substituinte metoxi aliado ao fenil apresenta as transições referentes ao cromóforo C=C do anel aromático em comprimentos de onda muito aproximados daqueles encontrados para o complexo simétrico com substituinte metoxi na posição 4. A banda referente às transições do cromóforo C=N aparece em um comprimento de onda intermediário entre o [Cu(salen)] e [Cu(7- Φ -4-MeOsalsalen)].

A banda alargada típica das transições $d-d$ aparece deslocada para um comprimento de onda menor, esta tendência geral observada para os complexos simétricos e assimétricos com substituintes na posição 7 nos permite concluir que substituições no carbono do grupo imínico influenciam fortemente o sítio de coordenação modificando a intensidade da distorção da geometria quadrado planar.

4.3. COMPLEXOS TRIDENTADOS

4.3.1. ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS PARA OS COMPLEXOS TRIDENTADOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A grande diferença nos espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos tetridentados simétricos já discutidos na seção 4.1.1 é a região de maior número de onda onde aparecem às bandas referentes às deformações da ligação N–H.

Uma outra modificação é a inclusão da piridina ocupando o quarto sítio de coordenação no átomo de cobre, porém suas bandas características (C–H aromático, C–C e C–N do esqueleto do anel e C–H angular)¹⁴⁸ podem estar acopladas e superpostas com as outras bandas que ocorrem na mesma região ficando difícil atribuí-las exclusivamente às deformações da piridina.

Uma terceira alteração que se faz notar em comparação com os complexos tetridentados simétricos é a presença do contra-íon perclorato o qual pode ser identificado facilmente através da banda alargada correspondente à deformação axial que ocorre na região de 1090 cm^{-1} ¹⁵² acompanhada de uma segunda banda na região 620 cm^{-1} ¹⁵² que também foi observada.

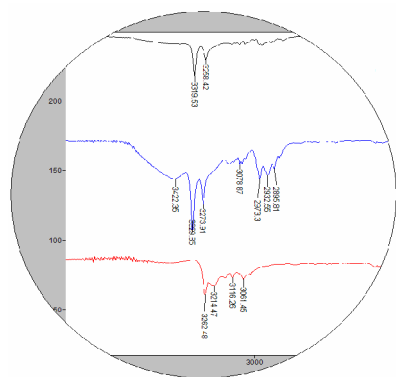


FIGURA 4.97. Espectro vibracional ampliado para os complexos: (a) $[\text{Cu}(3\text{-MeOsal}/2\text{en})\text{py}]\text{ClO}_4$ preto, (b) $[\text{Cu}(3\text{-EtOsal}/2\text{-d-ac})\text{py}]\text{ClO}_4$ azul e (c) $[\text{Cu}(\text{Hsal}/2\text{-o-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$ vermelho.

Na região de $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ¹⁻⁶ os complexos desta classe de compostos apresentam duas bandas geralmente finas, decorrentes dos estiramentos da ligação N–H.

Em alguns casos é possível observar uma banda larga centrada em torno de 3440 cm^{-1} , esta banda pode ser atribuída às vibrações de deformação axial das hidroxilas (νOH) que ocorrem normalmente na região de $3650\text{-}3200$

Resultados e Discussão

cm^{-1} ¹⁴⁸.

Nas regiões compreendidas entre 3150 e 2700 cm^{-1} , entre 1465 e 1375 cm^{-1} e também entre 1000 e 650 cm^{-1} são identificadas às deformações características da ligação CH em suas várias possibilidades¹⁴⁷.

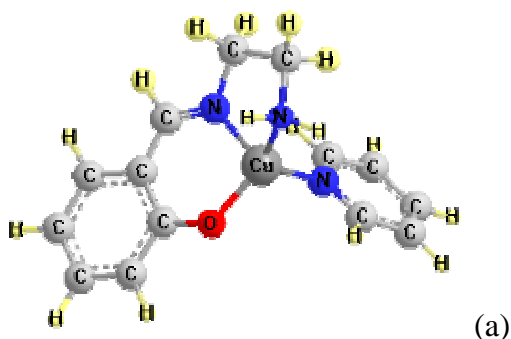
Nas faixas entre 1680 e 1475 cm^{-1} ; 649-621 cm^{-1} ; 595-533 cm^{-1} ; 509-4833 cm^{-1} ; 479-454 cm^{-1} e 448-380 cm^{-1} estão localizadas as bandas referentes às várias deformações possíveis das ligações C–C alifáticas e dos anéis aromáticos.

As deformações da ligação C=N podem ser observadas como bandas finas e muito intensas nas vizinhanças de 1640 cm^{-1} .

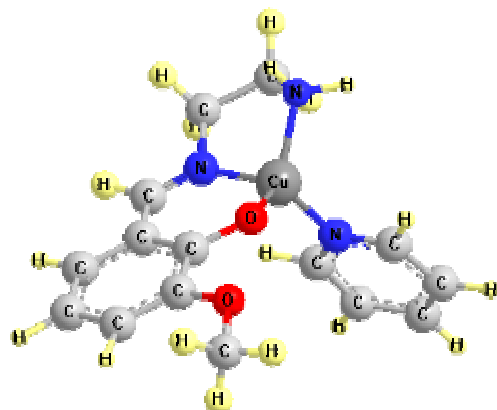
As ligações C–N, C–O e C–C são identificadas por um conjunto de bandas que ocorrem entre 1240 e 1020 cm^{-1} .

As deformações para as ligações do cobre com os nitrogênios são encontradas na faixa entre 625-360 cm^{-1} e com os oxigênios na faixa entre 485-275 cm^{-1} .

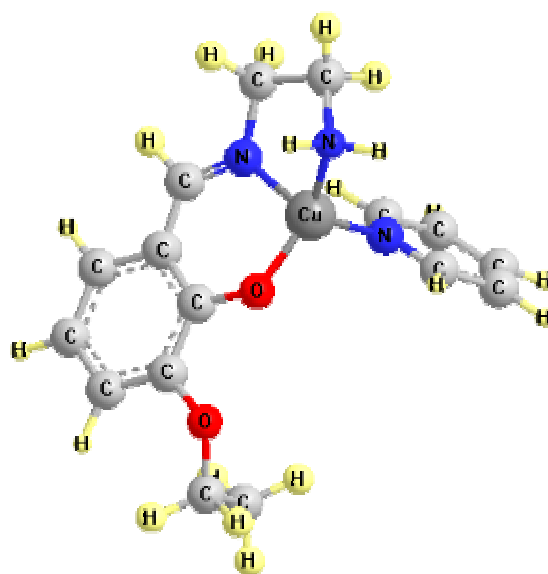
4.3.2 COMPLEXOS TRIDENTADOS COM SISTEMA DOADOR ONN, PONTE ETILENODIAMINA (en)



Resultados e Discussão



(b)



(c)

FIGURA 4.98. Visão esquemática dos compostos (a) $[\text{Cu}(\text{Hsal}^{1/2}\text{en})\text{py}]\text{ClO}_4$, complexo sem substituinte; (b) $[\text{Cu}(3\text{-MeOsall}^{1/2}\text{en})\text{py}]\text{ClO}_4$ complexo com substituinte OCH_3 na posição 3 e (c) $[\text{Cu}(3\text{-EtOsall}^{1/2}\text{en})\text{py}]\text{ClO}_4$ complexo com substituinte OCH_2CH_3 na posição 3.

4.3.2.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

TABELA 4.100. Dados gerais de caracterização dos três complexos tridentados.

Dados Gerais	$[\text{Cu}(\text{Hsal}^{1/2}\text{en})\text{py}]\text{ClO}_4$ 4	$[\text{Cu}(3\text{-MeOsall}^{1/2}\text{en})\text{py}]\text{ClO}_4$ 4	$[\text{Cu}(3\text{-EtOsall}^{1/2}\text{en})\text{py}]\text{ClO}_4$ 4
Fórmula	$\text{CuC}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}$	$\text{CuC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$	$\text{CuC}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2$
Peso fórmula (g/mol)	305,84	335,87	349,89
Cor	Verde	Verde	Lilás

Resultados e Discussão

Ponto de Fusão °C	228,9-229,6	213,2-214,1	227,7-228,6
Rendimento %	83	79	76
Susceptibilidade e Magnética MB		1,710	

Os compostos apresentam solubilidades similares nos solventes testados. O primeiro, [Cu(Hsal^{1/2}en)py], demonstrou ser parcialmente solúvel em água, etanol, acetona e acetonitrila e completamente insolúvel em tolueno e tetracloreto de carbono. Após aquecimento este passou a ser solúvel em acetona, etanol e acetonitrila permanecendo da mesma forma em relação aos outros solventes.

Os outros dois se diferenciam apenas em relação à água, onde são solúveis após aquecimento.

O valor encontrado no teste de susceptibilidade magnética está aproximado do valor relatado para compostos semelhantes com d⁹ elétrons^{4, 191}.

4.3.2.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

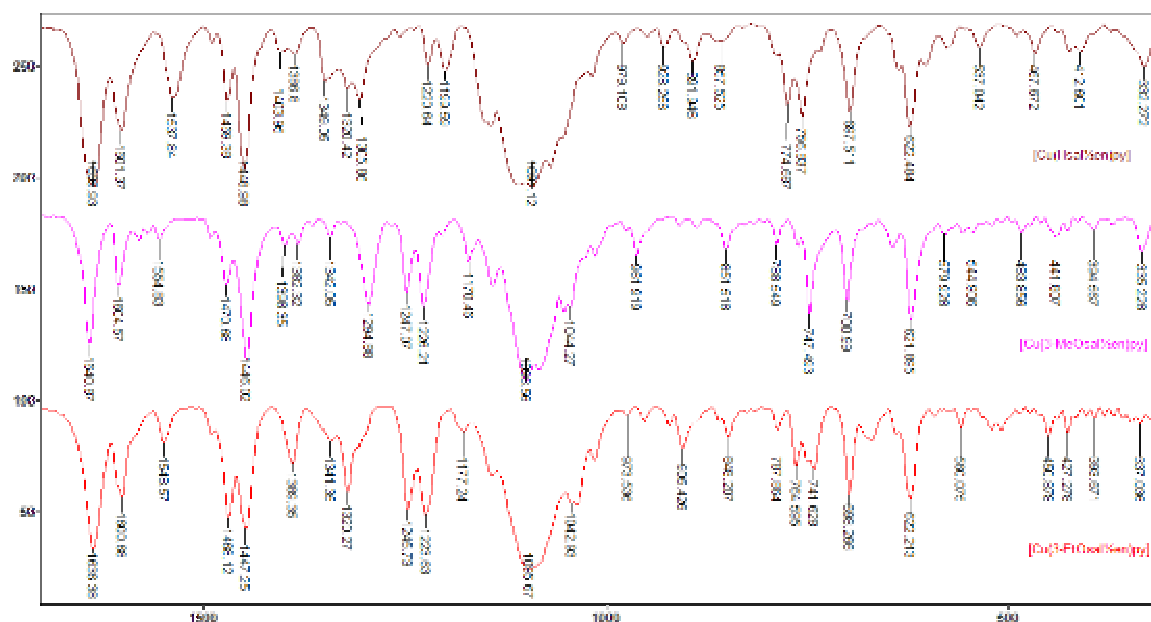


FIGURA 4.99. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm⁻¹), na região do infravermelho para os complexos de cobre tridentados com etilenodiamina na ponte.

Resultados e Discussão

Pela figura acima podemos identificar as vibrações características dos complexos incluem a banda em torno de 1640 cm^{-1} a qual caracteriza a presença do grupo imino, uma banda na região de 1380 cm^{-1} que caracteriza a ligação C–N. A banda na região de 1320 cm^{-1} , que parece estar encoberta pela banda alargada com centro em 1290 cm^{-1} no complexo com substituinte metoxi pode ser atribuída a ligação C–O, as bandas na região de menor energia características das ligações Cu–N e Cu–O também foram observadas. Estão atribuídas na Tabela 4.101 abaixo os estiramentos simétricos e assimétricos do grupo C–O–C para os complexos com substituintes metoxi e etoxi, as bandas alargadas na região de 1090 acompanhadas de outra na região de 620 características do perclorato e a faixa onde foram observados os estiramentos típicos das ligações N–H.

TABELA 4.101. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

[Cu(Hsal ² /zen)py]	[Cu(3-MeOsall ² /zen)py]	[Cu(3-EtOsall ² /zen)py]	Atribuições
3442f	No	3446f	$\nu(\text{O-H})\text{ H}_2\text{O}$
3322f	3319m	3287m	$\nu\text{N-H}$
3300f	3258mf	3196mf	
3112f	3117f	3110mf	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
	3076f		
	3051f	3054f	
2952f	2977f	2931m	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-H}) - (\text{CH}_2)-$
2861f	2959f	2857f	
No	2358f	2360f	$\nu_3\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
	2399f		
1635F	1640F	1636F	$\nu\text{C=N}$
1601mF	1604mf	1600m	$\nu\text{C=C}$
1537m	1554f	1548f	
1469m	1470mf	1468mf	$\delta-(\text{CH}_2)-$
1448F	1446mF	1447mf	
1386f	1382f	1389mf	$\nu\text{C-N}$
1349mf	1342mf	1340f	
1320mf	1294m	1320mf	$\nu\text{C-O}$
-	1247mf	1245mf	$\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$
	1044f	1042f	$\nu_{\text{s}}\text{C-O-C}$
1220mf	1226mf	1223mf	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-N});$
1199mf	1170mf	1177f	
1091F	1098mF	1095f	νClO_4
979f	961f	973f	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$
928f	908f	952f	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
891f	888f	905f	

Resultados e Discussão

857f	851f	848f	$\delta-(\text{CH}_2)-$
774mF	788f	787f	
756mf	747mF	741f	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$
697m	700mF	698m	
575f	579f	560f	$\delta\text{C-C}$
622mF	621mF	622mF	νClO_4
424f	426f	427f	
299f	394f	393f	$\tau(\text{C-C})$
537f	544f	522f	
332f	335f	337f	Cu-N
467f	483f	450f	
412f	441f		Cu-O

ν estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; $(\)_{\text{ar}}$ = aromático, $(\)_{\text{im}}$ = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

