

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

**“MODELOS MIMÉTICOS DE CATECOL DIOXIGENASE E
CATECOL OXIDASE: CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E
ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPLEXOS MONONUCLEARES
DE FERRO(III) E BINUCLEARES DE COBRE(II) CONTENDO
BASES DE SCHIFF”**

José Wilmo da Cruz Júnior*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA
INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Edward Ralph Dockal

*** bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2014**

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

C957mm Cruz Júnior, José Wilmo da.
Modelos miméticos de catecol dioxigenase e catecol oxidase : correlação entre estrutura e atividade catalítica de complexos mononucleares de ferro(III) e binucleares de cobre(II) contendo bases de Schiff / José Wilmo da Cruz Júnior. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
181 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Química inorgânica. 2. Schiff, Bases de. 3. Oxidação de catecóis. 4. Modelos miméticos. I. Título.

CDD: 546 (20^a)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato José Wilmo da Cruz Junior, realizada em 15/12/2014:

Prof. Dr. Edward Ralph Dockal
UFSCar

Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem
UNESP

Prof. Dr. Marcelo Nalin
UNESP

Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto
QSC/USP

Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda
UFSCar

O saber a gente aprende com os mestres e com os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes."

Cora Coralina

Aos meus queridos pais José Vilmo e Isabel pelo apoio, confiança, amor, carinho e dedicação em todos os momentos da minha vida. Aos meus irmãos Rosélia, Carlos, Rosana e Kelly pelo apoio, amizade, carinho e momentos de descontração. À Fabiana pelo amor sincero, carinho, apoio e pela felicidade que compartilhamos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edward Ralph Dockal pela orientação sempre descontraída e segura e pela amizade. Agradeço também aos ensinamentos, apoio e oportunidades de discussões dos mais variados assuntos, as quais certamente me tornaram uma pessoa e profissional melhor.

Aos técnicos e amigos do Departamento de Química da UFSCar Luciana Vizotto, Paulo Lambertucci e Ademir Sertori pela amizade e por serem prestativos e eficientes em todos os momentos.

Às secretárias da pós-graduação: Ariane, Cristina, Denise e Luciani, por serem sempre atenciosas, eficientes e prestativas em nos atender.

Aos amigos e colegas do Laboratório: Ana Luiza, Daniel, Gustavo, Juliana, Lucas e Ricardo pela amizade e pelo ambiente de trabalho descontraído e discussões extremamente produtivas e divertidas. Também aos amigos do departamento: Carolina, Elson, Murilo e Paulo pelo apoio e momentos agradáveis.

Aos meus sobrinhos: Marina, Carolina e Gabriel pelos momentos divertidos.

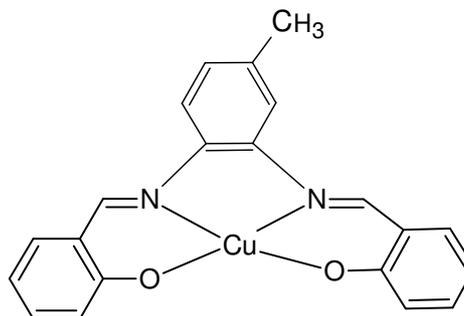
Aos meus amigos do CSCJ: Raphaela, Vinícius, Julien, Tiago, Lucas, Leonardo, Bruno e Max. Obrigado pelos momentos felizes e perdoem minha ausência.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho e que eu possa estar involuntariamente excluindo nesta página.

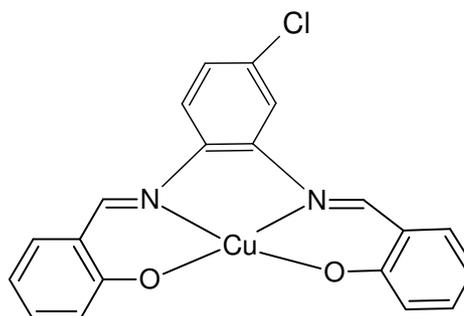
À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela oportunidade de aprendizado e ao CNPq, pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS

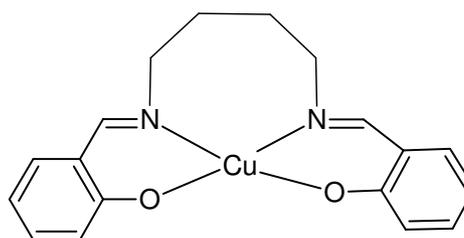
[Cu(CH₃-salophen)]



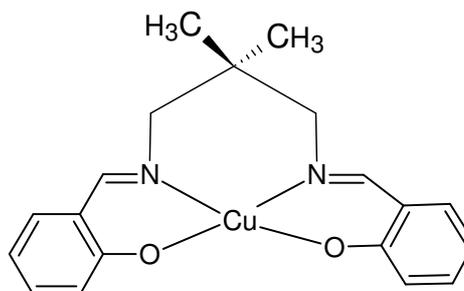
[Cu(Cl-salophen)]



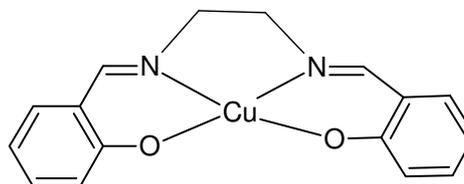
[Cu(salbn)]



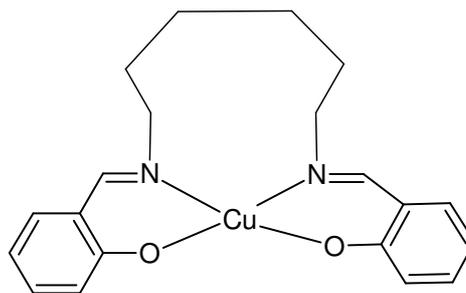
[Cu(saldmpn)]



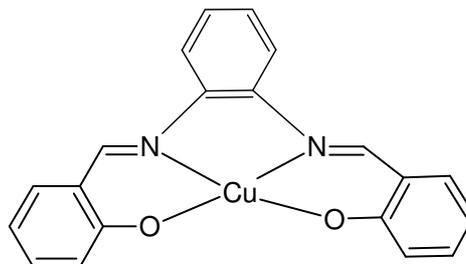
[Cu(salen)]



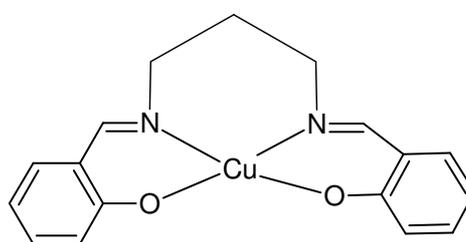
[Cu(salhn)]



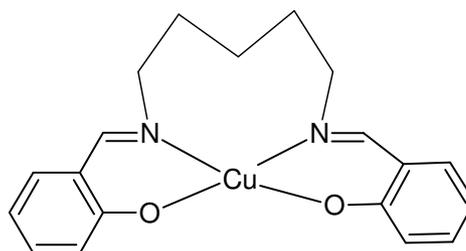
[Cu(salophen)]



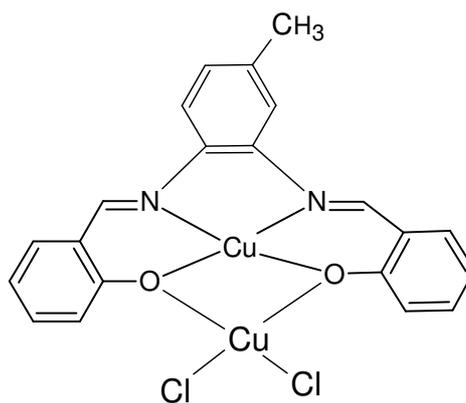
[Cu(salpn)]



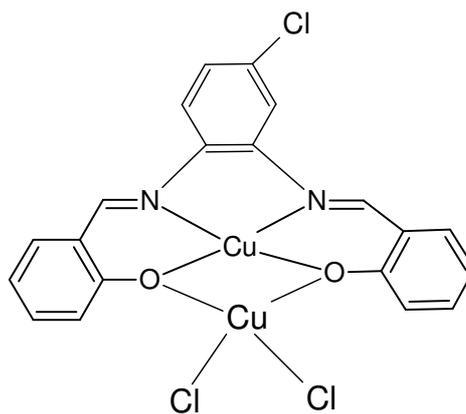
[Cu(salpt)]



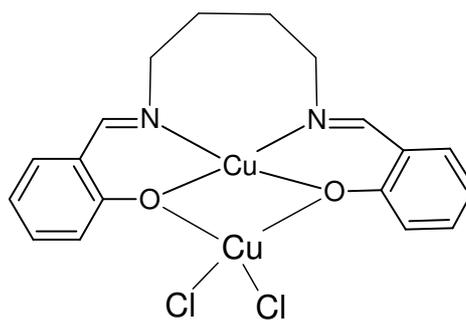
[Cu₂(CH₃-salophen)]



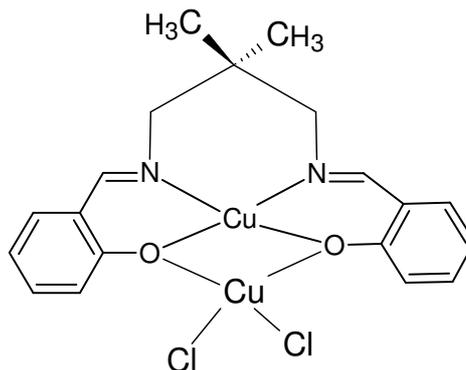
[Cu₂(Cl-salophen)]



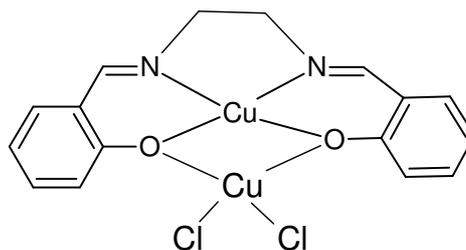
[Cu₂(salbn)]



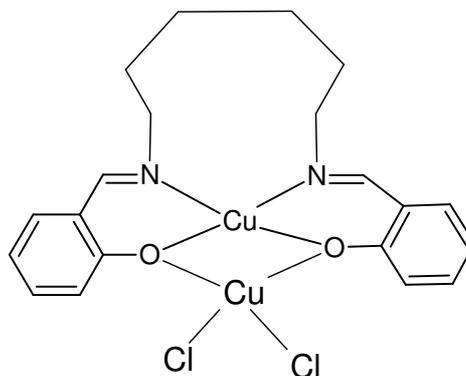
[Cu₂(saldmpn)]



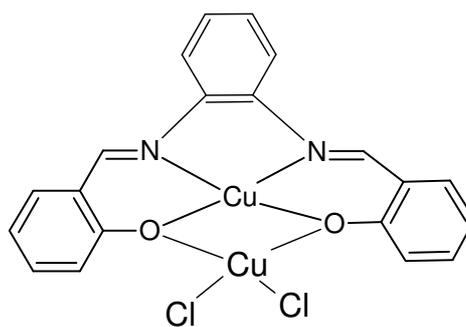
[Cu₂(salen)]



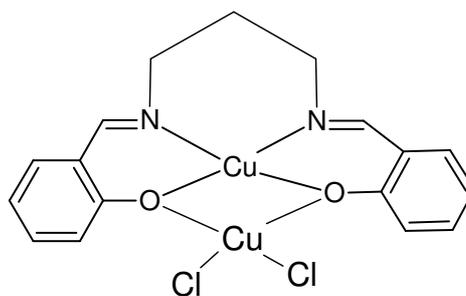
[Cu₂(salhn)]



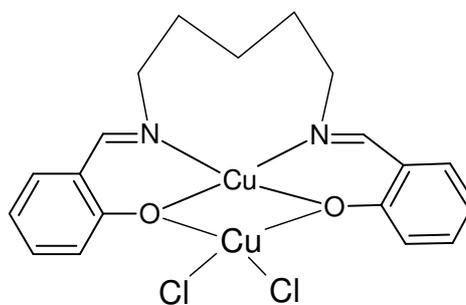
[Cu₂(salophen)]



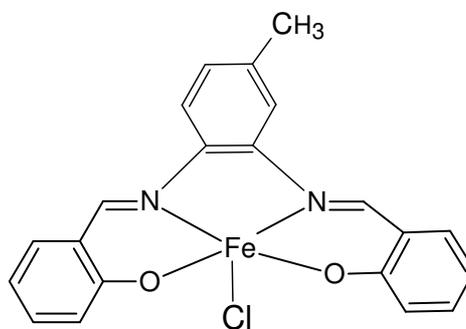
[Cu₂(salpn)]



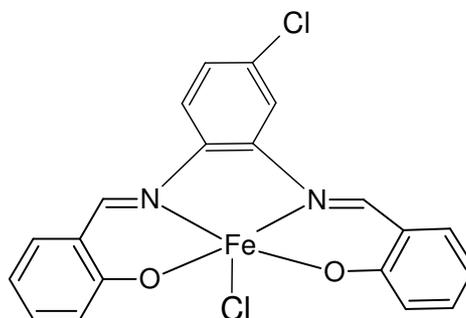
[Cu₂(salpt)]



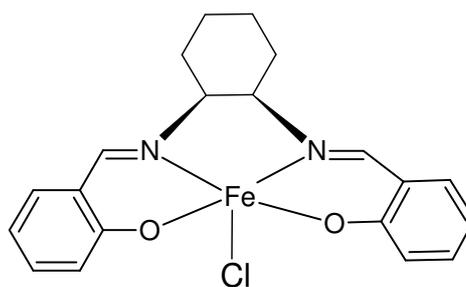
[Fe(CH₃-salophen)]



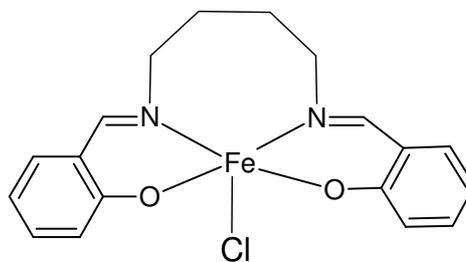
[Fe(Cl-salophen)]



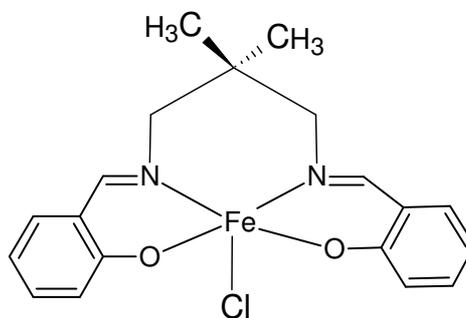
[Fe(*c*-salcn)]



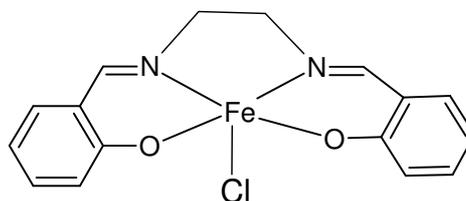
[Fe(salbn)]



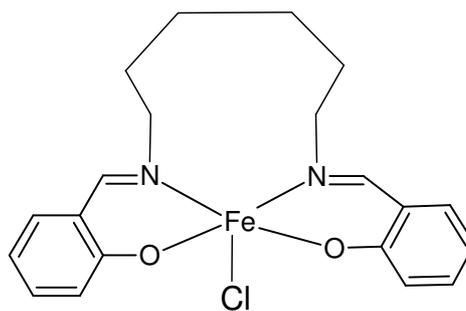
[Fe(saldmpn)]



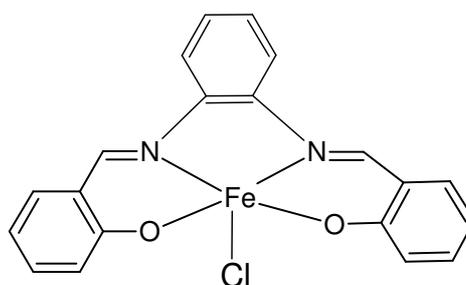
[Fe(salen)]



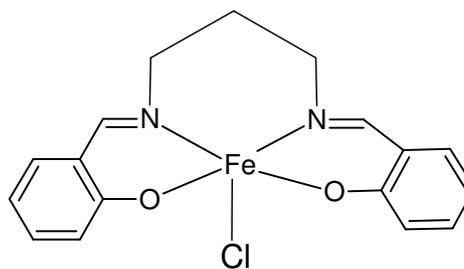
[Fe(salhn)]



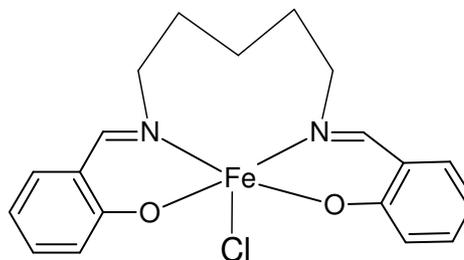
[Fe(salophen)]



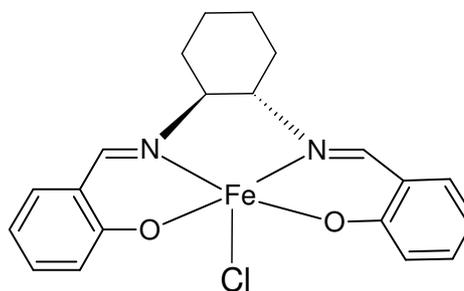
[Fe(salpn)]



[Fe(salpt)]



[Fe(*t*-salcn)]



TCLM

k_{cat}

K_M

v_0

$v_{\text{máx}}$

δ

ϵ

ν

Transferência de carga ligante - metal
Constante Catalítica

Constante de Michaelis

Velocidade Inicial

Velocidade Máxima

Deslocamento químico (ppm) em RMN

Coeficiente de extinção molar

Vibração de estiramento (IV) ou
frequência (cm^{-1})

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Dados gerais dos ligantes obtidos.	29
TABELA 4.2 - Dados de solubilidade dos ligantes.	30
TABELA 4.3 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios dos ligantes contendo diiminas cíclicas, em ppm e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (FELICIO et al., 2001; TOZZO et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011).	32
TABELA 4.4 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios dos ligantes contendo diiminas cíclicas, em ppm e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et al., 2001; FELICIO et al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; TOZZO et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011).	33
TABELA 4.5 - Deslocamentos químicos dos carbonos dos ligantes com grupos diimínicos alifáticos, em ppm, e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (FELICIO et al., 2001; TOZZO, et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011).	36
TABELA 4.6 - Deslocamentos químicos dos carbonos dos ligantes em ppm e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et al., 2001; FELICIO et al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; TOZZO et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011).	37
TABELA 4.7 - Atribuições tentativas das principais bandas (em cm^{-1}) observadas para os ligantes sintetizados com base em comparações com dados da literatura (TEYSSIE & CHARETTE, 1964; SAHU et. al., 1990; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; SIGNORINI, 1996; MARQUES, 1998; FELÍCIO et. al., 1999; CAVALHEIRO et. al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; DZIMBOWSKA, 2005; MIDÕES et. al., 2007).	40
TABELA 4.8 - Atribuições para as bandas observadas para os ligantes (solvente acetonitrila) na região do UV-vis de acordo com dados da literatura (ZAMIAN & DOCKAL, 1996; MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et. al., 2001; MARQUES, 2002; TOZZO et al., 2008).	42
TABELA 4.9 - Dados gerais dos complexos de cobre(II) contendo ligantes com diiminas alifáticas.	48
TABELA 4.10 - Dados gerais dos complexos de cobre(II) contendo ligantes com diiminas aromáticas.	49
TABELA 4.11 - Dados de solubilidade dos complexos de cobre(II).	50

TABELA 4.12 - Condutância para os complexos obtidos; Solvente: Metanol, T= 25 °C; Concentração: 1×10^{-3} mol L ⁻¹	51
TABELA 4.13 - Atribuições tentativas das principais bandas observadas para os complexos de cobre(II) com ligantes alifáticos (cm ⁻¹), de acordo com dados da literatura (GRUBER et al., 1968; FELÍCIO et al., 1999; NIZHNIK et al., 2008).	55
TABELA 4.14 - Atribuições tentativas das principais bandas observadas para os complexos de cobre(II) com ligantes aromáticos (cm ⁻¹), de acordo com dados da literatura (GRUBER et al., 1968; MARQUES 1998; MARQUES, 2002).	56
TABELA 4.15 - Atribuições para as bandas observadas dos complexos mono e binucleares de cobre(II) com ligantes contendo diiminas alifáticas na região do UV-vis (solvente metanol), de acordo com dados da literatura (GRUBER et al., 1968; FELÍCIO et al., 1999; DOS SANTOS, 2007; DE PAULO, 2011).....	60
TABELA 4.16 - Atribuições para as bandas observadas dos complexos mono e binucleares de cobre(II) com ligantes contendo diiminas aromáticas na região do UV-vis (solvente metanol), de acordo com dados da literatura (GRUBER et al., 1968; FELÍCIO et al., 1999, DOS SANTOS, 2007; MOTA-SILVA, 2011).	61
TABELA 4.17 - Dados gerais dos complexos de ferro(III).	64
TABELA 4.18 - Dados de solubilidade dos complexos de ferro(III).	65
TABELA 4.19 - Condutância em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para os complexos de ferro(III) obtidos. ...	66
TABELA 4.20 - Atribuições tentativas das principais bandas observadas para os complexos de ferro(III) (cm ⁻¹), feitas mediante comparação com dados da literatura (HEISTAND et al., 1982a; SANMARTÍN et al., 2003; ODHIAMBO et al., 2012; BATTACHARJEE et al., 2012).	68
TABELA 4.21 - Atribuições para as bandas observadas para os complexos de Fe(III) na região do UV-vis (solvente metanol), de acordo com dados da literatura (HEISTAND et al., 1982b; FUJII & FUNAHASHI, 2002; NEGORO et al., 2003; DELIGONUL et al., 2006; MAJUMDER et al., 2011; BATTACHARJEE et al., 2012; ODHIAMBO et al., 2012).	73
TABELA 4.22 - Parâmetros cinéticos obtidos para as reações de oxidação do 3,5-di- <i>tert</i> -butilcatecol utilizando complexos binucleares de cobre(II) como catalisadores a 25 °C.	78

TABELA 4.23 - Parâmetros cinéticos obtidos para as reações de oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol utilizando complexos de cobre(II) da literatura como catalisadores.

.....81

TABELA 4.24 - Porcentagem de conversão do 3,5-di-*terc*-butilcatecol em sua respectiva quinona, catalisada por complexos de Fe(III), utilizando oxigênio molecular como oxidante; T = 25 °C; Solvente metanol. Reações acompanhadas por cromatografia em fase gasosa ou por espectroscopia de absorção na região do UV-vis

86

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Estruturas da hidroquinona (a) e do catecol (b) (DE OLIVEIRA, 2007).	2
FIGURA 1.2 - Biodegradação de fenóis e catecóis catalisadas por metaloenzimas: 1: Catecol Oxidase; 2: Catecol Dioxigenase Intradiol; 3: Catecol Dioxigenase Extradiol (LO et al., 2009).	3
FIGURA 1.3 - Esfera de coordenação do centro binuclear de cobre (II) da catecol oxidase (KOVAL et al., 2006).	3
FIGURA 1.4 - Sítios ativos das catecol dioxigenases: (a) Grupo intradiol; (b) Grupo extradiol (COSTAS et al., 2004).	4
FIGURA 1.5 - Mecanismo proposto para a oxidação de catecóis catalisada pela Catecol Oxidase (GERDERMAN et al., 2002).	8
FIGURA 1.6 - Complexo binuclear de Cu(II) com excelente atividade catecolase publicado por BANU e colaboradores (2008).	10
FIGURA 1.7 - Estrutura de um ligante salen tetradentado genérico onde B é um grupo alquila ou arila; R é H; Y _N são substituintes, como, por exemplo: H, MeO, EtO, CH ₃ e <i>t</i> -Bu, entre outros.	12
FIGURA 1.8 - Estruturas dos complexos de Cobre(II) contendo bases de Schiff, estudados por nosso grupo, com atividade catecolase: (a) MIDÕES et al., 2007; (b) MOTA-SILVA, 2011; (c) BUCALON, 2014.	13
FIGURA 1.9 - Mecanismo proposto para o sítio ativo da catecol dioxigenase intradiol (COSTAS, et al., 2004).	14
FIGURA 1.10 - Estrutura cristalográfica do complexo [Fe(Mes ₆ -salen)(OH ₂)](ClO ₄) (FUJII & FUNAHASHI, 2002).	15
FIGURA 2.1 - Estruturas genéricas dos compostos estudados: (a) complexos binucleares de Cobre(II) e (b) complexos mononucleares de Ferro(III).	17
FIGURA 2.2 - Estruturas das diaminas utilizadas nas sínteses das bases de Schiff.	18
FIGURA 4.1 - Estruturas das bases de Schiff sintetizadas.	28
FIGURA 4.2 - Ressonância magnética nuclear de ¹ H do ligante salen. Solvente CDCl ₃	31

FIGURA 4.3: Representação da ligação de hidrogênio intramolecular usualmente observada em ligantes do tipo salen. (UENO & MARTELL, 1955).	31
FIGURA 4.4 - Ressonância magnética nuclear de ^{13}C (b) do ligante salen. Solvente CDCl_3	34
FIGURA 4.5 - Sistema de numeração de carbonos adotado para a atribuição dos espectros de ^{13}C RMN dos ligantes com grupos diimínicos alifáticos.	35
FIGURA 4.6 - Sistema de numeração de carbonos adotado para a atribuição dos espectros de ^{13}C RMN dos ligantes com grupos diimínicos aromáticos.....	36
FIGURA 4.7 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante salen, obtido em pastilhas de KBr.....	38
FIGURA 4.8 - Espectros eletrônicos do ligante salpn; Solvente: Acetonitrila.	41
FIGURA 4.9 - Estruturas cristalográficas dos complexos mononucleares de cobre(II) encontradas na literatura (a) $[\text{Cu}(\text{salen})]$ (NATHAN et al., 2003); (b) $[\text{Cu}(\text{salpn})]$ (CHEN et al., 1999); (c) $[\text{Cu}(\text{saldmpn})]$ (CHEN et al., 1999); (d) $[\text{Cu}(\text{salbn})]$ (NATHAN et al., 2003); (e) $[\text{Cu}(\text{salpt})]$ (NATHAN et al., 2003); (f) $[\text{Cu}(\text{salhn})]$ (NATHAN et al., 2003).	45
FIGURA 4.10 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho, na faixa entre 1700 cm^{-1} e 240 cm^{-1} , para os complexos $[\text{Cu}(\text{salen})]$ (vermelho) e $[\text{Cu}(\text{Cl})_2\{\text{Cu}(\text{salen})\}]$ (azul) obtidos em pastilhas de KBr.	52
FIGURA 4.11 - Espectros eletrônicos dos complexos $[\text{Cu}(\text{salen})]$ e $[\text{Cu}_2(\text{salen})]$; Solvente: Metanol.....	57
FIGURA 4.12 - Comparação dos valores de comprimento de onda das transições d-d para os complexos mononucleares de cobre(II) com o aumento da flexibilidade da cadeia carbônica entre os grupos imínicos.	59
FIGURA 4.13 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho, obtidos em pastilhas de CsI nas faixas entre (a): 1700 cm^{-1} e 240 cm^{-1} e (b): 700 cm^{-1} e 240 cm^{-1} ; em preto: ligante salen; em vermelho: complexo $[\text{FeCl}(\text{salen})]$	67
FIGURA 4.14 - Espectros eletrônicos do complexo $[\text{FeCl}(\text{Salen})]$ obtidos em metanol e acetonitrila.	71
FIGURA 4.15 - Perfil de uma cinética do tipo Michaelis-Menten, representando $v_{\text{máx}}$ e K_M	76

FIGURA 4.16 - Dependência da velocidade da reação catalisada pelo complexo [Cu ₂ (salen)] em função da concentração do substrato obtida com o programa <i>Jandel Table Curve 2D</i> , sendo que os valores de $v_{\text{máx}}$ e K_M são os valores de a e b, respectivamente.	77
FIGURA 4.17 – Eficiência catalítica dos compostos binucleares de cobre(II).	79
FIGURA 4.18 - Estruturas de quatro catalisadores da oxidação de catecóis encontrados na literatura: (a) MOTA-SILVA 2011; (b) BUCALON 2014; (c) CAMARGO et al., 2013; (d) BANU et al., 2008.	82
FIGURA 4.19 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di- <i>terc</i> -butilcatecol catalisada pelo complexo [FeCl(Cl-salophen)], por cromatografia em fase gasosa. Solvente: Metanol.	84
FIGURA 4.20. Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di- <i>terc</i> -butilcatecol catalisada pelo complexo [FeCl(salen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Solvente: Metanol.	85
FIGURA 4.21 – Porcentagens de conversão do 3,5-di- <i>terc</i> -butilcatecol à sua respectiva quinona catalisada pelos compostos de ferro(III).	87
FIGURA 4.22 - Estruturas de dois modelos funcionais da catecol dioxigenase intradiol: (a) COX e QUE, 1987; (b) JANG et al., 1991.	88

RESUMO

Modelos miméticos de catecol dioxigenase e catecol oxidase: Correlação entre estrutura e atividade catalítica de complexos mononucleares de ferro(III) e binucleares de cobre(II) contendo bases de Schiff: No presente trabalho foram estudados complexos binucleares de cobre(II) e mononucleares de ferro(III) como modelos miméticos funcionais de enzimas capazes de catalisar a oxidação de catecóis. Diferentes estruturas dos complexos foram obtidas ao sintetizá-los com diferentes bases de Schiff, as quais apresentaram grupos imínicos com cadeias variando entre grupos alifáticos contendo entre dois e seis carbonos entre os átomos de nitrogênio, bem como espécies cíclicas e aromáticas substituídas entre estes mesmos átomos. Estas estruturas permitiram que efeitos estruturais e eletrônicos pudessem ser avaliados e correlacionados com as atividades catalíticas de seus respectivos complexos. Os complexos binucleares de cobre apresentaram excelentes eficiências catalíticas, ao transformar o substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol em sua respectiva quinona. Os parâmetros cinéticos obtidos permitiram avaliar como e quais efeitos estruturais afetaram suas eficiências catalíticas, sendo observado um aumento na afinidade entre catalisador e substrato com o aumento da cadeia carbônica entre as iminas. Observou-se também que a presença de substituintes nos compostos com diiminas aromáticas ocasiona em menor afinidade entre estes e conseqüente baixa eficiência catalítica dos mesmos. Ensaio catalítico com os complexos de ferro(III) mostraram que independentemente das alterações estruturais ocasionadas, nenhum apresentou atividade semelhante à enzima catecol dioxigenase. Porém esses complexos catalisaram a oxidação do substrato em sua respectiva quinona, sendo essas transformações acompanhadas em 24 horas de reação. Apesar de lentas e das baixas conversões de substrato, tendências foram constatadas por correlações entre estrutura e atividades catalíticas. As porcentagens de 3,5-di-*terc*-butilquinona obtidas para os melhores catalisadores dentre esses complexos sugere que há uma etapa de formação de uma espécie cataliticamente ativa durante o tempo reacional.

ABSTRACT

Mimetic models of catechol dioxygenase and catechol oxidase: Correlation between structure and catalytic activity of mononuclear iron(III) complexes and binuclear copper(II) complexes with Schiff bases: In this work binuclear copper(II) complexes and mononuclear iron(III) complexes were studied as functional mimetic models of enzymes capable of catalyze the oxidation of catechols. Different structures of the complexes were obtained by synthesizing them with different Schiff bases, which possesses imine groups with aliphatic chains containing groups ranging from two to six carbon atoms between the nitrogen atoms, as well as cyclic substituted aromatic species between these atoms. These structures have allowed structural and electronic effects to be evaluated and correlated with the catalytic activity of their complexes. The binuclear copper complexes showed excellent catalytic efficiency in transforming the substrate 3,5-di-*tert*-butylcatechol to its respective quinone. The kinetic parameters obtained allowed the evaluation of how and which structural effects affect their catalytic efficiencies, being observed an increase in affinity between catalyst and substrate with increasing carbon chain between imines. It was also observed that the presence of substituents in compounds with aromatic diimines causes a lesser affinity between catalyzer and substrate and consequently a low catalytic efficiency. Catalytic assays with the iron(III) complexes have shown that regardless of the structural changes caused, none of them presented activity similar to the enzyme catechol dioxygenase. But those complexes which catalyzed the oxidation of the substrate to its respective quinone, being these changes accompanied for 24 hours of reaction. Although the substrate conversions were slow and low, trends were observed from correlations between structure and catalytic activity. The percentages of 3,5-di-*tert*-butylquinone obtained for the best catalysts among these complexes suggests that there is a step of forming a catalytically active species during the reaction time.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Fenóis, catecóis e quinonas	1
1.2 - Degradação de catecóis catalisada por metaloenzimas	2
1.3 - Modelos miméticos de metaloenzimas.....	5
1.4 - Modelos miméticos de catecol oxidase e catecol dioxigenase-intradiol.....	7
1.5 - Complexos contendo bases de Schiff: Promissores modelos miméticos.....	11
2 - OBJETIVOS	17
2.1 - Objetivos gerais.....	17
2.2 - Objetivos específicos.....	19
3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	21
3.1 - Reagentes utilizados	21
3.2 - Sínteses dos ligantes	21
3.3 - Sínteses dos complexos mononucleares de cobre(II)	21
3.4 - Sínteses dos complexos binucleares de cobre(II)	22
3.5 - Sínteses dos complexos mononucleares de ferro(III)	22
3.6 - Instrumentação e caracterizações.....	22
3.6.1 - Testes de solubilidade.....	22
3.6.2 - Medidas de ponto de fusão	23
3.6.3 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	23
3.6.4 - Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível	23
3.6.5 - Medidas de condutância.....	23
3.6.6 - Espectros de ressonância magnética nuclear	23
3.6.7 - Análises elementares	24
3.7 - Ensaio cinéticos.....	24
3.8 - Ensaio catalíticos.....	24
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27

4.1 - Caracterização dos ligantes	27
4.1.1 - Dados gerais dos ligantes	27
4.1.2 - Ressonância magnética nuclear	30
4.1.3 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	37
4.1.4 - Espectroscopia de absorção na região do UV-vis.....	40
4.2 - Caracterização dos complexos de Cobre(II)	43
4.2.1 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	52
4.2.2 - Espectroscopia de absorção na região do UV-vis.....	56
4.3 - Caracterização dos complexos de ferro(III).....	62
4.3.1 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	67
4.3.2 - Espectroscopia de absorção na região do UV-vis.....	70
4.4 - Ensaios cinéticos da atividade catecolase dos complexos binucleares de cobre(II)	75
4.5 - Ensaios catalíticos dos complexos de ferro(III)	83
5 - CONCLUSÕES	89
6 - PERSPECTIVAS FUTURAS	91
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APÊNDICE	105

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Fenóis, catecóis e quinonas

Fenóis são compostos constituídos por pelo menos um anel aromático, ligado a um ou mais grupos hidroxila (ANTOLOVICH et al., 2000). São onipresentes em plantas, sendo originados em seus metabolismos secundários e possuindo papel essencial para o crescimento e reprodução destas (ANGELO & JORGE, 2007; HAN et al., 2007; IGNAT et al., 2011; FERNANDES et al., 2013). Em microrganismos, fenóis e catecóis são produtos intermediários na degradação de produtos aromáticos e lignina, enquanto que em mamíferos ocorrem como metabólitos na degradação do benzeno, como compostos estrógenos ou endógenos e como neurotransmissores e seus precursores, tais como: adrenalina, noradrenalina, dopamina e L-DOPA (SCHWEIGERT et al., 2001).

Compostos fenólicos são responsáveis pelas propriedades organolépticas de muitas frutas e flores. Por conta disso, a qualidade de diversos alimentos, bebidas alcoólicas e sucos pode estar relacionada à presença de substâncias fenólicas em sua composição (CAMPANELLA et al., 1993). Vários benefícios à saúde são atribuídos aos compostos fenólicos encontrados em frutas, produtos alimentícios e bebidas, tais como café, chás, cervejas e vinhos. Tais efeitos são atribuídos às capacidades antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana e anticarcinogênica destes compostos (ROSATTO et al., 2001; HAN et al., 2007; ABE et al., 2007; FERNANDES et al., 2013).

Apesar do papel benéfico atribuído aos fenóis, alguns compostos pertencentes a essa classe apresentam propriedades danosas aos seres vivos. Em revisão publicada por STICH (1991), são sumarizados alguns dos malefícios ocasionados por fenóis e catecóis (*orto*-difenois) de estruturas simples presentes na dieta de seres humanos, dentre estas a indução da quebra de DNA, mutações e aberrações cromossômicas. Por outro lado, esta revisão também traz alguns dos benefícios destes compostos na dieta, como por exemplo: suprimir a atividade genotóxica de diversos compostos carcinogênicos, tanto *in vitro* quanto *in vivo*.

Compostos fenólicos possuem uma infinidade de aplicações, sendo amplamente utilizados na produção de resinas, inseticidas, herbicidas, polímeros, tintas, reagentes fotográficos, antioxidantes, na produção de plástico e borracha, inibidores de polimerização, agentes flavorizantes e na indústria farmacêutica

(SCHWEIGERT et al., 2001). São também encontrados como subprodutos da fabricação de papel, refinamento de petróleo, pesticidas, entre outros resíduos industriais e constituem poluentes de água e solo (TRATNYEK & HOLGNÉ, 1991). Diidróxifenóis tais como a hidroquinona, componente majoritário de filmes fotográficos e cosméticos clareadores de pele, bem como o catecol, um dos fenóis mais importantes na indústria, (FIGURA 1.1) são altamente carcinogênicos e tóxicos, mesmo em baixas concentrações, possuindo também baixa degradabilidade, sendo considerados poluentes ambientais (LUPETTI et al., 2004; ANDRADE et al., 2006; MICHALOWICZ & DUDA, 2007; DE OLIVEIRA, 2007; ANDRADE et al., 2008; ROY & POPELIER, 2008; MOBIN et al., 2010; WANG et al., 2011).

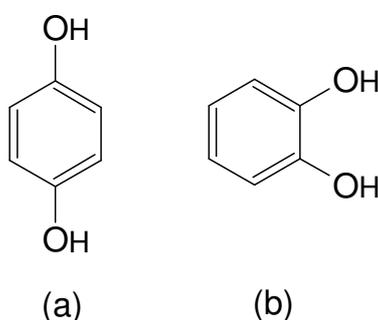


FIGURA 1.1 - Estruturas da hidroquinona (a) e do catecol (b) (DE OLIVEIRA, 2007).

A oxidação do catecol a *o*-quinona, em fase líquida, utilizando oxidantes simples como O_2 e H_2O_2 é uma reação de grande interesse industrial, sendo o catecol e a *o*-quinona compostos de elevado valor industrial. Quinonas são empregadas industrialmente na fabricação de agrotóxicos e em química fina (UCHIMIA & STONE, 2009). Também são importantes constituintes da matéria orgânica natural e são liberados no solo por plantas e microrganismos (THORN et al., 1992; GLAUS et al., 1992; DEIANA et al., 1995; SCOTT et al., 1998). Muitos processos bioquímicos essenciais envolvem quinonas naturais, como é o caso da formação da melanina através da polimerização de quinonas (TURICK et al., 2002).

1.2 - Degradação de catecóis catalisada por metaloenzimas

O transporte, a ativação e o metabolismo do dioxigênio (O_2) constituem processos de enorme importância para a grande maioria dos seres vivos. A habilidade das proteínas que contêm cobre ou ferro de ligar O_2 de forma reversível e ativá-lo, desempenha um papel vital na catálise biológica (HOLM et al., 1996;

SOLOMON et al., 1996). A elevada toxicidade de catecóis é habilmente contornada na natureza mediante uso de tais enzimas para a degradação destas espécies nocivas por plantas e microrganismos (LO et al., 2009). A FIGURA 1.2 mostra os produtos da biodegradação de catecóis catalisada por três diferentes enzimas: Catecol Oxidase; Catecol Dioxigenase Intradiol; Catecol Dioxigenase Extradiol.

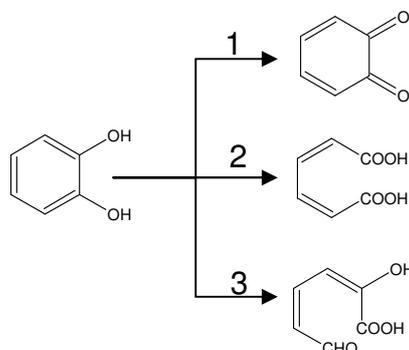


FIGURA 1.2 - Biodegradação de fenóis e catecóis catalisadas por metaloenzimas: 1: Catecol Oxidase; 2: Catecol Dioxigenase Intradiol; 3: Catecol Dioxigenase Extradiol (LO et al., 2009).

A Catecol Oxidase, cujo sítio ativo encontra-se representado na FIGURA 1.3, é um membro da classe III de enzimas de cobre e catalisa a oxidação de uma grande variedade de catecóis às suas correspondentes *orto*-quinonas, oxidação esta acoplada à redução de oxigênio molecular à água (CARY et al., 1992). As quinonas resultantes são altamente reativas e sofrem auto-polimerização, formando melaninas polifenólicas marrons (DEVERALL, 1961).

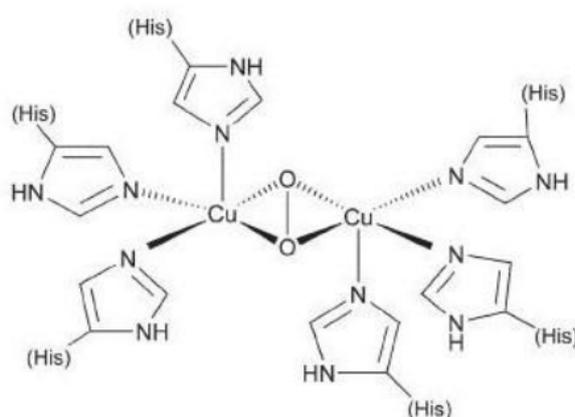


FIGURA 1.3 - Esfera de coordenação do centro binuclear de cobre (II) da catecol oxidase (KOVAL et al., 2006).

Outra classe de enzimas responsáveis pela biodegradação de compostos 1,2-diidroxi-aromáticos, as catecol dioxigenases são enzimas não-heme contendo ferro encontradas principalmente em bactérias do solo (DEKKAR, 1984; REINEKE & KNACKMUSS, 1988). Estas enzimas são responsáveis por converter catecóis em compostos alifáticos, os quais são utilizados como fonte de carbono no crescimento celular (QUE & HO, 1996; SOLOMON et al., 2000). As catecol dioxigenases podem ser divididas em dois grupos: as ditas do grupo intradiol (FIGURA 1.4(a)) são enzimas mononucleares contendo cofator Fe(III) coordenado a dois átomos de nitrogênio residuais de histidina, dois átomos de oxigênio de tirosina e um hidróxido derivado de solvente (OHLENDORF et al., 1988; VETTING & OHLENDORF, 2000). As pertencentes ao grupo extradiol (FIGURA 1.4(b)) apresentam um cofator Fe(II) ligado à dois resíduos de histidina, um resíduo de ácido glutâmico, uma molécula de água e um hidróxido (COSTAS et al., 2004; ABU-OMAR et al., 2005).

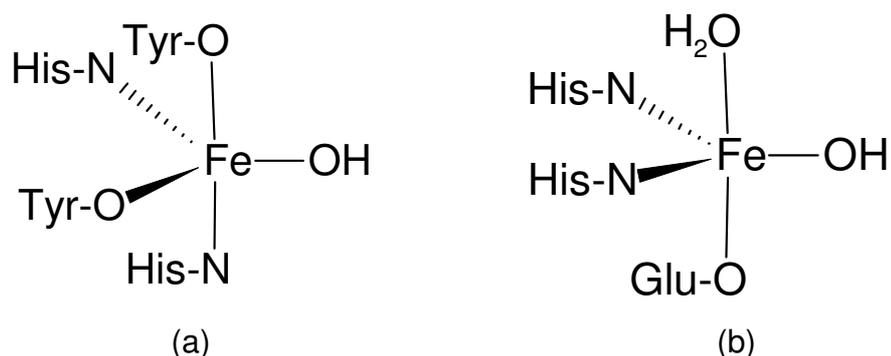


FIGURA 1.4 - Sítios ativos das catecol dioxigenases: (a) Grupo intradiol; (b) Grupo extradiol (COSTAS et al., 2004).

A separação entre esses dois grupos é dependente da posição em que ocorre a clivagem da dupla ligação do catecol em relação às posições das hidroxilas: As do grupo intradiol catalisam a clivagem carbono-carbono do grupo enediol, enquanto as do grupo extradiol catalisam a clivagem da ligação carbono-carbono adjacente ao grupo enediol (vide produtos 2 e 3 da FIGURA 1.2).