4.3.2.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

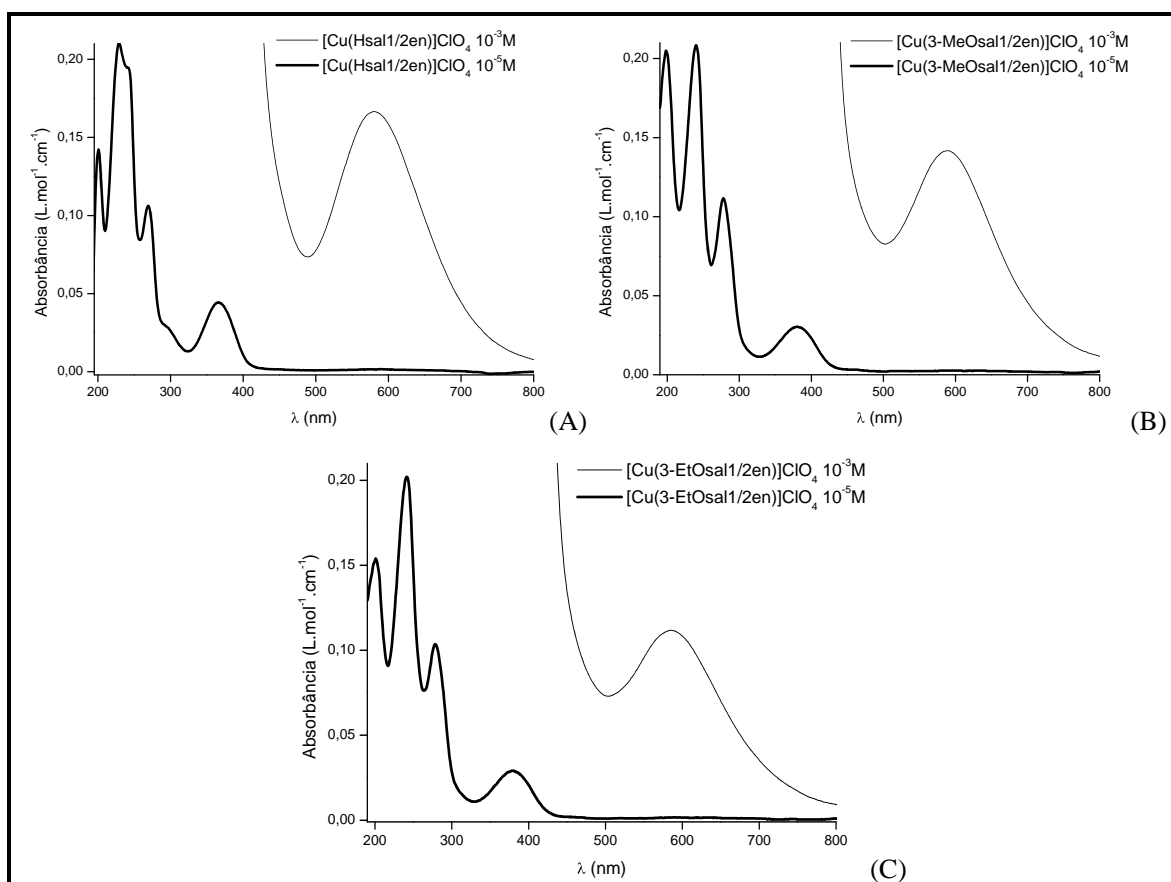


FIGURA 4.100. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos tridentados.

(A) Sobreposição dos espectros do complexo sem substituição $[\text{Cu}(\text{Hsal}1/2\text{en})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações;

(B) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte metoxi $[\text{Cu}(3\text{-MeOsai}1/2\text{en})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações;

(C) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte etoxi $[\text{Cu}(3\text{-EtOsai}1/2\text{en})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações;

Resultados e Discussão

TABELA 4.102. Coeficientes de extinção molar e máximos de absorção para os complexos tridentados e as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 83, 106, 162, 164, 166, 170}. Usando acetonitrila como solvente.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
[Cu(Hsal $\frac{1}{2}$ en)py]ClO ₄	201 14220	229 21060	269 10620	366 4440	579 166
[Cu(3-MeOsalsal $\frac{1}{2}$ en)py]ClO ₄	199 16890	240 20840	278 11170	381 3040	588 141
[Cu(3-EtOsalsal $\frac{1}{2}$ en)py]ClO ₄	201 15390	241 20190	278 10350	378 28870	584 121
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Observando os espectros na região do ultravioleta-visível conseguimos identificar as três bandas correspondentes às transições referentes ao cromóforo C=C do anel aromático, as duas de menor energia aparecem nas mesmas regiões que as correspondentes nos complexos simétricos {[Cu(salen)] (232 nm, 273 nm), [Cu(3-MeOsalen)] (238 nm, 279 nm), [Cu(3-EtOsalen)] (239 nm, 281 nm)}.

A banda característica da transição π - π^* do cromóforo C=N, sofre um ligeiro deslocamento batocrômico ao ser comparada com a mesma banda nos complexos tetradentados simétricos (361 nm, 368 nm, 372 nm para os complexos sem substituinte, 3-MeO e 3-EtO, respectivamente).

As transições dos elétrons d do metal, são caracterizadas pelas bandas de baixa absorvidade em comprimentos de onda próximos à 580 nm. Estudos¹³⁸ utilizando difração de raios-X indicam que os complexos deste tipo possuem uma geometria de coordenação quadrado planar fortemente distorcida, com o nitrogênio imínico e o nitrogênio da piridina acima do plano do metal e o nitrogênio do grupo amina e o oxigênio abaixo do plano do metal.

TABELA 4.103. Coeficientes de extinção molar e máximos de absorção para os complexos e as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 83, 106, 162, 164, 166, 170}. Utilizando solvente acetona.

Composto	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
[Cu(Hsal $\frac{1}{2}$ en)py]ClO ₄	366 6080	579 161
[Cu(3-MeOsalsal $\frac{1}{2}$ en)py]ClO ₄	375 3690	585 121
[Cu(3-EtOsalsal $\frac{1}{2}$ en)py]ClO ₄	375 3650	581 136
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

Resultados e Discussão

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

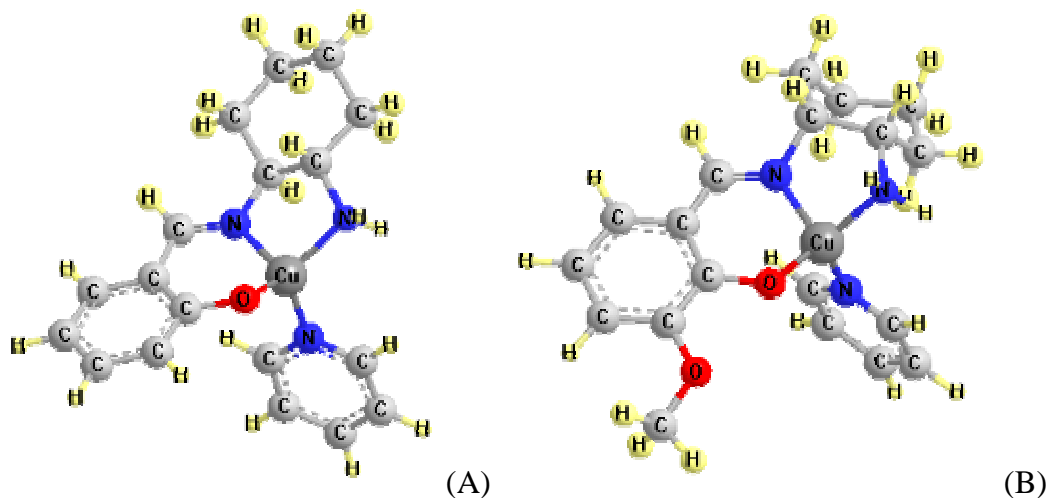
TABELA 4.104. Coeficientes de extinção molar e máximos de absorção para os complexos e as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 83, 106, 162, 164, 166, 170}. Utilizando como solvente etanol.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
[Cu(Hsal/2en)py]ClO ₄	224	241	264	365	604
	18600	17500	14900	5770	123
[Cu(3-MeOsal/2en)py]ClO ₄		237	274	375	609
		26300	12840	4080	109
[Cu(3-EtOsal/2en)py]ClO ₄		239	275	377	609
		25100	12700	3890	94
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Estudos adicionais foram realizados em acetona e etanol para estes complexos. A mudança de solvente não influencia as transições $\pi\text{-}\pi^*$ do cromóforo C=N e nem as transições $\pi\text{-}\pi^*$ (C=C) do anel aromático exceto para o complexo sem substituição que apresenta a estrutura fina, característica do anel benzênico quando observado em etanol. As transições dos elétrons d do metal são afetadas pela mudança no solvente, quando utilizamos etanol ocorre um deslocamento para uma região de maior frequência.

4.3.3. COMPLEXOS TRIDENTADOS COM SISTEMA DOADOR ONN, PONTE *trans*-1,2-DIAMINOCICLOHEXANO (*t*-dac)



Resultados e Discussão

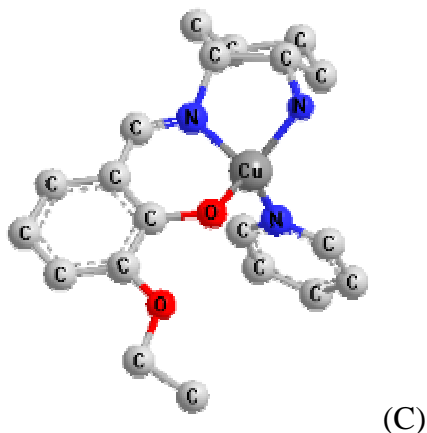


FIGURA 4.101. Visão esquemática dos compostos.

(A) $[\text{Cu}(\text{Hsal}/2t\text{-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$, complexo sem substituinte, H em todas as posições;

(B) $[\text{Cu}(3\text{-MeOsall}/2t\text{-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$, complexo com substituinte metoxi na posição 3;

(C) $[\text{Cu}(3\text{-EtOsall}/2t\text{-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$, complexo com substituinte etoxi na posição 3.

4.3.3.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

TABELA 4.105. Dados gerais de caracterização para os complexo tridentados.

Dados Gerais	$[\text{Cu}(\text{Hsal}/2t\text{-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$	$[\text{Cu}(3\text{-MeOsall}/2t\text{-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$	$[\text{Cu}(3\text{-EtOsall}/2t\text{-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$
Fórmula	$\text{CuC}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cl}$	$\text{CuC}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$	$\text{CuC}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$
Peso fórmula (g/mol)	459,39	489,42	503,44
Cor	Verde	Violeta	Verde
Ponto de Fusão °C	260,5-260,9	223,4-224,1	192,0-193,1
Rendimento %	77	85	80
Susceptibilidade Magnética MB		2,110	

O valor encontrado no teste de susceptibilidade magnética está aproximado do valor encontrado para compostos semelhantes com um elétron desemparelhado^{4, 191}.

O complexo sem substituição no anel aromático é insolúvel em água e tetracloreto de carbono, parcialmente solúvel em tolueno e etanol e solúvel em acetona e acetonitrila, quando o teste é realizado em temperatura ambiente. Após o aquecimento o complexo passa a ser solúvel em etanol e permanece da mesma forma com relação aos outros solventes.

Resultados e Discussão

A solubilidade dos dois complexos com substituintes metoxi e etoxi é bem parecida. Ambos são solúveis em etanol, acetona e acetonitrila. O complexo com substituinte metoxi é parcialmente solúvel em água e tetracloreto de carbono e insolúvel em tolueno mesmo perante aquecimento. O complexo com substituinte etoxi ainda foi solúvel em água e após o aquecimento se mostrou parcialmente solúvel em tolueno e tetracloreto de carbono.

4.3.3.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

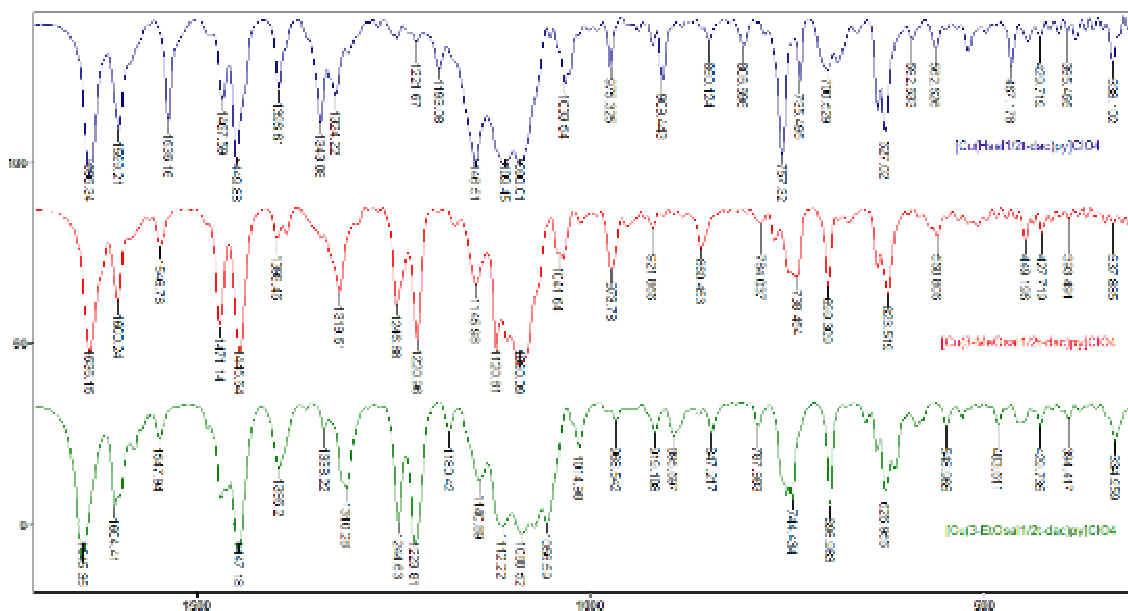


FIGURA 4.102. Espectros vibracionais (Transmitância x Número de onda cm⁻¹), na região do infravermelho para os complexos de cobre tridentados com *trans*-1,2-diaminociclohexano na ponte.

Resultados e Discussão

TABELA 4.106. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

[Cu(Hsal ^{1/2} - dac)py]	[Cu(3-MeOsal ^{1/2} - dac)py]	[Cu(3-EtOsal ^{1/2} - dac)py]	Atribuições
No	No	3422mf	$\nu(\text{O-H}) \text{H}_2\text{O}$
3296m	3291mf	3329mF	$\nu\text{N-H}$
3218f	3193mf	3273m	
3123f	3110mf	3078f	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
2930m	2930m	2973mf	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e
2853f	2856mf	2932mf	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
		2895mf	$-(\text{CH}_2)-$
1636F	1636F	1645F	$\nu\text{C=N}$
1599m	1600m	1604m	$\nu\text{C=C}$
1536mF	1546mf	1547mf	
1467mf	1471mF	1447mF	$\delta-(\text{CH}_2)-$
1449mF	1445mF		
1396m	1398f	1396m	$\nu\text{C-N}$
1343mF		1338f	
1324f	1319m	1310m	$\nu\text{C-O}$
-	1246m	1244m	$\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$
	1041mf	1056mf	$\nu_{\text{s}}\text{C-O-C}$
1221f	1220mF	1223mF	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-N});$
1193f			
1146mf			
1109mf			
1033mf			
1090mf	1090mF	1088f	νClO_4
975mf	973mf	968f	$\gamma\text{C-H}_{\text{im}}$
909m	921f	919f	$\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$

Resultados e Discussão

			895f
850f	860mf	847f	$\delta-(CH_2)-$
757mF	784f	787f	$\gamma C-H_{ar}$
735mf	738m	744m	
700f	699m	696m	$\delta C-C$
592f		586f	
627mF	623m	626m	νClO_4
521f	509f	527f	$\gamma C-C$
429f	427f	429f	$\tau(C-C)$
395f	393f	394f	
562f	560f	548f	Cu-N
338f	337f	334f	
467mf	485f	483f	Cu-O
446f	449f	453f	

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; $()_{ar}$ = aromático, $()_{im}$ = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

A inclusão do ciclohexano na ponte, não provoca grandes alterações no espectro dos complexos, quando comparado com os tridentados com ponte de etilenodiamina.

Os estiramentos da ligação C=N aparecem na região de 1640 cm^{-1} , seguida da banda característica da ligação C-N que aparece desdobrada (1390 cm^{-1} ; 1340 cm^{-1}) fato que é explicado pela diferença entre os dois nitrogênios um pertencente ao grupo imínico e o outro ao grupo amino. Foram encontradas as bandas referentes: aos estiramentos da ligação C-O, as bandas características dos estiramentos dos grupos C-O-C dos substituintes, a banda alargada na região de 1090 cm^{-1} e outra fina na região de 620 cm^{-1} que indicam a presença do contra-íon ClO_4 , e as bandas características das deformações da ligação Cu-N e Cu-O. As tentativas de atribuição com base em dados encontrados na literatura estão na Tabela 4.106.

4.3.3.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS

Resultados e Discussão

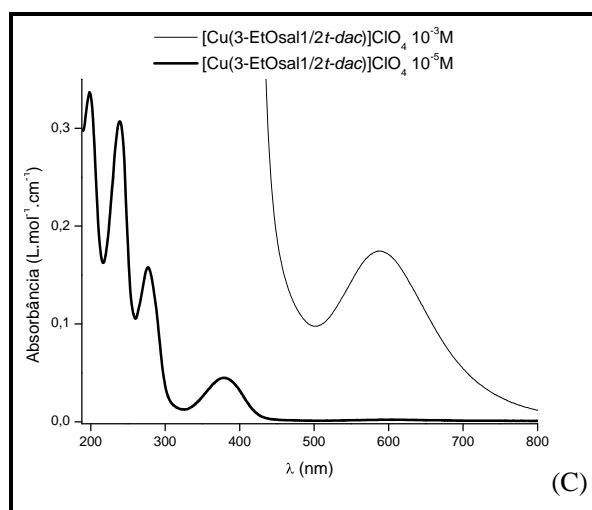
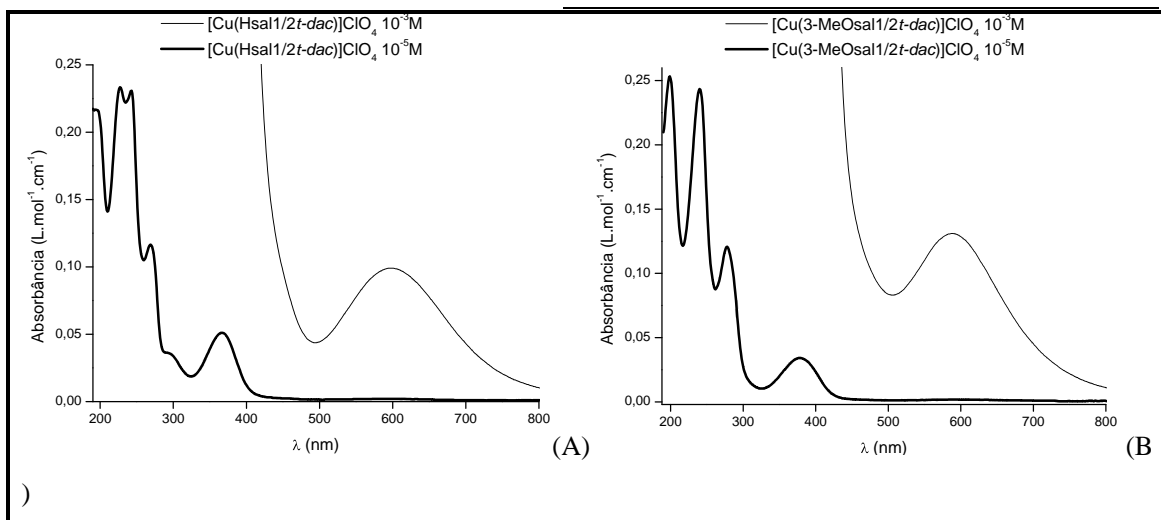


FIGURA 4.103. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para os complexos tridentados.

(A) Sobreposição dos espectros do complexo sem substituição $[\text{Cu}(\text{Hsal}1/2t\text{-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações;

(B) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte metoxi $[\text{Cu}(3\text{-MeOsai}1/2t\text{-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações;

(C) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte etoxi $[\text{Cu}(3\text{-EtOsai}1/2t\text{-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações;

TABELA 4.107. Coeficientes de extinção molar e máximos de absorção para os complexos tridentados e as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 83, 106, 162, 164, 166, 170}. Usando acetonitrila como solvente.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}
$[\text{Cu}(\text{Hsal}1/2t\text{-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$	199	227	243	269	366	594
	19546	23330	23080	11650	4943	99
$[\text{Cu}(3\text{-MeOsai}1/2t\text{-dac})\text{py}]\text{ClO}_4$	199		242	278	375	587

Resultados e Discussão

	25320	24340	12234	3489	131
[Cu(3-EtOsal ^{1/2} -t-dac)py]ClO ₄	199	239	277	378	587
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$
λ (nm); ϵ_{max} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	33640	30710	15503	4447	175

Os espectros eletrônicos dos complexos com *trans*-1,2-diaminociclohexano na ponte apresentam as três transições π - π^* dos cromóforos C=C do anel aromático deslocadas para o vermelho se comparadas com o benzeno isolado. Para o complexo sem substituinte, a transição em 243 nm apresenta uma divisão da banda de absorção por influência das transições eletrônicas da piridina que retém ainda um pouco da estrutura fina típica do benzeno, como pode ser visto no espectro eletrônico para a piridina, na figura abaixo.

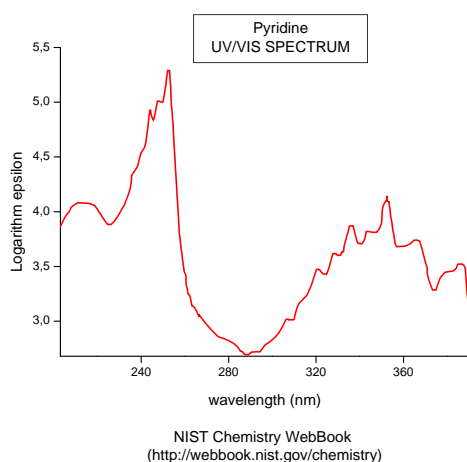
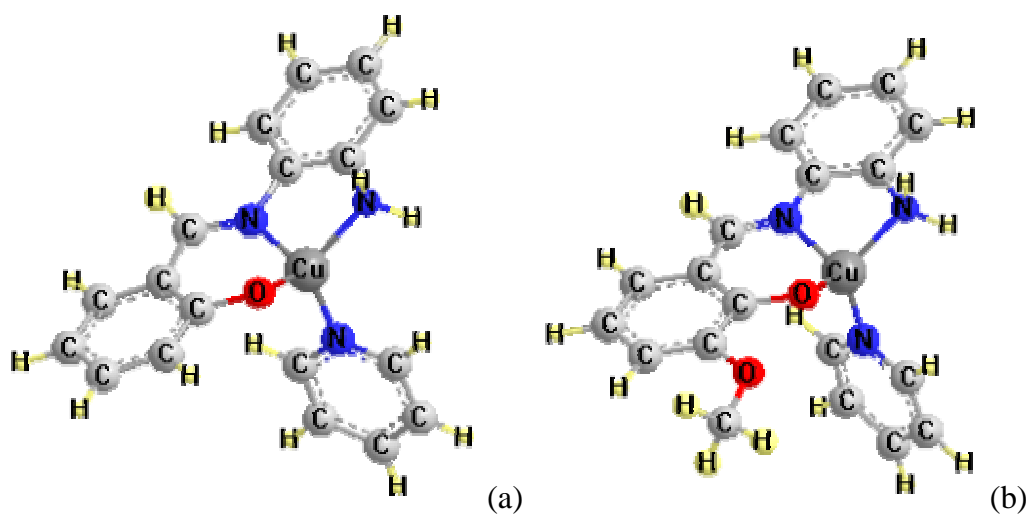


FIGURA 4.104. Espectro eletrônico típico da piridina¹⁹².

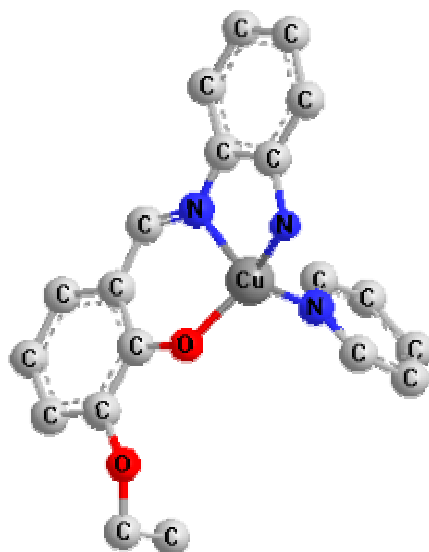
As transições π - π^* do cromóforo C=N também aparecem deslocadas para uma região de maior frequência se comparadas com os complexos tetradentados similares.

As bandas largas de baixa absorvidade molar características das transições dos elétrons *d* do metal aparecem na região próxima a 600nm, das três classes de compostos em estudo neste trabalho, esta série é a que apresenta os valores mais altos. O anel ciclohexano da ponte se encontra na conformação de cadeira, segundo relatos da literatura^{58, 151} este fato pode causar uma maior distorção alterando a geometria de coordenação adotada pelos complexos.

**4.3.4. COMPLEXOS TRIDENTADOS COM SISTEMA DOADOR
ONN, PONTE *orto*-FENILENODIAMINA (*o*-Ph)**



Resultados e Discussão



(c)

FIGURA 4.105. Visão esquemática dos compostos.

- (A) $[\text{Cu}(\text{Hsal}^{1/2\text{o}}\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$;
(B) $[\text{Cu}(3\text{-MeOs}^{1/2\text{o}}\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$;
(C) $[\text{Cu}(3\text{-EtOs}^{1/2\text{o}}\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$.

4.3.4.1. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO

TABELA 4.108. Dados gerais de caracterização para os complexos tridentados.

Dados Gerais	$[\text{Cu}(\text{Hsal}^{1/2\text{o}}\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$	$[\text{Cu}(3\text{-MeOs}^{1/2\text{o}}\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$	$[\text{Cu}(3\text{-EtOs}^{1/2\text{o}}\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$
Fórmula	$\text{CuC}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cl}$	$\text{CuC}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$	$\text{CuC}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$
Peso fórmula (g/mol)	453,34	483,37	497,39
Cor	Marrom	Verde	Verde
Ponto de Fusão °C	181,2-182,4	205,5-205,8	195,7-197,3
Rendimento %	75	68	67
Susceptibilidade		1,640	

Os três complexos apresentam solubilidades muito parecidas.

Todos são solúveis em acetona e acetonitrila, parcialmente solúveis em água e etanol e insolúveis em tolueno e tetracloreto de carbono. Após aquecimento todos passam a ser solúveis em etanol, e a resposta para os demais solventes continua idêntica à do teste em temperatura ambiente, exceto para o complexo com substituinte metoxi que passa a ser solúvel também em água.

O valor encontrado no teste de susceptibilidade magnética está aproximado do valor encontrado para compostos semelhantes com configuração d^9 .

¹⁹¹.

4.3.4.2. ESPECTROS VIBRACIONAIS

Resultados e Discussão

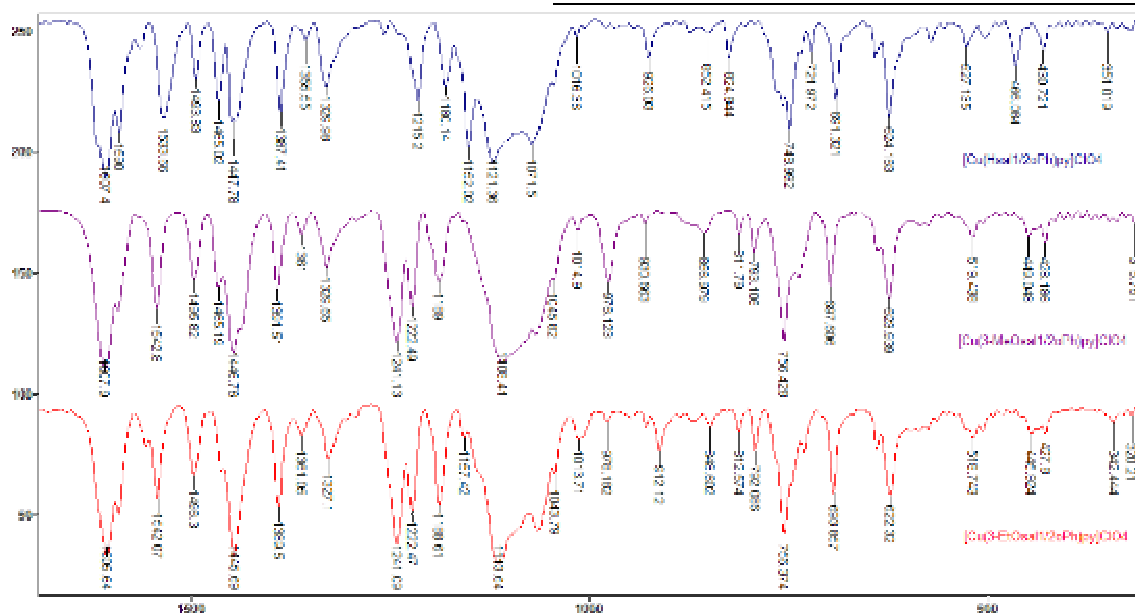


FIGURA 4.106. Espectro vibracional (Transmitância x Número de onda cm^{-1}), na região do infravermelho para os complexos de cobre tridentados com *orto*-fenilenodiamino na ponte.

TABELA 4.109. Atribuições tentativas das bandas observadas para os compostos na região do infravermelho comparando com os valores encontrados na literatura^{2, 14, 19, 83, 84, 147, 148, 150, 152, 154, 156-160}, frequências em cm^{-1} .