Esta tese se limitará a discutir a respeito apenas das catecol dioxigenases do grupo intradiol, pois estas são do interesse desse trabalho. Devido às ricas propriedades espectroscópicas do íon Fe(III), enzimas intradiol representam a primeira e mais minuciosamente estudada subclasse de enzimas de ferro não-

heme. Diversos estudos cristalográficos, espectroscópicos e computacionais sobre esta enzima foram sumarizados em revisão de COSTAS e colaboradores (2004). Dados cristalográficos do complexo enzima-substrato apresentaram o substrato coordenado de forma bidentada ao centro de Fe(III) que, para tanto, perde sua hidroxila e o resíduo axial de tirosina. O catecol doa seus dois hidrogênios para os ligantes que abandonaram a esfera de coordenação, ligando-se dianiônico ao ferro (ORVILLE et al., 1997; ELGREN et al., 1997). A falta de evidências espectroscópicas para a participação de Fe(II) nesta etapa sugere que o O₂ não se coordena primeiro ao centro metálico, mas ataca outro sítio. Estas observações levantam a hipótese de que o papel do Fe(III) é ativar o catecol para interagir diretamente com o oxigênio (QUE et al., 1977; COX & QUE, 1988; JANG et al., 1991).

Muitas das informações relacionadas à reatividade e propriedades espectroscópicas e estruturais das metaloenzimas anteriormente discutidas têm sido corroboradas com o uso de modelos miméticos de tais metaloenzimas, que nada mais são que pequenas moléculas possuindo alguma similaridade estrutural ou funcional dos sítios ativos destas enzimas. Nas duas seções que se seguem, serão discutidos quais os tipos de modelos miméticos e como eles têm auxiliado nos estudos mecanísticos da atividade catalítica das enzimas de interesse deste trabalho.

1.3 - Modelos miméticos de metaloenzimas

Metaloenzimas são biomoléculas que apresentam notável eficiência catalítica, além de apresentarem alto grau de especificidade por seus substratos, aceleram reações químicas específicas e atuam em soluções aquosas em condições brandas de temperatura, pressão e pH (LEHNINGER et al., 2011). Acredita-se que a alta especificidade característica das metaloenzimas esteja relacionada ao arranjo tridimensional específico adotado por cada uma destas (VOET & VOET, 1995).

Os íons metálicos presentes nas metaloenzimas participam de processos catalíticos de três maneiras distintas: 1) ligando-se ao substrato para orientá-lo apropriadamente para a reação; 2) mediando reações redox por intermédio de mudanças reversíveis no estado de oxidação do íon metálico ou 3)

estabilizando eletrostaticamente ou protegendo, através de neutralização, cargas negativas, sendo que em muitas reações catalisadas por íons metálicos, estes atuam da mesma maneira que um próton e neutralizam uma carga negativa (VOET & VOET, 1995). Em diversas enzimas, o centro ativo é um complexo bimetálico com uma distância de 3 a 5 Å entre os cátions (STRÄTER et al., 1996). O sítio ativo de muitas metaloenzimas, tanto homo quanto heterobimetálicas, apresenta uma ou mais pontes, tais como hidroxido, oxo, carboxilato ou imidazolato unindo os metais. Mesmo considerando sistemas homometálicos, os íons metálicos apresentam ambientes químicos diferentes, assimetria esta que pode envolver também números de coordenação e geometrias ao redor do centro metálico (BELLE & PIERRE, 2003).

No estudo de metaloenzimas, nem sempre é possível ter um conhecimento preciso do arranjo estrutural do sítio ativo. Para tanto, frequentemente é necessário construir um modelo constituído por uma pequena molécula. Tal modelo é baseado em dados espectroscópicos e empregado para confirmar tanto a estrutura quanto os mecanismos da bioatividade da metaloenzima a ser mimetizada. Os então chamados modelos miméticos podem ser classificados como (FENTON, 2001):

- Corroborativos – a estrutura do sítio ativo é conhecida e o modelo é sintetizado para estudar as propriedades do sítio *in vitro* e determinar se estas propriedades são determinadas pela primeira esfera de coordenação do metal;
- Especulativos – a estrutura do sítio ativo é desconhecida, mas é proposta baseado em estudos espectroscópicos cumulativos. O modelo é então desenvolvido para possuir propriedades espectroscópicas semelhantes e usado como comparação para prever a estrutura do biosítio;
- Funcionais – Tais modelos são usados apenas para mimetizar o funcionamento da metaloenzima. Este é o objetivo mais difícil do estudo de modelos miméticos e está associado com o conceito de estado entálico, no qual a esfera de coordenação do metal no sítio ativo encontra-se em geometria próxima àquela do estado de transição da devida reação e, portanto, é unicamente apropriada para a ação catalítica.

É de suma importância lembrar que modelos miméticos nada mais são que pequenas moléculas, ou seja, podem ter características físicas e químicas idênticas às enzimas que mimetizam, porém não apresentar a mesma função ou atividade catalítica, pois não estão sujeitos aos mesmos efeitos estruturais sofridos pelos centros metálicos de uma enzima (FENTON, 2001).

1.4 - Modelos miméticos de catecol oxidase e catecol dioxigenase-intradiol

Devido ao pouco conhecimento sobre a catecol oxidase e pelo elevado interesse industrial e biotecnológico nos produtos da oxidação de fenóis e catecóis, o desenho racional e a aplicação de modelos miméticos das enzimas responsáveis por sua oxidação, em sistemas biológicos, têm sido intensivamente estudados como catalisadores. A reatividade de complexos metálicos tem sido investigada em nível laboratorial como um ponto de partida para novas vias sintéticas de produtos orgânicos bem como para auxiliar na compreensão de diversos processos biológicos. Na indústria, a reatividade destes compostos tem contribuído para a produção de produtos químicos em larga escala, demonstrando elevada homogeneidade, reprodutibilidade, seletividade e atividade catalítica em condições brandas (LARROW et al., 1994).

O mecanismo proposto por SOLOMON e colaboradores (1996), ilustrado na FIGURA 1.5, possui muitas de suas etapas corroboradas/elucidadas com o auxílio do estudo de compostos modelo.

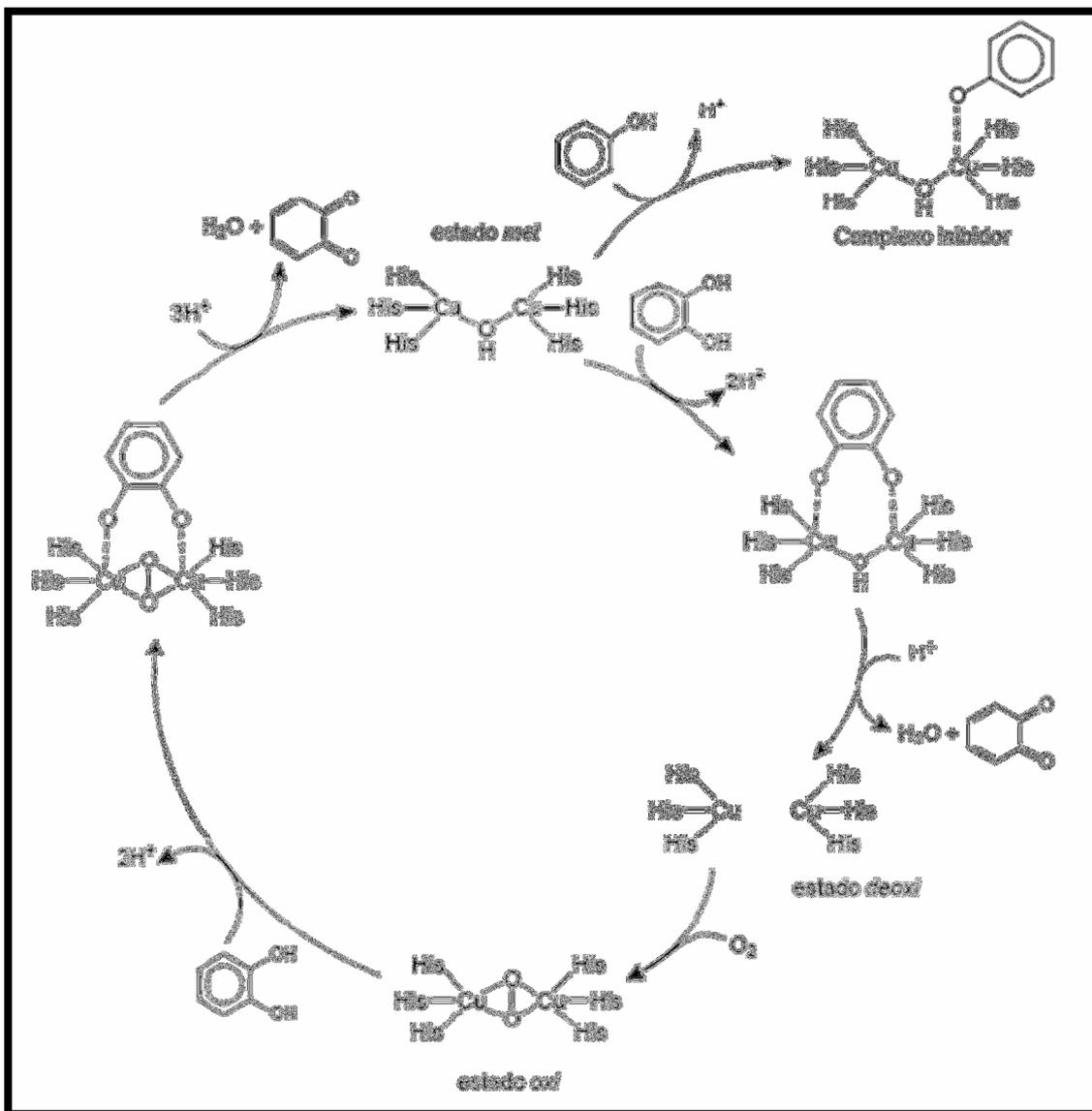


FIGURA 1.5 - Mecanismo proposto para a oxidação de catecóis catalisada pela Catecol Oxidase (GERDERMAN et al., 2002).

O trabalho de GRISTEAD, citado por KOVAL e colaboradores (2006) foi pioneiro no estudo da oxidação de catecóis catalisada por cobre(II). Neste estudo, os pesquisadores reportaram a oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol a sua respectiva quinona com rendimento de 55%, utilizando solvente etanol/água 4:1 e 1% de cloreto de cobre(II) como catalisador. Após este estudo, muitos complexos mono e binucleares de Cu(II) foram e têm sido estudados como modelos miméticos da catecol oxidase. Dentre estes estudos, OISHI e colaboradores (1980) observaram em seus experimentos que complexos binucleares de cobre apresentam melhor atividade catalítica que seus análogos mononucleares. Tal observação auxiliou a

corroborar a teoria de LINTVEDT & THURUYA (citado por KOVAL et al., 2006), de que o intermediário ativo na etapa determinante da reação é uma espécie dicobre-catecolato. DEMMIN et al. (1981) em suas pesquisas mecanísticas, apresentam os principais passos do processo catalítico: 1) formação de um intermediário dicobre(II)-catecolato; 2) transferência de elétrons do anel aromático para os dois centros de cobre(II), resultando na formação de *orto*-quinona e redução dos centros metálicos para cobre(I); 3) reação irreversível das espécies de cobre(I) com O₂, resultando no aduto cobre(II)-dioxigênio; e 4) reação do aduto com catecol, regenerando a espécie dicobre(II)-catecolato inicial e conseqüente formação de água como subproduto.

Outro resultado de grande interesse no desenvolvimento racional de novos complexos miméticos de catecol oxidase é que complexos mononucleares de cobre(II) planares não puderam ser reduzidos pelo catecol, como supracitado na etapa 2. Tais compostos apresentaram baixa atividade catecolase em comparação com compostos binucleares, que são facilmente reduzidos. Tal observação levou os pesquisadores a crer que a atividade catalítica desses compostos modelo está intimamente ligada aos seus respectivos potenciais de redução. NEVES e colaboradores (2002) corroboraram tal teoria, observando uma relação linear entre a atividade catalítica de seus complexos e a diferença dos potenciais de redução dos centros metálicos. Mais uma contribuição de enorme valia destes pesquisadores foi que a atividade catecolase dos compostos em estudo também é dependente da distância metal-metal. Baixas atividades catalíticas foram observadas para compostos cuja distância cobre-cobre era maior que 5 Å, sendo a atividade catalítica maximizada em compostos cuja distância entre os metais estava na faixa de 2,9 - 3,2 Å (MATOBA et al., 2006; PERALTA et al., 2010).

Dentre os diversos trabalhos envolvendo modelos miméticos binucleares, merece grande destaque o trabalho de BANU e colaboradores (2008 e 2009), em que complexos binucleares de cobre com Bases de Schiff macrocíclicas apresentaram k_{cat} na faixa de 2,0 s⁻¹ a 9,0 s⁻¹. A FIGURA 1.6 representa o composto estudado por BANU e coautores com atividade catecolase mais próxima àquela apresentada pela própria catecol oxidase (2247 s⁻¹).

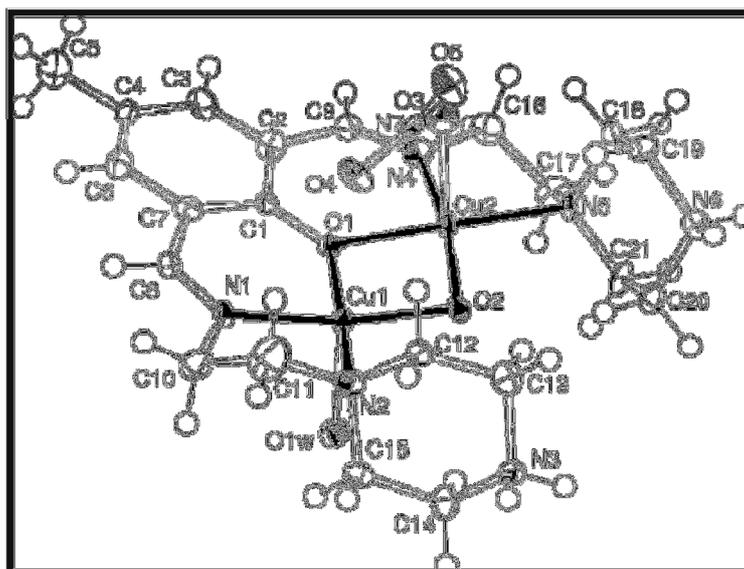


FIGURA 1.6 - Complexo binuclear de Cu(II) com excelente atividade catecolase publicado por BANU e colaboradores (2008).

Um número considerável de complexos de Fe(III) com ligantes contendo grupos amina, imina, carboxilato e fenolato têm sido sintetizado como modelo funcional para explorar suas atividades dioxigenases para diferentes substratos catecóis bem como para investigar o mecanismo de oxidação do catecol (DHANALAKSHMI et al., 2006; PANDA et al., 2008; MAYILMURUGAN et al., 2007). Bioinorgânicos têm obtido êxito no desenvolvimento de modelos miméticos de estrutura, função e propriedades espectroscópicas destas enzimas. Os primeiros modelos funcionais para catecol dioxigenase-intradiol foram relatados por FUNABIKI e colaboradores (1979 e 1986), que empregaram uma combinação de FeCl₂, piridina e bipyridina para atingir a reatividade desejada. Infelizmente, devido ao uso de ligantes mono e bidentados, tem sido difícil estabelecer a composição química da(s) espécie(s) catalisadora(s).

QUE e seu grupo de pesquisa realizaram os primeiros estudos sistemáticos de modelos funcionais de catecol dioxigenase-intradiol (WHITE et al., 1984; QUE et al., 1987; COX & QUE, 1988; JANG et al., 1991). Tais pesquisadores utilizaram ligantes tetradentados constituídos por grupos variados como, por exemplo, carboxilatos, fenolatos e piridinas para observar os efeitos nas alterações das propriedades eletrônicas dos ligantes na modulação da acidez de Lewis do centro de Fe(III) e, conseqüentemente, na atividade catalítica. Este estudo levou os

pesquisadores a observar que quanto maior o caráter de ácido de Lewis do metal, maior a atividade catalítica do complexo.

Por outro lado, a acidez do centro metálico sozinha não é a razão da atividade destes compostos, sendo necessário também que o centro metálico seja passível de ser oxidado ou reduzido. Tal fato foi constatado ao se estudar complexos de Ga(III) análogos aos complexos mais ativos estudados por COX e QUE (1988), mostrando que ao mudar o centro metálico o processo catalítico deixa de ocorrer. Com essas observações foi proposto que um metal com forte característica de ácido de Lewis e redox-ativo aumentaria a reatividade do substrato coordenado ao catalisador, aumentando seu caráter radical (COSTAS et al., 2004).

Na próxima seção, serão discutidas as potenciais vantagens do emprego de Bases de Schiff no desenho racional de modelos miméticos e a contribuição de nosso grupo de pesquisa no estudo de modelos funcionais na oxidação de catecóis.

1.5 - Complexos contendo bases de Schiff: Promissores modelos miméticos

Dentre os compostos em estudo como modelos miméticos das enzimas responsáveis pela biodegradação de catecóis, estão os complexos de metais de transição contendo bases de Schiff. Tais ligantes têm sido aplicados nestes estudos devido à versatilidade de suas propriedades estereoeletrônicas, as quais podem ser modificadas escolhendo-se as aminas apropriadas e os substituintes no anel aromático ou da cadeia alifática das carbonilas ativas. Os efeitos estereoquímicos e a seletividade destes sistemas podem também ser aumentados pela incorporação de um ou mais centros quirais na esfera de coordenação (LARROW et al., 1994; FATIBELLO-FILHO et al., 2007).

Dentre os diversos tipos de Bases de Schiff, os ligantes do tipo salen (FIGURA 1.7) são utilizados extensivamente na complexação de metais de transição e de metais representativos (UCHIDA et al., 2001). A escolha destes ligantes para realização desses estudos é preferencial, pois: (I) a síntese de uma grande variedade de derivados substituídos tanto assimétricos quanto quirais é relativamente fácil; (II) a introdução de centros estereogênicos próximos ao metal facilita a transmissão da informação estereoquímica; (III) o grupo fenolato mimetiza o

grupo tirosinato presente em sistemas biológicos enquanto o grupo imina apresenta alguma similaridade com a “ligação imidazol” postulada em enzimas; (IV) os efeitos eletrônicos e estéreos dos complexos podem ser ajustados através da introdução de substituintes apropriados ao ligante (LARROW et al., 1994; FATIBELLO-FILHO et al., 2007).

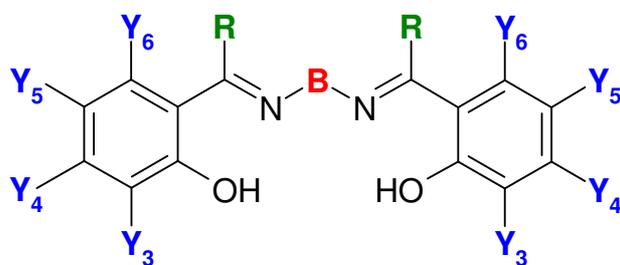
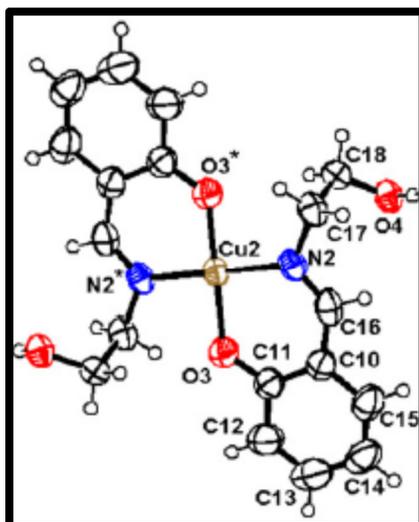


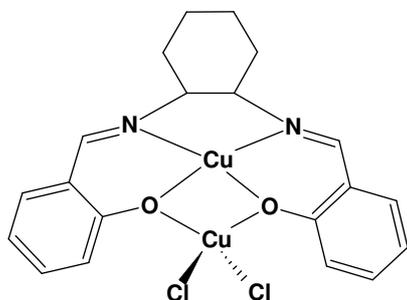
FIGURA 1.7 - Estrutura de um ligante salen tetradentado genérico onde **B** é um grupo alquila ou arila; **R** é: H; Y_N são substituintes, como, por exemplo: H, MeO, EtO, CH_3 e *t*-Bu, entre outros.

Nosso grupo vem utilizando ligantes bases de Schiff do tipo salen no desenvolvimento racional de promissores catalisadores com atividade catecolase. Em trabalho de MIDÕES e colaboradores (2008), um complexo mononuclear de Cobre(II) (FIGURA 1.8(a)) em condições brandas, temperatura 25 °C e utilizando oxigênio molecular como oxidante, mostrou excelente atividade catalítica na oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol, com $k_{cat} = 8 \text{ s}^{-1}$, valor este comparável com o obtido pelo complexo binuclear de cobre relatado por BANU (2008).

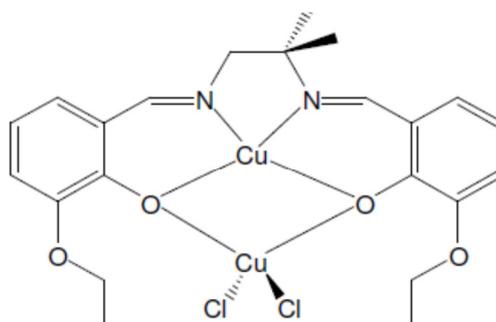
Nos trabalhos de MOTA-SILVA (2011) e BUCALON (2014), complexos binucleares de cobre(II) contendo bases de Schiff tetradentadas (FIGURAS 1.8(b) e (c), respectivamente) apresentaram constantes catalíticas de $0,124 \text{ s}^{-1}$ e $0,128 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Tais valores, apesar de relativamente longe da atividade catalítica da enzima catecol oxidase, é comparável à grande maioria dos compostos da literatura.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 1.8 - Estruturas dos complexos de Cobre(II) contendo bases de Schiff, estudados por nosso grupo, com atividade catecolase: (a) MIDÕES et al., 2007; (b) MOTA-SILVA, 2011; (c) BUCALON, 2014.

Tais complexos binucleares foram inspirados em trabalho de GRUBER e colaboradores (1968), e ainda não há outros relatos na literatura de seu uso como potenciais modelos miméticos de catecol oxidase. Cabe ressaltar que os compostos com atividade catecolase estudados em nosso grupo são apenas modelos funcionais da enzima catecol oxidase, uma vez que apresentam estrutura razoavelmente diferente do sítio ativo dessa enzima.

Além dos compostos de cobre(II) diversos complexos de Fe(III) com bases de Schiff têm alcançado sucesso como modelos miméticos. O grupo de pesquisa de QUE alcançou resultados cruciais para a determinação da forma de interação entre o sítio ativo da enzima e o substrato utilizando, para tanto, complexos de ferro(III) com bases de Schiff tetradentadas, sendo os compostos estudados por eles promissores modelos de propriedades estruturais e

espectroscópicas da catecol dioxigenase intradiol (HEISTAND et al., 1982a; HEISTAND et al., 1982b; PYRZ, et al., 1984; QUE et al., 1987; COX et al., 1988). Com seus modelos, alguns passos importantes do mecanismo de reação envolvendo tal enzima foram compreendidos, como a coordenação pelos dois átomos de oxigênio do substrato ao centro de Fe(III) da enzima (FIGURA 1.9 A) e posterior oxidação parcial do substrato o qual passa a apresentar caráter de semiquinona (FIGURA 1.9 B). O ataque eletrofílico do dioxigênio ao substrato ativado forma uma espécie transiente contendo radical peroxo com Fe(II) (FIGURA 1.9 C), os quais geram uma espécie alquilperoxo de ferro(III) (FIGURA 1.9 D), a qual se decompõe na posterior clivagem oxidativa do anel do substrato (FIGURA 1.9 E e F).

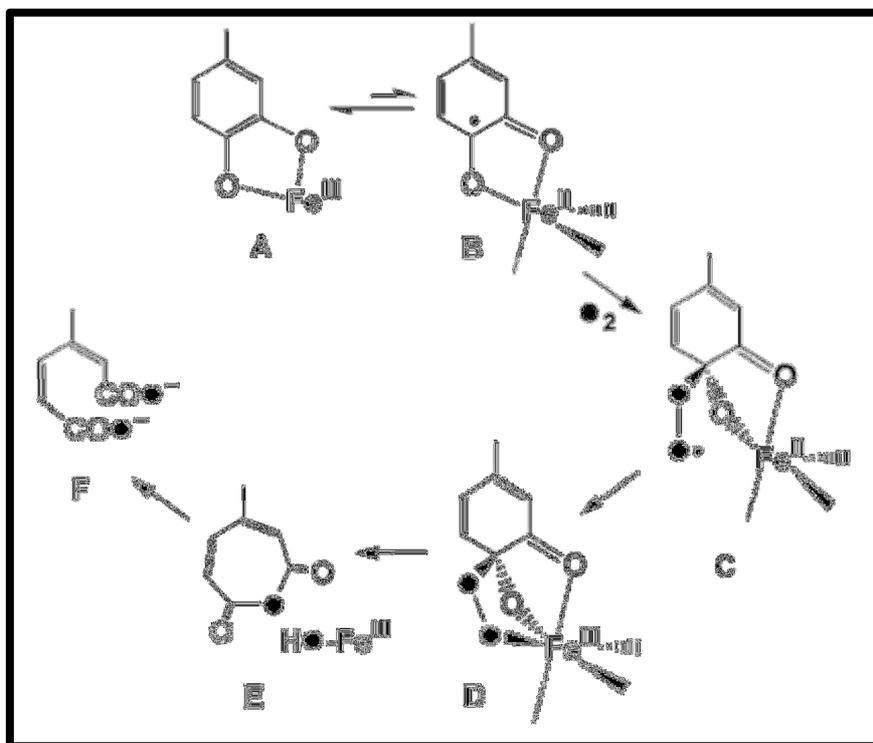


FIGURA 1.9 - Mecanismo proposto para o sítio ativo da catecol dioxigenase intradiol (COSTAS, et al., 2004).

No contexto de modelos estruturais desta enzima, é particularmente interessante o trabalho de FUJII & FUNAHASHI (2002) o qual relata a síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{Mes}_6\text{-salen})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)$ (FIGURA 1.10) no qual $\text{Mes}_6\text{-salen}$, bis-(3,5-dimesitilsalicilideno)-1,2-dimesitilenodiamina, é uma versão volumosa do ligante salen. Este ligante faz com que a geometria do complexo seja trigonal bipiramidal ao invés da geometria planar geralmente adotada pelos complexos do tipo salen

(OHLENDORF, et al., 1994). Este complexo apresenta similaridade estrutural e de propriedades espectroscópicas com a catecol dioxigenase-intradiol.

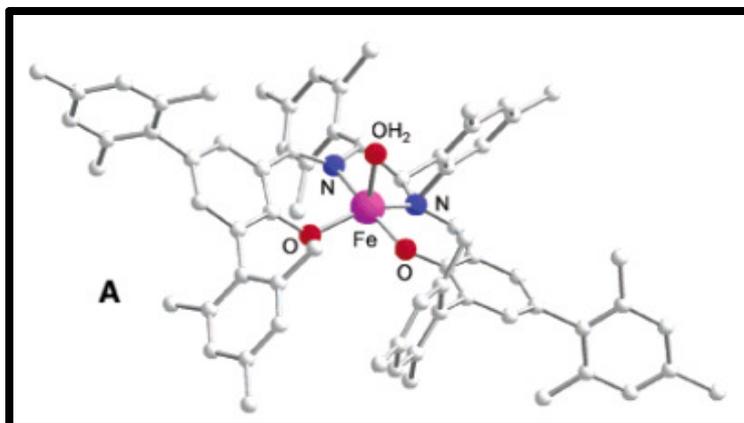


FIGURA 1.10 - Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Fe}(\text{Mes}_6\text{-salen})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)$ (FUJII & FUNAHASHI, 2002).

Apesar de suas semelhanças estruturais e espectroscópicas com a metaloenzima, os complexos de ferro(III) supracitados, contendo bases de Schiff, apresentam atividades catalíticas desapontadoras, com taxas de oxidação baixas e gerando como produto majoritário a *o*-quinona (HEISTAND et al., 1982a; QUE et al., 1987; MIALANE, et al., 1997; VISWANATHAN, et al., 1998).

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivos gerais

Inspirado nos avanços no estudo de modelos miméticos das enzimas catecol oxidase e catecol dioxigenase intradiol, este trabalho teve como objetivos gerais a síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica na oxidação de catecóis de complexos binucleares de cobre(II) e mononucleares de ferro(III). A FIGURA 2.1 mostra as estruturas genéricas propostas para os compostos cujas atividades catalíticas foram avaliadas neste trabalho.

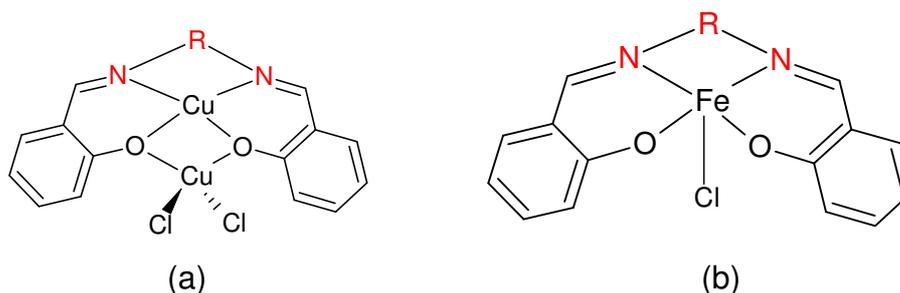


FIGURA 2.1 - Estruturas genéricas dos compostos estudados: (a) complexos binucleares de cobre(II) e (b) complexos mononucleares de ferro(III).

Os grupos diimínicos marcados em vermelho na FIGURA 2.1 são aqueles os quais foram variados nesse trabalho, utilizando para tanto, diaminas de estruturas diferentes nas sínteses das bases de Schiff. As estruturas das diaminas utilizadas neste trabalho encontram-se representadas na FIGURA 2.2. Os ligantes derivados das diaminas *cis*-cicloexanodiamina e *trans*-cicloexanodiamina foram empregadas apenas na síntese de complexos de ferro(III), uma vez que seus complexos binucleares de cobre(II) já foram previamente estudados por nosso grupo (MOTA-SILVA, 2011).

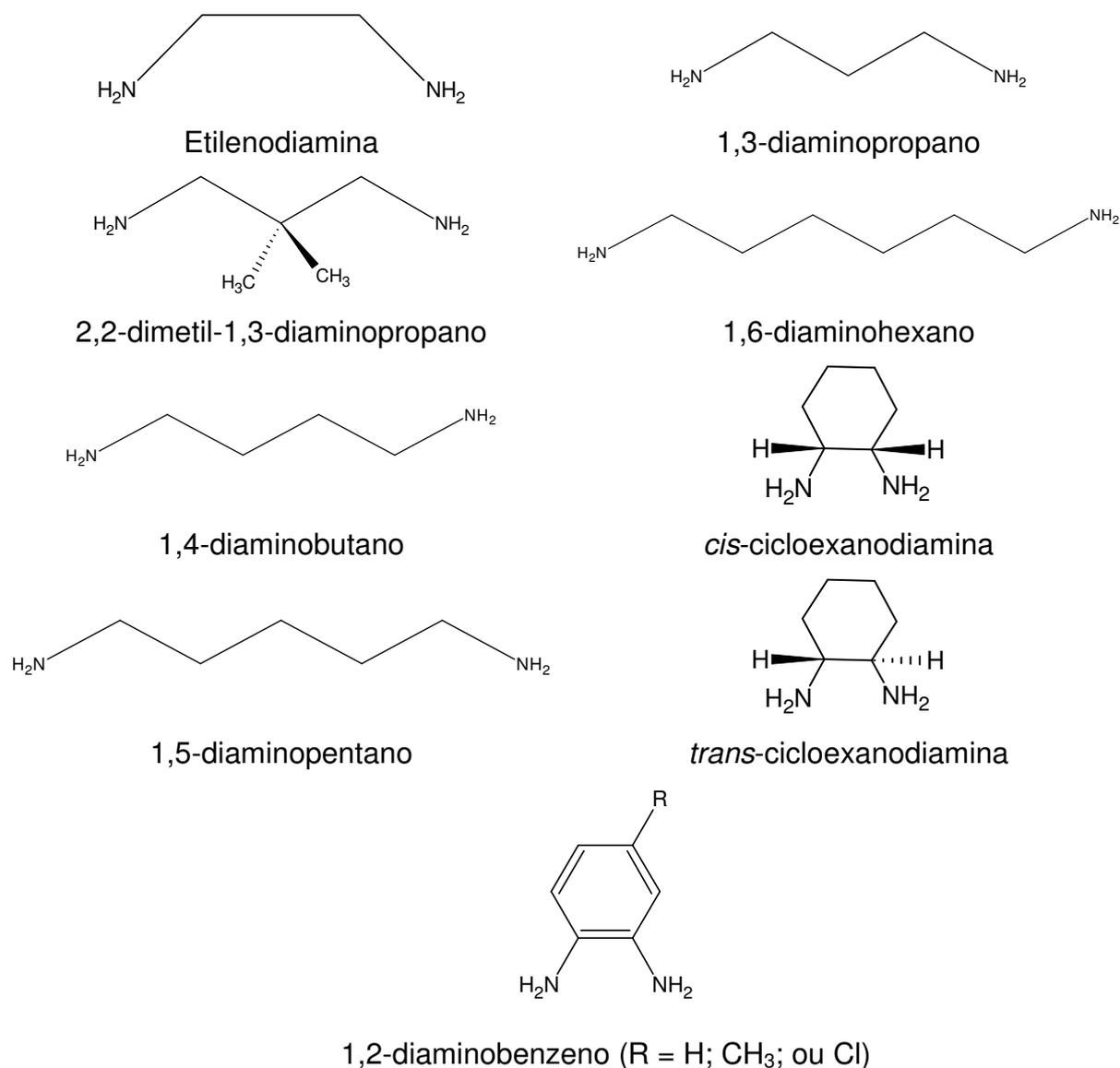


FIGURA 2.2 - Estruturas das diaminas utilizadas nas sínteses das bases de Schiff.

As variações estruturais ocasionadas ao se utilizar diferentes diaminas nas sínteses das bases de Schiff tiveram como intuito auxiliar a responder algumas questões quanto à relação estrutura/atividade catalítica dos potenciais catalisadores:

1) Diaminas com diferentes cadeias: alifáticas, cíclicas e aromáticas substituídas foram empregadas na tentativa de se variar as características de bases de Lewis das bases de Schiff empregadas na síntese dos complexos deste trabalho. Em outras palavras, observar qual a influência da basicidade do ligante na atividade catalítica dos complexos;

2) O aumento da cadeia alifática entre as iminas, ocasiona distorções na geometria da esfera de coordenação dos centros metálicos ligados diretamente aos quatro átomos doadores dos ligantes, o que pode direcionar quanto ao tipo de geometria mais favorável para o desenho racional de novos catalisadores da oxidação de catecóis, além dos aqui estudados. Além da geometria da esfera de coordenação, objetivou-se verificar se a variação da flexibilidade estrutural da base de Schiff quando coordenada ao centro metálico faria com que ocorressem variações nas interações entre os diferentes catalisadores e o substrato, propiciando dessa forma mimetizar o estado entático mencionado na introdução desta tese.

2.2 - Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- 1) Sintetizar ligantes bases de Schiff tetradentados do tipo salen e caracterizá-los por meio de ponto de fusão, espectroscopias vibracional e eletrônica, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e análise elementar;
- 2) A partir dos ligantes, sintetizar complexos mononucleares de Cu(II) e de Fe(III) e caracterizá-los mediante ponto de fusão, condutividade molar, espectroscopias vibracional e eletrônica e análise elementar;
- 3) Utilizar os complexos mononucleares de Cu(II) como ligantes na síntese de seus respectivos complexos binucleares e caracterizar os compostos obtidos da mesma forma que os complexos mononucleares;
- 4) Testar a atividade catalítica dos complexos mononucleares de ferro na oxidação de catecóis acompanhando a reação catalisada por cromatografia em fase gasosa ou espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível com o intuito de observar quais seriam os produtos da reação catalisada por estes complexos e suas porcentagens de conversão de substrato;
- 5) Submeter os complexos binucleares de cobre(II) a ensaios cinéticos acompanhados por espectrofotometria na região do UV-vis. Os parâmetros cinéticos da reação de oxidação do substrato fornecem informações quanto à interação entre substrato e catalisadores, permitindo avaliar a eficiência catalítica dos mesmos;
- 6) Tentar estabelecer correlações entre estrutura e propriedades espectroscópicas dos potenciais catalisadores com o comportamento observado nos ensaios

catalíticos e cinéticos acompanhados por cromatografia em fase gasosa e/ou espectroscopia eletrônica.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes utilizados

As diaminas, bem como o salicilaldeído, utilizados nas sínteses dos ligantes e o substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol e o produto de oxidação 3,5-di-*terc*-butilquinona, todos de procedência Aldrich foram utilizados sem tratamento prévio. Os sais cloreto de ferro(III), acetato de cobre(II) hidratado, brometo de potássio, iodeto de céσιο e cloreto de cobre(II) hidratado, de procedência Alfa, foram secos em estufa antes de utilizados.

3.2 - Sínteses dos ligantes

Os ligantes foram sintetizados segundo procedimento a seguir (FELÍCIO et al., 1999): Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos cerca de 30 mmol de salicilaldeído em 30 mL de etanol. Posteriormente foram adicionados cerca de 15 mmol da diamina de interesse e a solução foi mantida sob refluxo e agitação constante por aproximadamente 2 horas. Após reduzir o volume da solução para aproximadamente 5 mL, esta foi resfriada até temperatura ambiente e então adicionou-se 50 mL de água destilada, o que ocasionou a formação de um precipitado. O sólido foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com etanol gelado e seco em dessecador sob vácuo.

3.3 - Sínteses dos complexos mononucleares de cobre(II)

Os complexos mononucleares de cobre(II) foram obtidos segundo o procedimento a seguir (FELÍCIO et al., 1999): Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos cerca de 5 mmol da base de Schiff desejada em 50 mL de etanol. Posteriormente foram adicionados cerca de 5,2 mmol de acetato de cobre(II) hidratado e a solução foi mantida sob refluxo e agitação constante por aproximadamente 4 horas. Após reduzir o volume da solução para aproximadamente 5 mL, esta foi resfriada até temperatura ambiente e então adicionou-se 75 mL de água destilada, o que ocasionou a formação de um precipitado. O sólido foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com etanol gelado e seco em dessecador sob vácuo.

3.4 - Sínteses dos complexos binucleares de cobre(II)

Os complexos binucleares foram sintetizados como descrito por GRUBER e colaboradores (1968). 2,6 mmol do complexo mononuclear foram dissolvidos em 100 mL de clorofórmio, sendo posteriormente adicionada uma solução de 2,5 mmol de cloreto de cobre(II) em 5 mL de etanol. A mistura foi mantida sob agitação por 4 horas, sendo a formação do produto constatada pela precipitação do mesmo. O produto formado foi filtrado, lavado com clorofórmio ou outro solvente apropriado e seco sob vácuo em dessecador. Esse método foi alterado para a síntese dos complexos derivados de [Cu(salpt)] e [Cu(salhn)], cuja baixa solubilidade em clorofórmio tornou necessário sua substituição por 25 mL do solvente dimetilformamida, sendo o clorofórmio adicionado após reduzir o volume do meio reacional para ocasionar a precipitação do complexo binuclear formado.

3.5 - Sínteses dos complexos mononucleares de ferro(III)

Os complexos mononucleares de ferro(III) foram obtidos segundo o procedimento a seguir: Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos cerca de 5 mmol da base de Schiff desejada em 50 mL de clorofórmio. Posteriormente foram adicionados, gota a gota, 5 mmol de cloreto de ferro(III), solubilizados em 5 mL de etanol, e a solução foi mantida sob refluxo e agitação constante por aproximadamente 4 horas. Após reduzir o volume da solução para aproximadamente 5 mL, esta foi resfriada até temperatura ambiente e então adicionou-se 75 mL de hexano, o que ocasionou a formação de um precipitado. O sólido foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com água destilada gelada e hexano, sendo posteriormente seco em dessecador sob vácuo.

3.6 - Instrumentação e Caracterizações

3.6.1 - Testes de solubilidade

Determinou-se a solubilidade dos ligantes e complexos utilizando uma série de solventes polares e apolares (água, etanol, acetonitrila, hexano, dimetilsulfóxido, metanol e clorofórmio). Utilizou-se 1 mg de amostra para cada 1 mL de solvente. Os testes foram realizados em temperatura ambiente (25 °C). Em alguns casos especiais a solubilidade também foi testada em dimetilformamida e tetraidrofurano.

3.6.2 - Medidas de ponto de fusão

Os valores dos pontos de fusão/degradação foram determinados em um equipamento MARCONI MA 324, pertencente ao Laboratório de Sínteses Inorgânicas Catálises e Cinética – LSICC-DQ-UFSCar.

3.6.3 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro SHIMADZU IRTracer-100 do Departamento de Química da UFSCar. As medidas foram realizadas na região de 4000 a 250 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr ou CsI, seguindo a proporção de 2 mg de amostra para cada 100 mg de sal. Os sais foram mantidos em estufa a 120 °C e macerados antes de serem utilizados.

3.6.4 - Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC. As soluções, com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, foram preparadas utilizando como solventes acetonitrila, DMSO, metanol ou dimetilformamida, dependendo da solubilidade do composto em questão. Estas soluções foram posteriormente diluídas para $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram feitas utilizando cubetas com caminho óptico de 1,0 cm e obedecendo sempre à faixa de transparência do solvente utilizado no preparo das amostras.

3.6.5 - Medidas de condutância

As medidas de condutância foram obtidas utilizando o condutivímetro MARCONI MA-521, utilizando soluções dos complexos em solventes tais como: acetonitrila, dimetilsulfóxido, dimetilformamida e metanol, na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

3.6.6 - Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

Os espectros de ^1H e ^{13}C RMN foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro BRUKER ARX 400 MHz, 9,4T do Departamento de Química da UFSCar e utilizando como solvente CDCl_3 .

3.6.7 - Análises elementares

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos sintetizados foram realizadas utilizando-se um analisador CHN modelo EA 1108 da FISIONS, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.7 - Ensaio cinéticos

Os ensaios cinéticos para os complexos binucleares de cobre(II) foram acompanhados por espectroscopia de absorção na região do UV-vis, utilizando o espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC, sendo tais ensaios realizados segundo adaptação de método descrito na literatura (NEVES et al., 2002). As cinéticas foram realizadas sob temperatura constante de $25 \pm 0,1$ °C, em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, vedadas com tampa de vidro, nas quais foram adicionados 10 μ L de solução do complexo em estudo (concentração final 3×10^{-6} mol L⁻¹) e 3 mL de metanol saturado com O₂. Dava-se início a reação pela adição de volume adequado de solução do substrato a ser oxidado, 3,5-di-*terc*-butilcatecol, cuja concentração final foi variada na faixa entre 3×10^{-4} mol L⁻¹ e 9×10^{-3} mol L⁻¹.

A reação pôde ser acompanhada pela formação do produto, observada pelo aumento da absorbância da banda no comprimento de onda 400 nm, característica da formação da 3,5-di-*terc*-butilquinona, aumento esse medido a cada segundo (NEVES et al., 2002). As velocidades iniciais foram obtidas mediante gráfico de absorbância x tempo, durante os três primeiros minutos da reação. Os parâmetros cinéticos foram obtidos pelo tratamento da curva obtida no gráfico de velocidade inicial *versus* a concentração do substrato ($v_0 \times [S]$) com a equação de Michaelis-Menten. Para tanto foi utilizado o programa de cálculo *Jandel Table Curve 2D*.

3.8 - Ensaio catalíticos

Algumas reações catalíticas dos complexos de ferro foram acompanhadas por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se o Cromatógrafo a Gás, marca SHIMADZU, modelo GC-2010AF. Para a reação de oxidação de catecol, utilizou-se a concentração de 1×10^{-3} mol L⁻¹ de 3,5-di-*terc*-butilcatecol e 1×10^{-5} mol L⁻¹ do complexo catalisador em 10 mL de metanol HPLC em temperatura constante de

25 °C. O₂ foi borbulhado na solução com fluxo constante durante as 24 horas de reação.

Para realizar as análises no CG, uma alíquota foi retirada de hora em hora durante as cinco primeiras horas e uma sexta alíquota após vinte e quatro horas do início da reação. Os parâmetros abaixo foram utilizados nos experimentos de cromatografia em fase gasosa:

- Detecção: FID;
- Coluna capilar DB-5 de polaridade intermediária 30 m x 0,25 mm; $d_1=0,25 \mu\text{m}$;
- Temperatura inicial coluna: 50 °C;
- Temperatura final da coluna: 240 °C;
- Temperatura do detector 250 °C;
- Temperatura do injetor: 250 °C;
- Gás de arraste: Hidrogênio;
- Volume de injeção da amostra: 1 μL ;
- Rampa aquecimento: 50-180 °C (12 °C/min; T = 180 °C mantida por 10 min); 180-240 °C (12 °C/min; T= 240 °C mantida por 3 min).