Resultados e Discussão

[Cu(Hsal ^{1/2} -Ph)py]ClO ₄	[Cu(3-MeOs ^{1/2} -Ph)py]ClO ₄	[Cu(3-EtOs ^{1/2} -Ph)py]ClO ₄	Atribuições
No	3446m	3447mf	v(O-H) H ₂ O
3262m	3200m		
3214f	3156f	3211m	vN-H
3116f			
3061f	3109f	3106f	v(C-H) _{ar}
No	2940f	2976f	v _s (C-H) e v _{as} (C-H)
	2837f	2889f	-(CH ₂)-
2366f	2358f	2359f	
2330f	2341f	2341f	vO-CO (CO ₂)
1607F	1607F	1605F	vC=N
1590f			
1533m	1542m	1542m	vC=C
1493mf	1495m	1496m	
1465mf	1465f		
1447m	1446mF	1445mF	δ-(CH ₂)-
1387m	1391m	1389m	
1355f	1361f	1361f	vC-N
1329mf	1329mf	1327mf	vC-O
-	1241mF	1241F	v _{as} C-O-C
	1044m	1043f	v _s C-O-C
1215m		1222mf	
1180mf	1221m	1188m	v(C-C); v(C-O)
1152m	1189m	1113mF	e v(C-N);
1071mF	1108mF	1064mf	vClO ₄
No	976m	978f	γC-H _{im}
926mf	930f		
852f	856f	912mf	γC-H _{ar}
824mf	811f		
No	No	848f	
		812f	δ-(CH ₂)-
748mF	793mf	792mf	
721f	756mF	756mF	γC-H _{ar}
691m	697m	693m	δC-C
624m	623m	622m	vClO ₄
504f	No	506f	γC-C
430f	428f	427f	τ(C-C)
527f		518f	
351f	519f	342f	Cu-N
466mf	449f	445f	Cu-O

v estiramento; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C; ()_{ar} = aromático, ()_{im} = imínico; f = fraca, mf = média fraca, m = média, mF = média forte, F = forte, no = não observada

Os estiramentos da ligação N-H aparecem deslocados para uma região de menor frequência devido à maior rigidez da ponte aromática.

Resultados e Discussão

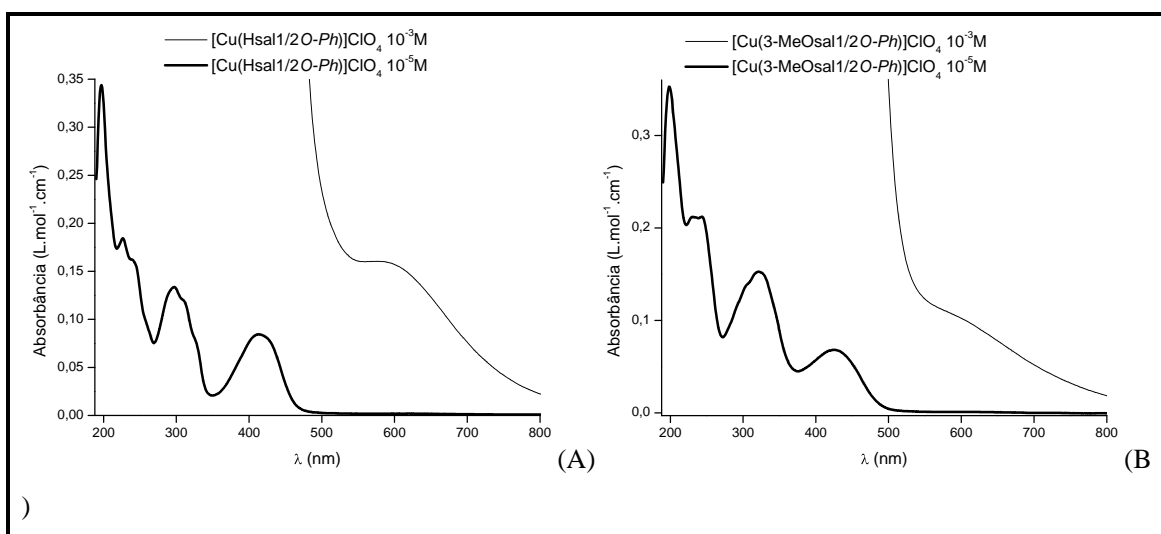
A banda característica da ligação C=N aparece deslocada para uma região de menor energia quando comparada com a mesma banda para os complexos tridentados anteriormente apresentados com ponte alifática ou alicíclica. Este deslocamento ocorre porque a modificação da ponte para um anel aromático produz uma maior rigidez no complexo, e também permite uma extensão da conjugação entre o grupo imino e os dois anéis aromáticos diminuindo a densidade eletrônica sobre o nitrogênio imínico.

O complexo sem substituintes não possui hidrogênios ligados à carbonos alifáticos, de fato não foram detectadas as bandas características destes.

Foram atribuídas duas bandas para os estiramentos da ligação C–N, devido à não equivalência dos dois nitrogênios.

Os estiramentos referentes aos grupos C–O–C e ClO₄ foram identificados e atribuídos na Tabela 4.109, juntamente com deformações das ligações Cu–N e Cu–O.

4.3.4.3. ESPECTROS ELETRÔNICOS



Resultados e Discussão

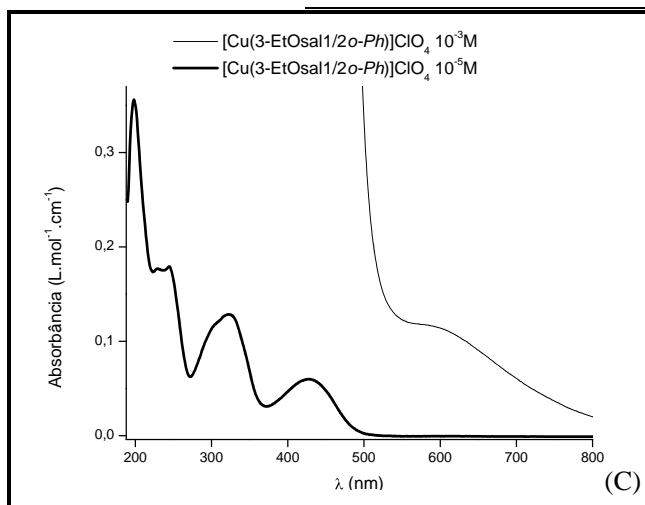


FIGURA 4.107. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para os complexos tridentados.

(A) Sobreposição dos espectros do complexo sem substituição $[\text{Cu}(\text{Hsal}/2o\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações;

(B) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte metoxi $[\text{Cu}(3\text{-MeOsal}/2o\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações;

(C) Sobreposição dos espectros do complexo com substituinte etoxi $[\text{Cu}(3\text{-EtOsal}/2o\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$ em duas concentrações.

TABELA 4.110. Coeficientes de extinção molar e máximos de absorção para os complexos tridentados e as Atribuições tentativas de acordo com a literatura^{2, 83, 106, 162, 164, 166, 170}. Usando acetonitrila como solvente.

Composto	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}	ϵ_{max}
$[\text{Cu}(\text{Hsal}/2o\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$	199	226		297	413	577
	33460	18430		13380	8207	160
$[\text{Cu}(3\text{-MeOsal}/2o\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$	199	230	243	321	424	572
	35250	22853	21073	15280	6099	112
$[\text{Cu}(3\text{-EtOsal}/2o\text{-Ph})\text{py}]\text{ClO}_4$	199	230	244	323	426	580
	35470	18835	18322	12765	5729	117
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{N})}$	$d \rightarrow d$

λ (nm); ϵ_{max} ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Uma característica marcante dos espectros eletrônicos para estes compostos é a estrutura fina típica do benzeno que aparece na região de 230 nm para os complexos com substituinte metoxi e etoxi. O surgimento desta estrutura provoca um deslocamento nas transições $\pi\text{-}\pi^*$ (C=C) que ocorrem normalmente na região de 270 nm.

Resultados e Discussão

O efeito da extensão da conjugação entre os anéis aromáticos da ponte e do aldeído possibilitado pela presença do grupo imino, é o deslocamento batocrômico das bandas referentes às transições π - π^* do cromóforo C=N.

As transições *d-d* são observadas na mesma região para estes complexos e para os complexos com ponte de etilenodiamina (580 nm), segundo a literatura^{4, 35, 104,138, 193} esta região é indicativa de uma geometria de coordenação quadrado planar com grande distorção se aproximando da tetraédrica.

4.4. ENSAIOS DE TOXICIDADE

4.4.1. TESTES CITOTOXICOS EM CÉLULAS TRANSFORMADAS POR HPV

O composto escolhido para os testes de atividade antitumoral foi o complexo simétrico [Cu(4-DEAsalen)] pois este estava bem caracterizado, por difração de raios-x além das outras técnicas espectroscópicas.

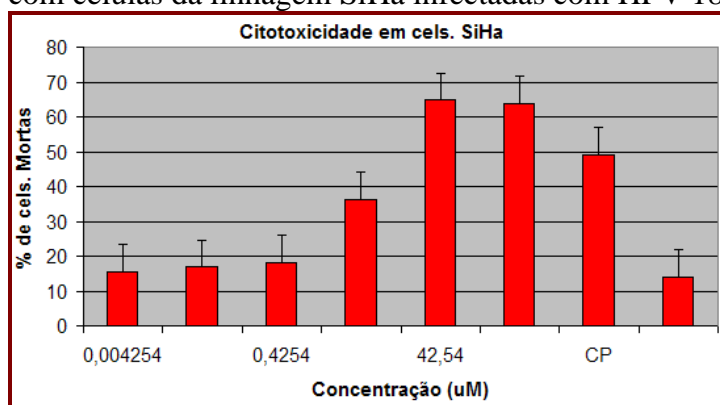
Através do ensaio de metil-tiazol-tetrazolio (MTT) podemos determinar a atividade metabólica da mitocôndria e correlacionar com as células viáveis após tratamento com agentes quimioterápicos. Trata-se de um ensaio colorimétrico baseado na capacidade das células viáveis em reduzir o sal de MTT, por ação da succinato desidrogenase mitocondrial, e formar cristais de azul de formazam. Apresenta a vantagem de ser um teste rápido, de fácil execução e boa correlação clínica, pois permite a determinação da Concentração Inibitória 50% (IC₅₀) e citotoxicidade de compostos.

Através dos ensaios realizados foram determinadas as concentrações inibitórias IC₅₀. A avaliação destas concentrações nos permite concluir que o complexo possui atividade citotóxica frente às células infectadas com HPV sendo mais eficiente com relação às células infectadas da linhagem HeLa infectadas com HPV-18, pois foram obtidos os mesmos resultados com uma concentração menor de complexo.

Os gráficos que acompanham as tabelas apresentadas à seguir, são ilustrativos do comportamento citotóxico do complexo [Cu(4-DEAsalen)] frente às células do tipo SiHa e Hela. Os valores exatos da porcentagem de células mortas, os quais foram usados para o cálculo de IC₅₀ estão listados nas tabelas 4.111 – 4.115.

Resultados e Discussão

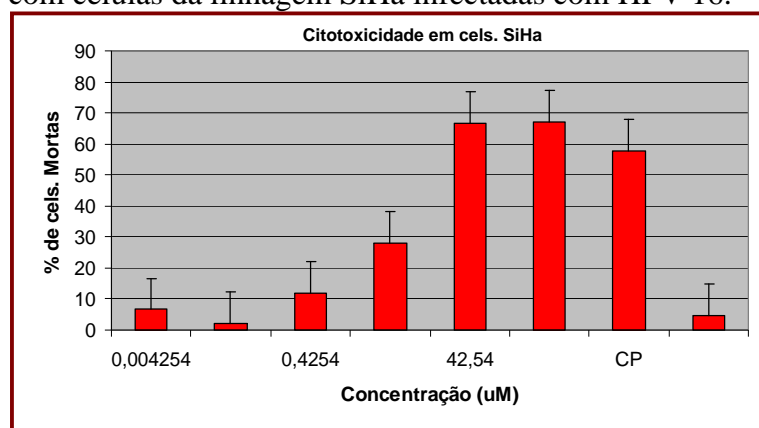
TABELA 4.111. Porcentagens de células mortas em função da concentração no testes com células da linhagem SiHa infectadas com HPV 18.



Concentração	% cels. mortas
0,0043	15,6
0,0425	16,8
0,4254	18,3
4,254	36,3
42,54	64,9
425,40	63,8
CP	49,1
CV	14,0

IC₅₀ 7,1uM

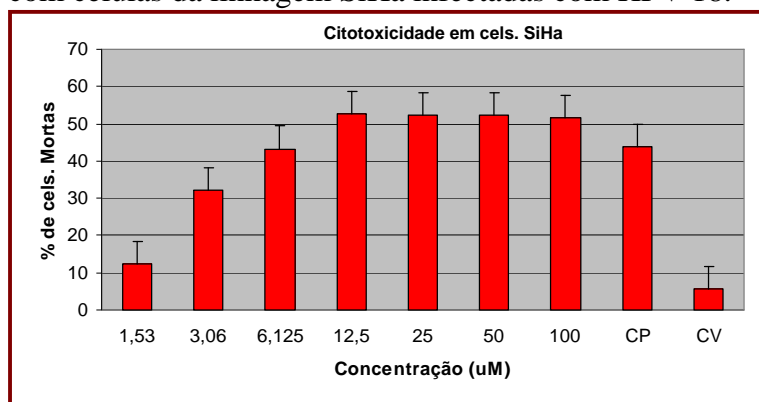
TABELA 4.112. Porcentagens de células mortas em função da concentração no testes com células da linhagem SiHa infectadas com HPV 16.



Concentração	% cels. mortas
0,0043	6,6
0,0425	2,3
0,4254	11,7
4,254	28,0
42,54	66,8
425,40	67,0
CP	57,9
CV	4,8

IC₅₀ 8,4uM

TABELA 4.113. Porcentagens de células mortas em função da concentração no testes com células da linhagem SiHa infectadas com HPV 18.