Alguns ensaios catalíticos envolvendo os complexos de ferro foram acompanhados no espectrofotômetro UV-Vis ao invés do Cromatógrafo à Gás, utilizando o mesmo método no preparo das reações catalíticas. Assim como no CG, alíquotas foram retiradas de hora em hora durante as cinco primeiras horas e uma sexta alíquota após vinte e quatro horas do início da reação. A formação do produto foi constatada pelo surgimento de sua banda característica, no comprimento de onda de 400 nm, assim como nos ensaios cinéticos dos complexos binucleares de cobre(II).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização dos ligantes

Nenhum dos ligantes empregados neste trabalho é inédito, sendo que a literatura possui uma infinidade de trabalhos relatando suas sínteses e a avaliação de diversos aspectos estruturais mediante os mais variados métodos físicos e espectroscópicos. Diante disso, essa seção é dedicada à breve caracterização destas bases de Schiff com intuito apenas de determinar que estas foram obtidas com êxito e comparar algumas de suas características com as dos complexos obtidos.

4.1.1 - Dados gerais dos ligantes

Os ligantes, cujas estruturas se encontram representadas na FIGURA 4.1, foram sintetizados com rendimentos e graus de pureza satisfatórios. A TABELA 4.1 sumariza alguns dados dos ligantes obtidos, tais como ponto de fusão, os rendimentos de suas sínteses e resultados de análise elementar. Dois destes ligantes, CH₃-Salophen e Cl-Salophen, ainda não possuem os resultados de análise elementar uma vez que, devido a problemas técnicos, as amostras ainda não foram analisadas. Tais amostras ficaram um ano e meio na fila de espera, pois o equipamento novo do departamento de química da UFSCar ainda não havia sido instalado.

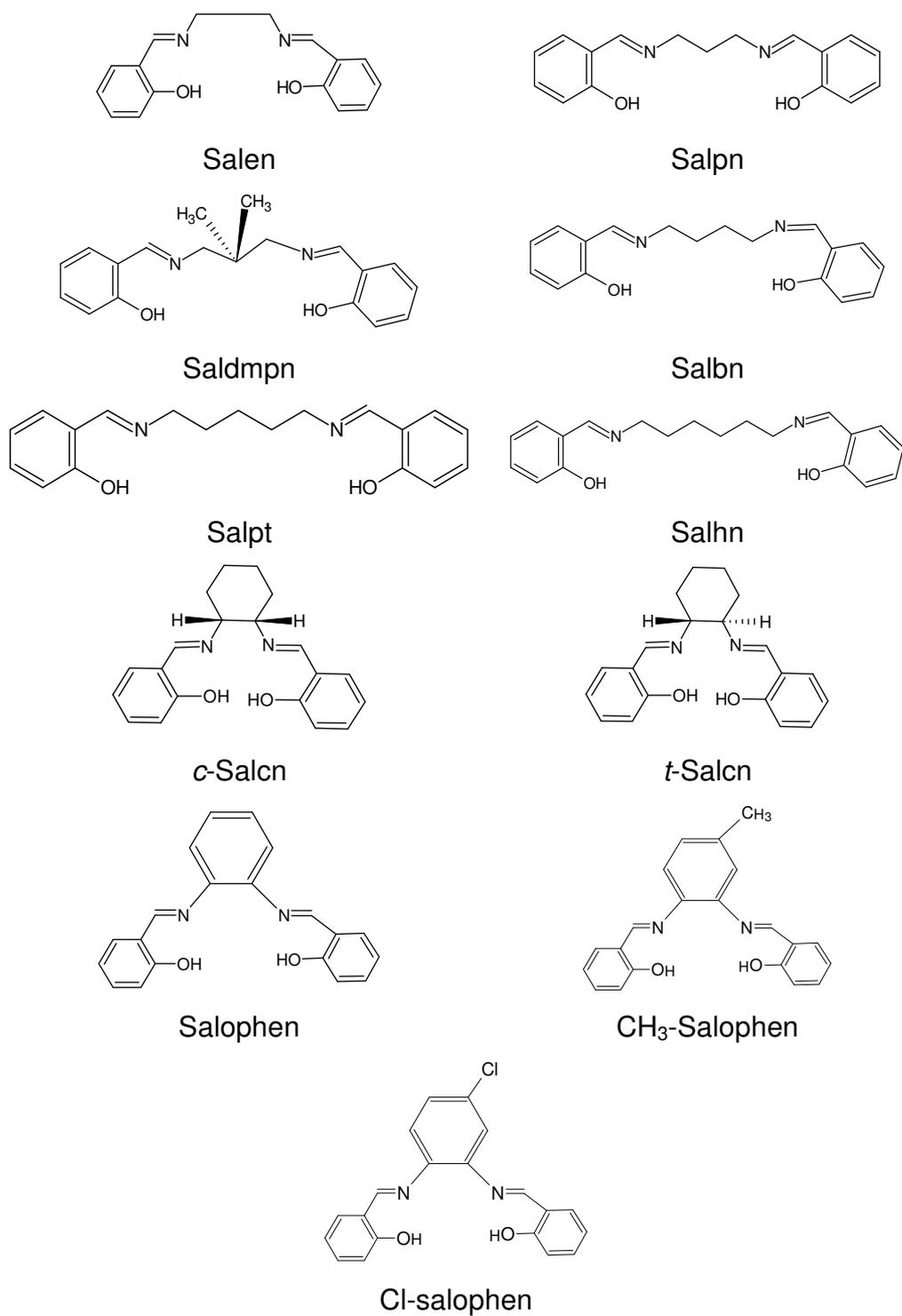


FIGURA 4.1 - Estruturas das bases de Schiff sintetizadas.

TABELA 4.1 - Dados gerais dos ligantes obtidos.

Ligante	M.M. (g/mol)	P.F. (°C)	Rend. (%)	Cor	Análise elementar		
					Calc. (exp.) %		
					C	H	N
Salen	268,31	128	92,3	Amarelo	71,21 (71,62)	5,75 (6,01)	10,62 (10,44)
Salpn	282,33	54	81,6	Amarelo	72,32 (71,84)	6,43 (6,24)	9,92 (9,75)
Saldmpn	310,39	97	79,8	Amarelo	73,52 (74,36)	7,14 (6,82)	9,03 (8,95)
Salbn	296,36	92	86,4	Amarelo	72,95 (73,98)	6,80 (6,90)	9,45 (9,63)
Salpt	310,39	64	85,5	Amarelo	73,52 (72,12)	7,14 (6,41)	9,03 (8,84)
Salhn	324,41	76	89,2	Amarelo	74,04 (75,27)	7,46 (7,66)	8,64 (8,77)
<i>c</i> -Salcn	322,41	141	83,0	Amarelo	74,51 (73,12)	6,88 (7,06)	8,69 (8,57)
<i>t</i> -Salcn	322,41	116	83,0	Amarelo	74,51 (74,18)	6,88 (6,61)	8,69 (8,69)
Salophen	316,35	151	82,0	Marrom	75,93 (75,05)	5,10 (4,76)	8,86 (9,17)
CH ₃ -Salophen	330,38	117	77,3	Marrom	76,34	5,49	8,48
Cl-salophen	350,80	120 (d)	85,5	Cinza	68,48	4,31	7,99

Testou-se a solubilidade de 1 mg de cada um dos ligantes em 1 mL de solventes com diferentes graus de polaridade. O resultado para este teste encontra-se na TABELA 4.2. Tal teste nos auxiliou na escolha do solvente adequado para caracterização em solução dos compostos.

TABELA 4.2 - Dados de solubilidade dos ligantes.

Ligante	Solvente						
	H ₂ O	EtOH	CH ₃ CN	Hexano	DMSO	MeOH	CHCl ₃
Salen	I	S	S	S	S	S	S
Salpn	I	S	S	S	S	S	S
Saldmpn	I	S	S	S	S	S	S
Salbn	I	S	S	I	S	S	S
Salpt	I	S	S	S	S	S	S
Salhn	I	S	S	PS	S	S	S
<i>c</i> -Salcn	I	S	S	S	S	S	S
<i>t</i> -Salcn	I	S	S	S	S	S	S
Salophen	I	PS	S	I	S	PS	S
CH ₃ -Salophen	I	S	S	PS	S	S	S
Cl-Salophen	I	S	S	PS	S	S	S

PS – Parcialmente solúvel; S – Solúvel; I – Insolúvel.

4.1.2 - Ressonância magnética nuclear

Os ligantes foram submetidos a experimentos de ¹H e ¹³C RMN, os quais nos auxiliaram na confirmação de suas estruturas. Os espectros dos ligantes foram obtidos em CDCl₃ e foram analisados mediante comparação com dados presentes em diversas fontes da literatura (SILVERSTEIN et al., 1979; SIGNORINI et al., 1996; MARQUES 1998; FELÍCIO et al., 1999; PAVIA et al., 2001; ROZWADOWSKI et al., 2002; MARQUES, 2002; ROMERA, 2007; DOS SANTOS, 2007; MOTA-SILVA, 2011).

O espectro de ¹H RMN do ligante salen, em CDCl₃ encontra-se representado na FIGURA 4.2. Os espectros de ¹H dos demais ligantes encontram-se representados no APÊNDICE.

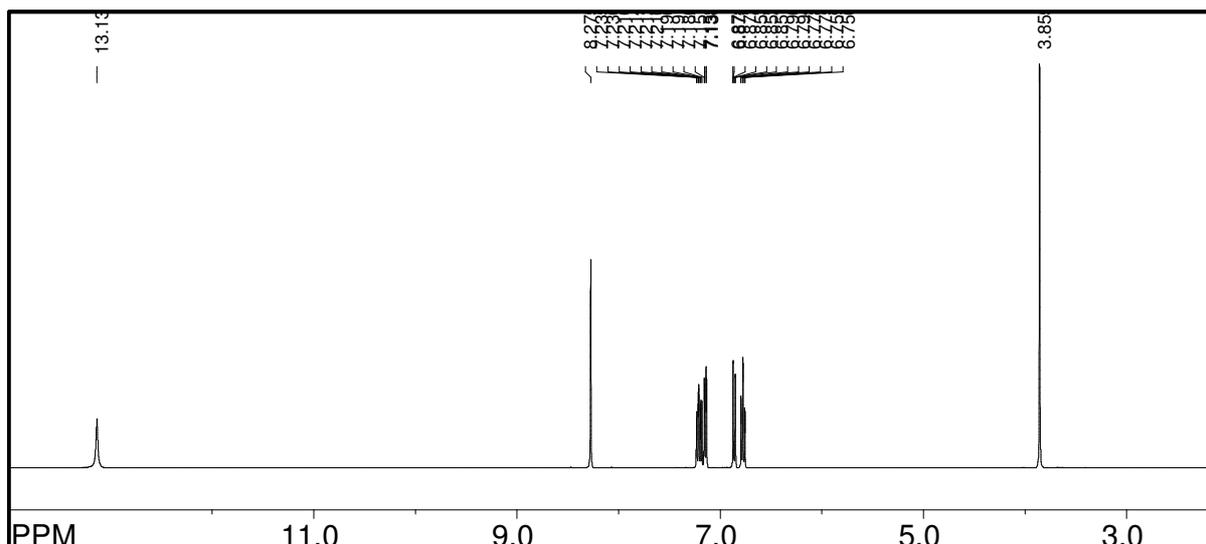


FIGURA 4.2 - Ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante salen. Solvente CDCl_3 .

A TABELA 4.3 apresenta as atribuições dos deslocamentos químicos do ^1H RMN dos ligantes cujas diiminas são acíclicas enquanto a TABELA 4.4 apresenta os ligantes as quais são cíclicas. Nestas tabelas podemos observar que a maioria dos sinais não sofre um deslocamento significativo quando comparamos os ligantes entre si, sendo que as observações mais significativas são feitas quando comparamos os sinais atribuídos à $\text{N}=\text{CH}$ e OH . Para os ligantes acíclicos não há uma tendência bem definida na variação de deslocamento químico para esses sinais, sendo que o aumento na cadeia entre os grupos imínicos pode estar influenciando apenas na força das ligações de hidrogênio intramoleculares (FIGURA 4.3), já que não há efeitos eletrônicos significativos. A formação de tais ligações de hidrogênio é novamente observada ao se analisar os espectros vibracionais dos ligantes livres, os quais serão discutidos mais adiante.

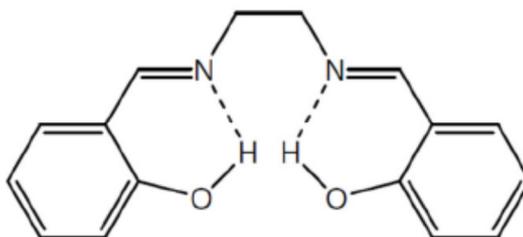


FIGURA 4.3: Representação da ligação de hidrogênio intramolecular usualmente observada em ligantes do tipo salen. (UENO & MARTELL, 1955).

TABELA 4.3 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios dos ligantes contendo diiminas cíclicas, em ppm e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (FELICIO et al., 2001; TOZZO et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011).

Ligante	δ CH ₃	δ CH ₂ ;CH	δ fenil	δ N=CH	δ OH
Salen	-	3,86 (s)	6,75 (d); 6,77 (d); 6,79 (d); 6,85–6,87 (dd); 7,13 (d); 7,15(d); 7,19 (d); 7,21 (t); 7,23 (d)	8,27(s)	13,14 (s)
Salpn	-	2,14 (m) e 3,74 (m)	6,88 (d); 6,90 (dd); 6,92 (d); 6,98 (m); 7,01 (m); 7,26 (d); 7,28 (d); 7,32 (d); 7,33 (t); 7,36 (d)	8,39 (s)	13,45 (s)
Saldmpn	1,11 (s)	3,51 (d)	6,88 (d); 6,90 (d); 6,92 (d); 6,98 (m); 7,00 (m); 7,27 (d); 7,29 (d); 7,32 (d); 7,33 (t); 7,36 (d)	8,36 (s)	13,57 (s)
Salbn	-	1,72 (m) e 3,55 (m)	6,77 (d); 6,79 (d); 6,80 (d); 6,86 - 6,88 (dd); 7,14 (d); 7,17 (d); 7,20 (d) 7,22 (t) 7,24 (d)	8,26 (s)	13,44 (s)
Salpt	-	1,52 (m); 1,78 (m) e 3,72 (m)	6,86 (d); 6,88 (d); 6,90 (d); 6,96 - 6,98 (dd); 7,25 (d); 7,26 (d); 7,29 (d); 7,32 (t); 7,34 (d)	8,35 (s)	13,61 (s)
Salhn	-	1,46 (m); 1,73 (m) e 3,60 (m)	6,86 (d); 6,88 (d); 6,90 (d); 6,97 - 6,99 (dd); 7,24 (d); 7,27 (d); 7,30 (d); 7,32 (t); 7,34 (d)	8,35 (s)	13,68 (s)

s: singleto; d: duplete; dd: duplo duplete; t: tripleto; m: multiplete.

Por outro lado, ao se observar os deslocamentos químicos dos hidrogênios desses dois grupos dos ligantes cíclicos, tendências bastante interessantes são notadas (TABELA 4.4). Primeiramente, quando comparamos os dois ligantes cíclicos não aromáticos, *c*-salcn e *t*-salcn, observamos que apesar da pequena diferença estrutural entre estes dois isômeros conformacionais, esta fica nítida ao compararmos estes sinais.

TABELA 4.4 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios dos ligantes contendo diiminas cíclicas, em ppm e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et al., 2001; FELICIO et al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; TOZZO et al., 2008; REFAT et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011).

Ligante	δ CH ₃	δ CH ₂ ; CH	δ fenil	δ N=CH	δ OH
<i>c</i> -Salcn	-	1,49 – 2,03 (m); 3,60 – 3,62 (m)	6,86 (d); 6,87 (d); 6,89 (d); 6,93–6,95 (dd); 7,25 (d); 7,27 (d); 7,28 (d); 7,30 (m); 7,32 (d)	8,35 (s)	13,47 (s)
<i>t</i> -Salcn	-	1,47 – 1,98 (m); 3,28 – 3,35 (m)	6,79 (d); 6,81 (d); 6,84 (d); 6,89–6,91 (dd); 7,15 (d); 7,17 (d); 7,24 (d); 7,25 (m); 7,27 (d)	8,28 (s)	13,34 (s)
Salophen	-	-	6,94 (t); 7,06 (d); 7,26 (m); 7,38 (m)	8,66 (s)	13,09 (s)
CH ₃ -Salophen	2,34 (s)	-	6,80 – 6,85 (m); 6,94 – 6,97 (m); 7,06 (d); 7,24 – 7,30 (m)	8,53 (s); 8,54 (s)	12,98(s); 13,05 (s)
Cl-Salophen	-	-	6,94 – 7,05 (dd); 7,19–7,21 (m); 7,25– 7,28 (m); 7,40 (d)	8,63 (s) ^L	12,80 (s); 12,91 (s)

L = sinal alargado; s: singleto; d: duplete; dd: duplo duplete; t: tripleto; m: multiplete.

Quando analisamos os ligantes com diiminas aromáticas, os efeitos eletrônicos dos substituintes são observados ao longo de todo o espectro. Uma característica interessante destes compostos é que, como os substituintes nos anéis das diiminas estão em posição *meta* e *para* em relação aos dois grupos imina, há um desdobramento de praticamente todos os hidrogênios dos ligantes CH₃-Salophen e Cl-Salophen em relação ao ligante Salophen. Quanto ao caso dos

deslocamentos químicos dos hidrogênios imínicos e fenólicos, os substituintes apresentam suas características de doadores ou receptores de elétrons, bem como fica evidente a assimetria da posição do grupo substituinte. O ligante CH₃-Salophen apresenta deslocamentos químicos mais baixos para o hidrogênio imínico que o ligante Cl-Salophen. O efeito contrário é observado para o hidrogênio fenólico, sugerindo que o substituinte doador de elétrons torna o grupo fenolato mais ácido, enquanto diminui o caráter de dupla ligação das iminas, sendo que o oposto é observado com o aumento do caráter retirador de elétrons do grupo substituinte.

O espectro de ¹³C RMN do ligante salen, em CDCl₃ encontra-se representado na FIGURA 4.4. Os espectros de ¹³C RMN dos demais ligantes encontram-se representados no APÊNDICE. Para atribuir os carbonos aos seus devidos sinais, utilizamos o sistema de numeração representado na FIGURA 4.5 e FIGURA 4.6.

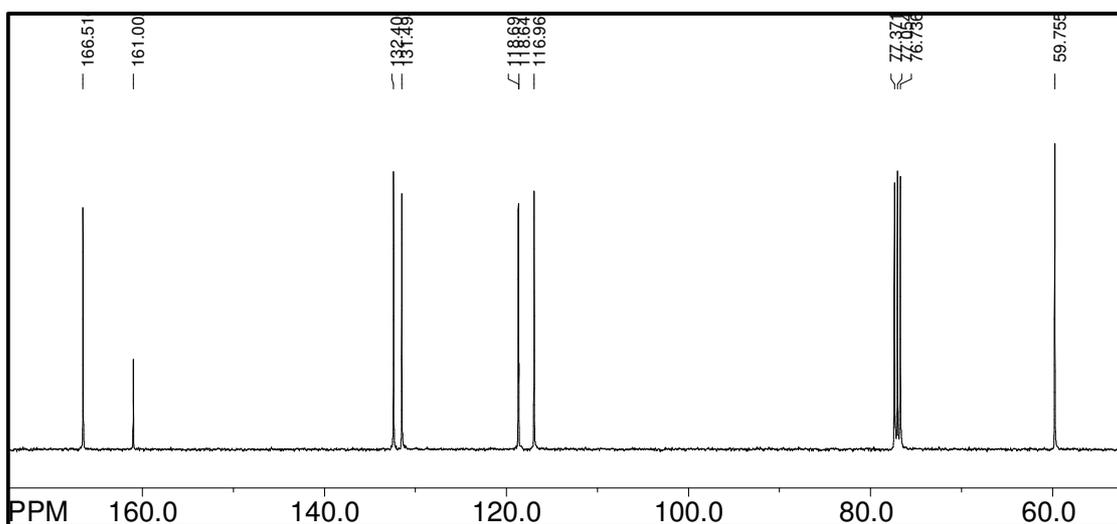


FIGURA 4.4 - Ressonância magnética nuclear de ¹³C do ligante salen. Solvente CDCl₃.

As atribuições para os sinais observados nos experimentos de ¹³C RMN encontram-se nas TABELAS 4.5 e 4.6, para os ligantes com diiminas alifáticas e aromáticas, respectivamente. Tal separação foi feita na tentativa de tornar a comparação e discussão das atribuições mais clara.

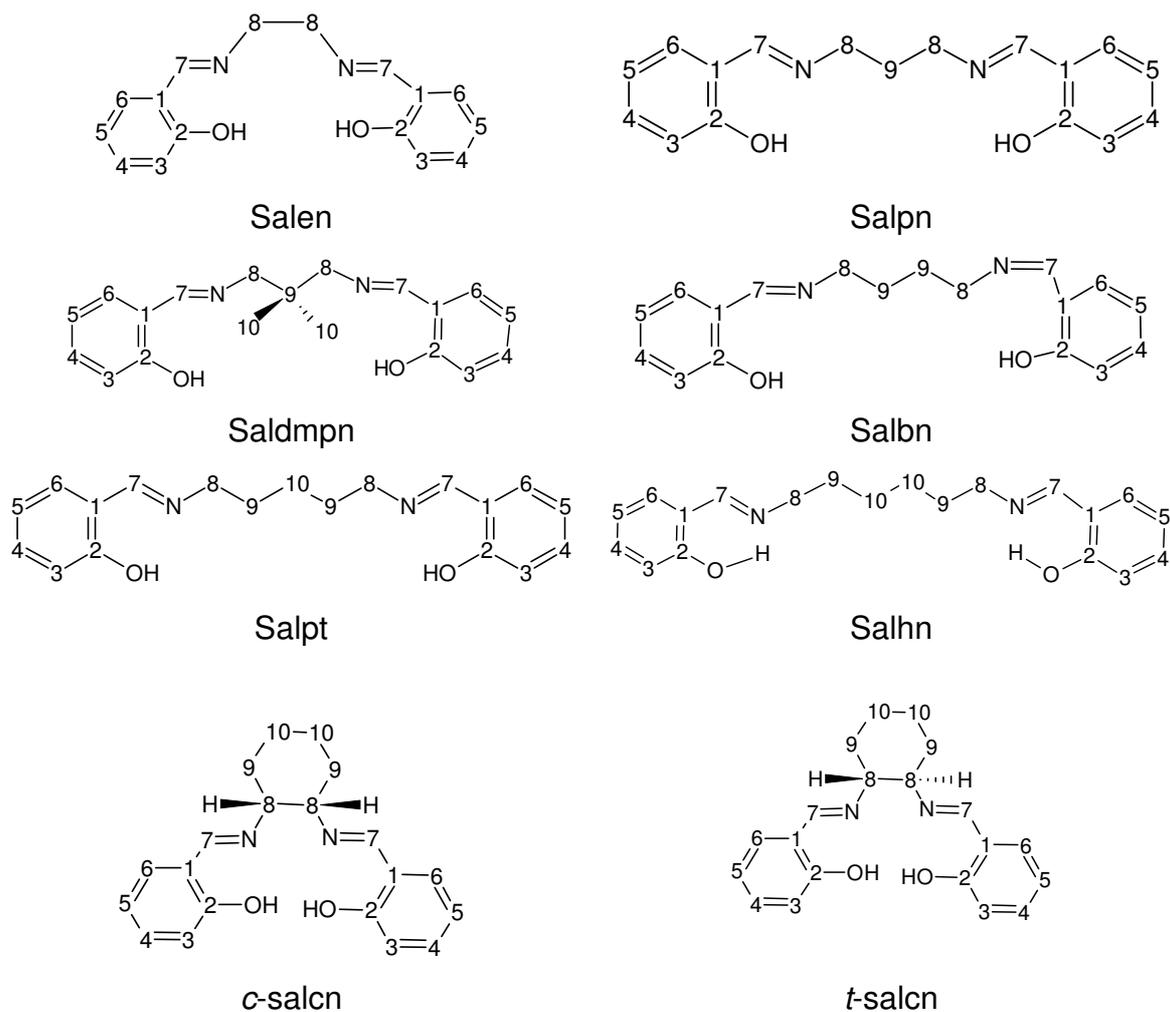


FIGURA 4.5 - Sistema de numeração de carbonos adotado para a atribuição dos espectros de ^{13}C RMN dos ligantes com grupos diimínicos alifáticos.

Assim como observado para os espectros de ^1H RMN, não há um deslocamento significativo para grande parte dos deslocamentos químicos dos carbonos, principalmente na região atribuída ao anel fenólico. Nenhum efeito significativo pôde também ser atribuído nem ao aumento do tamanho da cadeia alifática entre as diiminas, bem como a variação do caráter doador de elétrons dos substituintes das diiminas aromáticas, havendo variações de não mais que um ppm. Isso é observado mesmo em sinais os quais são diretamente afetados por esses efeitos, pertencentes aos carbonos C-OH e C=N (C2 e C7, respectivamente).

TABELA 4.5 - Deslocamentos químicos dos carbonos dos ligantes com grupos diimínicos alifáticos, em ppm, e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (FELICIO et al., 2001; TOZZO, et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011).

	Salen	Salpn	Saldmpn	Salbn	Salpt	Salhn	c-Salcn	t-Salcn
C1	118,7	118,7	118,7	118,5	118,8	118,8	118,8	118,6
C2	161,0	161,1	161,2	161,2	161,3	161,4	161,2	160,9
C3	117,0	117,0	117,0	117,0	117,0	117,0	117,0	116,8
C4	132,4	132,3	132,3	132,2	132,1	132,1	132,2	132,1
C5	118,6	118,6	118,6	118,7	118,4	118,5	118,6	118,6
C6	131,5	131,3	131,4	131,2	131,1	131,1	131,4	131,5
C7	166,5	165,5	165,7	164,9	164,7	164,6	164,1	164,7
C8	59,7	58,8	68,2	59,3	59,4	59,4	69,5	72,0
C9	-	31,7	36,3	28,5	30,6	30,7	30,7	33,1
C10	-	-	24,9	-	24,8	28,9	22,5	24,2

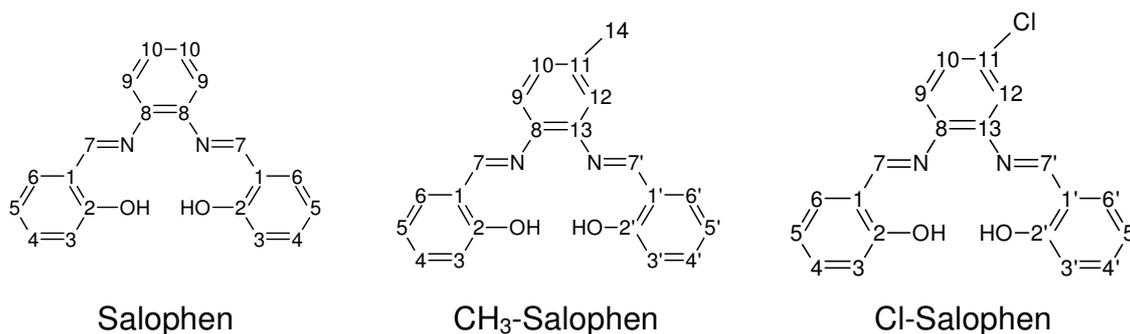


FIGURA 4.6 - Sistema de numeração de carbonos adotado para a atribuição dos espectros de ¹³C RMN dos ligantes com grupos diimínicos aromáticos.

Por outro lado, vale menção nos espectros dos ligantes com diiminas aromáticas o desdobramento dos sinais devido ao efeito eletrônico assimétrico exercido quando há presença de grupo substituinte no anel.

TABELA 4.6 - Deslocamentos químicos dos carbonos dos ligantes em ppm e suas respectivas atribuições baseadas em dados da literatura (MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et al., 2001; FELICIO et al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; TOZZO et al., 2008; REFAT et al., 2008; MOTA-SILVA, 2011).

	Salophen	CH ₃ -Salophen	Cl-Salophen
C1; C1'	119,7 (s)	120,4 (s)	119,9 (s)
C2; C2'	161,4 (s)	161,3 (d)	161, 3 (d)
C3; C3'	117,6 (s)	117,5 (d)	117,3 (s)
C4; C4'	133,4 (s)	133,2 (d)	133,7 (d)
C5; C5'	119,0 (s)	118,9 (d)	119,2 (d)
C6; C6'	132,4 (s)	132,3 (s)	132,9 (s)
C7 e C7'	163,7 (s)	162,8 (s);	163,9 (s);
		163,6 (s)	164,5 (s)
C8	142,5 (s)	142,5 (s)	143,5 (s)
C9	127,7 (s)	128,3 (s)	127,5 (s)
C10	119,2 (s)	119,3 (s)	120,7 (s)
C11	-	137,9 (s)	132,5 (d)
C12	-	132,1 (s)	129,1 (s)
C13	-	139,9 (s)	141,2 (s)
C14	-	21,1 (s)	-

4.1.3 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Um exemplo de espectro vibracional característico para os ligantes bases de Schiff obtidos nesse trabalho é o do ligante salen (FIGURA 4.7), sendo que as atribuições tentativas para as bandas mais relevantes observadas para os espectros vibracionais dos ligantes encontram-se sumarizadas na TABELA 4.7. As diversas bandas observadas nos espectros vibracionais dos ligantes, na região entre 4000 cm⁻¹ e 250 cm⁻¹, foram atribuídas mediante comparações com compostos análogos da literatura (UENO & MARTELL, 1955; SILVERSTEIN et al., 1979; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; SIGNORINI et al., 1996; MARQUES, 1998; FELÍCIO et al., 1999; PAVIA, et al., 2001; MARQUES, 2002; DOS SANTOS, 2007; ROMERA, 2007; MOTA-SILVA, 2011). Algumas destas bandas nos dão informações sobre

características estruturais das bases de Schiff do tipo salen, sendo que as mais marcantes serão brevemente discutidas a seguir.

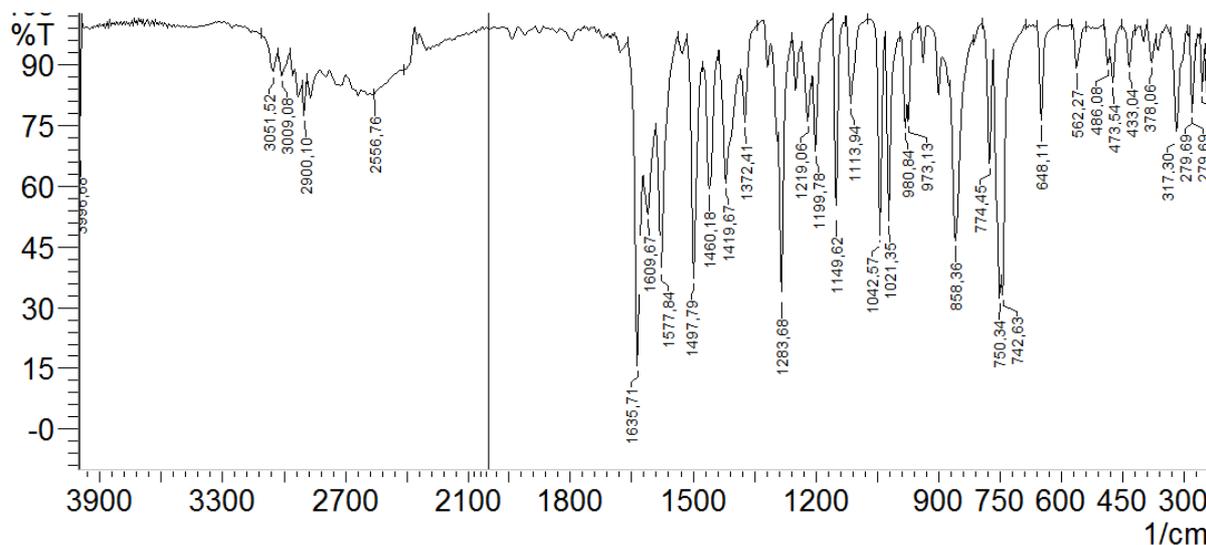


FIGURA 4.7 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante salen, obtido em pastilhas de KBr.

Para compostos com estruturas análogas às dos ligantes aqui discutidos, espera-se o aparecimento de bandas moderadamente fortes na região entre 3800 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} referentes aos estiramentos das ligações O-H dos grupos hidroxila. Porém ao observarmos os espectros de todos os ligantes nenhum destes apresenta tais bandas, as quais sofreram deslocamentos para a região entre 2650 cm^{-1} e 2450 cm^{-1} , sendo então observadas como bandas largas de intensidades moderadas (UENO & MARTELL, 1955; ZAMIAN & DOCKAL, 1996). Isso se dá devido à formação de ligações de hidrogênio intramoleculares entre os hidrogênios dos grupos hidroxila e os nitrogênios dos grupos imina as quais enfraquecem a ligação O-H, podendo levar ao desaparecimento de tais bandas (ROMERA, 2007; TOZZO et al., 2008). A presença de tais ligações de hidrogênio já havia sido constatada na análise dos espectros de ^1H RMN, anteriormente discutida. Próximas a esta região são observadas bandas de intensidade fraca, entre 3100 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , as quais são usualmente referentes aos estiramentos C-H em grupos CH_n alifáticos e aromáticos, sendo observadas em todos os ligantes (DZIMBOWSKA, 2005).

As bandas referentes aos estiramentos assimétricos das ligações C=N foram observadas na faixa entre 1640 cm^{-1} e 1610 cm^{-1} enquanto as referentes aos

estiramentos simétricos foram observadas em menores frequências, na faixa entre 1615 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} . Estas últimas nem sempre são observadas, uma vez que a diferença de energia entre as bandas de estiramento simétrico e assimétrico é tão pequena que pode leva-las a coalescer, aparentando ser uma única banda (SAHU et al., 1990). Não se observa nos ligantes com diiminas alifáticas, nenhuma tendência quanto ao número de carbonos na cadeia alifática e as frequências das bandas relativas às ligações C=N, sendo que as diferenças numéricas de tais frequências não são significativas ao se levar em consideração a precisão das medidas (4 cm^{-1}).

Quando analisamos os compostos contendo diiminas aromáticas, não se observa nenhuma tendência quanto ao efeito dos substituintes nas frequências de tais estiramentos, uma vez que ao se tratar de ligantes assimétricos, os efeitos dos substituintes podem ocasionar alterações nas características eletrônicas das diiminas de forma oposta, o que pode levar a anular um possível efeito aparente, já que os substituintes se encontram em posições *meta* e *para* as iminas. Isso se dá uma vez que o comportamento observado de tais bandas revela a existência de influências competitivas entre efeitos estéreos, indutivos e de ressonância, sendo que, no caso específico dos compostos aqui discutidos, os dois últimos são os de maior influência (TEYSSIE & CHARETTE, 1963).

Ao se comparar as frequências de tais bandas em ligantes contendo diiminas aromáticas e alifáticas, observa-se que as primeiras as apresentam em menores frequências, o que indica que as ligações C=N são mais fracas que nos compostos com diiminas alifáticas. Esta observação pode estar relacionada à deslocalização eletrônica nas diiminas aromáticas. Os estiramentos referentes às ligações C=C dos grupos aromáticos presentes nos ligantes aqui estudados encontram-se na região próxima àqueles referentes às ligações C=N, entre 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , sob a forma de três bandas, o que é característico de tais compostos (TEYSSIE & CHARETTE, 1964).

Outras bandas de interesse para a caracterização das Bases de Schiff em questão são os estiramentos das ligações C-N e C-O. As primeiras apresentam-se na região entre 1400 cm^{-1} a 1320 cm^{-1} (ZAMIAN & DOCKAL, 1996; SIGNORINI, 1996; CAVALHEIRO et. al., 2001; DZIMBOWSKA, 2005). Os estiramentos C-O apresentaram-se na região entre 1300 cm^{-1} e 1275 cm^{-1} (FELÍCIO et. al., 1999; MIDÕES et. al., 2007; ZAMIAN & DOCKAL, 1996). Porém, assim como nos

estiramentos C=N, não foi observada nenhuma tendência referente às alterações estruturais nos ligantes e a frequência em que tais estiramentos foram observados.

A região entre 1250 cm⁻¹ e 250 cm⁻¹ não foi atribuída nessa parte do trabalho, pois não apresenta bandas de interesse para esta discussão, porém a região será mais explorada na caracterização dos complexos.

TABELA 4.7 - Atribuições tentativas das principais bandas (em cm⁻¹) observadas para os ligantes sintetizados com base em comparações com dados da literatura (TEYSSIE & CHARETTE, 1964; SAHU et. al., 1990; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; SIGNORINI, 1996; MARQUES, 1998; FELÍCIO et. al., 1999; CAVALHEIRO et. al., 2001; MARQUES, 2002; LEMOS et al., 2004; DZIMBOWSKA, 2005; MIDÕES et. al., 2007; REFAT et al., 2008).

Ligante	v _{ass} C=N	v _{sim} C=N	vC-N	vC-O
Salen	1635	1609	1370	1283
Salpn	1636	1611	1385	1282
Saldmpn	1631	1610	1370	1277
Salbn	1631	1608	1353	1284
Salpt	1632	1610	1338	1283
Salhn	1631	1614	1356	1281
<i>c</i> -Salcn	1627	1610	1390	1280
<i>t</i> -Salcn	1629	n.o.	1383	1280
Salophen	1612	n.o.	1378	1276
CH ₃ -Salophen	1617	1599	1371	1279
Cl-Salophen	1615	n.o.	1365	1278

n.o.: Não observado.

4.1.4 - Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

Os espectros de absorção na região do UV-vis para os ligantes sintetizados foram obtidos em acetonitrila devido à sua solubilidade neste solvente e a ampla janela de transparência deste solvente na região do ultravioleta (PAVIA, 2001). Os espectros obtidos na faixa entre 190 nm até 600 nm encontram-se representados no APÊNDICE e as atribuições das bandas observadas, embasadas por dados da literatura, encontram-se na TABELA 4.8.

O espectro obtido para o ligante salpn (FIGURA 4.8) é bastante ilustrativo quanto às bandas observadas para os espectros de todos os ligantes estudados neste trabalho, sendo esperadas quatro bandas características para estes compostos na região em estudo. Tais bandas são referentes a duas transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C=C nas faixas entre 210 nm e 235 nm e entre 250 nm e 275 nm, e transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ das ligações C=N, nas faixas entre 310 nm e 335 nm e 360 nm e 410 nm, respectivamente. As transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ são atribuídas às insaturações dos anéis aromáticos dos compostos em estudo. O benzeno apresenta três bandas referentes a este tipo de transições, em 184 nm, 204 nm e 256 nm, porém a presença do grupo OH ocasiona deslocamento batocrômico na banda em 204 nm (SILVERSTEIN et al., 1979; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; TOZZO et al., 2008).

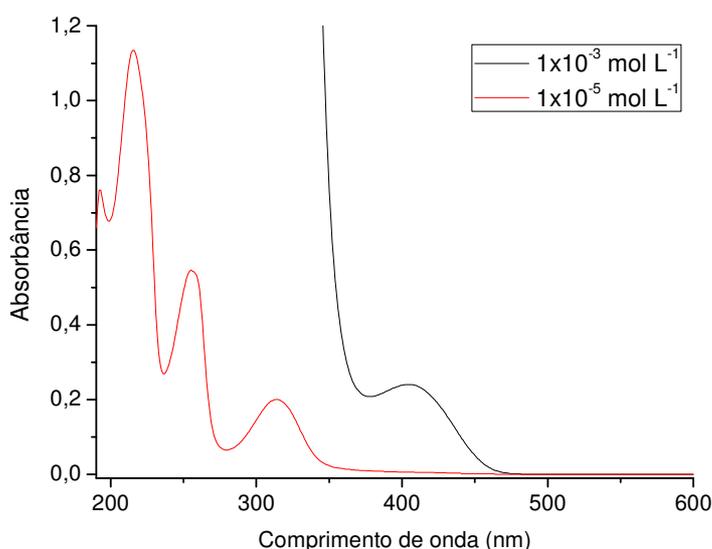


FIGURA 4.8 - Espectros eletrônicos do ligante salpn; Solvente: Acetonitrila.

As ligações do tipo $n \rightarrow \pi^*$ são observadas em sistemas possuindo heteroátomos com pares de elétrons não ligantes, associados a sistemas insaturados, sendo o caso das iminas presentes nas bases de Schiff. Tais bandas são observadas em regiões de menor energia quando comparadas as demais transições dos ligantes, na faixa entre 350 nm e 410 nm. As bandas referentes a estas transições de compostos contendo iminas alifáticas são observadas em regiões de menor energia e baixas intensidades, enquanto aquelas pertencentes a

iminas aromáticas são observadas como ombros das bandas de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energia (SILVERSTEIN et al., 1979; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; TOZZO et al., 2008).

TABELA 4.8 - Atribuições para as bandas observadas para os ligantes (solvente acetonitrila) na região do UV-vis de acordo com dados da literatura (ZAMIAN & DOCKAL, 1996; MARQUES, 1998; CAVALHEIRO et. al., 2001; MARQUES, 2002; TOZZO et al., 2008).

Ligante	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
	(C=C)	(C=C)	(C=N)	(C=N)
	λ (ϵ_{\max})			
Salen	213(54900)	255(17000)	315(6950)	407(190)
Salpn	215(22700)	255(10900)	314(4020)	403(240)
Saldmpn	214(59200)	255(14000)	315(4900)	400(217)
Salbn	220(57400)	253(9680)	313(3380)	403(231)
Salpt	216(23700); 222(23900)	253(20700)	314(8210)	405(284)
Salhn	214(24000); 221(23700)	253(19500)	313(7760)	406(306)
c-Salcn	214(39200)	254(22800)	316(8330)	408(315)
t-Salcn	197(107900); 213(78000)	254(21900)	316(9320)	409(237)
Salophen	211(31300); 231(28800)	263(25100)	331(20100)	364(12300) ^x
CH ₃ -Salophen	210(43700); 230(33700)	269(30700)	333(25900)	355(19500) ^x
Cl-Salophen	213(57500)	272(32200)	325(29800)	364(14200) ^x

^xombro.

4.2 - Caracterização dos complexos de Cobre(II)

Foram sintetizados nove complexos mononucleares e, a partir desses, nove complexos binucleares de cobre(II). Nenhum dos complexos mononucleares de cobre sintetizados nesse trabalho é inédito e existe uma literatura relativamente extensa sobre suas sínteses e diversas técnicas de caracterização e aplicações. Portanto, os métodos utilizados nesse trabalho foram empregados apenas para utilizar como critério de avaliação de algumas de suas propriedades espectroscópicas e físicas para confirmar ou propor suas estruturas, bem como para posterior comparação com os compostos binucleares obtidos usando os complexos mononucleares como ligantes. Essa comparação é necessária já que muitas vezes é complicado analisar as propriedades físicas e espectroscópicas dos compostos binucleares sem lançar mão de comparações com seus precursores. Ainda mais que quatro dos nove complexos binucleares obtidos são inéditos, sendo que os complexos [Cu₂(salen)], [Cu₂(salpn)], [Cu₂(salhn)], [Cu₂(salophen)] e [Cu₂(CH₃-Salophen)] foram sintetizados no trabalho de GRUBER e colaboradores (1968), sendo esta a referência para esse modo pouco usual de coordenação, utilizando complexos com bases de Schiff tetradentadas como ligantes.

Antes de discutir os resultados encontrados nas caracterizações dos complexos estudados nesse trabalho, é importante avaliar as estruturas cristalográficas encontradas na literatura para os complexos mononucleares contendo grupos diimínicos alifáticos (CHEN et al., 1999; NATHAN et al., 2003). Tais características estruturais dos complexos mononucleares de cobre(II) serão de grande valia na discussão de alguns aspectos relacionados à caracterização em solução destes e de seus respectivos binucleares, bem como quanto às atividades catalíticas destes últimos.

O complexo [Cu(salen)] apresenta estrutura cristalina em que há formação de um dímero no qual um átomo de oxigênio de um ligante salen interage com o cobre da outra unidade do complexo (NATHAN et al., 2003). Tal dímero pode ser facilmente dissociado em solução, sendo estudado como moléculas discretas e não diméricas. Com o aumento da cadeia entre os grupos imina, de dois até quatro carbonos, observa-se que além de não haver mais a formação de um dímero há uma distorção da estrutura quadrado-planar observada para o complexo com ligante

salen, trazendo algumas implicações nos espectros eletrônicos de tais complexos, as quais serão discutidas oportunamente ao longo do texto (NATHAN et al., 2003).

Os complexos com ligantes salpt e salhn, cujas cadeias entre iminas possuem cinco e seis átomos de carbono, respectivamente, apresentam estruturas diméricas nas quais cada ligante se coordena, de forma bidentada, a dois íons cobre(II) diferentes (NATHAN et al., 2003). Ambos apresentam uma esfera de coordenação para cada centro de cobre em que, ao contrário dos demais, os átomos de nitrogênio se encontram em posição *trans* um ao outro, o mesmo ocorrendo para os átomos de oxigênio. As estruturas cristalográficas para os complexos contendo diiminas alifáticas encontram-se representadas na FIGURA 4.9. Como nos estudos da formação de complexos binucleares de GRUBER (1968) postulou-se que há a necessidade de que os dois átomos de oxigênio estejam coordenados ao cobre do complexo a ser usado como ligante em conformação *cis*, não sabemos qual conformação estrutural esperar de complexos binucleares derivados de [Cu(salpt)] e [Cu(salhn)]. Porém, assim como no trabalho supracitado, no texto que se segue são discutidas evidências da formação de compostos binucleares com tais ligantes.

No caso dos complexos contendo diiminas aromáticas, a geometria quadrado-planar dos complexos mononucleares é mantida graças à rigidez do anel aromático, tornando inviáveis grandes distorções da geometria da esfera de coordenação.

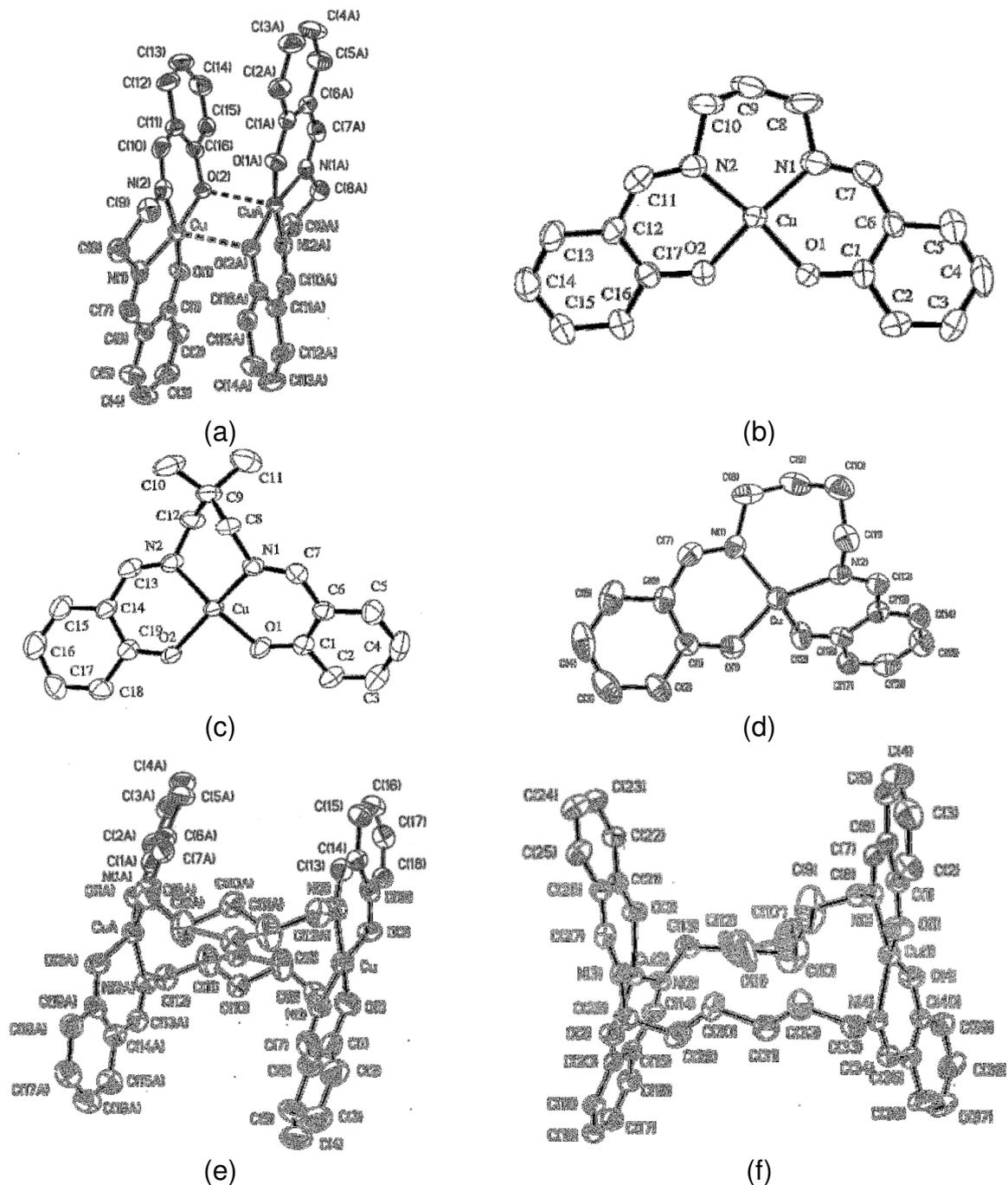


FIGURA 4.9 - Estruturas cristalográficas dos complexos mononucleares de cobre(II) encontradas na literatura (a) [Cu(salen)] (NATHAN et al., 2003); (b) [Cu(salpn)] (CHEN et al., 1999); (c) [Cu(saldmpn)] (CHEN et al., 1999); (d) [Cu(salbn)] (NATHAN et al., 2003); (e) [Cu(salpt)] (NATHAN et al., 2003); (f) [Cu(salhn)] (NATHAN et al., 2003).

As sínteses dos complexos mononucleares geraram compostos estáveis ao ar e à água e seus respectivos complexos binucleares mostraram-se

também estáveis ao ar. Porém alguns deles, mais especificamente aqueles cuja diiminas alifáticas apresentam cadeia carbônica com quatro ou mais átomos de carbono, mostraram-se instáveis na presença de água ou mesmo em solução metanólica, voltando completamente ao precursor mononuclear em aproximadamente 24 horas. Isso é de fácil compreensão uma vez que a relação entre a estabilidade de quelatos e o número de membros no anel formado entre o átomo central e os dois átomos do ligante quelato é bem conhecida (ATKINS et al., 2010). Tal constatação também nos leva a crer a formação de uma espécie binuclear com tais complexos, sendo que um rearranjo das esferas de coordenação desses precursores pode levar a formação de um composto binuclear de baixa estabilidade.

As TABELAS 4.9 e 4.10 apresentam os dados gerais dos complexos de cobre(II) obtidos. É importante ressaltar que alguns complexos de cobre(II) não possuem dados de análise elementar pelos mesmos motivos discutidos para alguns ligantes. Mesmo aqueles complexos binucleares que possuem tal análise apresentaram uma proporção anômala de hidrogênio em suas análises. Isso ocorreu uma vez que tal análise foi feita quando foi constatado o defeito do equipamento. Por via das dúvidas, todos os complexos de cobre foram minuciosamente purificados antes de proceder com os demais ensaios e sínteses. Por isso alguns complexos binucleares apresentam valores de rendimento próximos de apenas 50 %.

Ao compararmos os valores de pontos de fusão, ou degradação para alguns casos (TABELA 4.9 e TABELA 4.10), de complexos mononucleares de cobre(II) e de seus respectivos complexos binucleares podemos observar que, com exceção do $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{-Salophen})]$ e do $[\text{Cu}_2(\text{Cl-salophen})]$, todos os compostos binucleares apresentam menores temperaturas de degradação que seus precursores mononucleares, indicando a diminuição da estabilidade térmica com a coordenação do segundo centro de cobre(II).

Comparando os dados de pontos de fusão, é interessante observar que os pontos de fusão observados para o complexo com o ligante salpt é bem diferente do observado para o complexo referente ao estudo cristalográfico de NATHAN e colaboradores (2003), cujo valor do ponto de degradação é de 129-130 °C. Tal resultado sugere que provavelmente obtivemos um complexo diferente do estudado

nesse trabalho, sendo a síntese de um complexo mononuclear uma possibilidade. Ainda comparando os dados desse trabalho, no que diz respeito ao complexo [Cu(salhn)], em tal trabalho esse composto foi obtido por duas vias sintéticas distintas, as quais geraram compostos diferentes, sendo que um destes não gerou cristais. De acordo com os pontos de degradação, tal composto concorda com a espécie mononuclear discutida nessa tese, cujo ponto de degradação relatado é de 308-311 °C. Enquanto a espécie estudada cristalograficamente possui ponto de degradação de 233-235 °C, semelhante ao ponto de degradação observado pela espécie binuclear aqui sintetizada. Tais observações nos levam a crer que, provavelmente obtivemos uma espécie mononuclear, diferente da estudada no trabalho supracitado, bem como uma espécie binuclear que pode ser semelhante à estudada nesse mesmo trabalho. A possibilidade de obtenção de produtos diferentes via rotas sintéticas diferentes para os compostos contendo salpt e salhn é uma das conclusões do próprio trabalho de NATHAN e coautores. Porém, experimentos além dos realizados nesse trabalho serão necessários para desvendar a estrutura real dos complexos aqui sintetizados.

TABELA 4.9 - Dados gerais dos complexos de cobre(II) contendo ligantes com diiminas alifáticas.

Complexo	M.M. (g/mol)	P.F. (°C)	Rend. (%)	Cor	Análise elementar		
					Calc. (exp.) %		
					C	H	N
[Cu(Salen)]	331,86	315- 316	87,0	Verde escuro	58,98 (58,26)	4,21 (4,28)	8,75 (8,49)
[Cu ₂ (salen)]	464,30	210(d)	75,3	Lilás	41,39 (42,47)	3,04 (3,17)	6,03 (6,09)
[Cu(Salpn)]	345,88	245(d)	83,6	Bege	59,38 (58,76)	4,69 (4,49)	8,15 (8,35)
[Cu ₂ (salpn)]	478,32	225(d)	57,5	Lilás	42,69 (44,62)	3,37 (3,69)	5,86 (5,83)
[Cu(Saldmpn)]	373,94	280(d)	84,8	Verde escuro	61,36 (59,81)	5,42 (4,88)	7,53 (7,54)
[Cu ₂ (saldmpn)]	506,37	234(d)	54,2	Marrom	45,07 (44,35)	3,98 (3,65)	5,53 (5,01)
[Cu(Salbn)]	359,91	230(d)	79,1	Verde	60,41 (59,99)	5,07 (5,01)	7,83 (7,43)
[Cu ₂ (salbn)]	492,35	150(d)	70,6	Bege	43,91 (43,49)	3,68 (3,13)	5,69 (5,55)
[Cu(Salpt)]	373,94	250(d)	75,3	Bege	61,36 (59,58)	5,42 (4,54)	7,53 (7,53)
[Cu ₂ (salpt)]	506,37	185(d)	73,3	Marrom	45,07 (43,06)	3,98 (3,40)	5,53 (5,50)
[Cu(Salhn)]	387,96	298- 301	76,4	Bege	62,24 (61,13)	5,75 (5,53)	7,26 (7,34)
[Cu ₂ (salhn)]	520,40	236(d)	60,9	Marrom	46,16 (45,89)	4,26 (4,97)	5,38 (5,36)

(d) = degradação.

TABELA 4.10 - Dados gerais dos complexos de cobre(II) contendo ligantes com diiminas aromáticas.

Complexo	M.M. (g/mol)	P.F. (°C)	Rend. (%)	Cor
[Cu(salophen)]	379,90	310(d)	80,3	Marrom
[Cu ₂ (salophen)]	512,33	215(d)	78,3	Dourado
[Cu(CH ₃ -salophen)]	391,91	175(d)	76,1	Marrom
[Cu ₂ (CH ₃ -salophen)]	526,36	225(d)	66,7	Bege
[Cu(Cl-salophen)]	412,33	230(d)	74,6	Marrom
[Cu ₂ (Cl-salophen)]	546,77	240(d)	59,5	Bege

(d) = degradação.

Assim como os ligantes, os complexos de cobre(II) obtidos foram submetidos a experimentos de solubilidade, cujos resultados encontram-se sumarizados na TABELA 4.11. É possível constatar ao se analisar a TABELA 4.11 que a solubilidade dos complexos binucleares é razoavelmente diferente de seus precursores mononucleares quando observamos, por exemplo, que o complexo binuclear contendo o ligante salen é insolúvel em clorofórmio, enquanto seu precursor é solúvel. Outro exemplo interessante ocorreu com os complexos contendo os ligantes salpt e salhn, os quais seus complexos mononucleares não são apreciavelmente solúveis em nenhum dos solventes da TABELA 4.11, enquanto seus complexos binucleares se apresentaram solúveis em dimetilsulfóxido e metanol. Devido à baixa solubilidade nos solventes testados, todos os experimentos envolvendo os dois complexos mononucleares com estes ligantes tiveram que ser realizados em dimetilformamida, o único solvente testado no qual estes complexos foram suficientemente solúveis para serem analisados.

TABELA 4.11 - Dados de solubilidade dos complexos de cobre(II).

Complexo	Solvente						
	H ₂ O	EtOH	CH ₃ CN	Hexano	DMSO	MeOH	CHCl ₃
[Cu(salen)]	I	PS	S	I	S	PS	S
[Cu ₂ (salen)]	I	PS	PS	I	S	S	I
[Cu(salpn)]	I	S	S	I	S	S	S
[Cu ₂ (salpn)]	I	S	S	I	S	S	I
[Cu(saldmpn)]	I	S	S	I	S	S	S
[Cu ₂ (saldmpn)]	I	PS	S	I	S	S	I
[Cu(salbn)]	I	S	S	I	PS	PS	S
[Cu ₂ (salbn)]	I	PS	PS	I	S	S	I
[Cu(salpt)]	I	PS	PS	I	PS	PS	PS
[Cu ₂ (salpt)]	I	PS	PS	I	S	S	I
[Cu(salhn)]	I	PS	PS	I	PS	PS	PS
[Cu ₂ (salhn)]	I	PS	PS	I	S	S	I
[Cu(salophen)]	I	PS	S	I	PS	PS	S
[Cu ₂ (salophen)]	I	PS	PS	I	S	S	PS
[Cu(CH ₃ -salophen)]	I	S	S	I	S	PS	S
[Cu ₂ (CH ₃ -salophen)]	I	PS	PS	I	S	S	PS
[Cu(Cl-salophen)]	I	S	PS	I	S	S	PS
[Cu ₂ (Cl-salophen)]	I	S	S	I	S	S	PS

I – Insolúvel; PS – Parcialmente Solúvel; S – Solúvel.

Os complexos obtidos foram submetidos a experimentos de condutância, com o intuito de se observar a possível presença de íons remanescentes da síntese dos complexos. Este experimento também nos permitiu analisar a labilização de ligantes cloro nos complexos binucleares, mediante a troca com o solvente metanol. Os resultados obtidos para estes experimentos encontram-se na TABELA 4.12.

TABELA 4.12 - Condutância para os complexos obtidos; Solvente: Metanol, T= 25 °C; Concentração: 1×10^{-3} mol L⁻¹.

Complexo	Condutância ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
[Cu(salen)]	1,33
[Cu ₂ (salen)]	72,82
[Cu(salpn)]	1,52
[Cu ₂ (salpn)]	86,22
[Cu(saldmpn)]	1,67
[Cu ₂ (saldmpn)]	68,19
[Cu(salbn)]	4,58
[Cu ₂ (salbn)]	82,70
[Cu(salpt)]*	2,41
[Cu ₂ (salpt)]	69,29
[Cu(salhn)]*	1,89
[Cu ₂ (salhn)]**	23,91
[Cu(salophen)]	1,22
[Cu ₂ (salophen)]	80,92
[Cu(CH ₃ -salophen)]	1,98
[Cu ₂ (CH ₃ -salophen)]	57,34
[Cu(Cl-salophen)]	2,25
[Cu ₂ (Cl-salophen)]	59,21

*Solvente: DMF; **Solvente DMSO.

Os resultados obtidos nestes experimentos sugerem que todos os complexos mononucleares são não-eletrólitos, enquanto os complexos binucleares são eletrólitos 1:1, nos solventes testados. Isso evidencia que um ligante cloro destes últimos é substituído nesses solventes, os quais são tipicamente coordenantes. A faixa de eletrólitos 1:1 em metanol é de 62-123 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ enquanto em DMSO é de 20-62 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e DMF é de 37-122 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (GEARY 1971).

4.2.1 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A FIGURA 4.10 apresenta o espectro característico do complexo mononuclear [Cu(salen)] e de seu respectivo complexo binuclear, [Cu₂(salen)], sobrepostos para efeito de comparação. Estes e os espectros dos demais compostos desta série encontram-se representados, separadamente, no APÊNDICE. Os espectros foram obtidos usando-se pastilhas de KBr ao invés de iodeto de cério porque os complexos binucleares tendem a reagir com este sal. As atribuições das principais bandas observadas encontram-se sumarizadas nas TABELA 4.13 e 4.14, sendo que as tendências observadas nos espectros como um todo serão brevemente discutidas a seguir.

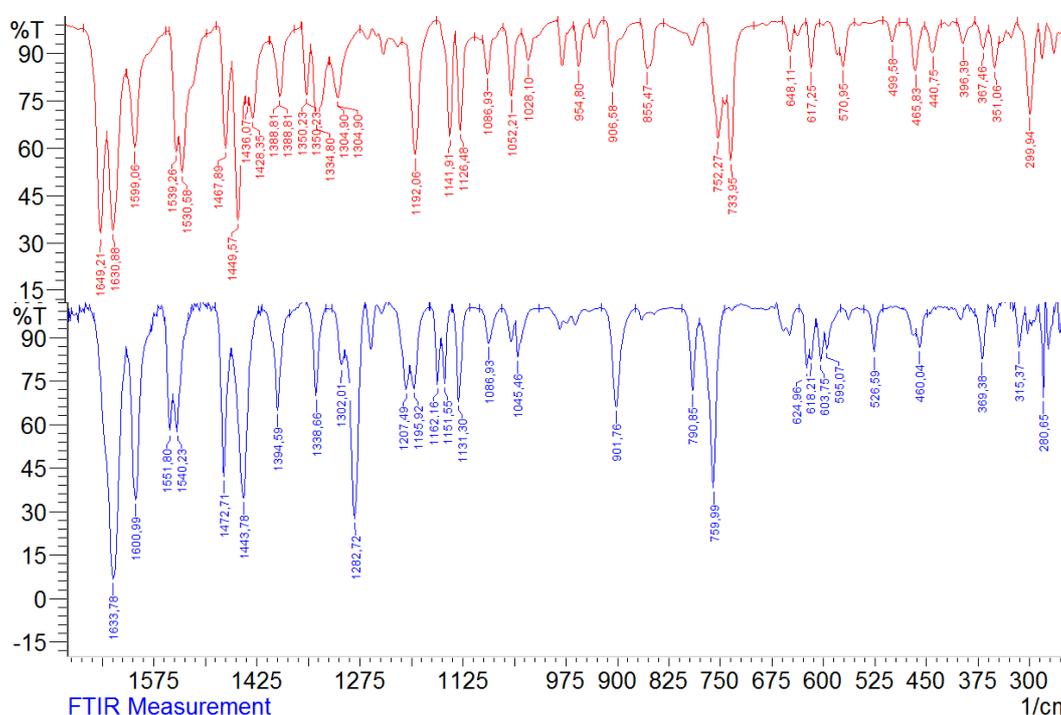


FIGURA 4.10 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho, na faixa entre 1700 cm⁻¹ e 240 cm⁻¹, para os complexos [Cu(salen)] (vermelho) e [Cu₂(salen)] (azul) obtidos em pastilhas de KBr.

Diversas bandas dos ligantes livres, tais como as referentes aos estiramentos C-H em grupos CH_n, não sofrem deslocamentos ocasionados pela coordenação. Por outro lado algumas bandas sofrem mudanças e deslocamentos drásticos os quais podem ser tomados como indício da coordenação com o cobre(II). A primeira consideração de interesse a ser feita quanto aos espectros dos complexos mononucleares de cobre(II) em relação aos de seus ligantes livres, é a

ausência das bandas atribuídas aos estiramentos O-H dos grupos hidroxila, os quais sofrem desprotonação na coordenação.

As bandas referentes aos estiramentos das ligações C=N, com exceção do ligante salen, são deslocadas para frequências menores em consequência da coordenação ao íon cobre(II), a qual ocasiona uma diminuição na ordem da ligação C=N. Isso é esperado uma vez que a coordenação dos nitrogênios imínicos ao cobre fazem com que haja menor densidade eletrônica no átomo de nitrogênio, devido ao uso do par de elétrons livre na coordenação (BAHAFFI et al., 2012). O contrário é observado no caso do salen uma vez que diferenças nos ângulos de torção dos ligantes podem ocasionar uma posição mais ou menos inclinada dos anéis aromáticos em relação ao plano da molécula, afetando o sistema π desta e fazendo com que exceções às tendências esperadas ocorram (NATHAN & TRAINA, 2003). Uma vez que, dentre os ligantes acíclicos, o salen é aquele com maior rigidez estrutural devido ao menor número de carbonos entre suas iminas, é esperado que os demais apresentassem uma flexibilidade conformacional maior que tal ligante, o que auxilia a explicar a tendência observada.

Nos complexos com ligantes aromáticos a mesma tendência para os acíclicos é observada, sendo que neste caso, apesar da rigidez estrutural da diimina aromática, esta é compensada pela deslocalização eletrônica no anel aromático (NATHAN & TRAINA, 2003). Ainda em relação às mesmas bandas, elas não sofrem deslocamento quando ocorre a coordenação do segundo íon cobre(II), com exceção apenas do complexo [Cu₂(salen)], no qual a frequência é deslocada para valor inferior, próximo daquele do ligante salen livre (GRUBER et al., 1968).

Com a coordenação do primeiro cobre os estiramentos das ligações C-N são deslocados para maiores energias, quando comparados com os ligantes livres. Não foi observada nenhuma tendência em relação a estes estiramentos quando se comparam os complexos mononucleares e binucleares, sendo que em cada caso a coordenação do segundo íon cobre(II) poderia vir a afetar a conformação espacial do complexo como um todo, interferindo diretamente nos valores observados para tais bandas. As ligações C-O dos compostos alifáticos, sofrem um deslocamento para maiores números de onda com a coordenação do primeiro centro metálico e um desdobramento da banda acompanhado de decréscimo do valor do número de onda quando ocorre a coordenação com o

segundo íon cobre(II). Isso é observado como regra geral para os compostos em estudo com exceção daqueles contendo o ligante salen. Para os compostos aromáticos observa-se a mesma tendência para os compostos derivados de salophen e CH₃-salophen e um deslocamento positivo para a posição das bandas do Cl-salophen, quando ocorre a coordenação do segundo íon cobre. Isso evidencia que, neste sistema em que a flexibilidade estrutural dos ligantes é menor, os efeitos eletrônicos são dominantes na posição de tais bandas.

A região não explorada na discussão dos espectros dos ligantes livres contém as bandas de estiramento das ligações metal-ligante, Cu-N, Cu-O e Cu-Cl, sendo que esta última é observada apenas nos complexos binucleares. Como as bandas ν Cu-N, ν Cu-O são geralmente fracas e podem sofrer sobreposição com bandas mais fortes, como as de deformação C-H, são bandas de difícil atribuição. Por isso, tais bandas foram atribuídas por comparação entre ligantes e complexos, uma vez que não há um consenso na literatura quanto a suas posições no espectro vibracional. As bandas ν Cu-N são atribuídas na literatura às faixas: 530 cm⁻¹ – 520 cm⁻¹ (FELÍCIO et al., 1999), 421 cm⁻¹ – 320 cm⁻¹ (LEVER & MANTOVANI, 1971), 625 cm⁻¹ – 610 cm⁻¹ (BEHERA & PRADHAN, 1989), 428 cm⁻¹ – 425 cm⁻¹. As bandas ν Cu-O são atribuídas às faixas: 485 cm⁻¹ – 450 cm⁻¹ (FELÍCIO et al., 1999), 455 cm⁻¹ – 440 cm⁻¹ (NAKAMOTO, 1986); 491 cm⁻¹ – 395 cm⁻¹ (PUSZKO et al., 2007). Algumas das variações observadas para tais bandas por comparação entre os compostos obtidos neste trabalho nos leva a atribuí-las em faixas um pouco diferentes das encontradas na literatura, como mostram as TABELAS 4.13 e 4.14.

Para as bandas ν Cu-Cl há um maior consenso na literatura, sendo que para compostos semelhantes aos discutidos nesse trabalho, tais bandas são atribuídas às faixas 344 cm⁻¹ – 325 cm⁻¹ (NIZHNIK et al., 2008) e 339 cm⁻¹ – 299 cm⁻¹ (PUSZKO et al., 2007). Estas bandas são observadas para todos os complexos binucleares na faixa entre 300 cm⁻¹ – 320 cm⁻¹, com exceção dos complexos com os ligantes salpt e salhn, os quais apresentaram tal banda em 340 cm⁻¹ e 330 cm⁻¹, respectivamente. Tal diferença nos leva a crer, mais uma vez, que os complexos binucleares obtidos com tais ligantes em suas estruturas possuem uma estrutura diferente daquela esperada para os demais compostos em estudo.

TABELA 4.13 - Atribuições tentativas das principais bandas observadas para os complexos de cobre(II) com ligantes alifáticos (cm^{-1}), de acordo com dados da literatura (GRUBER et al., 1968; FELÍCIO et al., 1999; NIZHNIK et al., 2008).

Composto	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	Cu-N	Cu-O	Cu-Cl
salen	1635;1609	1370	1283	-	-	-
[Cu(salen)]	1649;1631	1386	1302	617;580	466;441	-
[Cu ₂ (salen)]	1633;1601	1394	1301; 1283	624;618; 603;594	526;460	315
salpn	1636;1611	1385	1288; 1279	-	-	-
[Cu(salpn)]	1614 ^L	1403	1329 ^L	596;531	443;422	-
[Cu ₂ (salpn)]	1617;1599	1417	1299; 1286	599	457;428	317
saldmpn	1631;1610	1370	1277	-	-	-
[Cu(saldmpn)]	1624;1602	1394	1319	602;575	483;435	-
[Cu ₂ (saldmpn)]	1619;1599	1391	1296; 1284	632;566	507;470	303
salbn	1632;1608	1353	1284	-	-	-
[Cu(salbn)]	1620 ^L	1397	1330; 1313	615;597	466;455	-
[Cu ₂ (salbn)]	1622;1599	1405	1317; 1292	616;596	467;459	302
salpt	1632;1611	1338	1283	-	-	-
[Cu(salpt)]	1622;1601	1355	1326	616;578	473;452	-
[Cu ₂ (salpt)]	1625;1599	1348	1278	620;597	460;422	340
salhn	1632;1614	1356	1281	-	-	-
[Cu(salhn)]	1620;1599	1401	1332	615;576	459;395	-
[Cu ₂ (salhn)]	1627;1599	1403	1275	619;594	461;424	330

^L= banda larga

TABELA 4.14 - Atribuições tentativas das principais bandas observadas para os complexos de cobre(II) com ligantes aromáticos (cm^{-1}), de acordo com dados da literatura (GRUBER et al., 1968; MARQUES 1998; MARQUES, 2002).

Composto	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\nu\text{Cu}-\text{N}$	$\nu\text{Cu}-\text{O}$	$\nu\text{Cu}-\text{Cl}$
salophen	1612 ^L	1378	1276	-	-	-
[Cu(salophen)]	1608; 1577	1403	1337	617; 536	438	-
[Cu ₂ (salophen)]	1610; 1581	1388	1307; 1291	570; 540	420; 399	304
CH ₃ -salophen	1617; 1599	1371	1279	-	-	-
[Cu(CH ₃ -salophen)]	1610; 1587	1374	1330	592; 553	419; 385	-
[Cu ₂ (CH ₃ -salophen)]	1610; 1591	1383	1304; 1287	603; 555	418; 386	303
Cl-salophen	1615 ^L	1365	1278	-	-	-
[Cu(Cl-salophen)]	1610; 1575	1379	1332	584; 547	387	-
[Cu ₂ (Cl-salophen)]	1608; 1578	1377	1381; 1298	590; 551	385	304

^L = banda larga

4.2.2 - Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

Os espectros de absorção dos complexos mono e binucleares sintetizados foram obtidos, em sua grande maioria, utilizando metanol como solvente. Este solvente foi o escolhido uma vez que quase todos os compostos apresentaram uma solubilidade apreciável neste e por sua transparência na região do ultravioleta, sendo também o solvente utilizado nos ensaios cinéticos (PAVIA, 2001). Os complexos mononucleares com os ligantes salpt e salhn apresentaram baixíssima solubilidade na maioria dos solventes disponíveis, sendo estes e seus respectivos binucleares estudados em solução de dimetilformamida, para efeito de comparação. Os espectros obtidos em metanol, na faixa entre 205 nm até 1100 nm, encontram-se representados no APÊNDICE e as atribuições das bandas

observadas, embasadas por dados da literatura, encontram-se nas TABELAS 4.15 e 4.16. Quando os espectros foram obtidos utilizando DMSO ou DMF como solventes, a faixa de comprimentos de onda analisada foi de 270 – 1100 nm, respeitando a faixa de transparência desses solventes na região do ultravioleta.

A FIGURA 4.11 apresenta comparação entre os espectros eletrônicos dos complexos mono e binucleares contendo o ligante salen em suas estruturas, ambos em duas concentrações distintas: $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O uso da concentração mais baixa auxiliou na observação das bandas pertencentes à região de maior energia do espectro, as quais possuem elevadas absorvidades molares, enquanto a concentração mais alta foi utilizada na tentativa de se observar as bandas pertencentes à região de menor energia no espectro, as quais apresentam baixos valores de absorvidade molar. Não foram utilizadas concentrações mais altas que $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ porque na maioria dos compostos problemas de solubilidade impediram o preparo das soluções ou, nos casos em que a solubilização dos complexos era possível, o aumento da concentração fez com que bandas com maior absorbância encobrissem as de menor absorbância, impossibilitando assim sua observação.

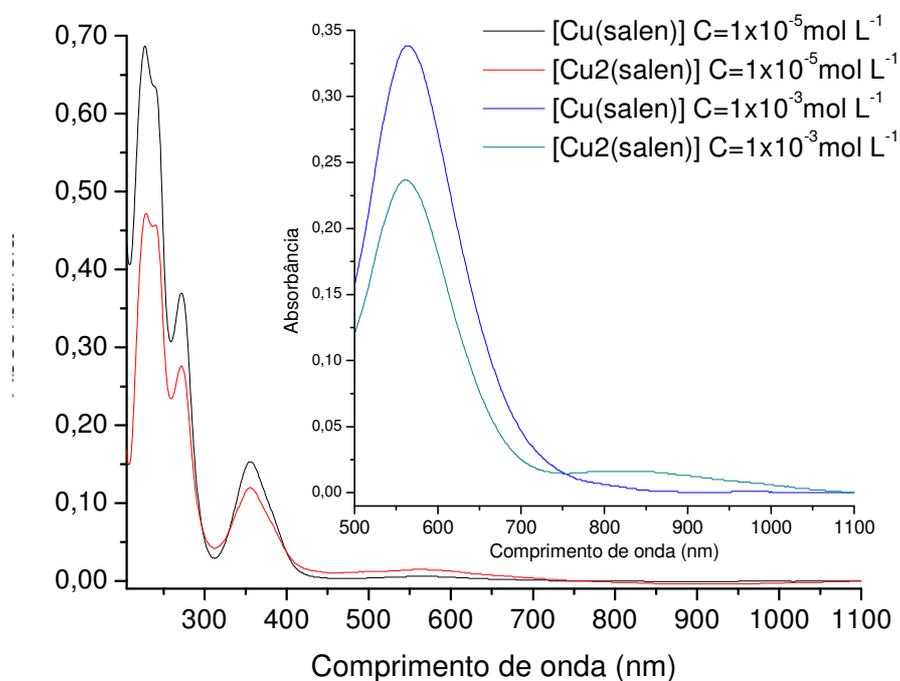


FIGURA 4.11 - Espectros eletrônicos dos complexos [Cu(salen)] e [Cu₂(salen)]; Solvente: Metanol.

Na discussão a seguir não serão feitas considerações aprofundadas a respeito dos efeitos da complexação do íon cobre(II) nas bandas do ligante livre, uma vez que os espectros de ligantes e complexos não foram obtidos utilizando o mesmo solvente, inviabilizando tal comparação. Dessa forma, a discussão que se segue terá uma maior ênfase nas diferenças espectrais entre complexos mononucleares e binucleares.

Porém, apesar de obtidos em solventes diferentes algumas diferenças nos espectros de ligantes e complexos mononucleares podem ser apontadas, as quais podem ser utilizadas como indicadores da formação do complexo. A primeira delas é o deslocamento das bandas referentes às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C=C para regiões de menor energia no espectro após a coordenação ao centro metálico. Outra diferença espectral ocasionada pela coordenação das Bases de Schiff ao íon cobre é o desaparecimento das transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ das ligações C=N. A última e não menos importante comparação a ser feita entre espectros de ligantes livres e seus respectivos complexos mononucleares é a observação de uma transição do tipo d-d nos espectros dos complexos, na região entre 560 nm e 640 nm.

As comparações mais relevantes a serem feitas em relação aos espectros de complexos mononucleares e seus respectivos binucleares está justamente em suas transições d-d. Como é de se esperar de um íon metálico com configuração eletrônica d^9 , cada um dos íons cobre(II) presentes tanto nos complexos mononucleares quanto nos binucleares possuem apenas uma transição d-d (ATKINS, et al., 2010). Ao se comparar apenas os complexos mononucleares, observa-se que a posição das bandas d-d apresenta uma correlação bastante interessante com a flexibilidade das cadeias entre as iminas. Tais transições dos complexos contendo os ligantes salen e aqueles contendo grupos diimínicos aromáticos encontram-se em regiões de maior energia, e a energia dessas bandas diminui a medida que a cadeia carbônica fica maior e mais flexível. Isso se dá devido às distorções nas geometrias dos complexos formados que deixam de possuir geometria quadrado-planar e passam a apresentar geometria tetraédrica distorcida quando a cadeia entre os grupos imínicos aumenta de 2 para 4 carbonos e, além da distorção da estrutura plana, a formação dos dímeros contendo átomos doadores iguais em posição *trans* para o [Cu(salpt)] e [Cu(salhn)] (GRUBER et al., 1968;

CHEN et al., 1999; NATHAN et al., 2003). Esta flexibilidade estrutural faz com que os valores de comprimento de onda para as bandas atribuídas às transições d-d aumentem do [Cu(salen)] para o [Cu(salbn)] e, a partir desse complexo tais valores de comprimento de onda das bandas d-d voltam a cair, sendo esta variação representada na FIGURA 4.12.

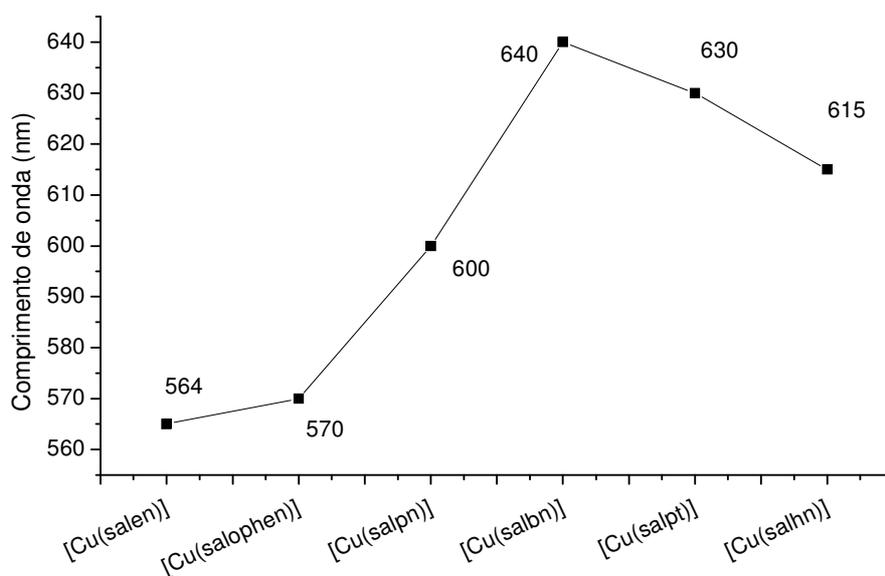


FIGURA 4.12 - Comparação dos valores de comprimento de onda das transições d-d para os complexos mononucleares de cobre(II) com o aumento da flexibilidade da cadeia carbônica entre os grupos imínicos.

Os complexos binucleares são caracterizados por apresentarem duas bandas de transições d-d, sendo a de maior energia referente ao centro de cobre(II) tetracoordenado às bases de Schiff, enquanto a de menor energia é atribuída a estas transições do centro metálico coordenado apenas aos grupos fenolato destes ligantes, cuja esfera de coordenação é completada por dois ligantes cloro. A geometria estritamente tetraédrica destes centros de cobre é atribuída justamente pela posição em que suas transições d-d são observadas no espectro, na faixa entre 790 nm e 860 nm, bem como suas baixas absorvidades molares (ATKINS, et al., 2010).

TABELA 4.15 - Atribuições para as bandas observadas dos complexos mono e binucleares de cobre(II) com ligantes contendo diiminas alifáticas na região do UV-vis (solvente metanol), de acordo com dados da literatura (GRUBER et al., 1968; FELÍCIO et al., 1999; DOS SANTOS, 2007; DE PAULO, 2011).

Complexo	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	d-d	d-d
	(C=C)	(C=C)	(C=N)	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})
	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})		
[Cu(salen)]	227 (68700)	272 (37000)	355 (15300)	565 (340)	-
[Cu ₂ (salen)]	229 (47200)	272 (27600)	356 (12000)	560 (237)	840 (16)
[Cu(salpn)]	227 (52700)	273 (27000)	359 (12100)	600 (167)	-
[Cu ₂ (salpn)]	237 (87400)	272 (49400)	356 (20300)	600 (62)	810 (36)
[Cu(saldmpn)]	223 (39100)	274 (20300)	360 (8500)	592 (165)	-
[Cu ₂ (saldmpn)]	224 (46900); 238 (43600)	273 (24900)	360 (10300)	582 (68)	806 (36)
[Cu(salb _n)]	227 (35900); 241 (36100)	274 (20600)	364 (8400)	640 (153)	-
[Cu ₂ (salb _n)]	-	272 (296000)	364 (10100)	630 (176)	800 (86)
[Cu(salpt)]*	LS	LS	310 (2100); 367 (2700)	630 (110)	
[Cu ₂ (salpt)]*	LS	LS	307 (6700); 364 (7600)	630 (102)	790 (52)
[Cu(salhn)]*	LS	LS	308 (2500); 366 (1900)	615 (106)	-
[Cu ₂ (salhn)]*	LS	LS	306 (6500); 364 (7400)	615 (85)	790 (39)

*Solvente: Dimetilformamida; LS: Limite do solvente.

TABELA 4.16 - Atribuições para as bandas observadas dos complexos mono e binucleares de cobre(II) com ligantes contendo diiminas aromáticas na região do UV-vis (solvente metanol), de acordo com dados da literatura (GRUBER et al., 1968; FELÍCIO et al., 1999, DOS SANTOS, 2007; MOTA-SILVA, 2011).

Complexo	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	d-d	d-d
	(C=C)	(C=C)	(C=N)	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})
	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})		
[Cu(salophen)]	243 (31200)	304 (22000)	419 (17500)	570 (287)	-
[Cu ₂ (salophen)]	241 (45200)	306 (32400); 340 (22300)	413 (22900)	570 (257)	860 (30)
[Cu(CH ₃ -salophen)]	260 (33500)	307 (26500) ^L	421 (22300)	580 (251)	-
[Cu ₂ (CH ₃ -salophen)]	245 (34700); 262 (3600)	343 (13600); 388 (13100)	411 (13900)	580 (145)	850 (15)
[Cu(Cl-salophen)]	230 (17900); 259 (33300)	304 (19400); 340 (18900)	426 (20400)	585 (290)	-
[Cu ₂ (Cl-salophen)]	266 (61800) (L)	343 (16900)	417 (17400)	585 (286)	850 (33)

LS = Limite do solvente; ^L = Banda larga.

As bandas d-d referentes ao centro de cobre bicoordenado à base de Schiff apresentam menor energia quando a flexibilidade estrutural dos grupos entre as iminas é menor, o que aparentemente aumenta o caráter tetraédrico do centro metálico coordenado externamente ao ligante. GRUBER e colaboradores (1968) sugeriram em seu trabalho que a tendência esperada é que com o aumento da planaridade do centro metálico tetracoordenado à base de Schiff, haja uma maior

distorção do segundo centro, enquanto o efeito contrário é esperado. Dessa forma, quanto mais distorcido o centro tetracoordenado ao ligante, mais planar será a esfera de coordenação do segundo centro de cobre, fato esse evidenciado quando analisamos os dados das TABELAS 4.15 e 4.16, nas quais se observa um aumento da energia de tal transição d-d à medida que a mesma transição do centro pertencente ao complexo mononuclear se desloca para menores energias. Com isso, para os compostos com diiminas aromáticas, são observados as menores energias para essas transições d-d. Porém, quando comparados entre si, não são observadas variações relevantes na posição de tais bandas para essa série, mesmo com os diferentes substituintes dos grupos aromáticos entre as diiminas.

4.3 - Caracterização dos complexos de ferro(III)

Foram sintetizados onze complexos mononucleares de ferro(III), sendo que, com exceção do complexo contendo o ligante salpt, existem várias fontes na literatura relativas às sínteses, caracterização e aplicações de complexos de Fe(III) envolvendo todos os demais ligantes empregados nesse trabalho, os quais não necessariamente apresentam as estruturas aqui propostas.

Os complexos obtidos, assim como os mononucleares de cobre, apresentaram-se estáveis ao ar e à água, após sintetizados. Porém, o método aplicado na síntese de tais compostos foi modificado do usualmente discutido na literatura, o qual envolve o uso de solventes tais como metanol e etanol e a precipitação dos produtos sob baixas temperaturas, uma vez que observou-se que os rendimentos gerais das síntese por esses métodos eram relativamente baixos comparados aos obtidos pelo método empregado nesse trabalho (GERLOCH & MABBS, 1967; ELMALI et al., 1993). Outra questão decisiva no abandono do método sintético da literatura foi a presença de pequenas quantidades de água em alguns desses solventes, os quais, quando em refluxo nas sínteses utilizando ligantes contendo diiminas alifáticas acabavam por ocasionar reações de quebra das bases de Schiff catalisadas pelos íons Fe(III). Tal quebra tem sido recentemente relatada na literatura com complexos de rutênio com bases de Schiff tetradentadas, e atribui-se ao fato do centro metálico fazer com que água seja adicionada à ligação C=N formando novamente a diamina e o aldeído precursores do respectivo ligante (BORDINI, 2005; SUKANYA et al., 2007).

Outro motivo também foi a possibilidade da pronta formação de compostos diméricos μ -oxo do tipo $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}\text{-O}\{\text{Fe}(\text{salen})\}]$ quando sintetizados em presença de água, como relatado por HEISTAND e coautores (1982a). Tal dimerização é tão presente na química desses compostos que é atribuída a ela a falta de estruturas cristalográficas para espécies monoméricas de cloro-complexos de ferro(III) contendo bases de Schiff tetradentadas (GERLOCH & MABBS, 1967; ELMALI et al., 1993; OYAIZU & TSUCHIDA, 2003; MAJUMDER et al., 2011). Por conta disso, não serão feitas para os complexos de ferro aqui estudados, correlações com seus estudos estruturais. Porém estudos em solução serão discutidos e comparados sempre que oportuno.

Os complexos aqui discutidos foram sintetizados com o intuito de se apresentarem como espécies pentacoordenadas contendo um ligante cloro coordenado, o qual pode ser facilmente liberado e gerar sítios de coordenação os quais poderiam vir a ser usados para coordenar o catecol, substrato de interesse desse trabalho. Tal possibilidade de coordenação foi averiguada e constatada por vários trabalhos envolvendo complexos análogos (HEISTAND et al., 1982a; HEISTAND et al., 1982b; PYRZ, et al., 1984; LLORET et al., 1986; QUE et al., 1987; LUBBEN et al., 1994).

A TABELA 4.17 apresenta os dados gerais dos complexos de ferro(III) obtidos, dos quais nenhum possui dados de análise elementar pelos mesmos motivos discutidos anteriormente. Ao compararmos os valores de pontos de fusão, ou degradação para alguns casos (TABELA 4.17), dos complexos de ferro e de seus respectivos ligantes (TABELA 4.1) podemos observar que todos os complexos de Fe(III) apresentaram pontos de fusão/degradação mais altos que seus respectivos ligantes. Porém quando comparamos tais complexos com seus análogos de cobre(II) (TABELA 4.10), é possível observar que os últimos possuem pontos de degradação/fusão maiores que aqueles contendo ferro em suas estruturas. Uma possibilidade para tal fenômeno é a existência do ligante cloro na esfera de coordenação dos complexos de ferro, os quais podem ser termicamente liberados da esfera de coordenação do ferro, levando à necessidade de menores temperaturas para fundi-los ou degradá-los.

Outra interessante observação é feita quando comparamos os complexos cujos ligantes são derivados dos isômeros *cis*- e *trans*-

cicloexanodiamina. O complexo com ligante *trans* apresenta ponto de degradação muito superior ao ponto de fusão observado para o isômero *cis*. Fenômeno semelhante foi observado em dados de análise térmica para complexos análogos, previamente estudados por nosso grupo (CAVALHEIRO et al., 2001; LEMOS et al., 2004).

TABELA 4.17 - Dados gerais dos complexos de ferro(III).

Complexo	M.M. (g/mol)	P.F. (°C)	Rend. (%)	Cor
[Fe(salen)]	375,60	267-269	83,5	Roxo
[Fe(salpn)]	389,63	68(d)	80,4	Vinho
[Fe(saldmpn)]	417,69	238-240	76,0	Roxo
[Fe(salbn)]	403,66	110(d)	51,6	Vinho
[Fe(salpt)]	417,69	102(d)	84,2	Marrom escuro
[Fe(salhn)]	431,71	86(d)	71,5	Vinho
[Fe(<i>c</i> -salcn)]	429,69	203-205	86,7	Vinho
[Fe(<i>t</i> -salcn)]	429,69	305(d)	88,5	Vinho
[Fe(salophen)]	423,65	259(d)	77,7	Verde escuro
[Fe(CH ₃ -salophen)]	437,68	135(d)	71,1	Marrom
[Fe(Cl-salophen)]	458,10	162-164	65,6	Marrom escuro

(d) = degradação.