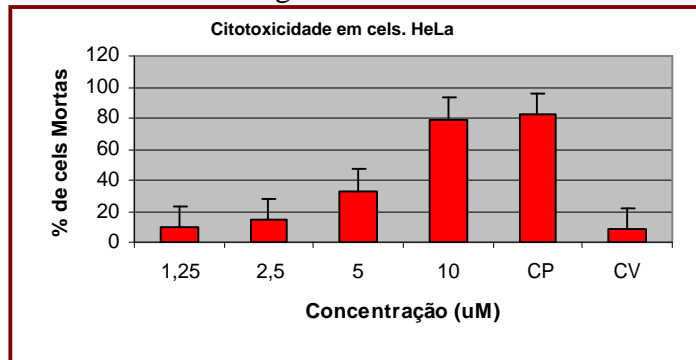


Concentração	% cels. mortas
1,53	12,2
3,06	32,0
6,13	43,3
12,5	52,8
25,0	52,4
50,0	52,2
100,0	51,7
CP	43,9
CV	5,6

IC₅₀ 10,4uM

Resultados e Discussão

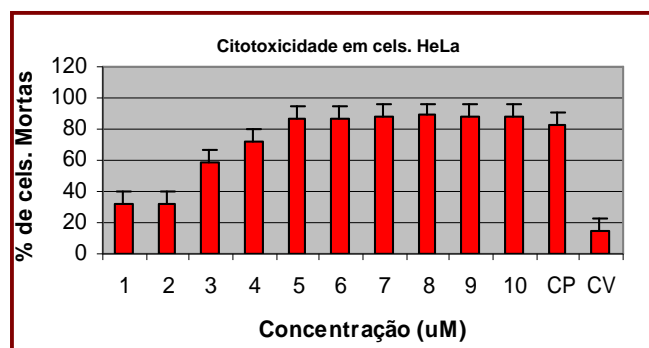
TABELA 4.114. Porcentagens de células mortas em função da concentração no testes com células da linhagem HeLa infectadas com HPV 16.



Concentração	% cels. mortas
1,3	9,3
2,5	14,4
5,0	32,7
10,0	79,0
CP	82,1
CV	7,9

IC₅₀ 6,7uM

TABELA 4.115. Porcentagens de células mortas em função da concentração no testes com células da linhagem HeLa infectadas com HPV 18.



Concentração	% de cel. Mortas
1	32,1
2	32,1
3	58,5
4	72,0
5	86,6
6	86,9
7	87,9
8	88,7
9	88,5
10	87,9
CP	82,3
CV	15,1

IC₅₀ 2,8uM

Os testes *in vivo* não foram realizados, pois ainda está sendo padronizado um protocolo para a indução do tumor nos camundongos.

Resultados e Discussão

4.4.2. TESTES CITOTOXICOS EM CÉLULAS ESPLÊNICAS DE CAMUNDONGOS BALB/c

Os testes realizados com células esplênicas são indicativos da citotoxicidade de linfócitos T. O **linfócito T citotóxico**, é um importante **leucócito** que ataca células que se tornam anormais, geralmente tumorais ou infectadas por vírus. As amostras foram testadas em sua capacidade para inibição da proliferação de células esplênicas em concentrações entre 1 e 100 µg/mL.

Os resultados obtidos estão listados na tabela 4.116.

TABELA 4.116. Resultados obtidos no testes com células esplênicas para os complexos tridentados.

Composto	Citotoxicidade(µg/mL) (a)	% de inibição (b)
[Cu(Hsal ^{1/2} en)py]ClO ₄	< 1	-
[Cu(3-EtOs ^{1/2} en)py]ClO ₄	5	25.05
[Cu(3-MeOs ^{1/2} en)py]ClO ₄	5	24.47
[Cu(Hsal ^{1/2} oPh)py]ClO ₄	< 1	-
[Cu(3-MeOs ^{1/2} oPh)py]ClO ₄	< 1	-
Saponina (0,05%)		94,6%

(a) maior concentração atóxica* em células esplênicas de camundongos BALB/c;

* as concentrações atóxicas foram definidas como aquelas que causaram uma redução na incorporação com timidina tritiada abaixo de 30% em relação ao controle sem tratamento (células esplênicas sem as substâncias testadas).

(b) comparação da percentagem de incorporação de timidina tritiada nos poços com as moléculas testadas em relação aos poços sem as moléculas testadas.

A saponina (0,05% da saponina com percentual de inibição de 94,6%) que é citotóxica foi utilizada como um controle positivo, os resultados mostram que os compostos com substituintes metoxi e etoxi apresentam uma porcentagem de inibição de 5%, portanto, uma concentração atóxica abaixo de 30%, com relação à saponina. Esta concentração atóxica (5%) dos complexos é um bom indicativo de que o composto pode ser submetido aos testes farmacológicos como agentes quimioterápicos, pois sua toxicidade não irá interferir nos resultados.

Resultados e Discussão

Os outros complexos tridentados apresentam uma citotoxicidade $<1\%$ o que significa que a concentração atóxica está fora do limite de detecção do aparelho.

5.
Considerações
Finais

Considerações Finais

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observando todos os resultados apresentados podemos concluir que as sínteses foram bem sucedidas, com rendimentos altamente satisfatórios entre 85% e 61%, os ligantes e complexos sintetizados se apresentam na forma sólida e são estáveis ao ar tanto em solução como na forma cristalina.

As técnicas utilizadas foram eficientes na caracterização dos compostos sintetizados. Utilizando a ferramenta de difração de raios-X, foram determinadas as estruturas inéditas de 3 complexos com ligantes tetradentados do tipo salen, onde o átomo de cobre adota a geometria quadrado planar distorcida. Todos os complexos exibem uma molécula de água próxima ao centro de coordenação.

Com base na análise dos espectros observamos que a substituição no anel aromático influencia fortemente as frequências vibracionais e eletrônicas modificando o posicionamento das bandas características das ligações C=N e C-O. Na maioria dos compostos a inclusão de substituintes nas diversas posições dos anéis aromáticos, revela a existência de uma competição entre o efeito indutivo, mesomérico e estérico, este fato é observado mais nitidamente nos espectros dos ligantes simétricos, todavia não foi possível estabelecer parâmetros para a predominância de um em relação aos outros.

Na posição 3 existe um deslocamento das frequências vibracionais da ligação C-O para uma região de menor energia. Nos espectros eletrônicos ocorre o deslocamento das transições características da ligação C=N para uma região de menor energia, causada pela alteração no ambiente eletrônico do anel aromático ao qual o grupo imínico está conjugado.

Na posição 4 o efeito mais intenso é o deslocamento das frequências vibracionais da ligação C=N para uma região de menor energia, que é também acompanhado por um deslocamento das bandas referentes às transições eletrônicas π - π^* do mesmo grupo.

Considerações Finais

Na posição 5 assim como na posição 3 o efeito mais marcante é o deslocamento das frequências vibracionais da ligação C–O para regiões de maior ou menor energia dependendo do tipo de efeito indutivo inerente ao substituinte e um deslocamento das transições eletrônicas para uma região de menor energia.

Para as posições 3 e 5 simultaneamente, ocorrem as mesmas modificações observadas com os mesmos substituintes na posição 3 ou 5 isoladamente.

A posição 7 deveria afetar exclusivamente as frequências da ligação C=N, porém em alguns casos observa-se o efeito da inclusão dos substituintes nesta posição se prolongando até a ligação C–O.

A maioria dos complexos assimétricos exhibe também os efeitos da substituição em apenas um anel aromático, porém neste caso os efeitos são bastante sutis e algumas vezes não é possível observá-los.

Os complexos da série dos compostos tridentados apresentam diferenças marcantes nos espectros vibracionais e eletrônicos quando comparados com os complexos tetradentados simétricos análogos, como resultado da mudança na geometria de coordenação que se afasta do quadrado planar e se aproxima da tetraédrica.

Os resultados obtidos nos testes de atividade biológica, demonstram que os compostos que foram submetidos aos testes têm potencial para atuarem como agentes citotóxicos.

O complexo [Cu(4-DEAsalen)] tem atividade citotóxica no combate á células infectadas com HPV, em especial àquelas infectadas com HPV-18 da linhagem HeLa.

Os complexos tridentados [Cu(3-MeOsal $\frac{1}{2}$ en)]ClO₄ e [Cu(3-EtOsal $\frac{1}{2}$ en)]ClO₄ apresentam uma concentração atóxica abaixo de 30% em comparação com a saponina, nos testes realizados com as células esplênicas dos camundongos BALB/c.

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

Como sugestões para trabalhos futuros ficam, o desenvolvimento de uma rota sintética que possibilite a formação dos ligantes tridentados e ligantes tetradentados assimétricos de maneira simples e com bons rendimentos e também a síntese de compostos tridentados com sistemas doadores mistos como ONO ou ONS.

Na parte experimental, ficam como sugestões a desconvolução dos espectros na região do ultravioleta-visível para uma atribuição mais precisa das frequências das transições eletrônicas; a realização de estudos com a técnica de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C para os ligantes; a aplicação de outras técnicas de caracterização como EPR, CD e espectrometria de massas para que com um maior número de informações possam ser melhor esclarecidas as influências dos substituintes no anel aromático e a aplicação de técnicas termogravimétricas e eletroquímicas, para um melhor entendimento da estrutura dos compostos apresentados neste trabalho.

Além das sugestões anteriores podem ser realizados também, os testes *in vivo* para determinar a possibilidade de atuação como agentes quimioterápicos dos complexos $[\text{Cu}(4\text{-DEAsalen})]$, $[\text{Cu}(3\text{-MeOsal}^{1/2}\text{en})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(3\text{-MeOsal}^{1/2}\text{en})]\text{ClO}_4$ e os testes de outros complexos com relação às suas citotoxicidades e às suas potenciais atividades como agentes quimioterápicos.

Considerações Finais

Referências Bibliográficas

**6.
Referências
Bibliográficas**

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

01. COZI, P. G. “Metal–salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects” *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 2004, 410-421.
02. ARANHA, P. E., SANTOS, M. P. dos, ROMERA, S. & DOCKAL, E. R. “Synthesis, characterization and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes” *Polyhedron*, **26**, 2007, 1373-1382.
03. MIDÕES, A. C. D., ARANHA, P. E., SANTOS, M. P. dos, TOZZO, E., ROMERA, S., SANTOS, R. H. A. & DOCKAL, E. R. “Synthesis, characterization, crystal structure and catalytic property of [Cu(SaLAHE)₂] (SaLAHE = salicylaldehydeimine-1-hydroxyethane) complex for the oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol” *Polyhedron*, in press, corrected proof. Available on line 29 october 2007.
04. HOBDAV, M. D. & SMITH, T. D. “N,N'-Ethylenebis(salicylideneiminato) transition metal ion chelates” *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 1972-1973, 311-337.
05. SANTOS, M. P., GARCIA, C. V., ROMERA, S. & Dockal, E. R. “Síntese e caracterização de complexos de alumínio(III) com bases de Schiff tetradentadas do tipo salen”. Livro de Resumos da 28ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas – MG, 2005. Resumo QI-070.
06. GARCIA, C. V., ROMERA, S., SANTOS, M. P. dos & DOCKAL, E. R. “Estudo de alguns complexos de Al(III) com bases de Schiff tetradentadas tipo ONNO”. Anais da VI Jornada Científica da UFSCar, XIII Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, São Carlos – SP, 2005. vol. 1, p. 714.
07. LEWINSKI, J., ZACHARA, J., JUSTYNIK, I. & DRANKA, M. “Hydrogen-bond supramolecular structure of group 13 Schiff base complexes” *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 2005, 1185-1199.
08. HOBDAV, M. D. & SMITH, T. D. “Reaction of Indium(III) and Gallium(III) halides with transition-metal ion Schiff-base complexes” *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, 1972, 2287-2289.
09. TONIOLO, PATRICIA HELENA & DOCKAL, E. R. “Síntese de compostos de estanho(II) com bases de Schiff tetradentadas do tipo ONNO e sua caracterização”. Anais da V Jornada Científica da UFSCar, XII Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, 2004, São Carlos, S.P.
10. WILKINSON, G., GILLARD, R. D. & McCLEVERTY, J. A. *Comprehensive Coordination Chemistry – The synthesis, reactions, properties & applications of coordination compounds*. 1ª ed. New York, Pergamon Press, 1987. vol 2, p. 715-738.
11. MASLEN, H. S., WATERS, T. N. “The conformation of Schiff base complexes of copper(II): A stereo-electronic view” *Coord. Chem. Rev.*, **17**, 1975, 137-176.
12. ELDER, R. C. “Tridentate and unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands from salicylaldehydes and diamines: Their monomeric and dimeric Nickel(II) complexes” *Aust. J. Chem.*, **31**, 1978, 35-45.
13. PAHOR, N. B., CALLIGARIS, M., NARDIN, G. & RANDACCIO, L. “N,N'-Ethylenebis(salicylideneimine)” *Acta Cryst.*, **B34**, 1978, 1360-1363.
14. UENO, K. & MARTELL, A. E. “Infrared study of metal chelates of bisacetylacetonethylenediimine and related compounds” *J. Phys. Chem.*, **59**, 1955, 998-1004.
15. UENO, K. & MARTELL, A. E. “Infrared studies on synthetic oxygen carriers” *J. Phys. Chem.*, **60**, 1956, 1270-1275.

Referências Bibliográficas

16. UENO, K & MARTELL, A. E. "Ultraviolet and visible absorption spectra of metal chelates of bisacetylacetoneethylenediimine and related compounds" J. Phys. Chem., **61**, 1957, 257-261.
17. MARTELL, A. E., BELFORD, R. L. & CALVIN, M. "Influence of fluorine substitution on the properties of metal chelate compounds - II" J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 1958, 170-181.
18. TEYSSIE, P. & CHARETTE, J. J. "A nuclear magnetic resonance proof of phenol-imine form in isopropylsalicylaldehyde" Spectrochim. Acta, **19**, 1963, 1275-1279.
19. TEYSSIE, P. & CHARETTE, J. J. "Physico-chemical properties of co-ordinating compounds – III. Infra-red spectra of N-salicylidene-alkylamines and their chelates" Spectrochim. Acta, **19**, 1963, 1407-1423.OK
20. CHARETTE, J. J., FALTLHANS, G. & TEYSSIE, P. "Physico-chemical properties of co-ordinating compounds – IV. Solvation equilibria of Schiff bases" Spectrochim. Acta, **20**, 1964, 597-618OK
21. FREEDMAN, H. H. "Intramolecular H-bonds. I. A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen" J. Am. Chem. Soc., **83**, 1961, 2900-2905.
22. YILDIZ, M., KILIÇ, Z. & HÖKELEK, T. "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane" J. Mol. Struct., **441**, 1998, 1-10.
23. NAZIR, H., YILDIZ, M., YILMAZ, H., TAHIR, M. N. & ULKU, D. "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine" J. Mol. Struct., **524**, 2000, 241-250.
24. DEMIRELLI, H., TÜMER, M. & GÖLCÜ, A. "Synthesis and characterization of polydentate Schiff base ligands and their complexes" Bull. Chem. Soc. Jpn., **79**(6), 2006, 867-875.
25. McCLEVERTY, J. A. & MEYER, T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II – From biology to nanotechnology*. 2ª ed., Elsevier Ltd, 2003. vol 1, p. 411-446.
26. JAFFÉ, H. H. "A reexamination of the Hammett equation" Chem. Rev., **53**, 1953, 191-254.
27. TAFT, R. W. "Polar and steric substituent for aliphatic and *o*-benzoate groups from rates of esterification and hydrolysis of esters" J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, 3120. Apud: TAVARES, L. C. & FERREIRA E. I "Relações quantitativas estrutura-atividade: Fundamentos e aplicação da análise de Hansch" Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. In: http://www.iupac.org/publications/cd/medicinal_chemistry/ acessado em 18/11/2007.
28. SWAIN, C. G. & LUPTON, E. C. "Field and resonance components of substituent effects" J. Am. Chem. Soc. **90**, 1968, 4328. Apud: TAVARES, L. C. & FERREIRA E. I "Relações quantitativas estrutura-atividade: Fundamentos e aplicação da análise de Hansch" Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. In: http://www.iupac.org/publications/cd/medicinal_chemistry/ acessado em 18/11/2007.
29. HANSCH, C., SAMMES, P. G. & TAYLOR, J. B. *Comprehensive Medicinal Chemistry: The Rational Design, Mechanistic Study and Therapeutic Application of Chemical Compounds*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford., 1990. Apud: TAVARES, L. C. & FERREIRA E. I "Relações quantitativas estrutura-atividade: Fundamentos e aplicação da análise de Hansch" Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. In: http://www.iupac.org/publications/cd/medicinal_chemistry/ acessado em 18/11/2007.