Assim como os ligantes e os complexos de cobre(II), os complexos de ferro(III) também foram submetidos a experimentos de solubilidade, cujos resultados encontram-se sumarizados na TABELA 4.18. Comparando tais resultados aos apresentados para os ligantes, na TABELA 4.2, podemos observar que os complexos de ferro apresentam solubilidade semelhante aos seus ligantes em quase todos os solventes testados, com exceção de hexano no qual todos são insolúveis e em água, solvente no qual apenas o complexo [Fe(salpn)], mostrou-se solúvel.

Quando comparamos complexos de ferro e seus análogos de cobre(II) (TABELA 4.11), observamos que os de ferro são solúveis em uma gama maior de solventes, mesmo aqueles possuindo ligantes os quais deram origem à complexos de cobre(II) com solubilidades restritas à poucos solventes tais como os ligantes

salpt e salhn. Isso pode ser uma consequência da possibilidade dos complexos de ferro interagirem com alguns dos solventes testados, os quais são coordenantes, de forma que moléculas desses passem a ocupar sítios axiais de sua esfera de coordenação.

TABELA 4.18 - Dados de solubilidade dos complexos de ferro(III).

Complexo	Solvente						
	H ₂ O	EtOH	CH ₃ CN	Hexano	DMSO	MeOH	CHCl ₃
[Fe(salen)]	I	S	S	I	S	S	S
[Fe(salpn)]	S	S	S	I	S	S	S
[Fe(saldmpn)]	I	S	S	I	S	S	S
[Fe(salbn)]	I	PS	PS	I	S	S	S
[Fe(salpt)]	I	S	S	I	S	S	S
[Fe(salhn)]	I	S	PS	I	S	S	S
[Fe(<i>c</i> -salcn)]	I	S	S	I	S	S	S
[Fe(<i>t</i> -salcn)]	I	PS	PS	I	S	S	S
[Fe(salophen)]	I	PS	S	I	S	S	S
[Fe(CH ₃ -salophen)]	PS	S	PS	I	S	S	S
[Fe(Cl-salophen)]	I	S	S	I	S	S	S

PS – Parcialmente solúvel; S – Solúvel; I – Insolúvel.

Experimentos de condutância, realizados com os complexos de Fe(III) obtidos nos permitiram fazer algumas constatações bastante interessantes quanto a labilidade de seus grupos cloro. Os resultados obtidos para estes experimentos encontram-se sumarizados na TABELA 4.19. A maioria dos complexos foi testada em metanol, devido à sua comum solubilidade em tal solvente, bem como por se tratar do solvente escolhido para se realizar os experimentos catalíticos. Testados em tal solvente, todos os complexos apresentaram-se eletrólitos 1:1, o que indica que o ligante cloro é labilizado, sendo possivelmente substituído por uma molécula de solvente. Os valores observados para as condutâncias em metanol são próximos aos observados para espécies contendo metanol coordenado ao centro metálico de complexos de ferro(III) com bases de Schiff tetradentadas (MAJUMDER et al., 2011).

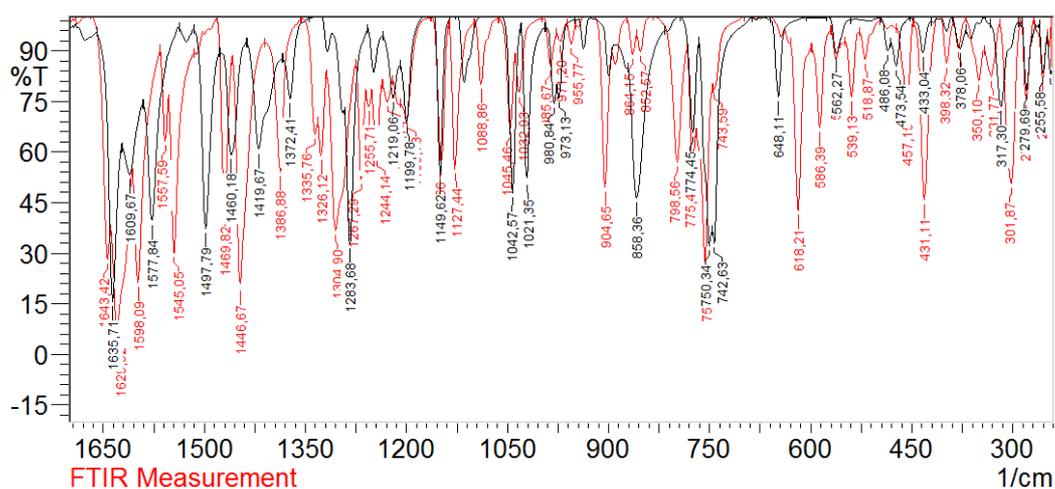
Porém, quando alguns destes complexos foram submetidos ao mesmo teste em acetonitrila, observou-se que nenhum dos complexos contendo ligantes com grupos diimínicos alifáticos se apresentou como eletrólito, não havendo então, labilização total do ligante cloro. Observou-se, porém, neste último teste que alguns complexos desta série apresentaram um valor relativamente alto de condutância, sendo possível que haja labilização de ligantes cloro de uma pequena porção destes complexos nesse solvente. Deixou-se a amostra do complexo [Fe(salpn)] quinze dias em solução nesse solvente para subseqüentes análises, porém não foram observadas variações significativas durante este período. Por outro lado, os complexos contendo grupos diimínicos aromáticos apresentaram valores de condutância bastante próximos à faixa de eletrólitos 1:1 em acetonitrila, sugerindo a labilização do ligante cloro mesmo nesse solvente. A faixa de eletrólitos 1:1 em metanol é de 62-123 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ enquanto em acetonitrila é de 57-204 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (GEARY 1971).

TABELA 4.19 - Condutância em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para os complexos de ferro(III) obtidos.

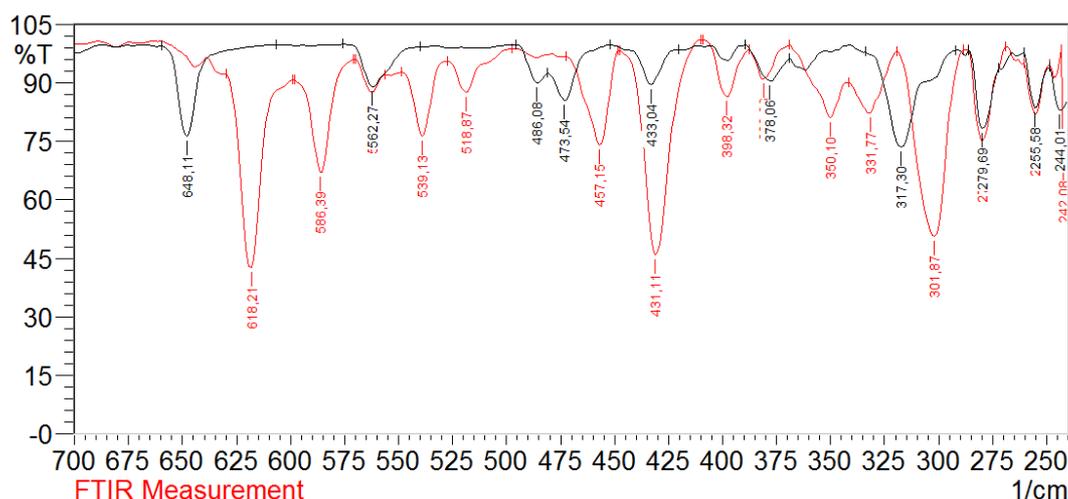
Complexo	CH ₃ CN	MeOH
[Fe(salen)]	1,26	88,55
[Fe(salpn)]	18,70	106,10
[Fe(saldmpn)]	1,38	75,66
[Fe(salbn)]	18,42	48,23
[Fe(salpt)]	13,16	102,2
[Fe(salhn)]	10,12	96,81
[Fe(<i>c</i> -salcn)]	2,68	47,28
[Fe(<i>t</i> -salcn)]	1,19	64,97
[Fe(salophen)]	46,46	106,10
[Fe(CH ₃ -salophen)]	41,83	129,60
[Fe(Cl-salophen)]	30,53	75,50

4.3.1 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A FIGURA 4.13 apresenta o espectro característico do ligante salen e de seu respectivo complexo [Fe(salen)], sobrepostos para efeito de comparação. Estes e os espectros dos demais compostos desta série encontram-se representados, separadamente, no APÊNDICE. Os espectros dos complexos de ferro foram obtidos usando-se pastilhas de Csl já que, ao contrário dos complexos binucleares de cobre, nenhuma mudança no aspecto das amostras foi detectado durante seus preparos. As atribuições das principais bandas observadas encontram-se sumarizadas na TABELA 4.20, sendo que as tendências observadas nos espectros como um todo serão brevemente discutidas a seguir.



(a)



(b)

FIGURA 4.13 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho, obtidos em pastilhas de Csl nas faixas entre (a): 1700 cm^{-1} e 240 cm^{-1} e (b): 700 cm^{-1} e 240 cm^{-1} ; em preto: ligante salen; em vermelho: complexo [Fe(salen)].

TABELA 4.20 - Atribuições tentativas das principais bandas observadas para os complexos de ferro(III) (cm^{-1}), feitas mediante comparação com dados da literatura (HEISTAND et al., 1982a; SANMARTÍN et al., 2003; ODHAMBO et al., 2012; BATTACHARJEE et al., 2012).

Complexo	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	Fe-O	Fe-N	Fe-Cl
[Fe(salen)]	1645; 1630	1385	1305	540; 520	456	301
[Fe(salpn)]	1649; 1610	1400	1301	522	417	302
[Fe(saldmpn)]	1636; 1606	1398	1304	553	445	302
[Fe(salbn)]	1653; 1601	1402	1300	518	436	303
[Fe(salpt)]	1652; 1618	1398	1289	540	420	302
[Fe(salhn)]	1653; 1616	1399	1305	517	418	303
[Fe(<i>c</i> -salcn)]	1623	1399	1317	510	417	301
[Fe(<i>t</i> -salcn)]	1635; 1626	1396	1319	509	421	291
[Fe(salophen)]	1602	1378	1311	509	375	303
[Fe(CH_3 -salophen)]	1607	1375	1309	503	384	298
[Fe(Cl-salophen)]	1598	1375	1307	496	375	302

Novamente, as bandas referentes aos estiramentos C-H em grupos CH_n , não sofrem deslocamentos ocasionados pela coordenação, enquanto que também foi notado o desaparecimento das bandas dos estiramentos O-H dos grupos hidroxila, os quais sofrem desprotonação na coordenação.

As bandas referentes aos estiramentos das ligações C=N, para os compostos contendo diiminas alifáticas apresentaram-se todas desdobradas, sendo que todos os estiramentos assimétricos apresentaram-se com energias superiores às dos ligantes livres. O mesmo foi observado para os estiramentos simétricos da mesma ligação para os complexos contendo os ligantes salen e salpn, sendo que os

demais apresentaram tais bandas com valores de número de onda bastante próximos aos apresentados pelos ligantes livres. Isto nada mais é que um reflexo da menor interação entre o íon Fe(III) e os nitrogênios imínicos comparada àquela apresentada por seus análogos de cobre(II) (HALL & WATERS, 1960; GERLOCH & MABBS, 1967; LLORET et al., 1991). Ainda observando os estiramentos referentes a tal ligação, ao compararmos os compostos aqui estudados observamos que com o aumento da cadeia entre as iminas há um aumento no valor da energia de seus estiramentos, o qual deixa de aumentar a partir do [Fe(salbn)]. Tal padrão pode indicar que com ligantes contendo de dois a quatro carbonos entre os grupos imina há uma distorção da estrutura a qual se mantém para aquelas contendo cinco e seis carbonos. Então, a tendência geral observada para os valores de número de onda para os complexos de ferro é que estes aumentam com a flexibilidade dos grupos diimínicos, sendo intermediários para àqueles compostos nos quais tais grupos são cíclicos e não-aromáticos e os valores mínimos sendo encontrados nos complexos com diiminas aromáticas, culminando na banda pertencente ao complexo [Fe(Cl-salophen)], que além de possuir diimina aromática, possui um grupo retirador de elétrons em sua estrutura.

Comparando as bandas atribuídas às ligações C-N de ligantes e seus respectivos complexos de ferro é possível constatar que todos os complexos cujos grupos diimínicos são alifáticos apresentam um aumento no valor de número de onda para esses estiramentos. Observa-se que o aumento dos números de onda para tais bandas cresce com o aumento da flexibilidade da cadeia carbônica, sendo a diferença máxima de 60 cm^{-1} para os compostos salpt e [Fe(salpt)], voltando a cair para salhn e seu complexo. Os compostos *c*-salcn e *t*-salcn e seus complexos possuem deslocamentos de tais bandas semelhantes ao observado para o ligante salen e seu respectivo complexo. Tais observações demonstram que na formação dos complexos, há um maior rearranjo para os ligantes cuja cadeia entre as iminas é maior, sendo necessária uma maior torção para que a coordenação ocorra (SANMARTÍN et al., 2003). Por outro lado, a variação de número de onda para tais bandas em complexos contendo diiminas aromáticas é quase inexistente, corroborando ainda mais tal teoria. Um aumento nos valores de número de onda também é observado para bandas do estiramento $\nu\text{C-O}$ para ligantes e complexos de Fe(III), sendo que nesse caso complexos contendo ligantes mais estruturalmente

rígidos apresentaram maiores deslocamentos de tais bandas em relação aos seus respectivos ligantes livres.

Nas atribuições das bandas referentes aos estiramentos das ligações Fe-N e Fe-O, às últimas são atribuídas bandas de energias maiores que daquelas das ligações Fe-N. Isso é explicado pela maior afinidade entre o íon Fe^{3+} e grupos fenolato do que por grupos imina. Tal observação é suportada pelos comprimentos de ligação M-N(imínico) serem de 2,01 Å e 2,10 Å para Cu(II) e Fe(III), respectivamente, enquanto M-O(fenolato) serem 1,97 Å para Cu(II) e 1,88 Å (HALL e WATERS, 1960; GERLOCH e MABBS, 1967; LLORET et al., 1991). Foram também observadas bandas do tipo Fe-Cl próximas a 300 cm^{-1} , as quais confirmam que foram obtidos compostos contendo tais ligantes em suas estruturas.

4.3.2 - Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

Foi escolhido metanol como solvente para obtenção dos espectros de absorção dos complexos de ferro, uma vez que todos os compostos apresentaram uma solubilidade apreciável neste e por sua também apreciável transparência na região do ultravioleta, sendo também o solvente utilizado nos ensaios catalíticos (PAVIA, 2001). Tais espectros encontram-se representados no APÊNDICE e as atribuições das bandas observadas, embasadas por dados da literatura, encontram-se na TABELA 4.21.

A FIGURA 4.14 apresenta comparação entre os espectros eletrônicos do complexo [Fe(Salen)] obtidos em metanol e acetonitrila na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, os quais exemplificam bem os tipos de transições e suas posições nos espectros dos demais compostos. Nesses espectros estão presentes seis bandas características desse composto. As três de maior energia são atribuídas às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ das diversas ligações C=C presentes na estrutura do composto, na faixa entre 205-300 nm (NEGORO et al., 2003; ODHIAMBO et al., 2012). As bandas, ainda na região do ultravioleta, porém de menores energias que as citadas anteriormente também são atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$, porém das ligações C=N (NEGORO et al., 2003, ODHIAMBO et al., 2012). Outra banda observada de menor coeficiente de extinção molar na região em torno de 400 nm é atribuída a uma transição do tipo transferência de carga do grupo fenolato das bases de Schiff para o metal (FUJII & FUNAHASHI, 2002; ODHIAMBO et al., 2012). É

cabível ressaltar que as bandas atribuídas até agora não sofrem deslocamentos muito drásticos em termos de suas posições ao serem analisados os espectros obtidos em metanol ou em acetonitrila.

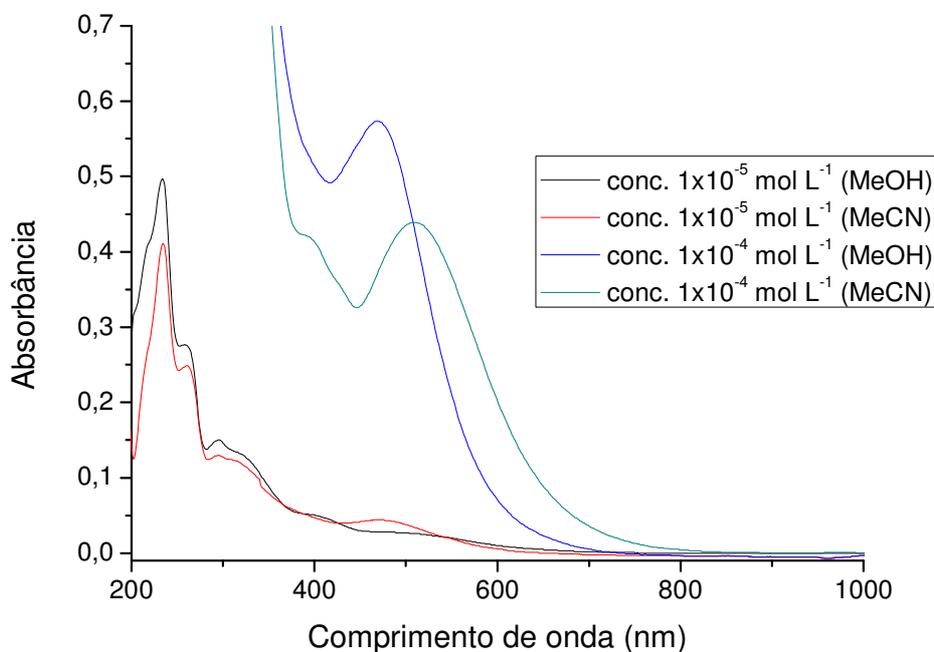


FIGURA 4.14 - Espectros eletrônicos do complexo [Fe(Salen)] obtidos em metanol e acetonitrila.

Porém, as bandas de menores energias presentes nos espectros obtidos são aquelas cuja mudança de solvente faz mais efeito. Diversas fontes da literatura atribuem estas bandas para complexos análogos aos aqui estudados como transições do tipo d-d (SARKAR & DEY, 2005; SHABANI et al., 2010; NAGAJOTHI et al., 2013). Tal atribuição nos indica que tal banda é observada em região de maior energia para o complexo quando analisado em metanol, uma vez que, como observado nos experimentos de condutância, neste solvente o ligante cloro é trocado por uma molécula de solvente (DELIGONUL et al., 2006; ODHIAMBO et al., 2012).

A escolha da acetonitrila como solvente alternativo para o estudo comparativo dos espectros eletrônicos para os compostos de ferro foi baseada no comportamento não-eletrólito que tais compostos apresentaram nesse solvente quanto às suas condutâncias. Como todos os compostos testados se apresentaram como eletrólitos 1:1 em metanol e alguns dos testados em acetonitrila mostram-se

não eletrólitos, fica óbvio que para tais compostos o ligante cloro não é labilizado nesse solvente e, portanto, o complexo se apresenta como uma espécie neutra. A grande diferença dos espectros obtidos em acetonitrila e metanol é atribuída justamente à presença do ligante cloro coordenado ao íon Fe(III) no primeiro solvente, o qual transição d-d de maior energia (470 nm) do que a banda observada no espectro em metanol (500 nm). Este último espectro é atribuído a um complexo com ligante salen, no qual duas moléculas de solvente ocupam as posições axiais da esfera de coordenação, o que é suportado por comparação com dados obtidos por complexos de ferro(III) com bases de Schiff, nos quais a esfera de coordenação é completada por duas moléculas de água ou moléculas de água e metanol (MAJUMDER et al., 2011; BATTACHARJEE et al., 2012).

É importante ressaltar que não foram observadas bandas na região próxima de 800 nm, as quais são características da formação das espécies diméricas $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}\text{-O-}\{\text{Fe}(\text{salen})\}]$ (VILLAGRÁN et al., 1997).

TABELA 4.21 - Atribuições para as bandas observadas para os complexos de Fe(III) na região do UV-vis (solvente metanol), de acordo com dados da literatura (HEISTAND et al., 1982b; FUJII & FUNAHASHI, 2002; NEGORO et al., 2003; DELIGONUL et al., 2006; MAJUMDER et al., 2011; BATTACHARJEE et al., 2012; ODHIAMBO et al., 2012).

Complexo	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) λ (ϵ_{\max})	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) λ (ϵ_{\max})	d-d λ (ϵ_{\max})	
[Fe(salen)]	234 (41100); 260 (24900); 294 (13000)	320 (11000)	400 (4900)	500 (2700)
[Fe(salpn)]	235 (35600); 261 (24600); 297 (10700)	315 (10000)	402 (3800)	543 (5000)
[Fe(saldmpn)]	233 (50400); 256 (34200)	317 (12000)	404 (4800)	536 (3800)
[Fe(salbn)]	235 (27200); 258 (19100)	322 (7600)	-	527 (2400) ^L
[Fe(salpt)]	219 (29600); 236 (30400); 258 (20500)	321 (8400)	410 (2600)	527 (2800)
[Fe(salhn)]	215 (34000); 236 (36400); 297 (7100)	322 (8500)	410 (2700)	525 (2500)
[Fe(c-salcn)]	212 (47100); 256 (22000)	314 (7500)	398 (3300)	500 (2100)
[Fe(t-salcn)]	211 (40000); 233 (36000); 257 (19000)	328 (9000)	397 (3100)	505 (2500)
[Fe(salophen)]	244 (34500); 295 (41500)	361 (21300)	425 (10200) ^O	580 (2000)
[Fe(CH ₃ -salophen)]	244 (23000); 294 (41500)	330 (20200)	420 (6800) ^O	590 (1200)
[Fe(Cl-salophen)]	212 (93000); 242 (34700); 295 (40400)	333 (29400)	430 (7200) ^O	570 (1800)

^L: Banda larga; ^O: ombro.

Os perfis observados para os espectros eletrônicos dos complexos obtidos sugerem que todos são constituídos de espécies monoméricas, uma vez que seus espectros são bastante diferentes das espécies diméricas mais comuns presentes na literatura (HEISTAND et al., 1982a; COSTES et al., 1995; VILLAGRÁN et al., 1997; NEGORO et al., 2003). De fato, os espectros aqui obtidos, apresentam grande semelhança com o espectro obtido para o complexo $[\text{Fe}(\text{Mes}_6\text{-salen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$, (FIGURA 1.10), cuja estrutura cristalográfica foi estudada como modelo estrutural da catecol dioxigenase (FUJII & FUNAHASHI, 2002).

As comparações mais relevantes a serem feitas em relação aos espectros dos complexos de ferro são relativas às suas bandas de transferência de carga ligante-metal. Observa-se que os complexos contendo dois átomos de carbono entre os grupos imínicos, $[\text{Fe}(\text{Salen})]$, $[\text{Fe}(c\text{-Salcn})]$ e $[\text{Fe}(t\text{-Salcn})]$, apresentam as maiores energias para tais bandas, o que pode ser justificado por uma maior rigidez estrutural o que ocasiona complexos com estrutura pirâmide de base quadrada, sendo que a base de Schiff ocupa as quatro posições equatoriais de forma aproximadamente planar. Os maiores valores de comprimento de onda observados para tais bandas dos complexos $[\text{Fe}(\text{Salpn})]$, $[\text{Fe}(\text{Saldmpn})]$ e $[\text{Fe}(\text{Salbn})]$ nada mais são que um efeito da distorção da geometria desses, devido ao aumento da flexibilidade estrutural dos ligantes equatoriais (SANMARTÍN et al., 2003). Porém os complexos $[\text{Fe}(\text{Salpt})]$ e $[\text{Fe}(\text{Salhn})]$ apresentaram bandas com energias intermediárias entre os compostos de estruturas mais rígidas e os demais anteriormente citados. Isso pode ser ocasionado pela formação de uma estrutura em que a base de Schiff não mais ocupe posições equatoriais na esfera de coordenação do complexo, como observado no trabalho de SANMARTÍN e colaboradores (2003) para um complexo de ferro(III) com o ligante salbn e uma molécula de acetato ligada bidentada ao centro metálico.

Ao compararmos tais bandas dos complexos supracitados cujas estruturas são mais rígidas e os complexos contendo diiminas aromáticas, constata-se que esses últimos apresentam as transições TCLM de menores energias de toda a série. Isso pode ser justificado uma vez que não somente efeitos estéreo atuam em tais compostos e o deslocamento batocrômico destas bandas em relação às demais se dá devido aos efeitos eletrônicos das diiminas aromáticas. Tal fato fica evidente ao comparar as bandas dos três complexos contendo diiminas aromáticas

em suas estruturas. Aquele contendo substituinte metil, o qual é mais eletrodoador faz com que tais bandas do complexo [Fe(CH₃-Salophen)] possuam menores energias que seu análogo não substituído, o [Fe(Salophen)], enquanto o [Fe(Cl-Salophen)] apresenta as bandas de maiores energias dos três.

4.4 - Ensaios cinéticos da atividade catecolase dos complexos binucleares de cobre(II)

Os ensaios cinéticos foram realizados apenas para os complexos binucleares, uma vez que existem relatos na literatura sobre a grande diferença entre a velocidade das reações, sendo que aquelas catalisadas por complexos mononucleares são usualmente muito mais lentas que as catalisadas por complexos binucleares (LOULOU DI et al., 2003; DE PAULO, 2011).

O substrato empregado nesses ensaios foi o 3,5-di-*terc*-butilcatecol, o qual possui baixo potencial de oxidação para sua respectiva quinona e os grupos *terc*-butil fazem com que reações indesejadas, tais como a abertura do anel, sejam evitadas ou ocorram tão lentamente ao ponto de não interferirem nos resultados destes experimentos (BELLE et al., 2000; NEVES et al., 2002). Seu produto de oxidação, a 3,5-di-*terc*-butil-*o*-benzoquinona, possui uma banda característica em 400 nm (em metanol), cuja absorvidade molar é de 1900 mol L⁻¹ cm⁻¹, que facilita acompanhar sua formação via espectroscopia de absorção na região do UV-vis (BELLE et al., 2000; FERNANDES et al., 2001; NEVES et al., 2002).

Os ensaios cinéticos foram realizados em condições de *pseudo*-primeira ordem, mantendo-se constante a concentração do catalisador em estudo e variando-se as concentrações do substrato na faixa entre 3x10⁻⁴ mol L⁻¹ e 9x10⁻³ mol L⁻¹, sendo que esta última concentração para alguns dos complexos foi removida dos cálculos, pois constatou-se que ocorreu o envenenamento do catalisador. Tal exclusão não interferiu de maneira nenhuma nos parâmetros cinéticos obtidos, uma vez que estas cinéticas apresentaram perfil de saturação bastante evidente já em 3x10⁻³ mol L⁻¹. A concentração dos complexos nos experimentos cinéticos foi de 3x10⁻⁶ mol L⁻¹, porém para os complexos [Cu₂(CH₃-salophen)] e [Cu₂(Cl-salophen)] foi utilizada concentração de 3x10⁻⁵ mol L⁻¹, pois em concentrações mais baixas estes compostos não foram capazes de acelerar a reação de oxidação do substrato.

Para obter os parâmetros cinéticos são obtidos, primeiramente, dados de velocidade inicial para cada concentração de substrato, através da equação da reta do gráfico da variação da absorbância em função do tempo, dividindo-se o resultado pelo valor de absorvidade molar. Tal equação é obtida com o programa de tratamento de dados cinéticos *Jandel Table Curve 2D* sendo obtidos os valores de velocidade inicial (v_0) em $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. Como o intuito desse experimento é a obtenção da velocidade inicial, o tempo reacional a ser analisado deve ser aquele em que o perfil cinético é o mais reto possível, uma vez que tais reações tendem a atingir um perfil de saturação após certo período de tempo. Isso ocorre quando a concentração de produto deixa de ser negligenciável, passando a influenciar na cinética da reação. Por isso, foi escolhido o tempo de 180 segundos para os ensaios cinéticos deste trabalho.

Com os valores de velocidade inicial, utiliza-se a equação de Michaelis-Menten para obter os valores de K_M , a constante de Michaelis, a qual é obtida através do gráfico da velocidade inicial (v_0) versus concentração do substrato ($[S]$) (FIGURA 4.15).

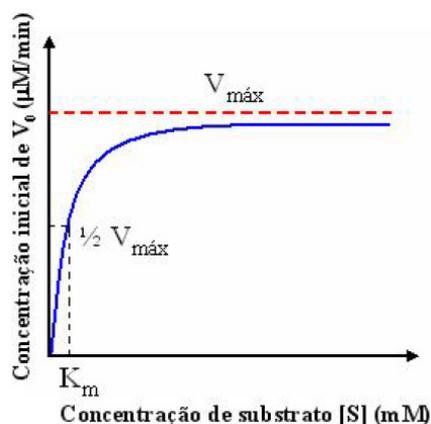


FIGURA 4.15 - Perfil de uma cinética do tipo Michaelis-Menten, representando $v_{\text{máx}}$ e K_M .

Os valores de velocidade máxima ($v_{\text{máx}}$), também obtidos por essa equação, informam quando todo o catalisador se encontra no meio reacional sob a forma do complexo catalisador:substrato, sendo desprezível a concentração do catalisador livre e a velocidade da reação não é mais dependente da concentração do substrato. A constante de Michaelis (K_M) diz a respeito da afinidade entre o

catalisador e o substrato, sendo que quanto maior seu valor menor esta afinidade. A equação abaixo é a equação de Michaelis-Menten:

$$V_0 = \frac{V_{m\acute{a}x} [S]}{K_m + [S]}$$

Através dos valores encontrados para os parâmetros representados no gráfico acima, é possível calcular vários parâmetros cinéticos tais como a constante catalítica que nos informa o número de ciclos por unidade de tempo completados por cada molécula de catalisador e a eficiência catalítica (k_{cat}/K_M), que nada mais é que a razão entre o número de ciclos realizados por cada molécula de catalisador por unidade de tempo e a afinidade entre catalisador e substrato. A FIGURA 4.16 exemplifica o perfil da cinética utilizando o complexo [Cu₂(salen)] como catalisador. Os demais gráficos encontram-se representados no APÊNDICE.

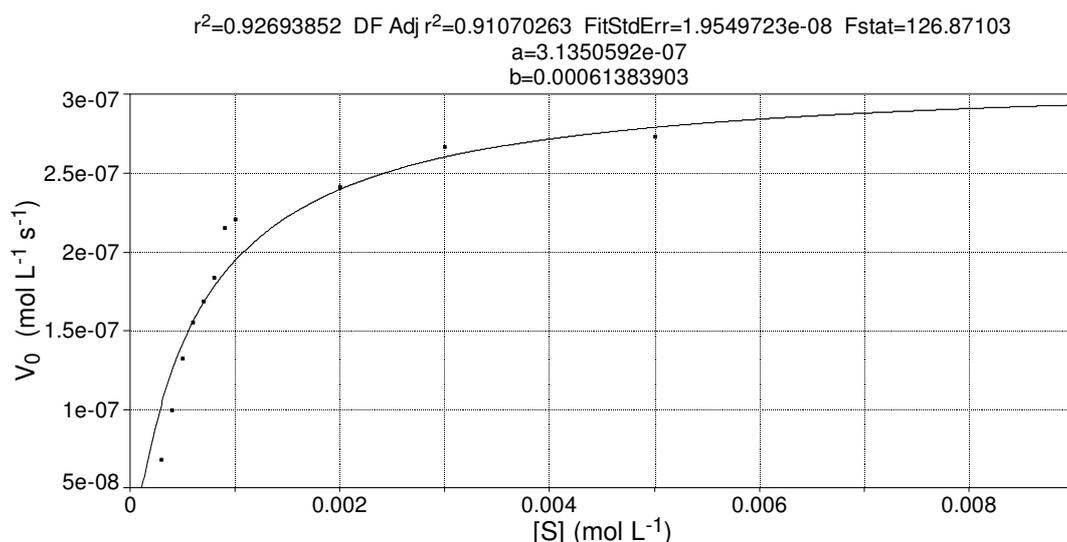


FIGURA 4.16 - Dependência da velocidade da reação catalisada pelo complexo [Cu₂(salen)] em função da concentração do substrato obtida com o programa *Jandel Table Curve 2D*, sendo que os valores de $v_{m\acute{a}x}$ e K_M são os valores de a e b , respectivamente.

Os parâmetros cinéticos obtidos para cada um dos complexos testados, sumarizados na TABELA 4.22, nos permitem fazer algumas considerações e comparações quanto à eficiência dos catalisadores e a interação entre catalisadores e substrato. De modo geral, todos os catalisadores são bons modelos

da enzima catecol oxidase, uma vez que a velocidade máxima da oxidação não catalisada do substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol, obtida na literatura é de aproximadamente $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, estando uma ordem de grandeza abaixo dos complexos aqui testados (NEVES et al., 2002). Por comparação de suas eficiências catalíticas, constata-se que o complexo mais eficiente estudado neste trabalho é o $[\text{Cu}_2(\text{salophen})]$. Este composto apresenta eficiência catalítica de aproximadamente $100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ maior que o segundo composto mais ativo deste trabalho, o $[\text{Cu}_2(\text{salpt})]$. A eficiência catalítica de tal composto é atribuída a sua maior afinidade pelo substrato. Compostos como $[\text{Cu}_2(\text{salpn})]$ e $[\text{Cu}_2(\text{salbn})]$, apesar de apresentarem valores de k_{cat} muito semelhantes aos do $[\text{Cu}_2(\text{salophen})]$, possuem um valor de afinidade pelo substrato aproximadamente 50% menor que este, o que diminui sua eficiência catalítica. Da mesma forma, os compostos com afinidade pelo substrato semelhante a este catalisador, $[\text{Cu}_2(\text{salpt})]$ e $[\text{Cu}_2(\text{salhn})]$, apresentaram valores de constante catalítica inferiores, sendo, portanto menos eficientes. A FIGURA 4.18 representa os valores de eficiência catalítica de cada um dos catalisadores estudados, para efeito de comparação.

TABELA 4.22 - Parâmetros cinéticos obtidos para as reações de oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol utilizando complexos binucleares de cobre(II) como catalisadores a 25 °C.

Complexo	v_{max} ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_{cat} (s^{-1})	K_M (mol L^{-1})	k_{cat}/K_M ($\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
$[\text{Cu}_2(\text{salen})]$	$3,14 \times 10^{-7}$	0,105	$6,14 \times 10^{-4}$	170
$[\text{Cu}_2(\text{salpn})]$	$4,04 \times 10^{-7}$	0,135	$6,94 \times 10^{-4}$	194
$[\text{Cu}_2(\text{saldmpn})]$	$2,88 \times 10^{-7}$	0,096	$6,33 \times 10^{-4}$	152
$[\text{Cu}_2(\text{salbn})]$	$3,92 \times 10^{-7}$	0,131	$7,83 \times 10^{-4}$	167
$[\text{Cu}_2(\text{salpt})]$	$2,38 \times 10^{-7}$	0,079	$3,42 \times 10^{-4}$	232
$[\text{Cu}_2(\text{salhn})]$	$3,16 \times 10^{-7}$	0,067	$3,99 \times 10^{-4}$	167
$[\text{Cu}_2(\text{salophen})]$	$3,52 \times 10^{-7}$	0,117	$3,60 \times 10^{-4}$	326
$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{-salophen})]$	$3,14 \times 10^{-7}$	0,010	$7,43 \times 10^{-4}$	14
$[\text{Cu}_2(\text{Cl-salophen})]$	$4,59 \times 10^{-7}$	0,015	$9,15 \times 10^{-4}$	17

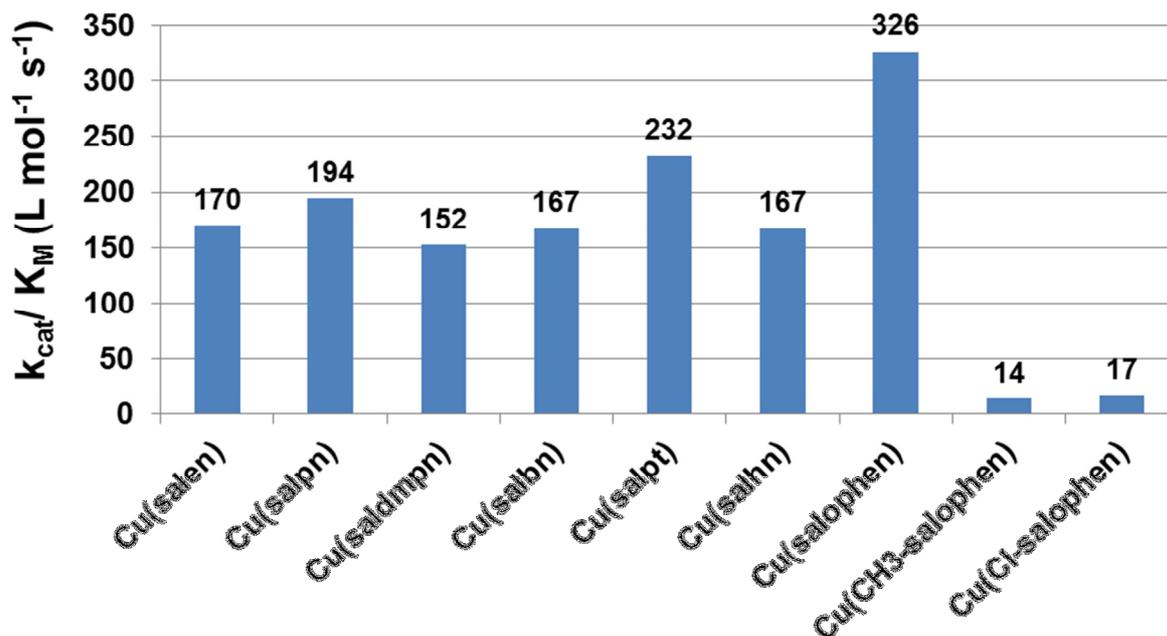


FIGURA 4.17 – Eficiência catalítica dos compostos binucleares de cobre(II).

Comparando os resultados dentre os compostos com grupos alifáticos entre as diiminas, podemos notar que com o aumento da flexibilidade das bases de Schiff, há um aumento gradual no valor de K_M , o qual culmina no complexo [Cu₂(salbn)]. Isso indica que o aumento da flexibilidade, de dois até quatro carbonos entre os grupos imina, faz com que a afinidade catalisador:substrato diminua, o que pode ser explicado tanto pela distorção da geometria quadrado-planar do cobre tetracoordenado à base de Schiff, bem como um possível impedimento estérico da aproximação do substrato ocasionado pela maior cadeia carbônica. Por outro lado, com o aumento da cadeia para cinco e seis carbonos, há um decréscimo para quase metade do valor das K_M em comparação com as anteriormente observadas. Isto demonstra que, a partir de cinco carbonos na cadeia, a maior flexibilidade aumenta a afinidade catalisador:substrato. Porém, analisando também os valores de k_{cat} , observamos que esta maior afinidade diminui os valores desta constante. Comparações entre as esferas de coordenação desses dois últimos complexos e os demais são difíceis de serem feitas com precisão já que, como discutido anteriormente, as estruturas de seus precursores mononucleares são bastante diferentes das dos demais, formando espécies binucleares com átomos doadores iguais em posição *trans* um ao outro, lembrando a esfera de coordenação do

complexo previamente estudado em nosso grupo por MIDÕES e colaboradores (2008) (FIGURA 1.8(a)).

Dentro ainda da série de compostos contendo diiminas alifáticas, observa-se que o composto com o ligante saldmpn possui eficiência catalítica menor que seu análogo com salpn, como esperado, uma vez que os grupos metil poderiam exercer um impedimento estérico para a aproximação do substrato. Porém ao comparar os valores de K_M dos dois complexos, observa-se que a afinidade com o substrato é um pouco maior para este composto, contradizendo a teoria de que sua menor eficiência esteja relacionada à dificuldade de aproximação do substrato.

Quando analisamos os compostos com grupos aromáticos entre as iminas, observamos que, independentemente do tipo de efeito eletrônico ocasionado pelos substituintes, a presença destes faz com que as constantes catalíticas e suas eficiências catalíticas caiam consideravelmente, não havendo grandes mudanças na K_M , em relação aos demais compostos estudados. O que se pode constatar ao se comparar os dados cinéticos para a série de compostos com diiminas aromáticas é que os compostos $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{-salophen})]$ e $[\text{Cu}_2(\text{Cl-salophen})]$ apresentaram valores de K_M que são, respectivamente, cerca do dobro e do triplo do valor dessa constante para o composto com ligante não substituído. Isso indica que os substituintes fazem com que a afinidade entre o catalisador e o substrato seja diminuída ao ponto de prejudicar a eficiência catalítica como um todo.

A TABELA 4.23 apresenta os dados cinéticos obtidos para alguns compostos de cobre(II) com atividade catecolase estudados em nosso grupo, para o $[\text{Cu}_2(\text{salophen})]$, bem como para alguns encontrados na literatura cujas atividades catalíticas e/ou estruturas sejam de interesse para comparações. Todos os compostos descritos nas comparações a seguir possuem suas estruturas representadas na FIGURA 4.18.

TABELA 4.23 - Parâmetros cinéticos obtidos para as reações de oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol utilizando complexos de cobre(II) da literatura como catalisadores.

Complexo	k_{cat} (s^{-1})	K_M ($mol\ L^{-1}$)	k_{cat}/K_M ($L\ mol^{-1}\ s^{-1}$)
[Cu2(salophen)]	0,1170	$3,60 \times 10^{-4}$	326
MOTA-SILVA 2011	0,0400	$3,04 \times 10^{-4}$	131
BUCALON 2014	0,128	$1,87 \times 10^{-4}$	679
CAMARGO et al., 2013	0,0160	$3,50 \times 10^{-3}$	5
BANU et al., 2008	9,0000	$2,30 \times 10^{-3}$	3913
Catecol Oxidase*	2293	$2,50 \times 10^{-3}$	917200

*EICKEN et al., 2001.

Ao compararmos o melhor catalisador descrito neste trabalho, com os dois melhores catalisadores binucleares até então estudados por nosso grupo (FIGURA 4.18 (a) e (b)), observamos que a diferença na eficiência catalítica reside no k_{cat} e no K_M , respectivamente. Em relação a tais comparações, observa-se que a diferença estrutural entre o composto de MOTA-SILVA (2011) (FIGURA 4.18 (a)) e o composto aqui discutido é que o primeiro possui diimina cíclica alifática, enquanto o último possui diimina aromática. Em termos cinéticos a diferença da eficiência catalítica desses dois compostos reside na maior constante catalítica do composto aqui estudado, a qual é quase três vezes maior que a do complexo de MOTA-SILVA (2011), sendo que as afinidades catalisador:substrato encontram-se na mesma ordem de grandeza. Quando comparamos estruturalmente o melhor catalisador aqui discutido e o melhor composto estudado por BUCALON (2014) (FIGURA 4.18 (b)), observa-se que além da assimetria do grupo diimínico do último, ainda há a presença de dois grupos etoxi adjacentes aos grupos fenolatos, os quais são responsáveis pela formação do complexo binuclear. Comparando os resultados de suas cinéticas, podemos observar que suas constantes catalíticas possuem valores muito próximos, porém a diferença da eficiência catalítica entre tais compostos advém da maior afinidade pelo substrato provavelmente ocasionada pelos grupos etoxi.

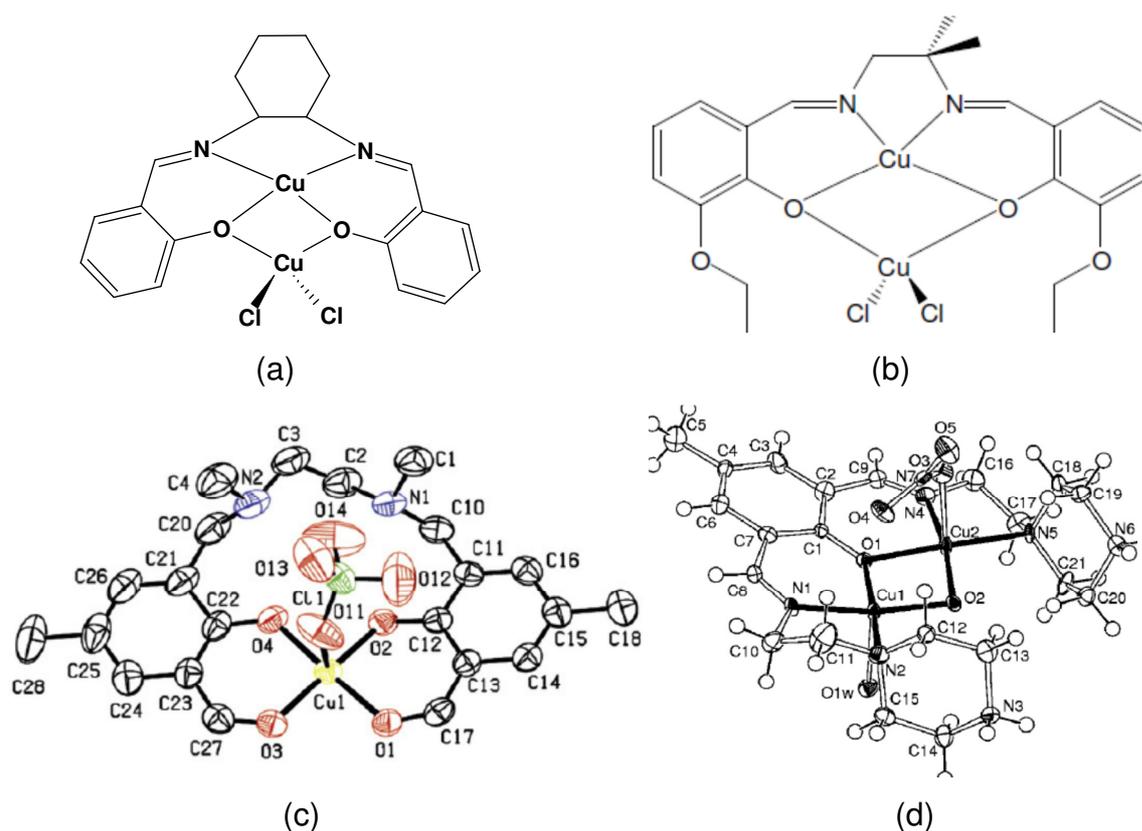


FIGURA 4.18 - Estruturas de quatro catalisadores da oxidação de catecóis encontrados na literatura: (a) MOTA-SILVA 2011; (b) BUCALON 2014; (c) CAMARGO et al., 2013; (d) BANU et al., 2008.

Cabe também comparar os resultados do catalisador $[\text{Cu}_2(\text{salophen})]$ com os do complexo derivado dos mesmos reagentes usualmente utilizados para formar o salen, formando um complexo no qual os nitrogênios não interagem com o centro metálico (FIGURA 4.18 (c)). Este composto mononuclear apresentou boa eficiência catalítica, porém bastante inferior às espécies binucleares, corroborando a observação de que compostos binucleares são mais efetivos neste tipo de catálise (CAMARGO, et al., 2013). Ao compararmos também o $[\text{Cu}_2(\text{salophen})]$ com o melhor catalisador até então descrito na literatura (FIGURA 4.18 (d)), observa-se que o composto de BANU e colaboradores (2008) possui eficiência catalítica mais de dez vezes maior que o composto aqui descrito. Isso pode ser consequência da maior constante catalítica e da menor afinidade catalisador:substrato de tal composto, comparável à da própria catecol oxidase.

Quando comparamos os compostos obtidos em nosso grupo com os compostos da literatura supracitados, observamos que em termos de síntese nossos

compostos constituem uma alternativa barata para potenciais aplicações como, por exemplo, no desenvolvimento de sensores para identificação de compostos contendo grupo catecol em suas estruturas. Tal constatação vem da sua simplicidade sintética, envolvendo poucas etapas e rendimentos razoavelmente elevados, além dos compostos serem sintetizados através de reagentes relativamente baratos.

4.5 - Ensaios catalíticos dos complexos de ferro(III)

Muitos exemplos de complexos de ferro(III) contendo bases de Schiff tetradentadas ou ligantes análogos são encontrados como modelos miméticos do sítio ativo da enzima catecol dioxigenase intradiol na literatura (HEISTAND et al., 1982a; HEISTAND et al., 1982b; PYRZ, et al., 1984; LLORET et al., 1986; LUBBEN et al., 1994; MIALANE, et al., 1997). Porém, a grande maioria trata de estudos de compostos modelo da possível estrutura do sítio ativo e da forma de interação entre o substrato e centro metálico desse sítio, sendo exemplos de complexos com tais ligantes que realmente apresentem atividade catalítica semelhante à enzima são raros e os existentes são usualmente lentos (VISWANATHAN, *et al.*, 1998). Com o intuito de averiguar se haveria a formação de mais de um produto nas reações catalisadas pelos complexos de ferro(III), as reações catalíticas dos complexos [Fe(salophen)], [Fe(Cl-salophen)], [Fe(*c*-salcn)] e [Fe(*t*-salcn)], utilizando O₂ como oxidante, foram acompanhadas por cromatografia em fase gasosa. A FIGURA 4.19 apresenta o cromatograma obtido para o complexo [Fe(Cl-salophen)], sendo os demais cromatogramas apresentados no APÊNDICE.

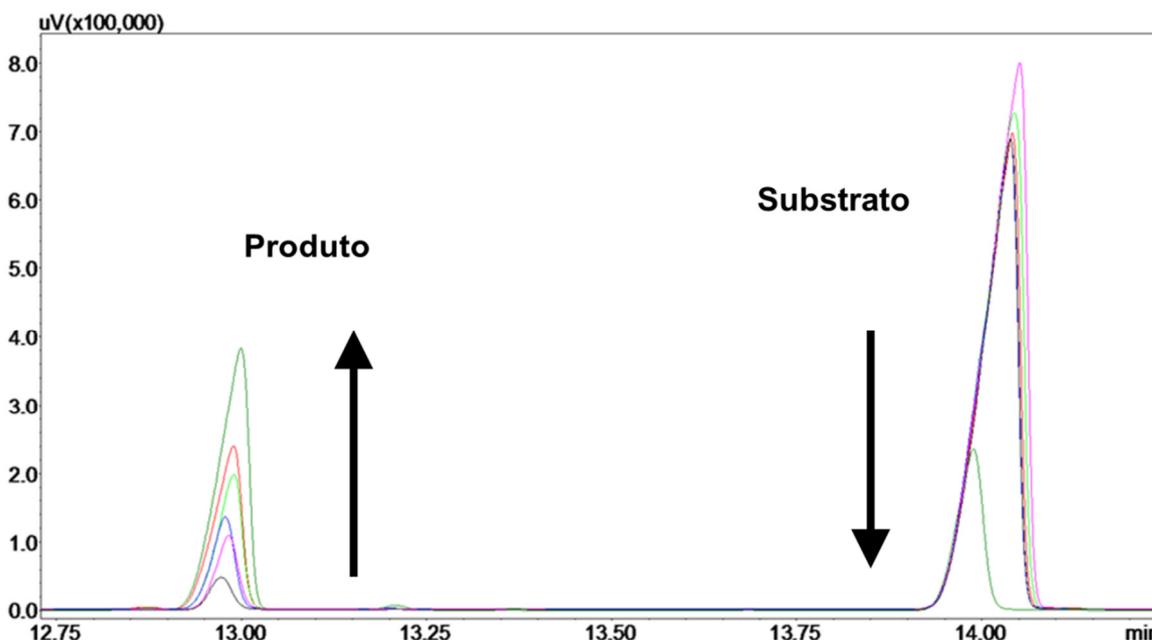


FIGURA 4.19 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Fe(Cl-salophen)], por cromatografia em fase gasosa. Solvente: Metanol.

Nenhum dos quatro compostos testados catalisou a formação de mais do que um produto, sendo o único produto formado a 3,5-di-*tert*-butil-*o*-benzoquinona, confirmado por análise do padrão desse composto por essa mesma técnica. Por isso, o método de acompanhamento das reações catalíticas dos demais complexos foi alterado, passando a ser feito mediante espectroscopia de absorção na região do UV-vis, acompanhando a formação do produto pelo aparecimento de sua banda característica em 400 nm (BELLE et al., 2000; FERNANDES et al., 2001; NEVES et al., 2002). Com a concentração de substrato fixa em 1×10^{-3} mol L⁻¹, as porcentagens de conversão para cada catalisador foram calculadas mediante ao máximo de absorbância possível para o caso de uma conversão de 100 % do substrato. A FIGURA 4.20 exemplifica o acompanhamento da reação de oxidação do substrato, catalisada pelo complexo [Fe(salen)]. Os valores de conversão obtidos em ambos os métodos de análise encontram-se sumarizados na TABELA 4.24 e representados na FIGURA 4.21.

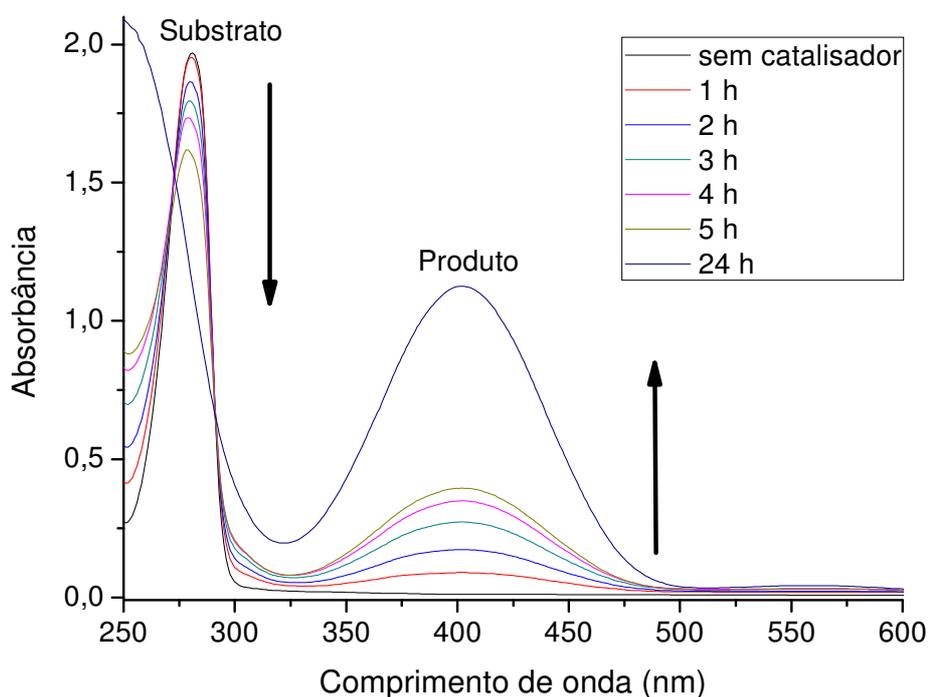


FIGURA 4.20. Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Fe(salen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Solvente: Metanol.

Além de se tratar de conversões lentas, alguns catalisadores apresentaram conversões ao produto inferiores a 50 %. Porém, analisando os dados contidos na TABELA 4.24, notam-se tendências bastante interessantes quanto às porcentagens de produto obtidas ao final de 24 horas de reação. Observa-se um aumento de tal porcentagem ao se aumentar a cadeia carbônica entre as iminas de dois para três carbonos, sendo que o composto [Fe(Saldmpn)] apresenta conversão menor que os dois primeiros, indicando que seus grupos metil podem estar causando repulsão ao substrato. O composto [Fe(Salbn)] é aquele que possui a menor taxa de conversão de todos os compostos de ferro testados, sendo que tais conversões voltam a subir desse composto até o [Fe(Salhn)], o qual possui a maior taxa de conversão entre os compostos contendo diiminas acíclicas. Tal tendência indica que um aumento de dois para três carbonos aumenta a flexibilidade da estrutura do complexo de forma a melhorar sua atividade catalítica. A partir do complexo contendo salbn, observa-se pela comparação de seus espectros

eletrônicos que há uma torção estrutural observada nas bandas de TCLM. Isso leva a crer que, por se tratar do composto a apresentar tal torção com a menor flexibilidade na cadeia carbônica, a interação com o substrato pode ser menor em comparação com os outros compostos com número maior de carbonos nessa cadeia. Essa teoria é justificada pela crescente taxa de conversão com o aumento da cadeia até o [Fe(salhn)].

TABELA 4.24 - Porcentagem de conversão do 3,5-di-*terc*-butilcatecol em sua respectiva quinona, catalisada por complexos de Fe(III), utilizando oxigênio molecular como oxidante; T = 25 °C; Solvente metanol. Reações acompanhadas por cromatografia em fase gasosa ou por espectroscopia de absorção na região do UV-vis.

Complexo	[Quinona] (%)					
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	24 h
[Fe(salen)]	4,5	8,7	13,7	17,5	19,8	62,5
[Fe(salpn)]	9,1	14,2	19,3	23,5	27,4	70,9
[Fe(saldmpn)]	9,1	12,8	17,8	-	24,6	50,8
[Fe(salbn)]	5,5	7,2	10,8	13,1	15,4	39,8
[Fe(salpt)]	17,5	-	33,7	37,0	39,9	61,0
[Fe(salhn)]	16,6	24,8	31,2	36,8	42,2	75,0
[Fe(<i>c</i> -salcn)]	0,7	0,8	2,0	2,9	3,5	89,6
[Fe(<i>t</i> -salcn)]	0,0	2,0	5,5	8,3	12,3	80,2
[Fe(salophen)]	11,7	17,7	23,1	28,5	34,6	61,3
[Fe(CH ₃ -salophen)]	5,7	7,9	11,7	13,2	17,5	49,5
[Fe(Cl-salophen)]	4,4	7,5	11,6	15,0	20,5	65,2

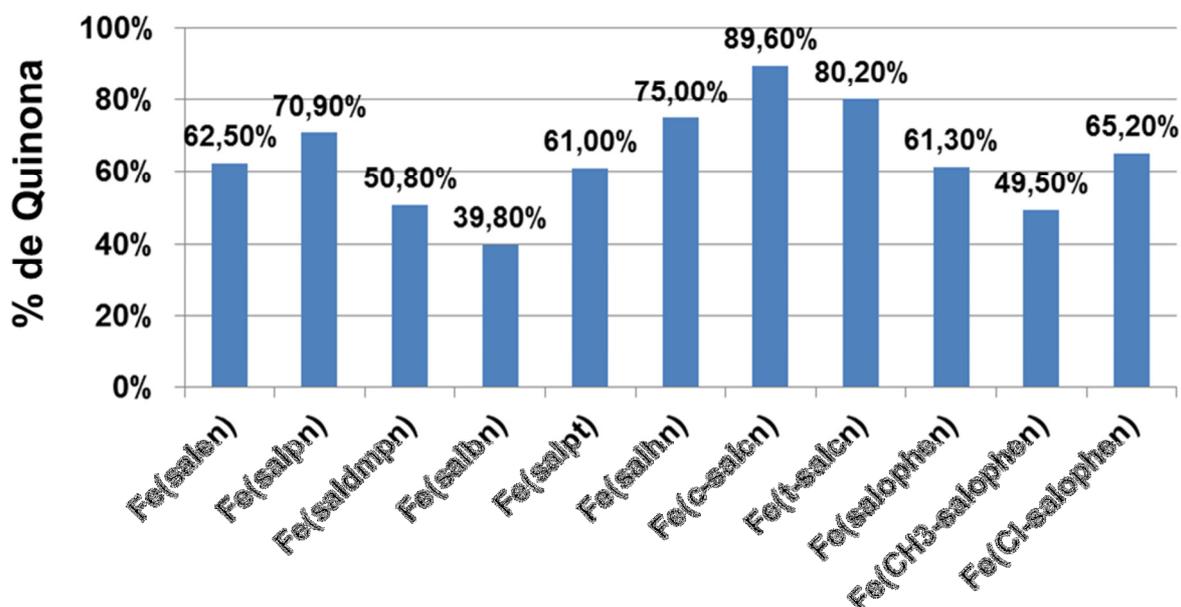


FIGURA 4.21 – Porcentagens de conversão do 3,5-di-*tert*-butilcatecol à sua respectiva quinona catalisada pelos compostos de ferro(III).

Ao analisarmos os complexos contendo diiminas aromáticas, observamos que os valores de conversão de substrato para sua respectiva quinona são governados por efeitos eletrônicos, uma vez que mudanças na geometria do complexo não são possíveis. Observa-se que em relação ao [Fe(salophen)] o composto contendo substituinte metil no anel entre as iminas apresentou conversões inferiores, enquanto o composto contendo o substituinte cloro apresentou a maior conversão dos três. Tal observação corrobora a teoria de que substituintes capazes de ocasionar um aumento do caráter de ácido de Lewis do centro metálico de complexos análogos melhora a atividade catalítica do complexo (WHITE et al., 1984; QUE et al., 1987; COX & QUE, 1988; JANG et al., 1991).

De todos os compostos, os melhores catalisadores aqui testados são o [Fe(*c*-salcn)] e o [Fe(*t*-salcn)], respectivamente, os quais apresentam diiminas cujas estruturas apresentam rigidez intermediária entre o [Fe(salophen)] e o [Fe(salen)], excluindo da explicação a influência de efeitos da distorção da geometria. Porém, ao observar as porcentagens de quinona formadas nas cinco primeiras horas de reação para todos os complexos, observa-se que os dois melhores catalisadores após vinte e quatro horas de reação apresentam as piores conversões nas cinco primeiras horas. A enorme mudança no valor de conversões entre cinco e vinte e quatro horas de reação pode ser decorrente de um processo de ativação que estes complexos

passam ao longo desta, o qual leva a formar a real espécie cataliticamente ativa. Porém, sem dados referentes à interação entre catalisadores e substratos ou catalisadores e O_2 fica bastante complicado afirmar as razões pelas quais esses complexos foram os melhores aqui testados, bem como qual espécie cataliticamente ativa é formada.

Dois exemplos de complexos os quais se apresentaram como modelos funcionais da catecol dioxigenase intradiol foram publicados por COX e QUE (1987) e por JANG et al., 1991, sendo representados na FIGURA 4.22 (a) e FIGURA 4.22 (b), respectivamente. Estes apresentaram porcentagens de ácido mucônico de 97% e 98%, respectivamente, em relação à concentração inicial de substrato. Porém, as reações foram deixadas até praticamente completar a conversão, sendo o tempo reacional em torno de quatro a seis dias, não sendo o tempo exato descrito nos artigos.

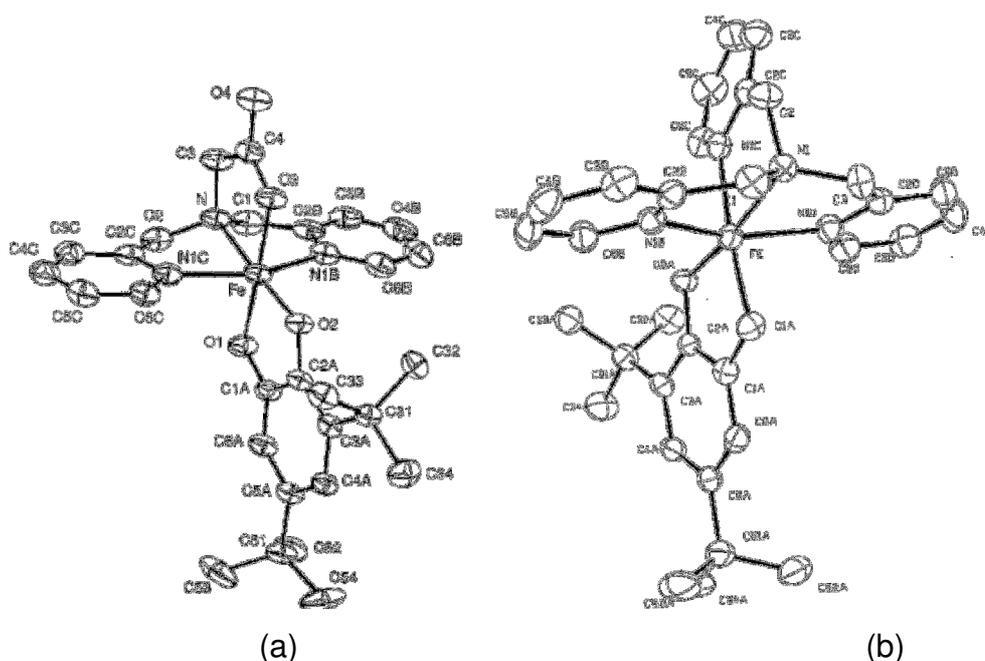


FIGURA 4.22 - Estruturas de dois modelos funcionais da catecol dioxigenase intradiol: (a) COX e QUE, 1987; (b) JANG et al., 1991.

5 - CONCLUSÕES

As bases de Schiff e seus respectivos complexos de cobre(II) e ferro(III) foram sintetizados com rendimentos satisfatórios. Destes compostos, nove complexos binucleares de cobre(II) e onze complexos de ferro(III) foram avaliados como modelos funcionais das enzimas catecol oxidase e catecol dioxigenase intradiol, respectivamente.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho e a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível foram de grande auxílio na confirmação da formação dos complexos, por comparação entre as bandas características de ligantes livres e seus respectivos complexos mononucleares de cobre(II) e ferro(III), bem como por comparação entre espectros dos complexos mono e binucleares de cobre(II).

A eficiência como catalisadores na oxidação do 3,5-diterc-butilcatecol dos complexos binucleares de cobre(II) foi testada mediante ensaios cinéticos em condições de *pseudo*-primeira ordem. Comparando os parâmetros cinéticos dentre os compostos estudados, o melhor catalisador obtido nesse trabalho é o [Cu₂(salophen)], cuja diimina é aromática e não substituída. Porém, os efeitos da distorção das geometrias com o aumento da flexibilidade das bases de Schiff faz com que a afinidade catalisador:substrato diminua para compostos com diiminas contendo entre dois e quatro carbonos. Porém, a partir de cinco carbonos na cadeia, a maior flexibilidade aumenta tal afinidade, a expensas de uma perda nos valores das constantes catalíticas.

Nos ensaios cinéticos de complexos com os grupos diimínicos aromáticos, ficou claro que a presença de substituintes no anel diimínico ocasiona a perda da eficiência catalítica, independentemente do seu caráter eletrônico. Tal perda é atribuída à diminuição da afinidade entre catalisador e substrato, prejudicando a eficiência catalítica.

Nos ensaios catalíticos para os compostos de ferro(III), não se observou a formação do produto da quebra do anel do substrato, sendo estes compostos então estudados por suas atividades na oxidação do substrato à sua respectiva quinona. Apesar de apresentarem conversões lentas e em alguns casos inferiores a 50 %, foi possível notar tendências bastante interessantes quanto às porcentagens de produto obtidas ao final de vinte e quatro horas de reação em

relação a aspectos estruturais dos catalisadores. Observa-se um aumento de tal porcentagem ao se aumentar a cadeia carbônica entre as iminas de dois para três carbonos. Porém o aumento subsequente da cadeia faz com que o valor mínimo de conversões de toda a série seja atingido para o [Fe(Salbn)], sendo que tais conversões voltam a subir desse composto até o [Fe(Salhn)]. No caso dos compostos diimínicos aromáticos, os valores de conversão são governados por efeitos eletrônicos, sendo que o composto contendo o substituinte cloro apresentou a maior conversão dos três.

Apesar das tendências interessantes observadas quanto as atividades catalíticas em relação às estruturas dos catalisadores, os melhores catalisadores aqui testados são o [Fe(*c*-salcn)] e o [Fe(*t*-salcn)], respectivamente, cujas estruturas possuem rigidez semelhante aos compostos de menores cadeias diimínicas. Por outro lado, observa-se que estes dois catalisadores apresentaram as piores conversões ao longo das cinco primeiras horas de reação, o que sugere que estes podem estar sujeitos a um processo de ativação.

6 - PERSPECTIVAS FUTURAS

Com os resultados obtidos para a relação entre aspectos estruturais e catalíticos obtidos para os compostos discutidos nesta tese, muito pouco foi concluído, o que transforma a busca por explicações de tais aspectos desses compostos em, pelo menos, duas linhas de pesquisa. Contudo, fica como norte para perspectivas para um futuro um tanto quanto mais próximo, a resolução e confirmação de alguns aspectos estruturais destes compostos. Obviamente, a melhor forma de fazer um estudo estrutural seria mediante difração de raios X por monocristal, o que requer a formação de monocristais adequados para tanto. Porém, segundo diversos aspectos discutidos ao longo dessa tese, bem como por experiência em tentativas sem sucesso, a formação desses cristais não é tarefa fácil para esses complexos.

Portanto, um dos primeiros passos para tanto seria o estudo das propriedades magnéticas e eletroquímicas dos compostos aqui discutidos. Com dados de ressonância paramagnética eletrônica, questões relativas à mudança de conformação sugerida para os complexos binucleares de cobre contendo diaminas com cadeias de cinco e seis carbonos, em relação às demais, poderiam ser sanadas, bem como de grande auxílio na interpretação das esferas de coordenação dos diferentes centros de cobre de todos os binucleares aqui discutidos. Tal técnica seria também de grande auxílio na elucidação das mudanças da esfera de coordenação para os complexos de ferro com as mudanças das estruturas das bases de Schiff empregadas em suas sínteses. Não somente em termos das estruturas dos complexos, a interação entre catalisadores e substrato também poderia ser acompanhada por tal técnica, auxiliando compreender os efeitos desta na estrutura eletrônica do centro metálico.

Estudos eletroquímicos seriam de grande auxílio também, uma vez que auxiliariam a observar o efeito das diferentes estruturas dos complexos nos potenciais redox de seus centros metálicos. Tais informações serão de grande auxílio na explicação de tendências observadas em suas atividades catalíticas.

Em termos de ensaios cinéticos e catalíticos, o *screening* dos catalisadores sintetizados nessa tese com diversos outros tipos de catecóis e fenóis seria bastante interessante, uma vez que permitiria analisar os aspectos estruturais e eletrônicos do substrato na atividade catalítica desses complexos. Além desse

screening, o emprego de outras espécies oxidantes tais como peróxido de hidrogênio poderia ocasionar mudanças em suas eficiências catalíticas. O estudo desse oxidante com complexos de ferro(III) em presença de catecol constitui o estudo de modelos miméticos de outra enzima, a peroxidase, a qual é capaz de degradar peróxido formando quinona.

Também seria de grande interesse aplicar esses catalisadores em sistemas de detecção ou degradação de compostos fenólicos ou contendo grupos semelhantes ao catecol, uma vez que além de baratos, os complexos binucleares de cobre(II) são bastante eficientes como catalisadores da oxidação de catecol. Como primeiro passo, para tanto, seria interessante a produção de eletrodos modificados com tais compostos os quais poderiam ser empregados como detectores de compostos difenólicos de interesse industrial, ambiental e/ou farmacêutico.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, L. T.; MOTA, R. V.; LAJOLO, F. M. & GENOVESE, M. I. "Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L.". Ciênc. Tecnol. Aliment., **27**: 394, 2007.

ABU-OMAR, M.; LOAIZA, A. & HONTZEAS, N. "Reaction mechanisms of mononuclear non-heme iron oxygenases". Chem. Rev., **105**: 2227, 2005.

ANDRADE, L. S.; LAURINDO, E. A.; DE OLIVEIRA, R. V.; ROCHA-FILHO, R. C. & CASS, Q. B. "Development of a HPLC method to follow the degradation of phenol by electrochemical or photoelectrochemical treatment". J. Braz. Chem. Soc. **17**: 369, 2006.

ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GARCIA-GARCIA, V. & MONTIEL, V. "Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO₂ anodes in electrochemical filter-press cells". J. Hazard. Mater., **153**: 252, 2008.

ANGELO, P. M. & JORGE, N. "Compostos fenólicos em alimentos – uma breve revisão". Rev. Inst. Adolfo Lutz, **66**: 1, 2007.

ANTOLOVICH, M.; PRENZLER, P.; ROBARDS, K. & RYAN, D. "Sample preparation in the determination of phenolic compounds in fruits". Analyst, **125**: 989, 2000.

ATKINS, P. W.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F. & HAGERMAN, M. Inorganic Chemistry. 5a ed. Nova Iorque, W. H. Freeman and Company, 2010. cap 7.

BAHAFFI, S. O.; AYMAN, A. A. A.; MAHER, M. E.-N. "Synthesis, spectral characterization, DNA binding ability and antibacterial screening of copper(II) complexes of symmetrical NOON tetradentate Schiff bases bearing different bridges". J. Mol. Struct., **1020**: 188-196, 2012.

BANU, K. S.; CHATTOPADHYAY, P.; BANERJEE, A.; BHATTACHARYA, S.; SURESH, E.; NETHAJI, M.; ZANGRANDO, E. & DAS, D., "Catechol oxidase activity of a series of new dinuclear copper(II) complexes with 3,5-DTBC and TCC as substrates: Syntheses, x-ray crystal structures, spectroscopic characterization of the adducts and kinetic studies". Inorg. Chem., **47**: 7083, 2008.

BANU, K. S.; CHATTOPADHYAY, T.; BANERJEE, A.; BHATTACHARYA, S.; ZANGRANDO, E. & DAS, D. "Catechol oxidase activity of dinuclear copper(II) complexes of Robson type macrocyclic ligands: Syntheses, X-ray crystal structure, spectroscopic characterization of the adducts and kinetic studies". J. of Mol. Cat. A: Chemical, **310**: 34-41, 2009.

BATTACHARJEE, C. R.; GOSWAMI, P. & MONDAL, P. "Synthesis, reactivity, thermal, electrochemical and magnetic studies on iron(III) complexes of tetradentate Schiff base ligands". Inorg. Chim. Acta, **387**: 86, 2012.

BEHERA, S. & PRADHAN, B. "Nickel(II), copper(II) and manganese(II) complexes with tetradentate Schiff base and neutral ligands". J. Indian Chem. Soc. **66**: 470, 1989.

BELLE, C.; PIERRE, J.-L.; TORELLI, S.; SAINT-AMAN, E.; LATOUR, J. M.; PAPE, L. E. & LUNEAU, D. "pH-controlled change of the metal coordination in a dicopper complex of the ligand H-BPMP: Crystal structures, magnetic properties and catecholase activity". Inorg. Chem., **39**: 3526, 2000.

BELLE, C. & PIERRE, J. L. "Asymmetry in bridged binuclear metalloenzymes: lessons for the chemist". Eur. J. Inorg. Chem., **23**: 4137, 2003.

BORDINI, J. Síntese, Caracterização e Fotoquímica de Complexos de Nitrosil de Rutênio com Bases de Schiff, [Ru(R-salen)L(NO)]. Ribeirão Preto, Programa de Pós-Graduação em Química – FFCLRP-USP, 2005. Tese de doutorado, 143 p.

BUCALON, D. H. Complexos Mono- e Bimetálicos de Cobre(II) e Cobalto(III) com Bases de Schiff Tridentadas e Tetradentadas: Sínteses, Caracterizações e Estudos em Reações Catalíticas. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2014. Dissertação de mestrado, 95 p.

CAMARGO, T. P.; PERALTA, R. A.; MOREIRA, R.; CASTELLANO, E. E.; BORTOLUZZI, A. J. & NEVES, A. "New mononuclear copper(II) complex based on a salen derivative ligand with an unusual coordination and its catecholase activity". Inorg. Chem. Commun., **37**: 34, 2013.

CAMPANELLA, L.; BEONE, T.; SAMMARTINO, M. P. & TOMASSETTI, M. "Determination of phenol in wastes and water using an enzyme sensor". Analyst, **118**: 979, 1993.

CARY, J. W.; LAX, A. R. & FLURKEY, W. H. "Cloning and characterization of cDNAs coding for *Vicia faba* polyphenol oxidase". Plant Mol. Biol., **20**: 245, 1992.

CAVALHEIRO, E. T. G.; LEMOS, F. C. D.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. & DOCKAL, E. R. "The thermal behavior of nickel, copper and zinc complexes with the Schiff bases cis- and trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-ciclohexanediamine (salcn)". Thermochemica Acta, **370**: 129, 2001.

CHEN, B. H.; YAO, H. H.; HUANG, W. T.; CHATTOPADHYAY, P.; LO, J. M. & LU, T. H. "Syntheses and molecular structures of three Cu(II) complexes with tetradentate imine-phenols". Solid State Sciences, **1**: 119, 1999.

COSTAS, M.; MEHN, M. P.; JENSEN, M. P. & QUE, L. "Dioxygen activation at mononuclear non-heme iron active sites: enzymes, models, and intermediates". Chem. Rev., **104**: 939, 2004.

COSTES, J.-P.; TOMASINO, J.-B.; CARRÉ, B.; SOULET, F. & FABRE, P.-L. "Electrochemical studies of iron(III) Schiff base complexes – II. Dimeric μ -oxo[Fe^{III}(N₂O₂)₂O] complexes". Polyhedron, **14**: 771, 1995.

COX, D. D. & QUE, L. "Functional models for catechol 1,2-dioxygenase. The role of the iron(III) center". J. Am. Chem. Soc., **110**: 8085, 1988.

DE OLIVEIRA, I. R. W. Z. Desenvolvimento de Biossensores e Sensores Biomiméticos para a Determinação de Compostos Fenólicos. Florianópolis, Programa de Pós-graduação em Química – UFSC, 2007. Tese de doutorado, 174 p.

DE PAULO, L. B. Complexos de Cobre(II) com Bases de Schiff Tridentadas, Tipo ONN e Tetrudentadas Simétricas e Assimétricas, Tipo ONNO: Síntese e Caracterização e Estudos como Catalisadores na Oxidação de Catecóis. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado, 107 p.

DEIANA, S.; GESSA, C.; MARCHETTI, M. & USAI, M.; "Phenolic acid redox properties: pH influence on iron(III) reduction by caffeic acid". Soil Sci. Soc. Am. J., **59**: 1301, 1995.

DELIGONUL, N.; TUMER, M. & SERIN, S. "Synthesis, characterization, catalytic, electrochemical and thermal properties of tetradentate Schiff base complexes". Trans. Met. Chem., **31**: 920, 2006.

DEMMIN, T. R.; SWERDLOFF, M. D. & ROGIC, M. M. "Copper(II)-induced oxidations of aromatic substrates: catalytic conversion of catechols to *o*-benzoquinones. Copper phenoxides as intermediates in the oxidation of phenol, and a single-step conversion of phenol, ammonia, and oxygen into muconic acid mononitrile". J. Am. Chem. Soc., **103**: 5795, 1981.

DEVERALL, B. J. "Phenolase and pectic enzyme activity in the chocolate spot disease of beans". Nature, **189**: 311, 1961.

DHANALAKSHMI, T.; BHUVANESHWARI, M. & PALANIANDAVAR, M. "Iron(III) complexes of certain meridionally coordinating tridentate ligands as models for non-heme iron enzymes: the role of carboxylate coordination." J. Inorg. Biochem. **100**: 1527, 2006.

DOS SANTOS, M. P. Sistemas de Cobre(II): Agentes Quimioterápicos Potenciais para Combater o Crescimento de Tumores Malignos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 246 p.

DZIMBOWSKA, T.; AMBROZIAK, K. & MAJERZ, I. Analysis of the vibrational spectra of *trans*-N,N'-bis-salicylidene-1',2'-cyclohexanediamine tautomers". J. Mol. Struct., **15**: 738, 2005.

EICKEN, C.; ZIPPEL, F.; BULDT-KARENTZOPOULOS, K. & KREBS, B. "Biochemical and spectroscopic characterization of catechol oxidase from sweet potatoes (*Ipomoea batatas*) containing a type-3 dicopper center". FEBS Letters, **436**: 293, 2001.

ELGREN, T. E.; ORVILLE, A. M.; KELLY, K. A.; LIPSCOMB, J. D.; OHLENDORF, D. H. & QUE, L. "Crystal structure and resonance raman studies of protococatechuate 3,4-dioxygenase complexed with 3,4-dihydroxyphenylacetate". *Biochemistry*, **36**: 11504, 1997.

ELMALI, A.; ELERMAN, Y.; SVOBODA, I. & FUESS, H. "Structure of [N,N'-o-phenylenebis-(salicylideneaminato)]iron(III) chloride as a five-coordinate monomer". *Acta Cryst. C*, **49**: 1365, 1993.

FATIBELLO-FILHO, O.; DOCKAL, E. R.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. & TEIXEIRA, M. F. S. "Electrochemical modified electrodes based on metal-salen complexes". *Anal. Letters*, **40**(10): 1825, 2007.

FELICIO, R. C.; DA SILVA, G. A.; CERIDORIO, L. F. & DOCKAL, E. R. "Tetradentate Schiff base copper complexes". *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29**: 171, 1999.

FELICIO, R. C.; CAVALHEIRO, E. T. G. & DOCKAL, E. R. "Preparation, characterization and termogravimetric studies of [N,N'-*cis*-1,2-cyclohexylenebis(salicylideneaminato)]cobalto(II) and [N,N'-*trans*-1,2-cyclohexylenebis(salicylideneaminato)]cobalto(II)". *Polyhedron*, **20**: 261, 2001.

FENTON, D. E. *Biocoordination Chemistry*. Oxford, Oxford University Press, 2001. cap 2.

FERNANDES, C.; NEVES, A.; BORTOLUZZI, A. J.; MANGRICH, A. S. RENTSCHLER, E.; SZPOGANICZ, B. & SCHWINGEL, E. "A new dinuclear unsymmetric copper(II) complex as model for the active site of catechol oxidase". *Inorg. Chim. Acta*, **320**: 12, 2001.

FERNANDES, S. C.; SANTOS, D. M. P. O. & VIEIRA, I. C. "Genipin-cross-linked chitosan as a support for Laccase biosensor". *Electroanalysis*, **25**: 557, 2013.

FUJII, H. & FUNAHASHI, Y. "A trigonal-bipyramidal ferric aqua complex with a sterically hindered salen ligand as a model for the active site of protococatechuate 3,4-dioxygenase". *Angew. Chem.*, **41**: 3638, 2002.

FUNABIKI, T.; SAKAMOTO, H.; YOSHIDA, S. & TAMARA, L. "Oxidative aromatic ring cleavage of 3,5-di-*t*-butylcatechol, with total insertion of molecular oxygen, catalysed by 2,2-bipyridine-iron(II) complex". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **17**: 754, 1979.

FUNABIKI, T.; MIZOGUCHI, A.; SUGIMOTO, T.; TADA, S.; TSUJI, M.; SAKAMOTO, H. & YOSHIDA, S. "Oxygenase model reactions. 1. Intra- and extradiol oxygenations of 3,5-di-*tert*-butylcatechol catalyzed by (bipyridine)(pyridine)iron(III) complex". *J. Am. Chem. Soc.*, **108**: 2921-2932, **1986**.

GEARY, W. J. "Use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds". *Coordination Chemistry Reviews*, **7**(1): 81, 1971.

- GERDERMAN, C.; EICKEN, C. & KREBBS, B. "The crystal structure of catechol oxidase: New insight into the function of type-3 copper proteins". *Acc. Chem. Res.* **35**: 183, 2002.
- GERLOCH, M. & MABBS, F. E. "The crystal and molecular structure of chloro-(*NN'*-bis-salicylidene-ethylenediamine)iron(III) as a hexaco-ordinate dimer". *J. Chem. Soc. A*, **1967**: 1900, 1967.
- GLAUS, M. A.; HEJIMAN, C. G.; SCHWARZENBACH, R. P. & ZEYER, J. "Reduction of nitroaromatic compounds mediated by *Streptomyces* sp. exudates". *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**: 1945, 1992.
- GRUBER, S.J.; HARRIS, C. M. & SINN, E., "Metal complexes as ligands: bi- and trinuclear complexes derived from metal complexes of tetradentate salicylaldimines" *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**: 1805, 1968.
- HALL, D. & WATERS, T. N. "The colour isomerism and structure of some copper coordination compounds. Part IV. The structure of *NN'*-disalicylidene-ethylenediaminecopper". *J. Chem. Soc.*, **1960**: 2644, 1960.
- HAN, X.; SHEN, T. & LOU, H. "Dietary Polyphenols and Their Biological Significance". *Int. J. Mol. Sci.*, **8**: 950, 2007.
- HEISTAND, R. H.; LAUFFER, R. B.; FIKRIG, E. & QUE, L. "Catecholate and phenolate iron complexes as models for the dioxygenases". *J. Am. Chem. Soc.*, **104**: 2789, 1982a.
- HEISTAND, R. H.; ROE, A. L. & QUE, L. "Dioxygenase models. Crystal structures of [N,N'-(1,2-phenylene)bis(salicylideniminato)](catecholato-o)iron(III) and μ -(1,4-benzenediolato-O,O')-bis[N,N'-ethylenebis(salicylideniminato)iron(III)]". *Inorg. Chem.*, **21**: 676, 1982b.
- HOLM, R. H.; KENNEPOHL, P. & SOLOMON, E. I. "Structural and functional aspects of metal sites in biology". *Chem. Rev.*, **96**: 2239, 1996.
- IGNAT, I.; VOLF, I. & POPA, V. I. "A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables". *Food Chem.*, **126**: 1821, 2011.
- JANG, H. G.; COX, D. D. & QUE, L. "A highly reactive functional model for the catechol dioxygenases. Structure and properties of [Fe(TPA)DBC]BPh₄". *J. Am. Chem. Soc.*, **113**: 9200, 1991.
- KOVAL, I. A.; GAMEZ, P.; BELLE, C.; SELMECZI, K. & REEDJIK, J. "Synthetic models of the active site of catechol oxidase: Mechanistic studies". *Chem. Soc. Rev.*, **35**: 814, 2006.
- LARROW, J. F.; JACOBSEN, E. N.; GAO, Y.; HONG, Y. P. & ZEPP, C. M. "A practical method for the large-scale preparation of [N,N'-Bis(3,5-di-tertbutylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediaminato(2-)]manganese(III) chloride, a highly enantioselective epoxidation catalyst". *J. Org. Chem.*, **59**: 1939, 1994.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L. & COX, M. M. Principles of Biochemistry. 5a ed., Nova Iorque, W. H. Freeman and Company, 2011, cap. 9.

LEMOS, F. C. D.; MURARO, M.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, 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-cyclohexanediamine (salcn)". J. Therm. Anal. Calorim., **75**: 599-606, 2004.

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 distortion and bond strengths". Inorg. Chem., **10**(4): 817, 1971.

LO, S.-I.; LU, J.-W.; CHEN, W.-J.; WANG, S.-R.; WEI, H.-H. & KATADA, M. "Functional model for catecholase-like activity: Synthesis, structure, spectra, and catalytic activity of iron(III) complexes with substituted-salicylaldimine ligands". Inorg. Chim. Acta, **362**: 4699, 2009.

LLORET, F.; MOLLAR, M.; FAUS, J.; JULVE, M. & CASTRO, I. "Solution chemistry of N, N'-ethylenebis(salicylideneimine) and its copper(II), nickel(II) and iron(III) complexes". Inorg. Chim. Acta, **189**: 195, 1991.

LOULUDI, M.; MITOPOULOU, K.; EVAGGELOU, E.; DELIGIANNAKIS, Y. & HADJILIADIS, N. "Homogeneous and heterogenized copper(II) complexes as catechol oxidation catalysts." J. Mol. Catal. A: Chem., **198**: 231, 2003.

LUBBEN, M.; MEETSMA, A.; BOLHUIS, F.; FERINGA, B. L. & HAGE, R. "Synthesis, crystal and molecular structures, UV-vis spectroscopy and electrochemical properties of two iron(III) phenolate complexes". Inorg. Chim. Acta, **215**: 123, 1994.

LUPETTI, K. O.; VIEIRA, L. C. & FATIBELLO-FILHO, O. "Jack fruit-capric acid biosensor for total phenols determination in wastewaters". Anal. Lett., **37**: 1833, 2004.

MAJUMDER, M.; DUTTA, S.; CARELLA, L. M.; RENTSCHLER, E. & MOHANTA, S. "Syntheses, structures, electrochemical measurements and magnetic properties of two iron(III) complexes derived from N,N'-o-phenylenebis(3-ethoxysalicylaldimine)". J. Mol. Struct., **1006**: 216, 2011.

MARQUES, A. P. A. Estudo do Íon Vanadilo com Ligantes Polidentados. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1998. Dissertação de mestrado, 228 p.

MARQUES, A. P. A. Síntese, Caracterização e Estudos da Atividade Catalítica de Complexos do Íon Vanadilo com Ligantes Polidentados. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2002. Tese de doutorado, 251 p.

MATOBA, Y.; KUMAGAI, T.; YAMAMOTO, A.; YOSHITSU, H. & SUGIYAMA, M. "Crystallographic evidence that the dinuclear copper center of tyrosinase is flexible during catalysis". J. Biol. Chem., **281**: 8981, 2006.

MAYILMURUGAN, R.; SURESH, E.; PALANIANDAVAR, M. "A new tripodal iron(III) monophenolate complex: Effects of ligand basicity, steric hindrance, and solvent on regioselective extradiol cleavage." Inorg. Chem. **46**: 6038, 2007.

MIALANE, P.; ANXOLABEHERE-MALLART, E.; BLONDIN, G.; NIVOROJKINE, A.; GUILHEM, J.; TCHERTANOVA, L.; CESARIO, M.; RAVI, N.; BOMINAAR, E.; GIRERD, J.-J. & MÜNCK, E. "Structure and electronic properties of (N,N'-bis(4-methyl-6-tert-butyl-2-methyl-phenolato)-N,N'-bismethyl-1,2-diaminoethane Fe(III) (DBSQ). Spectroelectrochemical study of the red-ox properties. Relevance to intradiol catechol dioxygenases". Inorg. Chim. Acta, **263**: 367, 1997.

MICHALOWICZ, J. & DUDA, W. "Phenols – sources and toxicity". Pol. J. Environ. Stud., **16**: 347, 2007.

MIDÕES, A. C. D.; ARANHA, P. E.; DOS SANTOS, M. P.; TOZZO, E.; ROMERA S.; DE A.SANTOS, R. H. & 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, **27**: 59, 2008.