Referências Bibliográficas

30. TAVARES, L. C. & FERREIRA E. I. “Relações quantitativas estrutura–atividade: Fundamentos e aplicação da análise de Hansch” Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. In: http://www.iupac.org/publications/cd/medicinal_chemistry/ acessado em 18/11/2007.
31. LOPEZ, J., LIANG, S., & BU, X. R. “Unsymmetric chiral salen Schiff bases: A new chiral ligand pool from bis-Schiff bases containing two different salicylaldehyde units” *Tetrahedron Lett.*, **39**, 1998, 4199-4202.
32. SYAMAL, A. & KUMAR, D. “New oxozirconium(IV) complexes of the Schiff bases derived from ethanolamine with salicylaldehyde or substituted salicylaldehyde” *J. Less-Common Met.*, **71**, 1980, 113-117.
33. SYAMAL, A. “New oxovanadium(IV) complexes with Schiff bases derived from salicylaldehyde or substituted salicylaldehyde and 2-amino-ethanetriol or 3-aminothiophenol” *Curr. Sci., Letters to the editor*, **47**(20) 1978, 759-761.
34. KWIATKOWSKI, M., KWIATKOWSKI, E., OLECHNOWICZ, A., HO, D. M. & DEUTSCH, E. “A convenient synthetic route to the monocondensation products of pentane-2,4-dione and aliphatic α,ω -diamines. Synthesis, X-ray structure and magnetic properties of a trinuclear copper(II) complex with 8-amino-5-aza-4-methyl-3-octene-2-one” *Inorg. Chim. Acta*, **150**, 1988,65-73.
35. COSTES, J. P. & GARCIA, M. I. F. “Easy synthesis of ‘half-units’: their use as ligands or as precursors of non-symmetrical Schiff base complexes” *Inorg. Chim. Acta*, **237**, 1995, 57-63.
36. ROOT, C. A., HOESCHELE, J. D., CORNMAN, C. R., KAMPF, J. W. & PECORARO, V. L. “Structural and spectroscopic characterization of dioxovanadium(V) complexes with asymmetric Schiff base ligands” *Inorg. Chem.*, **32**, 1993, 3855-3861.
37. NOWICKA, B., SAMOTUS, A., SZKLARZEWICZ, J., HEINEMANN, F. W., & KISCH, H. “Oxocyno complexes of molybdenum(IV) and tungsten(IV) with Schiff base ligands derived from salicylaldehyde and aliphatic amines. Crystal structure of $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}(\text{CN})_3\text{O}(\text{ensal})]5.5\text{H}_2\text{O}$ (Hensal = N-salicylideneethylenediamine)” *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, 4009–4013.
38. COSTES, J. P. & FENTON, D. E. “Compartmental ligands. Part 6. Transition-metal complexes of a non-symmetric, acyclic, Schiff base derived from heptane-2,4,6-trione,1-(*o*-hydroxyphenyl)butane-1,3-dione, and 1,2-diaminoethane” *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 2235-2239.
39. KWIATKOWSKI, E., KLEIN, M. & ROMANOWSKI, G. “The optically active and racemic products of monocondensation of 1,2-diaminopropane and 2,4-pentadione as ligands and precursors for preparation of unsymmetrical Schiff bases and their nickel(II) complexes” *Inorg. Chim. Acta*, **293**, 1999, 115-122.
40. COSTES J. P., DAHAN, F., DOMINGUEZ-VERA, J. M., LAURENT, J. P., RUIZ, J. & SOTIROPOULOS, J. “Stereoisomerism in the nickel(II) complexes of a chiral tridentate ligand solid-state and solution study” *Inorg. Chem.*, **33**, 1994, 3908-3913.
41. CHEN, X., FEMIA, F. J., BABICH, J. W. & ZUBIETA, J. “Schiff base chemistry of the $\{\text{ReO}\}^{3+}$ core: structural characterization of the unusual ‘3+2’ complex $[\text{ReO}(\eta^3\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-CH=NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})(\eta^2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C=NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})]$ ” *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 2000, 149-153.
42. SOLIMAN, A. A. & LINERT, W. “Investigations on new transition metal chelates of the 3-methoxy-salicylidene-2-aminothiophenol Schiff base” *Thermochimica acta*, **338**, 1999, 67-75.

Referências Bibliográficas

43. BELOKON, Y. N., NORTH, M., CHURKINA, T. D., IKONNIKOV, N. S. & MALEEV, V. I. "Chiral salen-metal complexes as novel catalysts for the asymmetric synthesis of α -amino acids under phase transfer catalysis conditions" *Tetrahedron*, **57**, 2001, 2491-2498.
44. ARDAKANY, M. M., ENSAFI, A. A., NAEIMI, H., DASTANPOUR, A. & SHAMLLI, A. "Highly selective lead(II) coated-wire electrode based on a new Schiff base" *Sens. Actuat. B*, **96**, 2003, 441-445.
45. KORMALÝ, E. & KÝLIC, E. "N,N'-disalicylidene-1,3-diaminopropane as a selective chelating titrant for copper(II)" *Talanta*, **58**, 2002, 793-802.
46. CIMERMAN, Z., GALIC, N. & BOSNER, B. "The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents" *Anal. Chim. Acta*, **343**, 1997, 145-153.
47. FAKHARI, A. R., KHORRAMI, A. R. & NAEIMI, H. "Synthesis and analytical application of a novel tetradentate N₂O₂ Schiff base as a chromogenic reagent for determination of nickel in some natural food samples" *Talanta*, **66**, 2005, 813-817.
48. KHEDR, A. M., GABER, M., ISSA, R. M. & ERTEN, H. "Synthesis and spectral studies of 5-[3-(1,2,4-triazolyl-azo)-2,4-dihydroxybenzaldehyde (TA) and its Schiff bases with 1,3-diaminopropane (TAAP) and 1,6-diaminohexane (TAAH). Their analytical application for spectrophotometric microdetermination of cobalt(II). Application in some radiochemical studies" *Dyes Pigments*, **67**, 2005, 117-126.
49. OSHIMA, S., HIRAYAMA, N., KUBONO, K., KOKUSEN, H. & HONJO, T. "Ion-pair extraction behavior of divalent metal cations using neutral di-Schiff base ligands derived from 1,2-cyclohexanediamine and o-phenylenediamine" *Talanta*, **59**, 2003, 867.
50. DADFARNIA, S., SHABANI, A. M. H., TAMADDON, F. & REZAEI, M. "Immobilized salen (N,N'-bis (salicylidene) ethylenediamine) as a complexing agent for on-line sorbent extraction/preconcentration and flow injection-flame atomic absorption spectrometry" *Anal. Chim. Acta*, **539**, 2005, 69-75.
51. DIAB, A. S., HATHOOT, A. A., ABDEL-AZZEM, M. & MERZ, A. "Preparation of a novel conducting polymer by electropolymerization of thiophenylidene 8-naphthylamine Schiff-base" *Eur. Polym. J.*, **36**, 2000, 1959-1965.
52. HATHOOT, A. A. "Electro-oxidative polymerization of Schiff-base of 1,8-diaminonaphthaline and 3-acetylthiophene. I. Preparation and study the redox behaviour of the resulting polymer" *Eur. Polym. J.*, **36**, 2000, 1063-1071.
53. QUAN, Z., CHEN, S., LI, Y. & CUI, X. "Adsorption behaviour of Schiff base and corrosion protection of resulting films to copper substrate" *Corros. Sci.*, **44**, 2002, 703-715.
54. EHTESHAMZADE, M., SHAHRABI, T. & HOSSEINI, M. G. "Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium" *App. Surf. Sci.*, **252**, 2006, 2949-2959.
55. BELLA, S., FRAGALA, I., LEDOUX, I. & MARKS, T. J. "Role of the metal electronic properties in tuning the second-order nonlinear optical response of coordination complexes. A combined experimental and theoretical investigation of a homologous series of (N,N'-disalicylidene-1,2-phenylenediaminato)M(II) (M = Co, Ni, Cu) complexes" *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1995, 9481-9485.

Referências Bibliográficas

56. BELLA, S., FRAGALA, I., MARKS, T. J., & RATNER, M. A. "Large second-order optical nonlinearities in open-shell chromophores. Planar metal complexes and organic radical ion aggregates" *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1996, 12747-12751.
57. JACOBSEN, E. N., ZHANG, W., MUCI, A. R., ECKER, J. R. & DENG, L. "Highly enantioselective epoxidation catalysts derived from 1,2-diaminocyclohexane" *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1991, 7063-7064.
58. ROMERA, S. *Complexos de Cobre(II) e Oxovanádio(IV) com Base de Schiff Quiral: Preparação, Caracterização e Alguns Ensaios Catalíticos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2007. Tese de doutorado.
59. KURESHY, R. I., KHAN, N. H., ABDI, S. H. R., IYER, P. & BHATT, A. K. "Enantioselective catalytic epoxidation of nonfunctionalized prochiral olefins by dissymmetric chiral Schiff base complexes of Mn(III) and Ru(III) metal ions II" *J. Mol. Catal.*, **120**, 1997, 101-106.
60. BRUNNER, H. & OPITZ, D. "Enantioselective catalysis. Part 102. Epimerization of glucose and mannose in the presence of nickel(II) complexes of optically active ligands" *J. Mol. Catal.*, **118**, 1997, 273-282.
61. MCGARRIGLE, E. M., MURPHY, D. M. & GILHEANY, D. G. "Ligand tuning in the chromium-salen-mediated asymmetric epoxidation of alkenes" *Tetrahedron: Asymmetry*, **15**, 2004, 1343-1354.
62. IMANISHI, H. & KATSUKI, T. "Unusual solvent-effect in stereochemistry of asymmetric epoxidation using a (salen)chromium(III) complex as a catalyst" *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1997, 251-254.
63. BRANDES, B. D. & JACOBSEN, E. N. "Regioselective ring opening of enantiomerically enriched epoxides via catalysis with chiral Cr(III)(salen) complexes" *Synlett.*, 2001, 1013-1015.
64. JACOBSEN, E. N. "Asymmetric catalysis of epoxy ring-opening reactions" *Acc. Chem. Res.*, **33**, 2000, 421-431.
65. ADAM W., GELACHA, F. G., SAHA-MÖLLER, C. R. & STEGMANN, V. R. "Chemoselective C-H oxidation of alcohols to carbonyl compounds with iodobenzene catalyzed by (salen)chromium complex" *J. Org. Chem.*, **65**, 2000, 1915-1918.
66. BANDINI, M., COZZI, P. G. & UMANI-RONCHI, A. "Enantioselective catalytic addition of allyl organometallic reagents to aldehydes promoted by [Cr(Salen)]: the hidden role played by weak Lewis acids in metallo-Salen promoted reactions" *Tetrahedron*, **57**, 2001, 835-843.
67. MALINOWSKA, M., KWIATKOWSKI, P. & JURCZAK, J. "The enantioselective high-pressure Diels-Alder reaction of 1-methoxybuta-1,3-diene with tert-butyldimethylsilyloxyacetaldehyde catalyzed by (salen)Co(II) and (salen)Cr(III)Cl complexes" *Tetrahedron Lett.*, **45**, 2004, 7693-7696.
68. MASTERSON, D. S., HOBBS, T. L. & GLATZHOFFER, D. T. "Catalytic enantioselective cyclopropanation of olefins using N-salicylidene-4-amino[2.2]paracyclophane as an asymmetric ligand" *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145**, 1999, 75-81.
69. GAMA, A., FLORES-LÓPEZ, L. A. Z., AGUIRRE, G., PARRA-HAKE, M., SOMANATHAN, R. & COLEB, T. "A study of substituent effects on the enantioselective trimethylsilylcyanation of benzaldehyde catalyzed by chiral Schiff base-titanium(IV) complexes" *Tetrahedron: Asymmetry*, **16**, 2005, 1167-1174.