MOBIN, S. M.; BANKIM, J. S.; ASWINI, K. S.; MATHUR, P. & LAHIRI, G. K. "Biomimetic sensor for certain phenols employing a copper(II) complex". Anal. Chem., **82**: 5983, 2010.

MOTA-SILVA, R. S. Complexos de Cobre(II) com Bases de Schiff, Tipo ONNO Derivados de *cis*- e (\pm)-*trans*-1,2-Ciclohexanodiamina: Síntese, Caracterização e Estudos como Catalisadores na Oxidação de Catecóis. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado, 109 p.

NAGAJOTHI, A.; KIRUTHIKA, A.; CHITRA, S. & PARAMESWARI, K. "Fe(III) complexes with Schiff base ligands: synthesis, characterization, antimicrobial studies". Res. J. Chem. Sci., **3**: 35, 2013.

NATHAN, L. C.; KHOENE, J. E.; GILMORE, J. M.; HANNIBAL, K. A.; DEWHIRST, W. E. & MAI, T. D. "The X-ray structures of a series of copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands derived from salicylaldehyde and polymethylenediamines of varying chain length". Polyhedron, **22**: 887, 2003.

NATHAN, L. C. & TRAINA, C. A. "Tautomerism in complexes with neutral tetradentate Schiff base ligands" Polyhedron, **22**: 3213, 2003.

NEGORO, S.; ASADA, H.; FUJIWARA, M. & MATSUSHITA, T. "Preparation and characterization of three types of dinuclear iron(III) complexes with H₂salbn, N,N'-disalicylidene-1,4-diaminobutane". Inorg. Chem. Commun., **6**: 357, 2003.

NEVES, A.; ROSSI, L. M.; BORTOLUZZI, A. J.; SZPOGANICZ, B.; WIEZBICKI, C.; SCHWINGEL, E.; HAASE, W. & OSTROVSKY, S. "Catecholase activity of a series of dicopper(II) complexes with variable Cu-OH(phenol) moieties". *Inorg. Chem.*, **41**: 1788, 2002.

NIZHNIK, Y. P.; SZEMIK-HOJNIK, A.; DEPERASINSKA, I.; JERZYKIEWICZ, L. B.; KORABIK, M.; HOJNIK, M. & ANDREEV, V. P. "X-ray crystal structure and magnetic and photophysical properties of a novel copper(II) N-oxide adduct [4-MpyO)₂(CuCl₂)₂(H₂O)(C₂H₅OH)](4MPyO)4-(4-methoxystyryl)pyridineN-oxide)". *Inorg. Chem.* **47**: 2103, 2008.

ODHIAMBO, R. A.; MUTHAKIA, G. K. & KAGWANJA, S. M. "Synthesis, physical and electrochemical characterization of mono- and heterobinuclear *m*-functionalized iron(III) Schiff base complexes". *Trans. Met. Chem.*, **37**: 431, 2012.

OHLENDORF, D. H.; LIPSCOMB, J. D. & WEBER, P. C. "Structure and assembly of protocatechuate 3,4-dioxygenase". *Nature*, **336**: 403, 1988.

OHLENDORF, D. H.; ORVILLE, A. M. & LIPSCOMB, J. D. "Structure of protocatechuate 3,4-dioxygenase from *Pseudomonas aeruginosa* at 2.15 Å resolution." *J. Mol. Biol.*, **244**: 586, 1994.

OISHI, N.; NISHIDA, Y.; IDA, K. & KIDA, S. "Reaction between various copper(II) complexes and ascorbic or 3,5-di-*tert*-butylcatechol". *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **53**(10): 2847, 1980.

ORVILLE, A. M.; LIPSCOMB, J. D. & OHLENDORF, D. H. "Crystal structures of substrate and substrate analog complexes of protocatechuate 3,4-dioxygenase: endogenous Fe³⁺ ligand displacement in response to substrate binding". *Biochemistry*, **36**: 10052, 1997.

OYAIZU, K. & TSUCHIDA, E. "Crystal structure and reactivity of a five-coordinate chloroiron(III) complex with a bulky tetradentate Schiff base ligand". *Inorg. Chim. Acta*, **355**: 414, 2003.

PANDA, M. K.; JOHN, A.; SHAIKH, M. M. & GHOSH, P. "Mimicking the intradiol catechol cleavage activity of catechol dioxygenase by high-spin iron(III) complexes of a new class of a facially bound [N₂O] ligand". *Inorg. Chem.* **47**: 11847, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M. & KRIZ, G. S. *Introduction to Spectroscopy*. 3a ed. Stamford: Thomson Learning, 2001. 579 p.

PERALTA, R. A.; BORTOLUZZI, A. J.; SZPOGANICZ, B.; BRANDÃO, T. A. S.; CASTELLANO, E. E.; DE OLIVEIRA, M.B.; SEVERINO, P. C.; TERENCEZI, H. & NEVES, A. "Catecholase and DNase activities of copper(II) complexes containing phenolate-type ligands" *J. Phys. Org. Chem.*, **23**: 1000, 2010.

PUSZKO, A.; WASYLINA, L.; PELCZYNSKA, M.; STASZAK, Z.; ADACH, A.; CIESLAK-GOLONKA, M. & KUBIAK, M. "Methyl-substituted 4-nitropyridine N-oxides

- as ligands: Structural, spectroscopic, magnetic and cytotoxic characteristics of copper(II) complexes". *J. Inorg. Biochem.*, **101**: 117, 2007.
- PYRZ, J. W.; ROE, A. L.; STERN, L. J. & QUE, L. "Model studies of iron-tirosinate proteins". *J. Am. Chem. Soc.*, **107**: 614, 1985.
- QUE, L.; LIPSCOMB, J. D.; MÜNCK, E. & WOOD, J. M. "Protocatechuate 3,4-Dioxygenase: Inhibitor Studies and Mechanistic Implications". *Biochim. Biophys. Acta*, **485**: 60, 1977.
- QUE, L.; KOLANCZYK, R. C. & WHITE, L. S. "Functional models for catechol 1,2-dioxygenase. Structure, reactivity, and mechanism". *J. Am. Chem. Soc.*, **109**: 5373, 1987.
- QUE, L. & HO, R. Y. N. "Dioxygen activation by enzymes with mononuclear non-heme iron active sites". *Chem. Rev.*, **96**: 2607, 1996.
- REFAT, M. S.; EL-KORASHY, S. A.; KUMAR, D. N.; AHMED, A. S. "Syntheses and characterization of Ru(III) with chelating containing ONNO donor quadridentate Schiff bases." *Spectrochimica acta A*, **70**: 898, 2008.
- REINEKE, W. & KNACKMUSS, M. J. "Microbial degradation of haloaromatics". *Ann. Rev. Microbiol.* **42**: 263, 1988.
- ROMERA, S. Complexos de Cobre(II) e Oxovanádio(IV) com Bases de Schiff Quirais: Preparação, Caracterização e Alguns Ensaios Catalíticos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 126 p.
- ROSATTO, S. S.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. & KUBOTA, L. T. "Biossensores amperométricos para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental". *Quim. Nova*, **24**: 77, 2001.
- ROY, K. & POPELIER, P. L. A. "Exploring predictive QSAR models for hepatocyte toxicity of phenols using QTMS descriptors". *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **18**: 2604, 2008.
- ROZWADOWSKI, Z. AMBROZIAK, K.; DZIMBOWSKA, T. & KOTIFICA, C. "Interaction between the hydrogen bonds in unsymmetrical di-Schiff bases studied by means of deuterium isotope effect on ¹³C NMR chemical shift". *J. Mol. Struct.*, **643**: 93, 2002.
- SANMARTÍN, J.; GARCÍA-DEIBE, A. M.; FONDO, M.; NAVARRO, D. & BERMEJO, M. R. "Synthesis and crystal structure of a mononuclear iron(III) (η^2 -acetato) complex of a β -cis folded salen type ligand". *Polyhedron*, **23**: 963, 2003.
- 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". *Trans. Met. Chem.* **15**: 270, 1990.

- SARKAR, S. & DEY, K. "Synthesis and spectroscopic characterization of some transition metal complexes of a new hexadentate $N_2S_2O_2$ Schiff base ligand". *Spectrochimica Acta A*, **62**: 383, 2005.
- SCHWEIGERT, N.; ZEHNDER, A. J. B. & EGGEN, R. I. L. "Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic activation in cells, from microorganisms to mammals". *Envir. Microb.*, **3**: 81, 2001.
- SCOTT, D. T.; MCKNIGHT, D. M.; BLUNT-HARRIS, E. L.; KOLESAR, S. E. & LOVLEY, D. R. "Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms". *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 2984, 1998.
- SHABANI, F.; SAGHATFOROUSH, L. A. & GHAMMAMY, S. "Synthesis, characterization and anti-tumour activity of iron(III) Schiff base complexes with unsymmetric tetradentate ligands". *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **24**: 193, 2010.
- SIGNORINI, O.; DOCKAL, E. R.; CASTELLANO, E. E. & OLIVA, G. "Synthesis and characterization of aquo[N,N'-ethylenebis(3-ethoxysalicylideneaminato)]dioxouranium(VI)". *Polyhedron*, **15**: 245, 1996.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. & MORRIL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 3a ed., Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1979. 299 p.
- SOLOMON, E. I.; SUNDARAM, U. M. & MACHONKIN, T. E. "Multicopper oxidases and oxygenases". *Chem. Rev.*, **96**: 2563, 1996.
- SOLOMON, E. I.; BRUNOLD, T. C.; DAVIS, M. I.; KEMSLEY, J. N.; LEE, S.-K.; LEHNERT, N.; NEESE, F.; SKULAN, A. J.; YANG, Y.-S.; ZHOU, J. "Geometric and electronic structure/function correlations in non-heme iron enzymes". *Chem. Rev.*, **100**: 235, 2000.
- STICH, H. F. "The beneficial and hazardous effects of simple phenolic compounds". *Mutation Research*, **259**: 307, 1991.
- STRÄTER, N.; LIPSCOMB, W. N.; KLABUNDE, T. & KREBS, B. "Two-metal ion catalysis in enzymatic acyl- and phosphoryl-transfer reactions". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**: 2024, 1996.
- SUKANYA, D.; EVANS, M. R.; ZELLER, M. & NATARAJAN, K. "Hydrolytic cleavage of Schiff bases by $[RuCl_2(DMSO)_4]$ ". *Polyhedron*, **26**: 4314, 2007.
- TEYSSIE, P. & CHARETTE, J. J. "Physico-chemical properties of coordinating compounds-III. Infra-red spectra of N-salicylidene-alkylamines and their chelates". *Spectrochimica Acta*, **19**: 1407, 1963.
- TEYSSIE, P. & CHARETTE, J. J. "Physico-chemical properties of coordinating compounds-IV. Solvation equilibria of Schiff bases". *Spectrochimica Acta*, **20**: 597, 1964.

THORN, K. A.; ARTERBURN, J. & MIKITA, M. "15N and 13C NMR investigation of hydroxylamine-derivatized humic substances". *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 107, 1992.

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-1,2-cyclohexylenebis(3-ethoxysalicylideneamine)H₂(t-3-tOsalchxn)". *J. Mol. Struct.*, **876**:110, 2008.

TRATNYEK, P. G. & HOLGNÉ, J. "Oxidation of substituted phenols in the environment: A QSAR analysis of rate constants for reaction with singlet oxygen", *Environ. Sci. Technol.*, **25**(9): 1596, 1991.

TURICK, D. E.; TISA, L. S. & CACCAVO, F. "Melanin production and use as a soluble electron shuttle for Fe(III) oxide reduction and as a terminal electron acceptor by *Shewanella* algae BrY". *Appl. Environ. Microbiol.*, **68**: 2436, 2002.

UCHIDA, T.; SAHA, B. & KATSUKI, T. "Co(II)-salen-catalyzed asymmetric intramolecular cyclopropanation". *Tetrahedron Lett.*, **42**: 2521, 2001.

UCHIMIA, M. & STONE, A. T. "Reversible redox chemistry of quinones: Impact on biogeochemical cycles". *Chemosphere*, **77**: 451, 2009.

UENO, K. & MARTELL, A. E. "Infrared study on metal chelates of bis-acetylacetonethylenediimine and related compounds". *J. Phys. Chem.*, **59**: 988, 1955.

VETTING, M. W. & OHLENDORF, D. H. "The 1.8 Å crystal structure of catechol 1,2-dioxygenase reveals a novel hydrophobic helical zipper as a subunit linker". *Structure*, **8**: 429, 2000.

VILLAGRÁN, M.; COSTAMAGNA, J. & MOYA, S. A. "Spectroscopic and electroreductive characterization of new μ -oxodiiron(III) compounds with acyclic tetradentate ligands". *Trans. Met. Chem.*, **22**: 22, 1997.

VISWANATHAN, R.; PALANIANDAVAR, M.; BALASUBRAMANIAN, T. & MUTHIAH, T. P. "Functional models for catechol 1,2-dioxygenase. synthesis, structure, spectra and catalytic activity of certain tripodal iron(III) complexes". *Inorg. Chem.*, **37**: 2943, 1998.

VOET, D. & VOET, J. G. *Biochemistry*. 2a ed. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1995, 1392 p.

WANG, L.; ZHANG, Y.; DU, Y.; LU, D.; ZHANG, Y. & WANG, C. "Simultaneous determination of catechol and hydroquinone based on poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene-modified glassy carbon electrode". *J. Solid State Electrochem.*, **16**: 1323, 2011.

WHITE, L. S.; NILSSON, P. V.; PIGNOLET, L. H. & QUE, L. "Iron(III)-catalyzed oxygenation of catechols. structure of (nitrilotriacetato)(3,5-di-tert-butylcatecholato)ferrate(III) dianion". *J. Am. Chem. Soc.*, **106**: 8312, 1984.

ZAMIAN, J. R. & DOCKAL, E. R. "Tetradentate Schiff base oxovanadium(IV) complexes". *Trans. Met. Chem.*, **21**: 370, 1996.

APÊNDICE

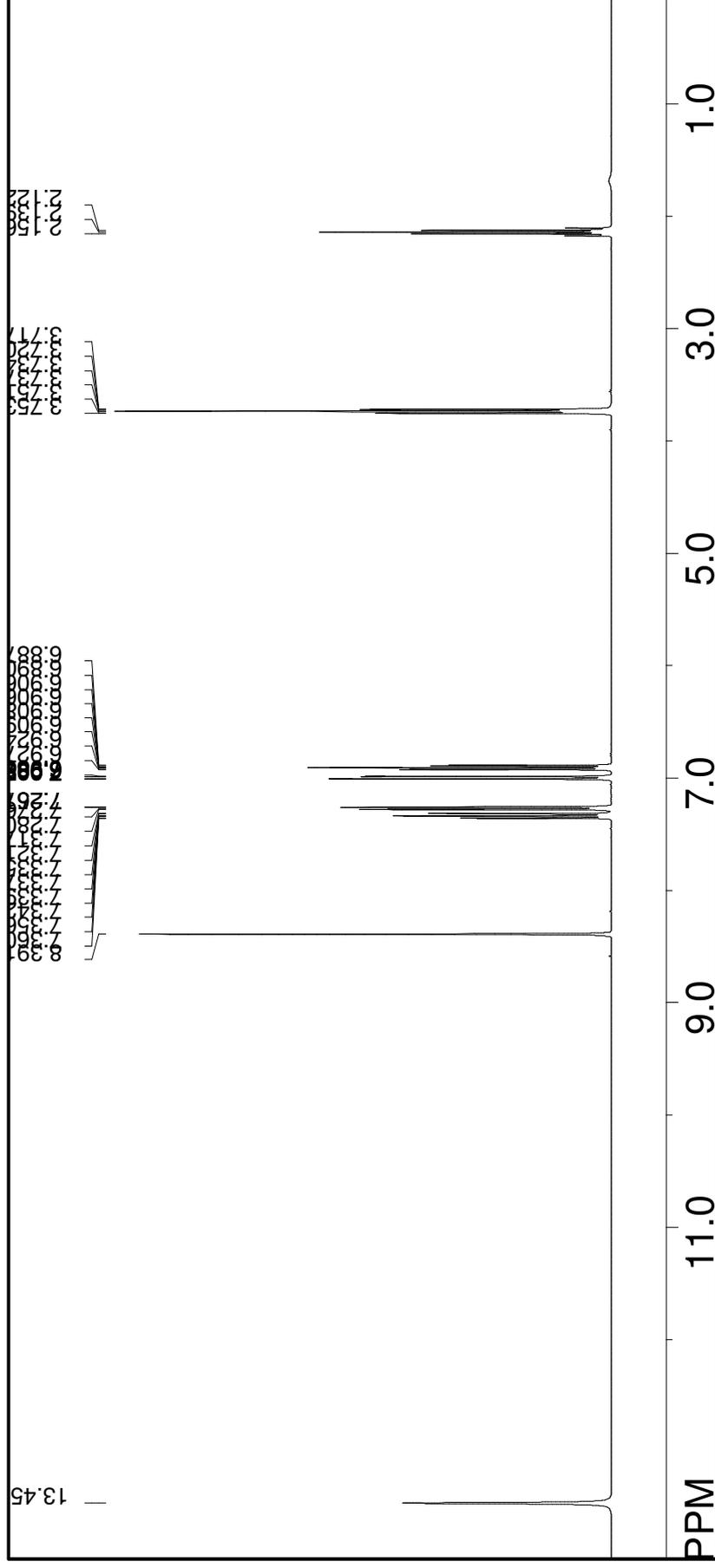


FIGURA AP.1 - Ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante salpn. Solvente CDCl_3 .

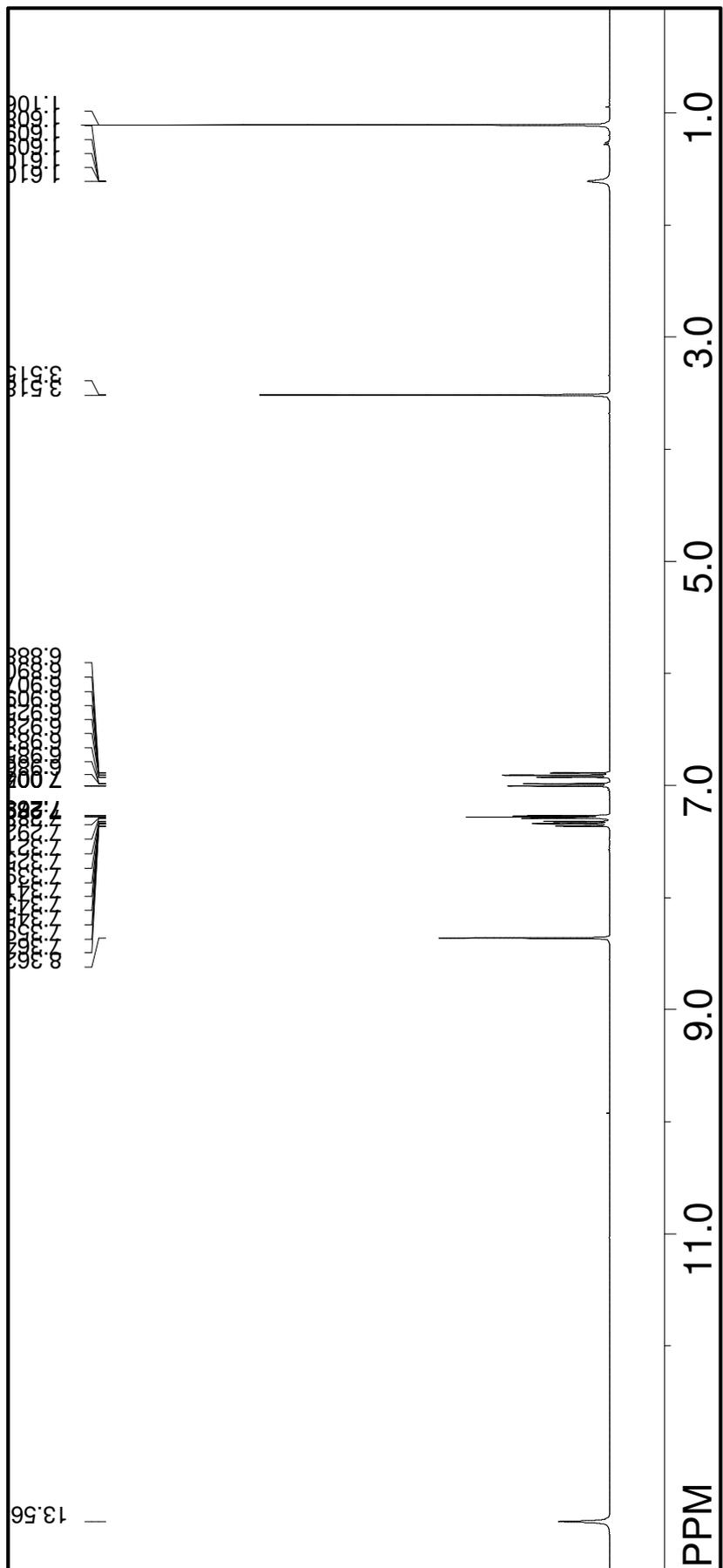


FIGURA AP.2 - Ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante saldmprn. Solvente CDCl_3 .

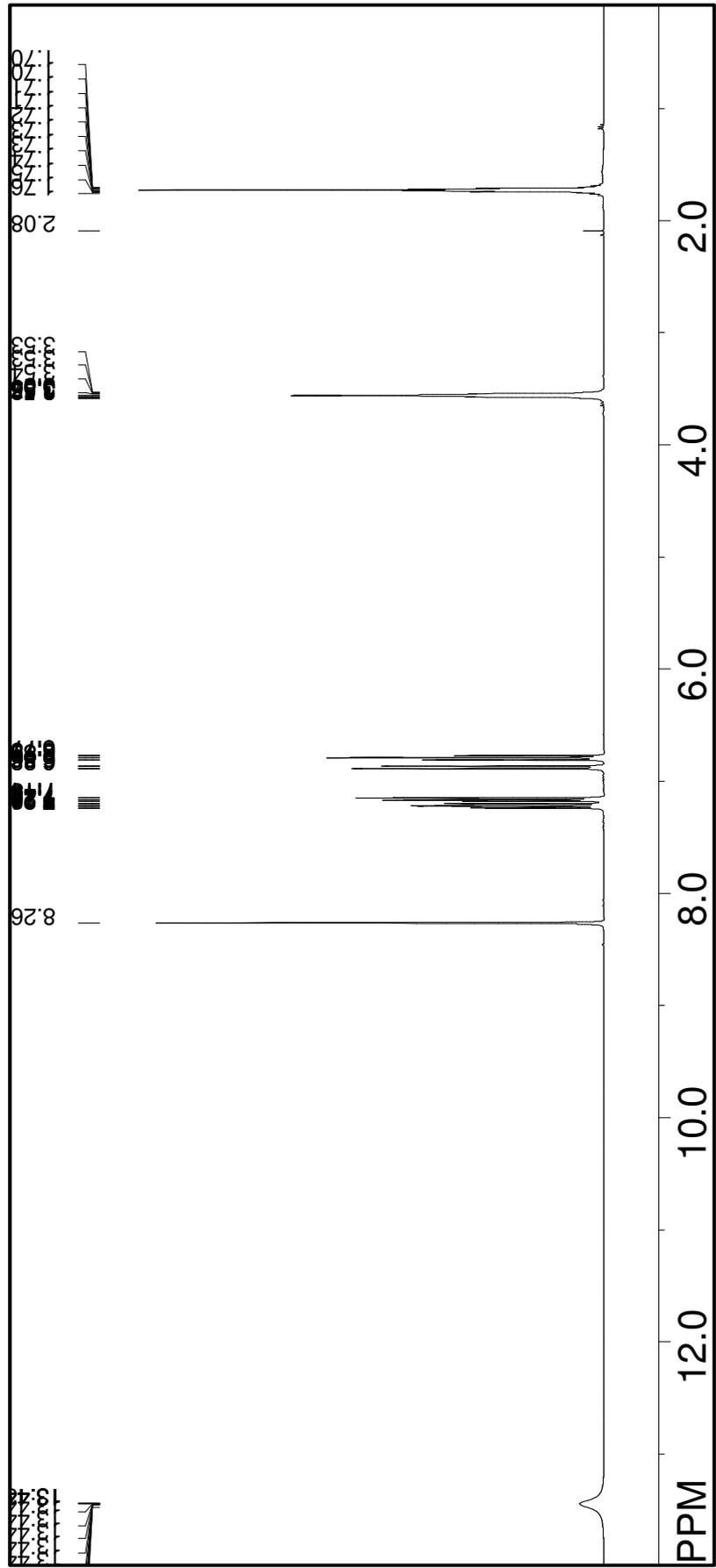


FIGURA AP.3 - Ressonância magnética nuclear de ¹H do ligante salbn. Solvente CDCl₃.

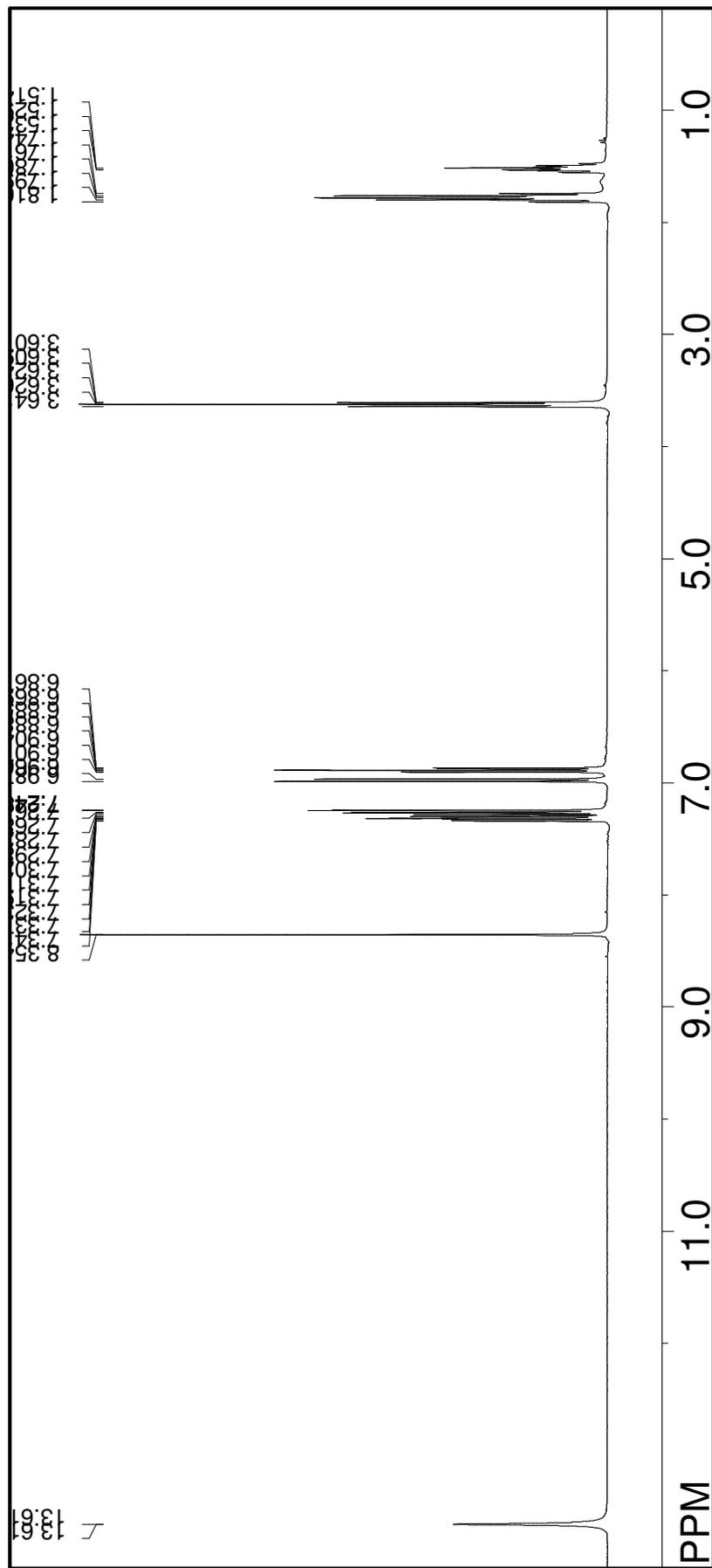


FIGURA AP.4 - Ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante salpt. Solvente CDCl_3 .

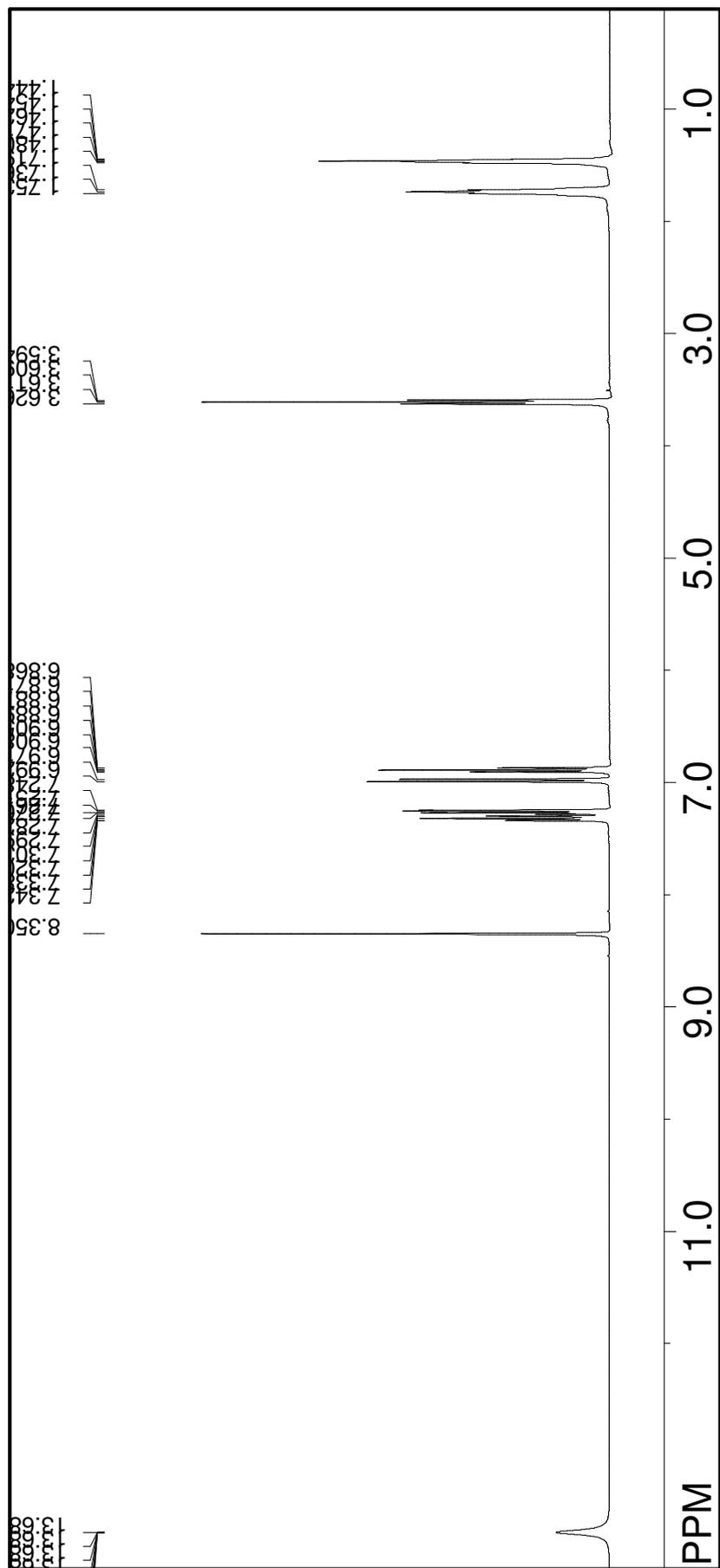


FIGURA AP.5 - Ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante salhn. Solvente CDCl_3 .

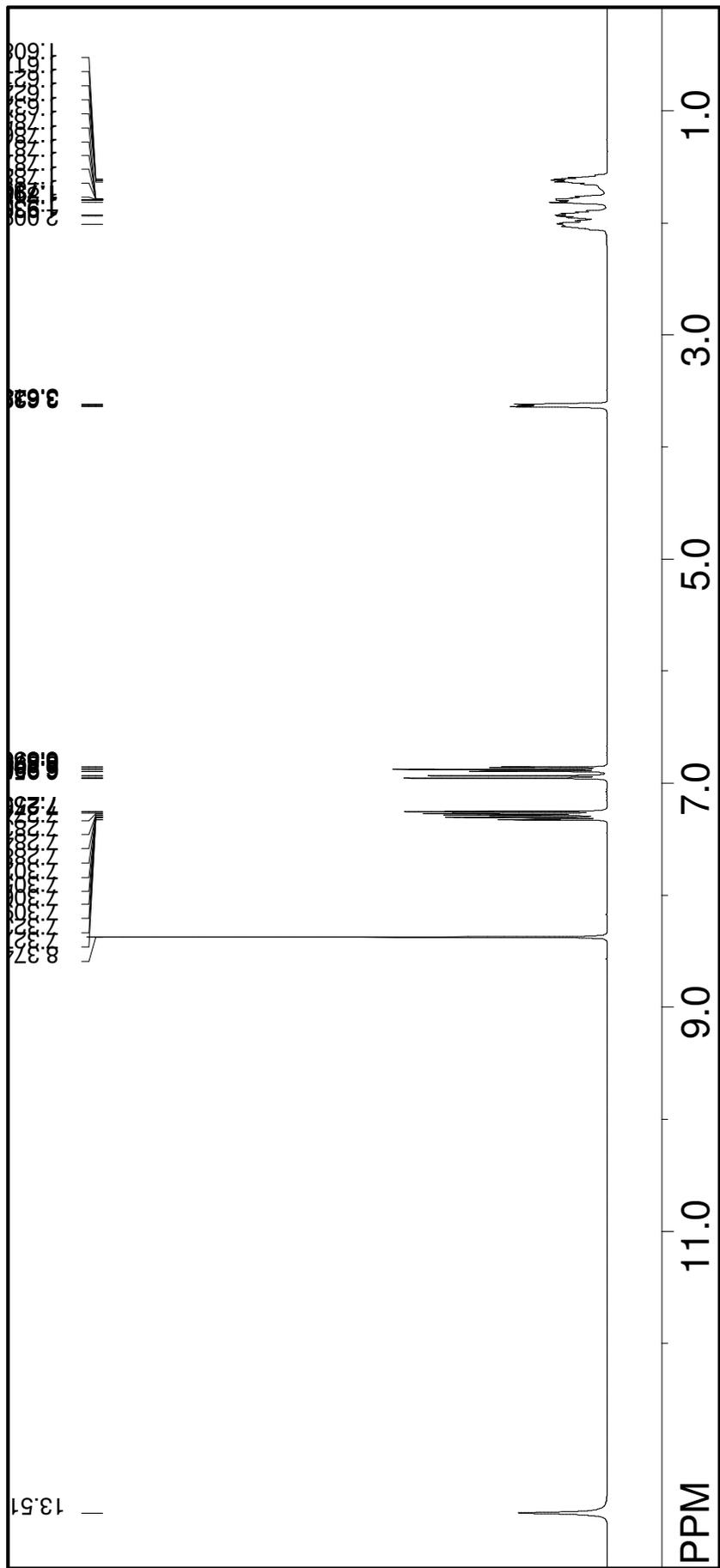


FIGURA AP.6 - Ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante c-salcn. Solvente CDCl_3 .

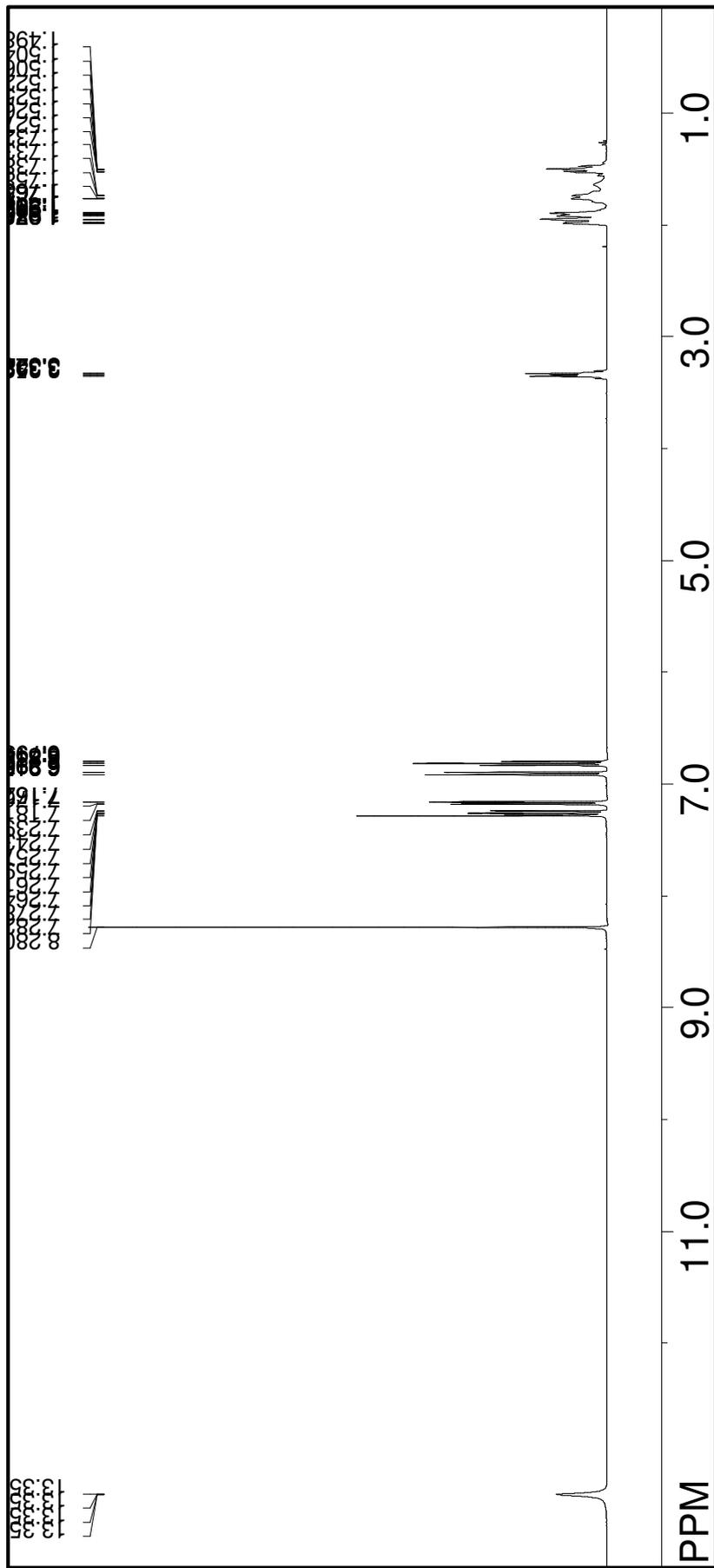


FIGURA AP.7 - Ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante *t*-salcn. Solvente CDCl_3 .

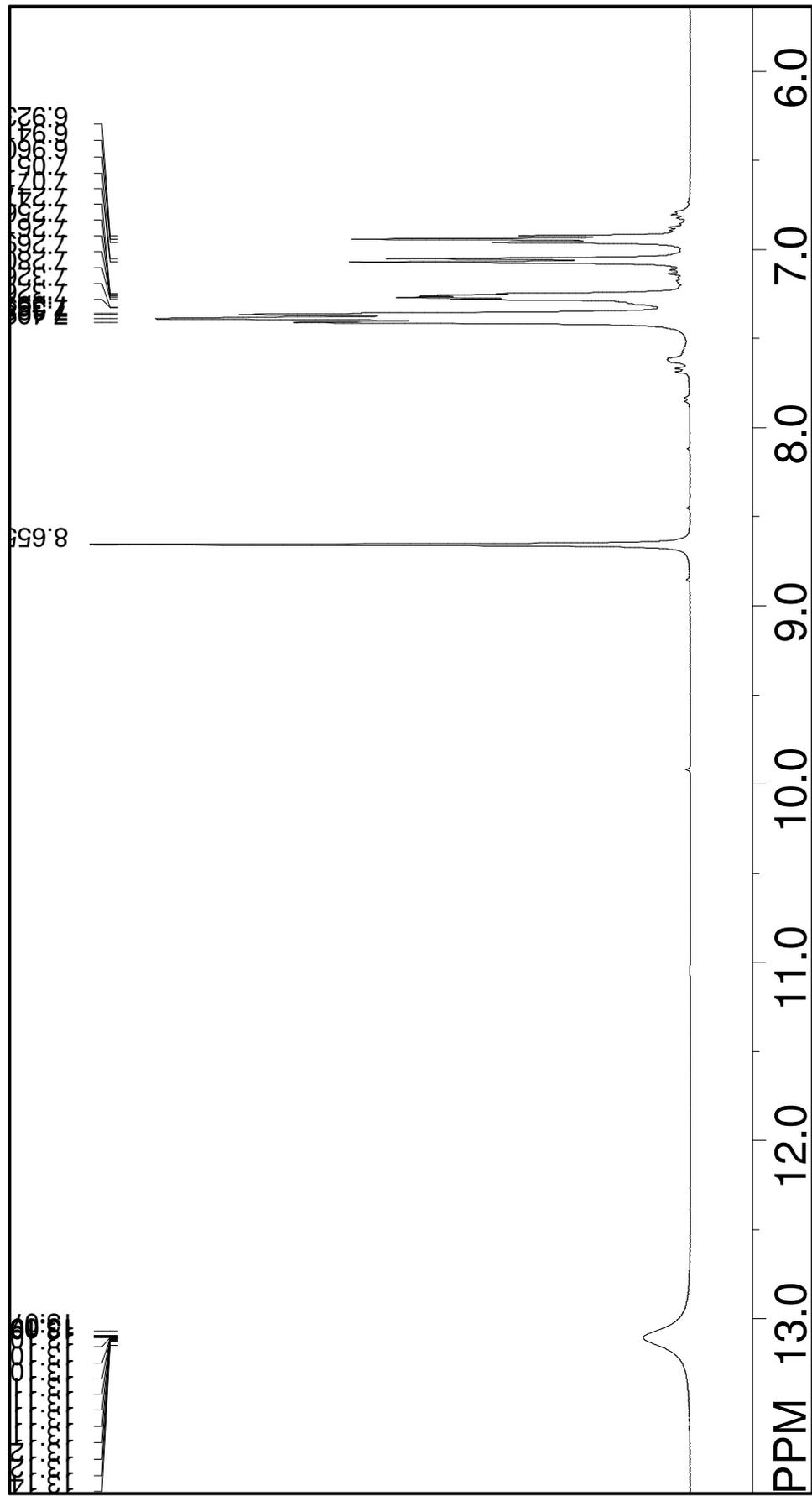


FIGURA AP.8 - Ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante salophen. Solvente CDCl_3 .

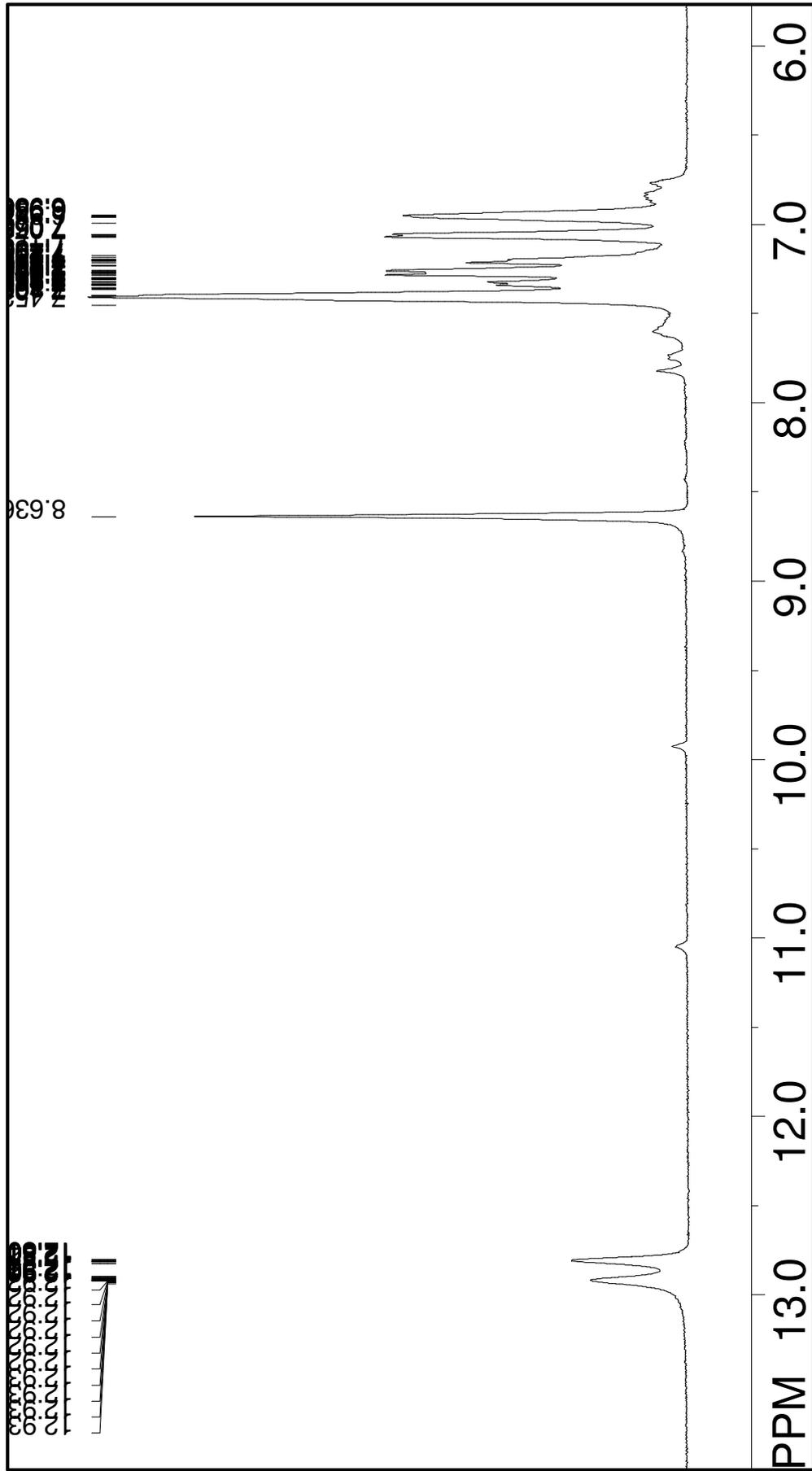


FIGURA AP.10 - Ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante Cl-salophen. Solvente CDCl_3 .