Referências Bibliográficas

70. LU, X.-B., ZHANG, Y.-J., JIN, K., LUO, L.-M. & WANG, H. "Highly active electrophile-nucleophile catalyst system for the cycloaddition of CO₂ to epoxides at ambient temperature" *J. Catal.* **227**, 2004, 537-541.
71. VENKATARAMANAN, N. S., KUPPURAJ, G. & RAJAGOPAL, S. "Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds—synthetic and mechanistic aspects" *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 2005, 1249-1268.
72. GOVINDARAJU, K., RAMASAMI, T. & RAMASWAMY, D. "Chymotrypsin-catalyzed hydrolysis of chromium(III) derivatives of insulin: Evidence for stabilization of the protein through interactions with metal ions" *J. Inorg. Biochem.*, **35**, 1989, 127-135.
73. GOVINDARAJU, K., RAMASAMI, T. & RAMASWAMY, D. "Chromium(III)-insulin derivatives and their implication in glucose metabolism" *J. Inorg. Biochem.*, **35**, 1989, 137-147.
74. CINI, R., CAPUTO, P., INTINI, F. P. & NATILE, G. "Mechanistic and stereochemical investigation of imino ethers formed by alcoholysis of coordinated nitriles: X-ray crystal structures of cis- and trans-Bis(1-imino-1-methoxyethane)dichloroplatinum(II)" *Inorg. Chem.*, **34**, 1995, 1130-1137.
75. a) SAVA, G., ZORZET, S., MESTRONI, G. & ZASSINOVICH, G. "Antineoplastic activity of planar rhodium(I) complexes in mice bearing Lewis lung carcinoma and P388 leukemia." *Anticancer Res.*, **5**, 1985, 249-252.
b) SAVA, G., PACOR, S., CESCHIA, V., ZASSINOVICH, G. & MESTRONI, G. "Inhibition of carrageenin paw edema by pyridinalalkylimine rhodium(I) complexes." *Anticancer Res.*, **9**, 1989, 767-770.
76. VOL'PIN, M., LEVITIN, I. & OSINSKY, S. "New course in the search for antitumor agents: The use of pH-dependent sources of reactive radicals" *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1996, 2395-2396.
77. BENEDETTI, A. V., DOCKAL, E. R., CHUM, H. L. & RABOCKAI, T. "Electrochemistry of organometallic compounds: Part IV. Oxidations of benzylic derivatives and p-substituted benzylic derivatives of bis(dimethylglyoximato) and bis(salicylaldehyde)o-phenylenediimine cobalt(III) in dimethylformamide" *J. Electroanal. Chem.*, **142**, 1982, 191-199.
78. BENEDETTI, A. V., CILENSE, M., DOCKAL, E. R., BORIN, A. C. & RABOCKAI, T. "Solvent effects on the electrochemical oxidation of [CH₃CO^{III}(Salen)] at different temperatures" *Anal. Lett.*, **19**, 1986, 925-938.
79. CAVALHEIRO, E. T. G., LEMOS, F. C. D., ZUKERMAN-SCHECPTOR, J. & DOCKAL, E. R. "The thermal behaviour of nickel, copper and zinc complexes with the Schiff bases cis- and trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-ciclohexadiazine (Salcn)" *Thermochim. Acta*, **370**, 2001, 129-133.
80. FELICIO, R. C., CAVALHEIRO, E. T. G. & DOCKAL, E. R. "Preparation, characterization and thermogravimetric studies of [N,N'-cis-1,2-ciclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II) and [N,N'-(±)-trans-1,2-ciclo-hexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II)" *Polyhedron*, **20**, 2001, 261-268.
81. LEMOS, F. C. D., MURARO, M., ZUKERMAN-SCHECPTOR, J., CAVALHEIRO, E. T. G. & DOCKAL, E. R. "Thermal decomposition of complexes Manganese(II) and vanadyl with cis- and iron(II), manganese(II) and vanadyl with trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-ciclohexanediamine (salcn)" *J. Therm. Anal. Cal.*, **75**, 2004, 599-606.
82. ZAMIAN, J. R. & DOCKAL, E. R. "Tetradentate Schiff base oxovanadium(IV) complexes" *Transition Met. Chem.* **21**, 1996, 370-376.

Referências Bibliográficas

83. FELICIO, R. C., SILVA, G. A., CERIDÓRIO, L. F. & DOCKAL, E. R. "Tetradentate Schiff base copper(II) complexes" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29**, 1999, 171-192.
84. SIGNORINI, O., DOCKAL, E. R., CASTELLANO, G. & OLIVA, G. "Synthesis and characterization of Aquo[N,N'-ethylenebis(3-ethoxysalicylideneaminato)]dioxouranium(VI)" *Polyhedron*, **15**, 1996, 245-255.
85. ZAMIAN, J. R., DOCKAL, E. R., CASTELLANO, G. & OLIVA, G. "Synthesis and characterization of [N,N'-ethylenebis(3-ethoxysalicylideneaminato)]oxovanadium(IV)" *Polyhedron*, **14**, 1995, 2411-2418.
86. DOS SANTOS, J. E., DOCKAL, E. R. & CAVALHEIRO, E. T. G. "Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives" *Carbohydr. Polym.*, **60**, 2005, 277-282.
87. TEIXEIRA, M. F. S., MARINO, G., DOCKAL, E. R. & CAVALHEIRO, E. T. G. "Voltammetric determination of pyridoxine (Vitamin B₆) at a carbon paste electrode modified with vanadyl(IV)-salen complex" *Anal. Chim Acta*, **508**, 2004, 79-85.
88. TEIXEIRA, M. F. S., DOCKAL, E. R. & CAVALHEIRO, E. T. G. "Sensor for cysteine based on oxovanadium(IV) complex of salen modified carbon paste electrode", *Sens. Actuat. B*, **106**, 2005, 619-625.
89. LINDER, M.C. "Copper and genomic stability in mammals" *Mutat. Res.*, **475**, 2001, 141-152.
90. GAETKE, L. M. & CHOW, C. K. "Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients" *Toxicol.*, **189**, 2003, 147-163.
91. O'HALLORAN, T., PUF AHL, R., SINGER, C., HUFFMAN, D., MUNSON, G. & OUTEEN, W. "Menkes and Wilson disease: Coordination chemistry of copper chaperone domains" *J. Inorg. Biochem.*, **67**, 1997, 142.
92. SARKAR, B., "Copper transport and its defect in Wilson disease: characterization of the copper-binding domain of Wilson disease ATPase" *J. Inorg. Biochem.*, **79**, 2000, 187-191.
93. CHAMBERS, C. & HOLLIDAY, A. K. *Modern Inorganic Chemistry, an intermediate text*. 1^a ed., Butterworths, 1975, p. 409.
94. COTTON, F. A. & WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry: a comprehensive text*. 6^a ed., New York, Wiley-Interscience, 1999.
95. WILKINSON, G., GILLARD, R. D. & McCLEVERTY, J. A. *Comprehensive Coordination Chemistry: The synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds*. 1^a ed., Pergamon Books Ltd., 1987. vol 5, p. 605,606.
96. HUANG, J. & XI, Z. *Cuihua Xuebao*, **10**, 1989, 326. Apud: SAMIDE, M., PETERS, D. G. "Electrochemical reduction of copper(II) salen at carbon cathodes in dimethylformamide" *J. Electroanal. Chem.*, **443**, 1998, 95-102.
97. JIANG, Z., & XI, Z. *Cuihua Xuebao*, **12**, 1991, 286. Apud: SAMIDE, M., PETERS, D. G. "Electrochemical reduction of copper(II) salen at carbon cathodes in dimethylformamide" *J. Electroanal. Chem.*, **443**, 1998, 95-102.
98. SAMIDE, M., PETERS, D. G. "Electrochemical reduction of copper(II) salen at carbon cathodes in dimethylformamide" *J. Electroanal. Chem.*, **443**, 1998, 95-102.

Referências Bibliográficas

99. VELUSAMY, S. & PUNNIYAMURTHY “Copper(II)-catalyzed oxidation of alcohols to carbonyl compounds with hydrogen peroxide” *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 3913-3915.
100. LI, Z., CONSER, K. R. & JACOBSEN, E. N. “Asymmetric Alkene Aziridination with Readily Available Chiral Diimine-Based Catalysts” *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1993, 5326-5327.
101. SILVA, A. R., FIGUEIREDO, J. L., FREIRE, C. & CASTRO B. “Copper(II) acetylacetonate anchored onto an activated carbon as a heterogeneous catalyst for the aziridination of styrene” *Catal. Today*, **102-103**, 2005, 154-159.
102. IGLESIAS, A. L., AGUIRRE, G., SOMANATHAN, R. & PARRA-HAKE, M. “New chiral Schiff base-Cu(II) complexes as cyclopropanation catalysts” *Polyhedron*, **23**, 2004, 3051-3062.
103. BUNCE, S., CROSS, R. J., FARRUGIA, L. J., KUNCHANDY, S., MEASON, L. L., MUIR, K. W., O'DONNELL, M., PEACOCK, R. D., STIRLING, D. & TEAT, S. J. “Chiral Schiff base complexes of copper (II), vanadium (IV) and nickel (II) as oxidation catalysts. X-ray crystal structures of [Cu (R-salpn) (OH₂)] and [Cu (+/-busalcx)]” *Polyhedron*, **17**, 1998, 4179-4187.
104. JACOB, C. R., VARKEY, S. P. & RATNASAMY, P. “Selective oxidation over copper and manganese salens encapsulated in zeolites” *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 1998, 465-474.
105. LOULOUDI, K., MITOPOULOU, K., EVAGGELOU, E., DELIGIANNAKIS, Y., & HADJILIADIS, N. “Homogeneous and heterogenized copper(II) complexes as catechol oxidation catalysts” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **198**, 2003, 231-240.
106. ZOLEZZI, S., DECINTI, A. & SPODINE, E. “Syntheses and characterization of copper(II) complexes with Schiff base ligands from ethylenediamine, diphenylethylenediamine and nitro, bromo and methoxy salicylaldehyde” *Polyhedron*, **18**, 1999, 897-904.
107. LAIDLER, A. & MILNER, D. J. “Asymmetric synthesis of cyclopropane carboxylates: Catalysis of diazoacetate reactions by copper(II) Schiff base complexes derived from α -amino acids” *J. Organomet. Chem.* **270**, 1984, 121-129.
108. BELOKON, Y. N., NORTH, M., CHURKINA, T. D. IKONNIKOV, N. S. & MALEEV, V. I. “Chiral salen-metal complexes as novel catalysts for the asymmetric synthesis of α -amino acids under phase transfer catalysis conditions” *Tetrahedron*, **57**, 2001, 2491-2498.
109. ADAMS, H., BAYLEI, N. A., BAIRD, I. S., FENTON, D. E. “Syntheses, properties and crystal and molecular structures of the copper(II) and nickel(II) complexes of the non-symmetric schiff bases, derived from 1,2-diaminoethane, pentane-2,4-dione and 2-pyrrollecarboxaldehyde” *Inorg. Chim. Acta*, **101**, 1985, 7-12.
110. DANHESVAR, N., ENTEZAMI, A. A., KHANDAR, A. A. & SAGHATFOROUSH, L. A. “Synthesis and characterization of copper(II) complexes with dissymmetric tetradentate Schiff base ligands derived from aminothioether pyridine. Crystal structures of [Cu(pytlisal)]ClO₄·0.5CH₃OH and [Cu(pyAzosal)]ClO₄” *Polyhedron*, **22**, 2003, 1437-1445.
111. ROUTIER, S., BERNIER, J. L., WARING, M. J., COLSON, P., HOUSIER, C. & BAILLY, C. “Synthesis of a Functionalized Salen-Copper Complex and Its Interaction with DNA” *J. Org. Chem.*, **61**, 1996, 2326-2331.
112. JAIN, R. K., CARMELIET, P. F. “Vessels of death or life” *Sci. Am.*, **285**, 2001, 26-33, 38-45.

Referências Bibliográficas

113. TARAFDER, M. T. H., ALIL, M. A., WEE, D. J., AZAHARI, K., SILONG, S. & CROUSE, K. A. "Complexes of a tridentate ONS Schiff base. Synthesis and biological properties" *Transition Met. Chem.*, **25**, 2000, 456-460.
114. TARAFDER, M. T. H., SARAVANAN, N., CROUSE, K. A. & ALI, A. M. "Coordination chemistry and biological activity of nickel(II) and copper(II) ion complexes with nitrogen-sulphur donor ligands derived from S-benzylthiocarbamate (SBDTC)" *Transition Met. Chem.*, **26**, 2001, 613-618.
115. TARAFDER, M. T. H., ALI, A. M., SARAVANAN, N., WENG, W. Y., SARAVANA, K., UMAR-TSAFE, N. & CROUSE, K. A. "Coordination chemistry and biological activity of two tridentate ONS and NNS Schiff bases derived from S-benzylthiocarbamate" *Transition Met. Chem.* **25**, 2000, 295-298.
116. POPIOLKIEWICZ, J., POLKOWSKI, K., SKIERSKI, J. S. & MAZUREK, A. P. "In vitro toxicity evaluation in the development of new anticancer drugs-genistein glycosides" *Cancer Lett.*, **229**, 2005, 67-75.
117. CHOHAN, Z. H. & SUPURAN, C. T. "In-vitro antibacterial and cytotoxic activity of cobalt (ii), copper (ii), nickel (ii) and zinc (ii) complexes of the antibiotic drug cephalothin (Keflin)" *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.*, **20**(5), 2005, 463-468.
118. RUPESH, K. R., DEEPALATHA, S., KRISHNAVENI, M., VENKATESAN, R., & JAYACHANDRAN, S. "Synthesis, characterization and in vitro biological activity studies of Cu-M (M = Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺) bimetallic complexes" *Eur. J. Med. Chem.*, **41**, 2006, 1494-1503.
119. COS, P., VLIETINCK, A. J., BERGHE, D. V. & MAES, L. "Anti-infective potential of natural products: How to develop a stronger in vitro 'proof-of-concept'" *J. Ethnopharmacol.*, **106**, 2006, 290-302.
120. PRITCHARD, J. F., JURIMA-ROMET, J. M., REIMER, M. I., MORTIMER, E., ROLFE, B. & CAYEN, M. N. "Making better drugs: Decision gates in nonclinical drug development" *Nat. Rev. Drug Discov.*, **2**, 2003, 542-553.
121. European Commission, The new chemicals legislation REACH (2007).
http://ec.europa.eu/enterprise/reach/index_en.htm
acessado em 18/11/2007.
122. WILSON, A. P. *Animal cell culture: A practical approach*. 1^a ed., Oxford University Press, New York, 2000, vol. 7, p. 175-218.
123. POHJALA, L., TAMMELA, P., SWAPAN, K. S., YLI-KAUHALUOMA, J. & VUORELA, P. "Assessing the data quality in predictive toxicology using a panel of cell lines and cytotoxicity assays" *Anal. Biochem.*, **362**, 2007, 221-228.
124. LÉON, C. J., GÓMEZ, S. M., MORANTES, S. J., CORDERO, C. P. & ANCÍZAR, F. "Caracterización del perfil de sensibilidad de un panel de líneas celulares para valoración de citotoxicidad in vitro" *Biomédica*, **26**, 2006, 161-168.
125. TAKIMOTO, C. H. "Anticancer drug development at the U.S. Nacional Cancer Institute" *Cancer Chemother. Pharmacol.*, **52**, 2003, 29-33.
126. PISANI, P., BRAY, F. & PARKIN, D. M. "Estimates of the worldwide prevalence of cancer for 25 sites in the adult population" *Int. J. Cancer*, **97**, 2002, 72-81.
127. Human papillomaviruses. In *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Lyon, France, International Agency for Research on Cancer, **64**, 1995.

Referências Bibliográficas

128. KLETER, B., van DOORN, L. J., ter SCHERGGET, J., SCHRAUWEN, L., van KRIMPEN, K., BURGER, M., ter HARMSEL, B. & QUINT, W. "A novel short-fragment PCR assay for highly sensitive broad-spectrum detection of anogenital human papillomaviruses" *Am. J. Pathol.*, **153**, 1998, 1731–1739.
129. HERRERO, R., HILDESHEIM, A., BRATTI, C., SHERMAN, M. E., HUTCHINSON M., MORALES, J. & BALMACEDA, I. "Population-based study of human papillomavirus infection and cervical neoplasia in rural Costa Rica" *J. Natl. Cancer Inst.* **92**, 2000, 464–474.
130. CHAN, S. Y., DELIUS, H., HALPERN, A. L. & BERNARD, H. U. "Analysis of genomic sequences of 95 papillomavirus types: uniting typing, phylogeny, and taxonomy" *J. Virol.*, **69**, 1995, 3074-3083.
131. CANAVAN, T. P. & DOSHI, N. R. "Cervical cancer" *Am. Fam. Physician*, **61**, 2000, 1369-1376.
132. ROGERO, S. O., LUGÃO, A. B., IKEDA, T. I. & CRUZ, A. S. "Teste *in vitro* de citotoxicidade: Estudo comparativo entre duas metodologias" *Mat. Res.*, **6**, 2003, 317-320.
133. The National Institutes of Health (NIH) Chemical Genomics Center (NCGC) is being established as part of the Molecular Libraries Screening Center Network (MLSCN).
In: <http://www.ncgc.nih.gov/guidance/section3.html>
acessado em 18/11/2007.
134. <http://www.fda.gov/ohrms/dockets/dockets/05d0183/05D-0183-EC3-Attach-1.pdf>
Acessado em 18/11/2007.
135. FELICIO, R. C. *Síntese, Caracterização e Aplicação de Complexos de Cobalto(II) com Bases de Schiff na Reação de Oxidação por Oxigênio Molecular*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – Instituto de Química, UNESP. 1998. Tese de doutorado.
136. CAMPBELL, E. J. & NGUYEN, S. T. "Unsymmetrical salen-type ligands: high yield synthesis of salen-type Schiff bases containing two different benzaldehyde moieties" *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2001, 1221-1225.
137. BOGHAEI, D. & MOHEBI, S. "Non-symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene" *Tetrahedron*, **58**, 2002, 5357-5366.
138. COSTES, J. P., DAHAN, F. FERNANDEZ, M. B., GARCIA, M. I. F., DEIBE, A. M. G. & SANMARTIN, J. "General synthesis of 'salicylaldehyde half-unit complexes': structural determination and use as synthon for the synthesis of dimetallic or trimetallic complexes and of 'self-assembling ligand complexes' " *Inorg. Chim. Acta*, **274**, 1998, 73-81.
139. BIAN, H. D., GU, W., XU, J. Y., BIAN, F., YAN, S. P., LIAO, D. Z., JIANG, Z. H. & CHENG, P. "The first μ_3 -oxalato bridged copper complex with tridentate Schiff base ligand N-ethyl-N'-salicylidene-1,2-diaminoethane: Synthesis, structure and magnetic properties" *Inorg. Chem.* **42**, 2003, 4265-4267.
140. a) SHELDRICK, G. M. SHELXS-86 Program for the solution of crystal structures, University of Göttingen, Germany, 1990.
b) SHELDRICK, G. M. SHELXL-97 Program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany, 1997.

Referências Bibliográficas

141. FARRUGIA, L. J. “WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography” Appl. Crystallogr., **32**, 1999, 837-838.
142. SPEK, A. L. “Single-crystal structure validation with the program PLATON” J.Appl.Cryst., **36**, 2003, 7-13.
143. FARRUGIA, L. “ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI)” J Appl. Crystallogr., **30**, 1997, 565.
144. PAUFLER, P. “International Tables for Crystallography” Acta Cryst. **A63**, 2007, 483.
145. NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S., Acta Cryst., **A44**, 1988, 257.
146. SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., & LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry*, 2^a ed. Oxford, Oxford University Press, 1994.
147. PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. *Introduction to Spectroscopy – A Guide for Students of Organic Chemistry*, 3a. ed., USA, Brooks/Cole, 2001.
148. SILVERSTEIN, R. M. BASSLER, G. C. & MORRIL, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th. ed., New York, Wiley 1991.
149. FANIRAN, J. A. & PATEL, K. S. “Infrared spectra of N,N'-bis(salicylidene)-1,1-(dimethyl)ethylene-diamine and its metal complexes” J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, 1974, 1547-1551.
150. TOZZO, E., ROMERA, S., dos SANTOS, M. P. MURARO, M. SANTOS, R. H. de A., LIÃO, L. M., VIZOTTO, L. & DOCKAL, E. R. “Synthesis, spectral studies and X-ray crystal structure of N,N'-(±)-*trans*-1,2cyclohexylenebis(3-ethoxysalicylideneamine) H₂(*t*-3-EtOsalchxn)” J. Mol. Struct., 2007, in press Corrected Proof, available on line 21 june 2007.
151. DZIEMBOWSKA, T., AMBROZIAK, K. & MAJERZ, I. “Analysis of the vibrational spectra of *trans*-N,N'-bis-salicylidene-1',2'-cyclohexanediamine tautomers” J. Mol. Struct., **738**, 2005, 15-24.
152. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 4th. ed., New York, John Willey e Sons, 1986.
153. NOUR, E. M., TAHA, A. A. & ALNAIMI I. S. “Infrared and raman studies of [UO₂(salen) (L)] (L = H₂O and CH₃OH)” Inorg. Chim. Acta, **141**, 1988, 139-144.
154. PERCY, G. C. & THORNTON, D. A. “Infrared spectra of N-ARYL salicylaldimine complexes substituted in both aryl rings” J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 1973, 2319-2327.
155. YUZAWA, T., TAKAHASHI, H. & HAMAGUCHI, H. “Submicrosecond time-resolved infrared study on the structure of the photoinduced transient species of salicylideneaniline in acetonitrila” Chem. Phys. Lett., **202**, 1993, 221-225.
156. SAHU, K. L., PRASAD, P. K., PANDA, A. K. & GURU, S. “Complexes of cobalt(II), nickel(II), copper(II), cadmium(II) and mercury(II) with tetradentate Schiff base ligands” Transition Met. Chem., **15**, 1990, 270-272.
157. BEHERA, S. & PRADHAN, B. “Nickel(II), copper(II) and manganese(II) complexes with tetradentate Schiff base and neutral ligands” J. Indian Chem. Soc., **66**, 1989, 470-472.
158. LEVER, B. P. & MANTOVANI, E. “The far infrared and electronic spectra of some bis-ethylenediamine and related complexes of copper(II) and relevance of these data to tetragonal distorcion and bond strengths” Inorg. Chem., **10**(4), 1971, 817-826.

Referências Bibliográficas

159. ABU-EL-WAFA, S. M., ISSA, R. M. & McAULIFFE, C. A. "Unusual Cu(III)-Schiff base complexes" *Inorg. Chim. Acta*, **99**, 1985, 103-106.
160. SZLYK, E., SURDYKOWSKI, A., BARWIOLEK, M. & LARSEN, E. "Spectroscopy and stereochemistry of the optically active copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases N,N'-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(3-methylbenzylideneiminato) and N,N'-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(5-methylbenzylideneiminato)" *Polyhedron*, **21**, 2002, 2711-2717.
161. MARVEL, C. S., ASPEY, S. A. & DUDLEY, E. A. "Quadridentate and sexadentate chelates. Some preliminary studies in their preparation and thermal stability" *J. Am. Chem. Soc.*, **78**(19), 1956, 4905-4909.
162. BATLEY, G. E. & GRADDON, D. P. "Binuclear complexes of copper(II) and zinc(II) halides with bidentate and quadridentate Schiff base complexes" *Aust. J. Chem.*, **21**(6), 1968, 1473-1485.
163. SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., & LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry*, 2^a ed. Oxford, Oxford University Press, 1994.
164. KATO, M., JONASSEN, H. B. & FANNING, J. C. "Copper(II) complexes with subnormal magnetic moments" *Chem. Rev.*, **64**, 1964, 99-128.
165. TYSON, G. N. Jr & ADAMS, S. C. "The configuration of some cupric, nickelous and cobaltous complexes by means of magnetic measurements" *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(5), 1940, 1228-1229.
166. GÜNER, V. & BAYARI, S. "Infrared spectra and am1 calculations of n-benzylideneanilines" *Spectrosc. Lett.*, **35**(1), 2002, 83-98.
167. KASUMOV, V. T., KOKSAL, F. "Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of copper(II) complexes with N,N'-bis(3,5-di-*t*-butylsalicylideneimine) polymethylenediamine ligands" *Spectrochim. Acta.*, **A61**, 2005, 225-231.
168. CRAWFORD, S., M., "The ultra-violet and visible spectra of some transition metal chelates with N,N'-bis-(*o*-hydroxybenzylidene)ethylenediamine and N,N'-bis-(*o*-hydroxybenzylidene)-*o*-phenylenediamine and related compounds" *Spectrochim. Acta*, **19**, 1963, 255-270.
169. BOSNICH, B. "An interpretation of the circular dichroism and electronic spectra of salicylaldimine complexes of square-coplanar diamagnetic nickel" *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1968, 627-632.
170. GULLOTTI, M., PASINI, A., FANTUCCI, P., UGO, R. & GILLARD, R. D. *Gazz. Chim. Ital.*, **102**, 1972, 855.
171. DOWNING, R. S., & URBACH, L. "The circular dichroism of square-planar, tetradentate Schiff base chelates of copper(II)" *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1969, 5977-5983.
172. KURZAK, K., BIERNACKA, I. K., KURZAK, B. & JEZERSKA, J. "Spectrochemical properties of non cubical transition metal complexes in solution. XII. Angular overlap studies of salicylideneethylenediamine Cu(II) complex in various solvents" *J. Sol. Chem.*, **30**, 2001, 709-731.
173. ESTIÚ, G. L., JUBERT, A. H., COSTAMAGNA, J. & VARGAS, J. "UV-visible spectroscopy in the interpretation of the tautomeric equilibrium of N,N'(bis-3,5-di-bromo-salicyliden)-1,2-diaminobenzene and the redox activity of its Co(II) complex. A quantum chemical approach." *J. Mol. Struct.*, **367**, 1996, 97-110.
174. BRAITHWAITE, A. C., WRIGHT, P. E. & WATERS, T. N. "Electronic transitions in salicylaldimine complexes" *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1975, 1669-1674.

Referências Bibliográficas

175. HOLM, R., H. "Studies on Ni(II) complexes. I. Spectra of tricyclic Schiff base complexes of Ni(II) and Cu(II)" J. Am. Chem. Soc., **82**, 1960, 5632-5636.
176. KLEMENT, R., STOCK, F., ELIAS, H., PAULUS, H., PELIKAN, P., VALKO, M. & MAZUR, M. "Copper(II) complexes with derivatives of salen and tetrahydrosalen: a spectroscopic, electrochemical and structural study" Polyhedron, **18**, 1999, 3617-3628.
177. CSÁSZÁR, J. "Visible spectral studies and stereochemical considerations on copper(II) complexes containing bi- and tetradentate secondary amine ligands derived from aromatic Schiff bases" Acta Chim. Hungarica, **128**, 1991, 255-265.
178. AMBROZIAK, K., ROZWADOWSKI, Z., DZIEMBOWSKA, T., & BIEG, B. "Synthesis and spectroscopic study of Schiff bases derived from *trans*-1,2 diaminocyclohexane. Deuterium isotope effect on ¹³C chemical shift." J. Mol. Struct., **615**, 2002, 109-120.
179. NAGAKURA, S. & BABA, H. "Dipole moments and near ultraviolet absorption of some monosubstituted benzenes – The effect of solvents and hydrogen bonding" J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, 5693-5698.
180. NAKAO, Y., NONAGASE, N. & NAKAHARA, A. "The stability of fused rings in metal chelates. IV. Preparation and relative stability of copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands" Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1969, 452-456.
181. ZOLEZZI, S., DECINTI, A. & SPODINE, E. "Electrochemical studies of copper(II) complexes with Schiff base ligands" Polyhedron, **21**, 2002, 55-59.
182. NATHAN, L. C. & TRAINA, C. A. "Tautomerism in complexes with neutral tetradentate Schiff base ligands: The X-ray structures of cadmium(II) nitrate complexes of bis(acetylacetonate)-*m*-phenylenediimine and bis(acetylacetonate)-*p*-phenylenediimine" Polyhedron, **22**, 2003, 3213-3221.
183. BAKER, E. N., HALL, D. & WATERS, T. N. "Conformational influences in copper coordination compounds. Part IV. Crystal structure of the chloroform adduct of N,N'-ethylenbis(salicylideneiminato)copper(II)" J. Chem. Soc. (A), 1970, 406-409.
184. BAKER, E. N., HALL, D. & WATERS, T. N. "Conformational influences in copper coordination compounds. Part III. Crystal structure of the *p*-nitrophenol adduct of N,N'-ethylenbis(salicylideneiminato)copper(II)" J. Chem. Soc. (A), 1970, 400-405.
185. MARVEL, C. S., ASPEY, S. A. & DUDLEY, E. A. "Quadridentate and sexadentate chelates. Some preliminary studies in their preparation and thermal stability" J. Am. Chem. Soc., **7**, 1956, 4905-4909.
186. CHI, M. C., HOI, L. K., WAI, C. C., KIN, F. C., WING, S. L., YU, H. S., YEUNG, C. T. & CHEUNG, K. K. "Copper Complexes of Chiral Tetradentate Binaphthyl Schiff-Base Ligands: Syntheses, X-ray Crystal Structures and Activity in Catalytic Asymmetric Cyclopropanation of Alkenes" Eur. J. Inorg. Chem., 2002, 1456-1463.
187. VALKO, M., BOFA, R., KLEMENT, R., KOZISEK, J., MAZFIR, M., PELIKAN, P., MORRIS, H., ELIAS, H. & MÜLLER, L. "Effect of hydrogenation on electronic and distant magnetic properties in copper(II) complexes with derivatives of tetrahydrosalen and salen. X-ray crystal structure of [Cu {Bu₂Me(saltmen)}] complex" Polyhedron, **16**, 1997, 903-908.
188. ATKINS, R., BREWER, G., KOKOT, E., MOCKLER, G. M. & SINN, E. "Copper(II) and nickel(II) complexes of unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands" Inorg. Chem., **24**, 1985, 127-134.

Referências Bibliográficas

189. MOHAN, M. B. & SRINIVAS, D. "Effects on molecular association, chelate conformation, and reactivity toward substitution in Cu(5-X-salen) complexes, salen = N,N'-Ethylenebis(salicylidenaminato, X = H, CH₃O, and Cl: synthesis, X-ray structures, and EPR investigations" *Inorg. Chem.*, **32**, 1993, 6122-6130.
190. MARVEL, C. S. & TARKOY, N. "Heat stability studies on chelates from Schiff bases of salicylaldehyde derivatives.II." *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1958, 832-835.
191. MATSUSHITA T. & SHONO, T. "A facile synthesis of unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands and their copper(II) and nickel(II) complexes" *Polyhedron*, **5**, 1986, 735-738.
192. National Institute of Standards and Technology (NIST)
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>
acessado em 18/11/2007.
193. BU, X. R., JACKSON, C. R., van DERVEER, D., YOU, X. Z., MENG, Q. J. & WANG, R. X. "New copper(II) complexes incorporating unsymmetrical tetradentate ligands with *cis*-N₂O₂ chromophores: Synthesis, molecular structure, substituent effect and thermal stability" *Polyhedron*, **16**, 1997, 2991-3001.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.