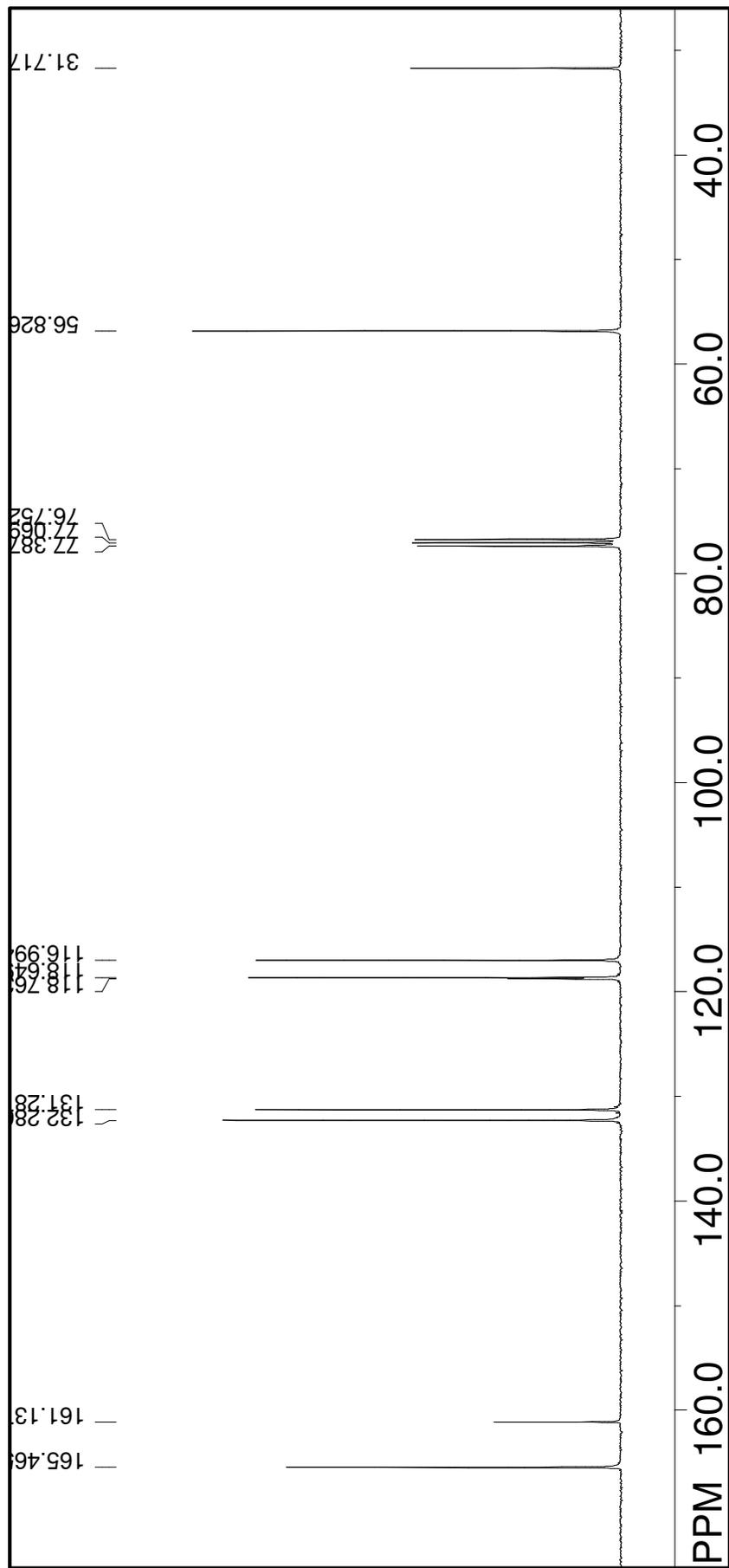


FIGURA AP.11 - Ressonância magnética nuclear de ^{13}C do ligante salpn. Solvente CDCl_3 .

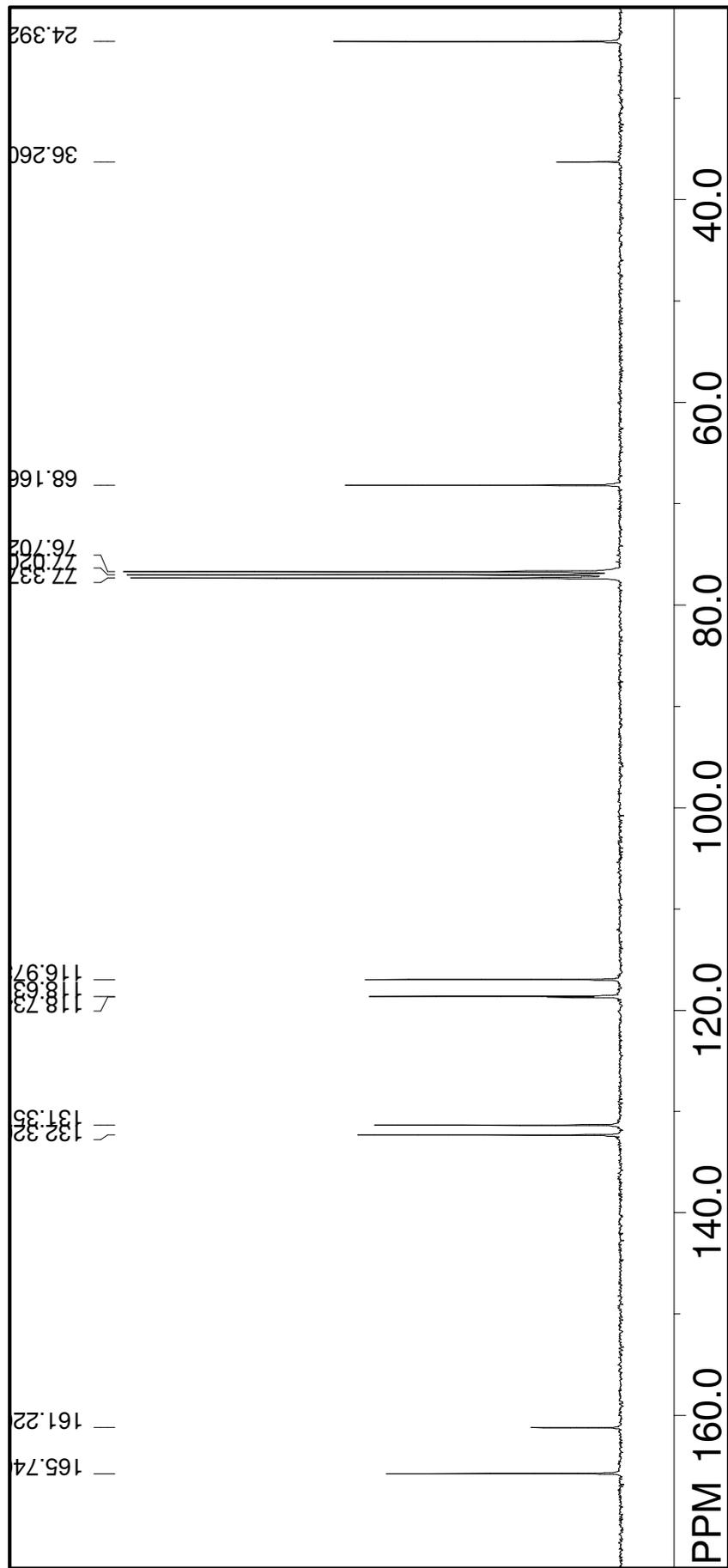


FIGURA AP.12 - Ressonância magnética nuclear de ^{13}C do ligante saldmprn. Solvente CDCl_3 .

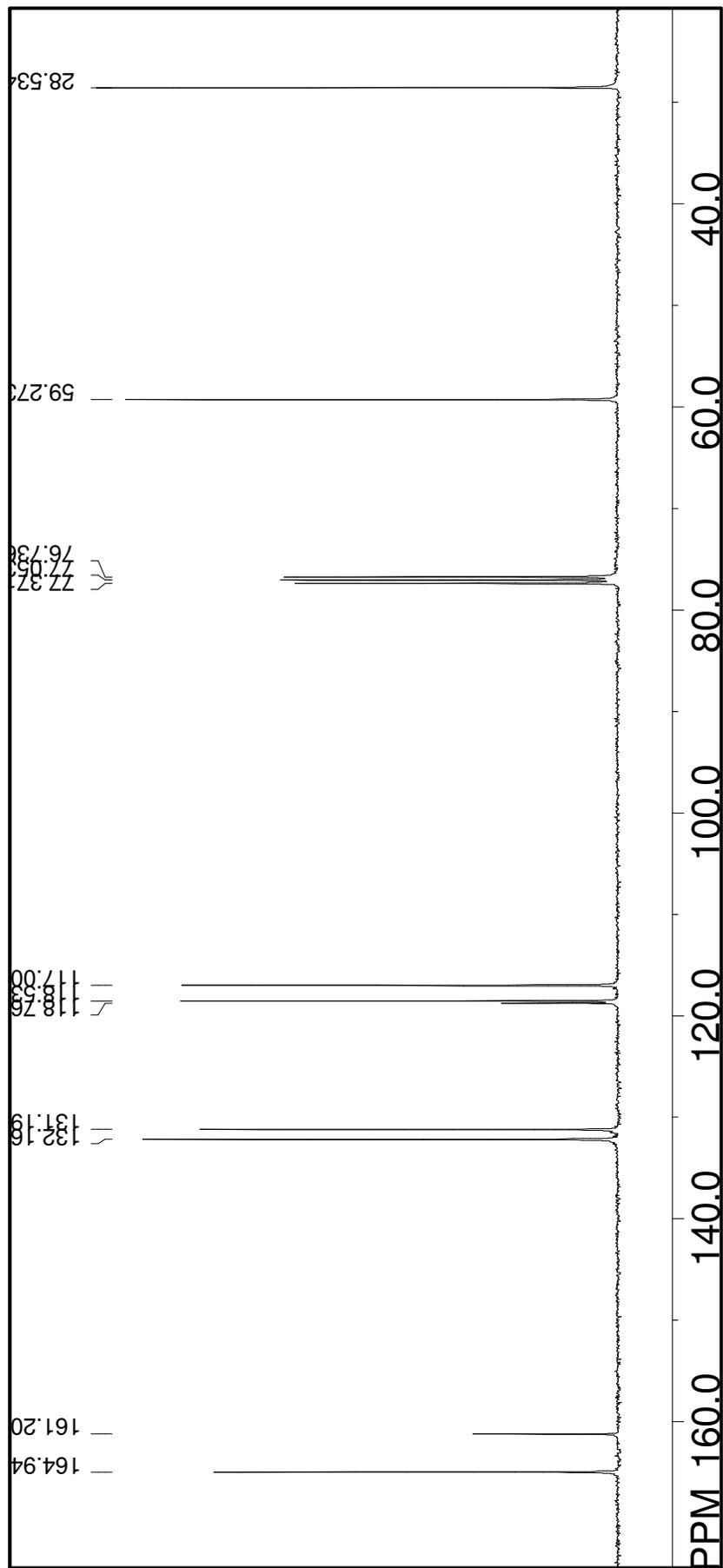


FIGURA AP.13 - Ressonância magnética nuclear de ^{13}C do ligante salbn. Solvente CDCl_3 .

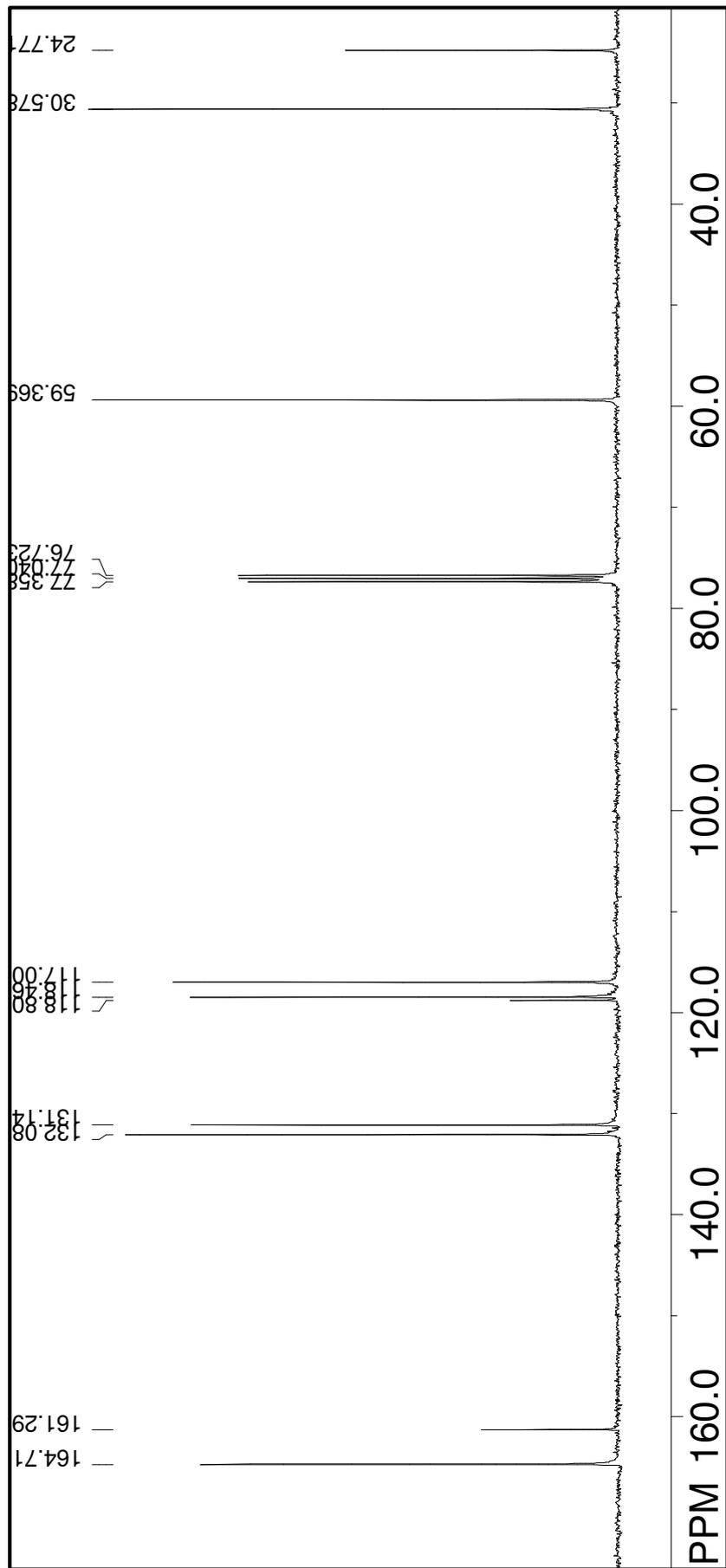


FIGURA AP.14 - Ressonância magnética nuclear de ^{13}C do ligante salpt. Solvente CDCl_3 .

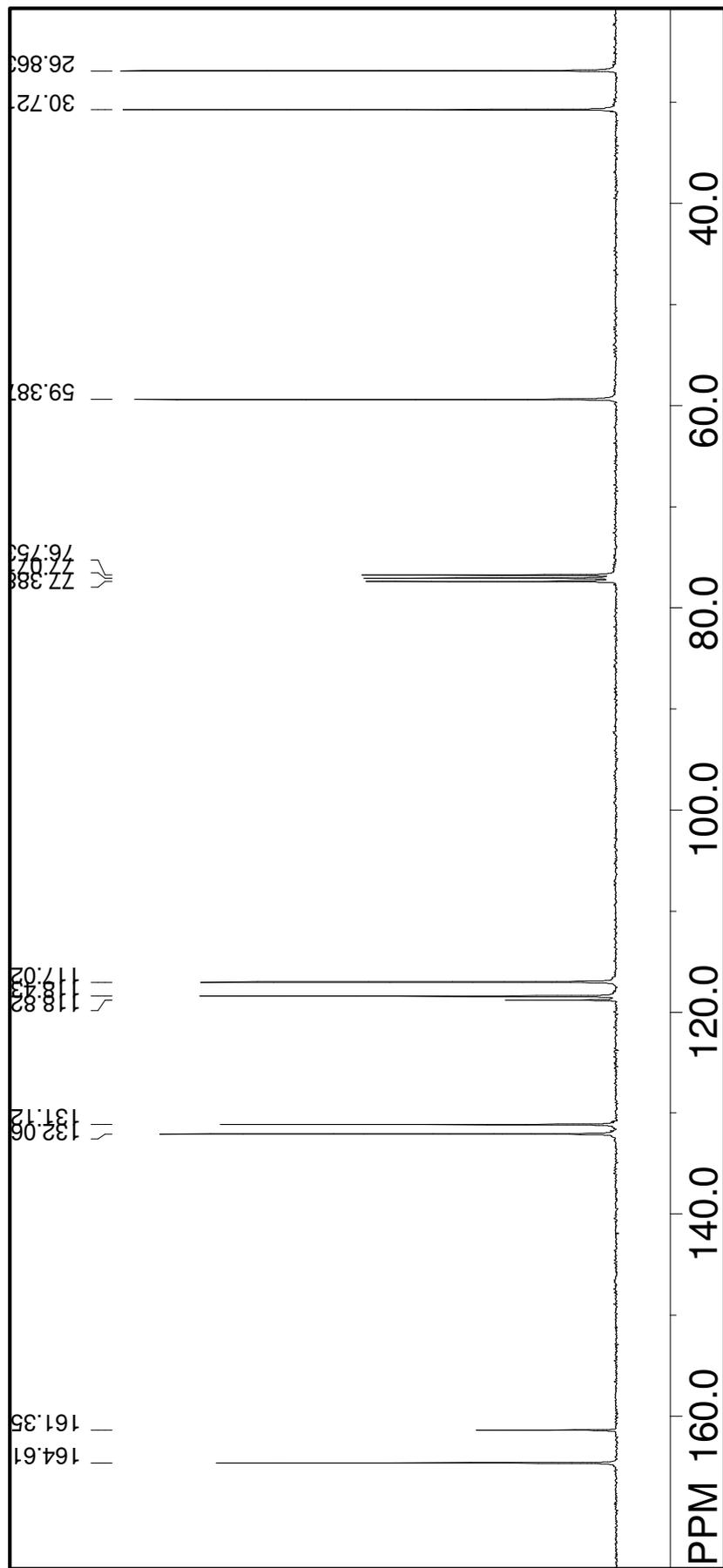


FIGURA AP.15 - Ressonância magnética nuclear de ^{13}C do ligante salhn. Solvente CDCl_3 .

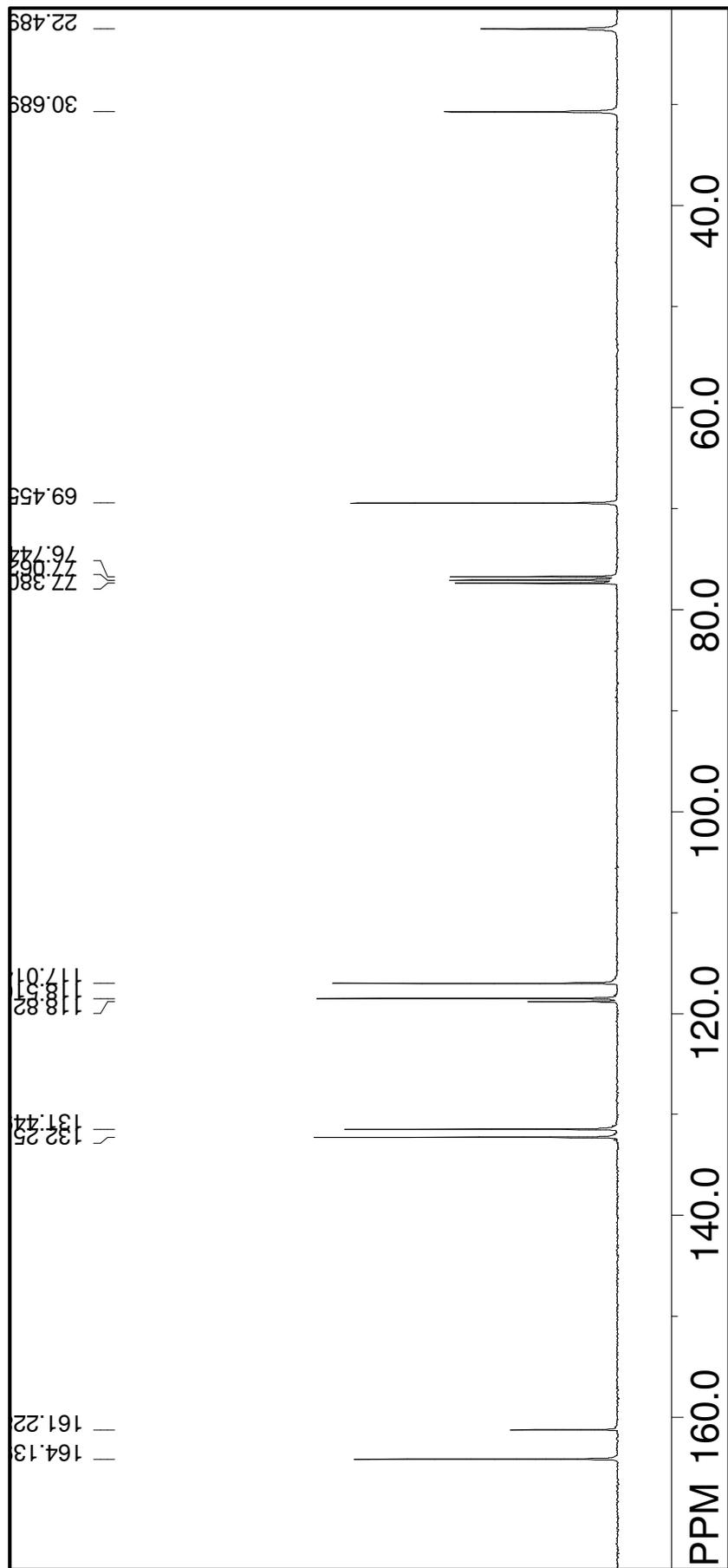


FIGURA AP.16 - Ressonância magnética nuclear de ^{13}C do ligante *c*-salcn. Solvente CDCl_3 .

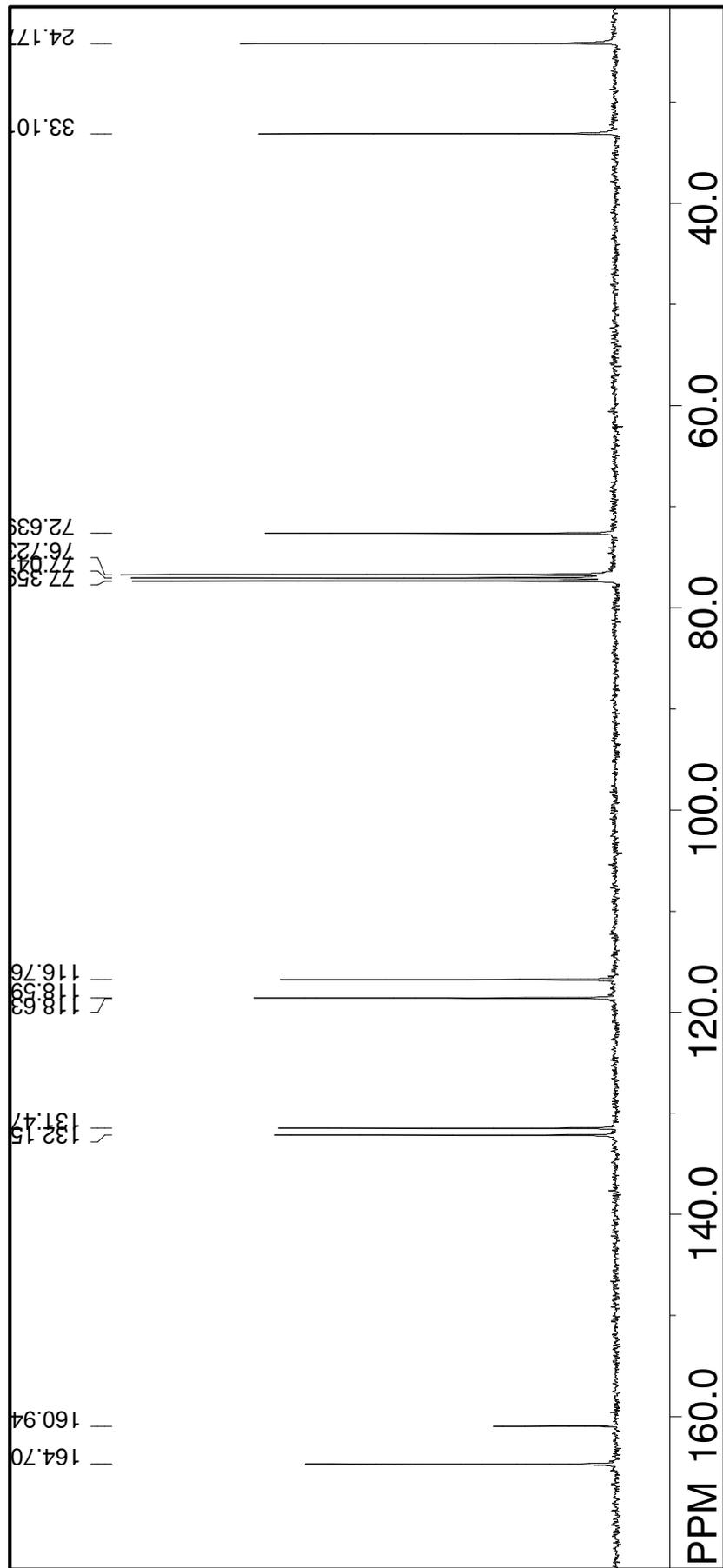


FIGURA AP.17 - Ressonância magnética nuclear de ^{13}C do ligante *t*-salcn. Solvente CDCl_3 .

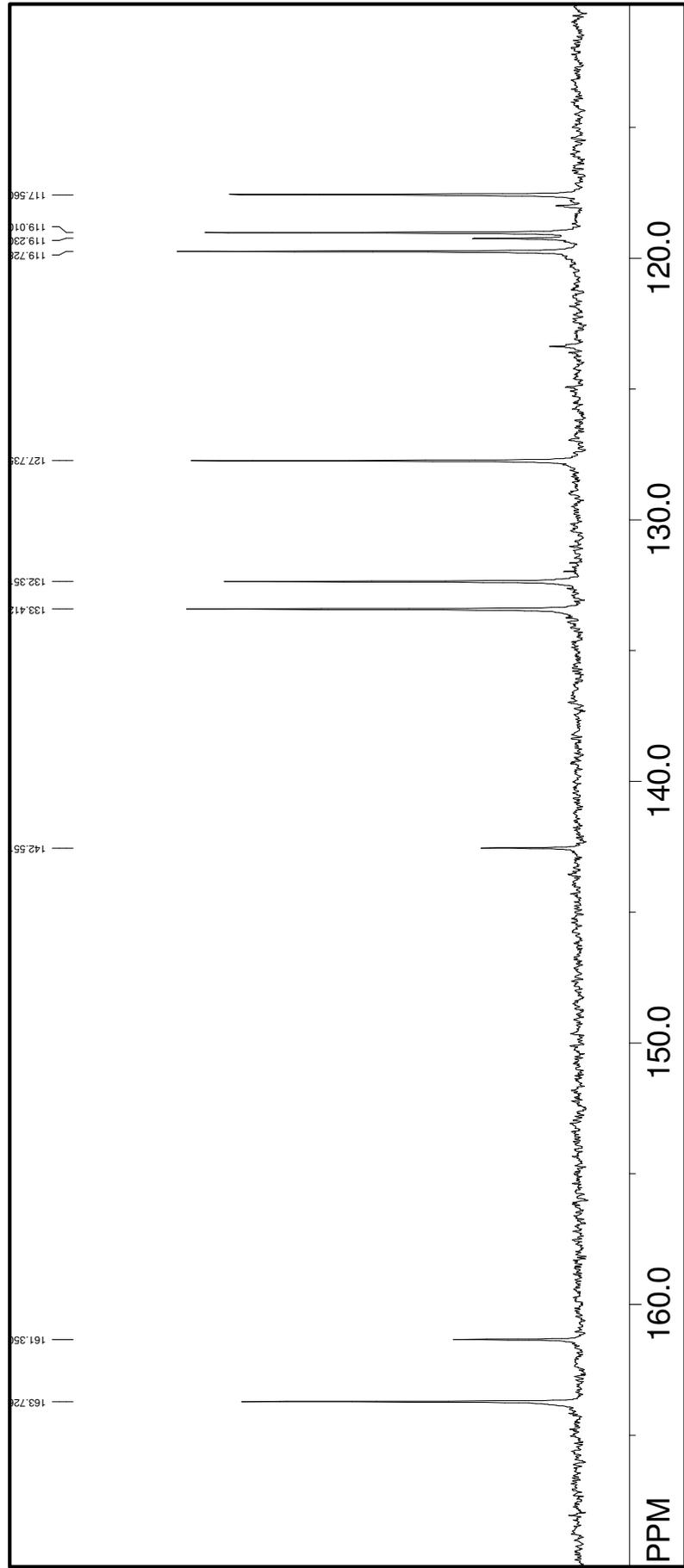


FIGURA AP.18 - Ressonância magnética nuclear de ^{13}C do ligante salophen. Solvente CDCl_3 .

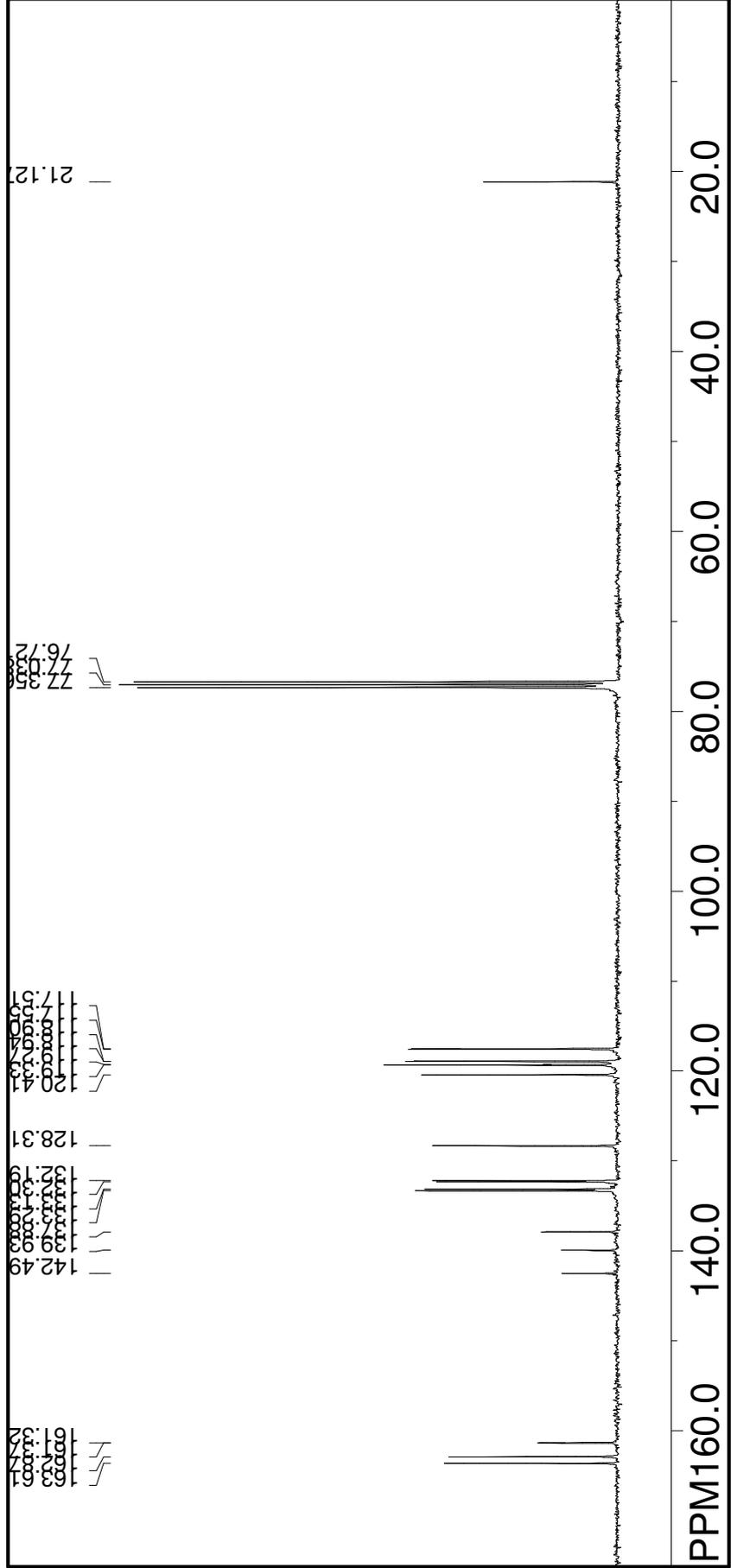


FIGURA AP.19 - Ressonância magnética nuclear de ¹³C do ligante CH₃-salophen. Solvente CDCl₃.

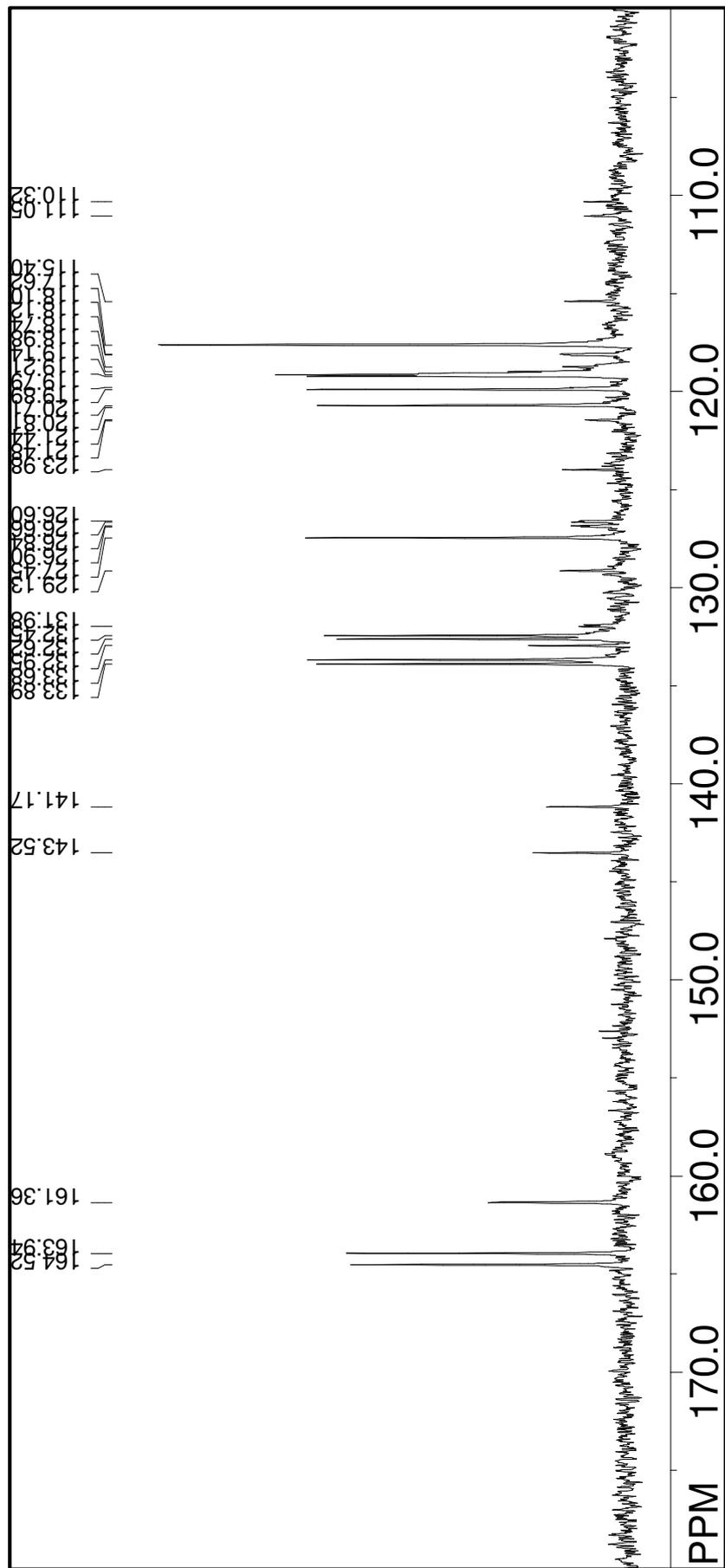


FIGURA AP.20 - Ressonância magnética nuclear de ^{13}C do ligante Cl-salophen. Solvente CDCl_3 .

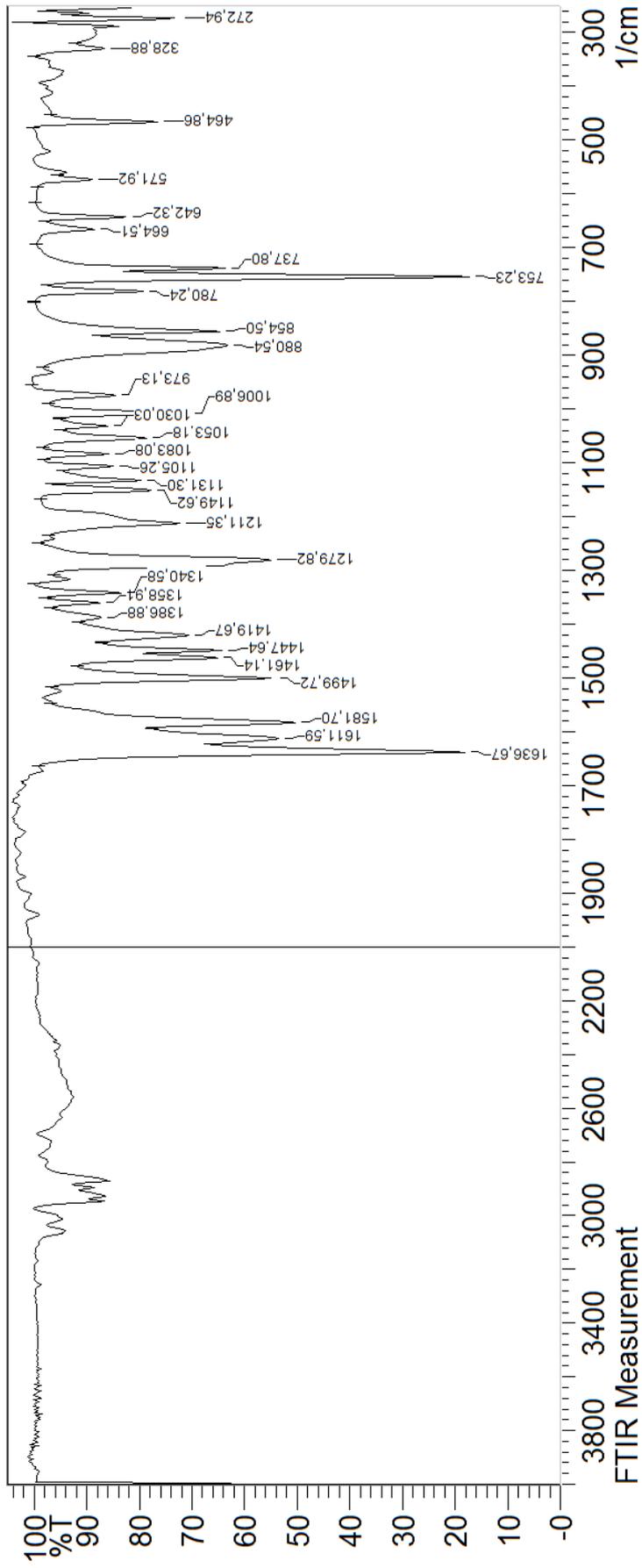


FIGURA AP.21 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante salpn, obtido em pastilhas de KBr.

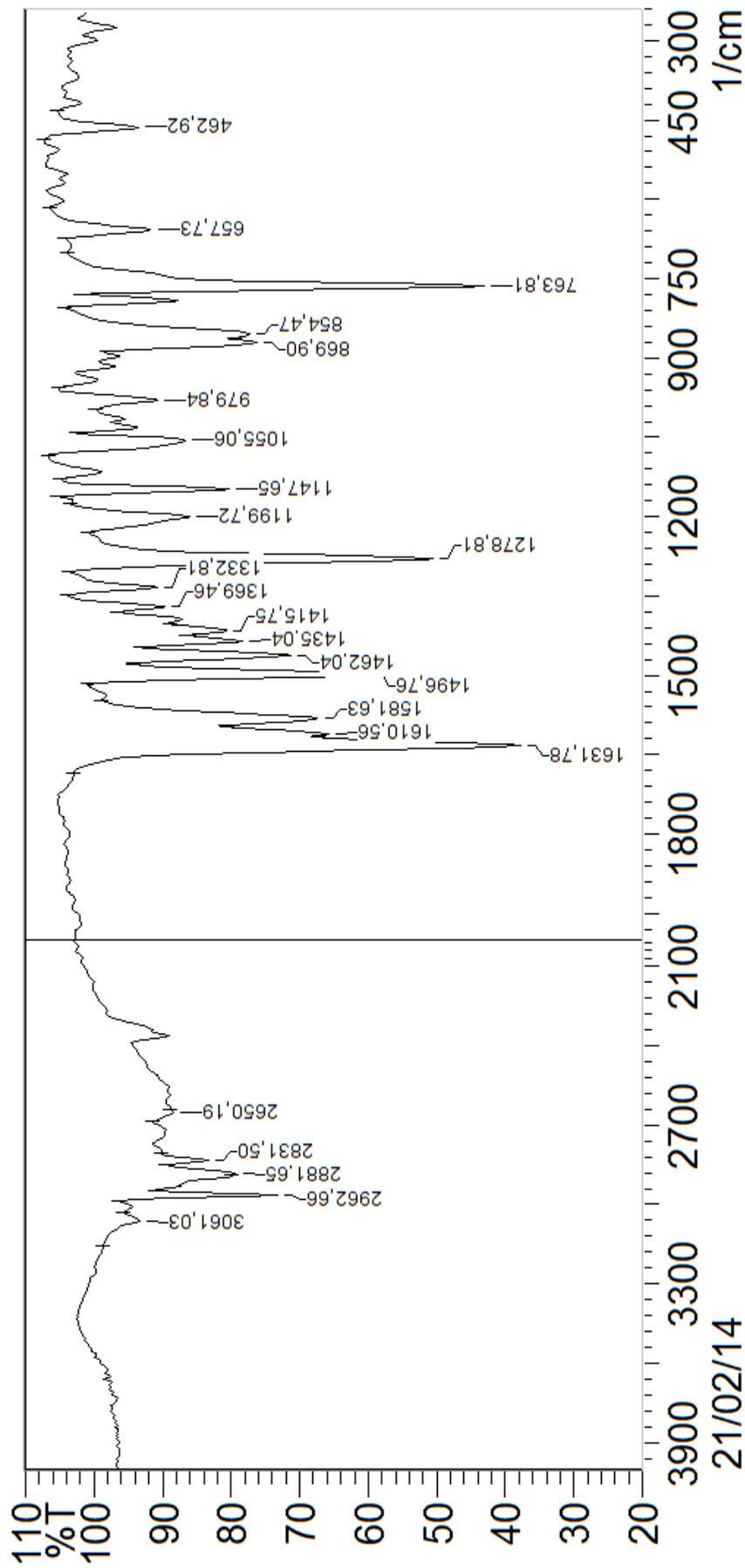


FIGURA AP.22 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante saldmprn, obtido em pastilhas de KBr.

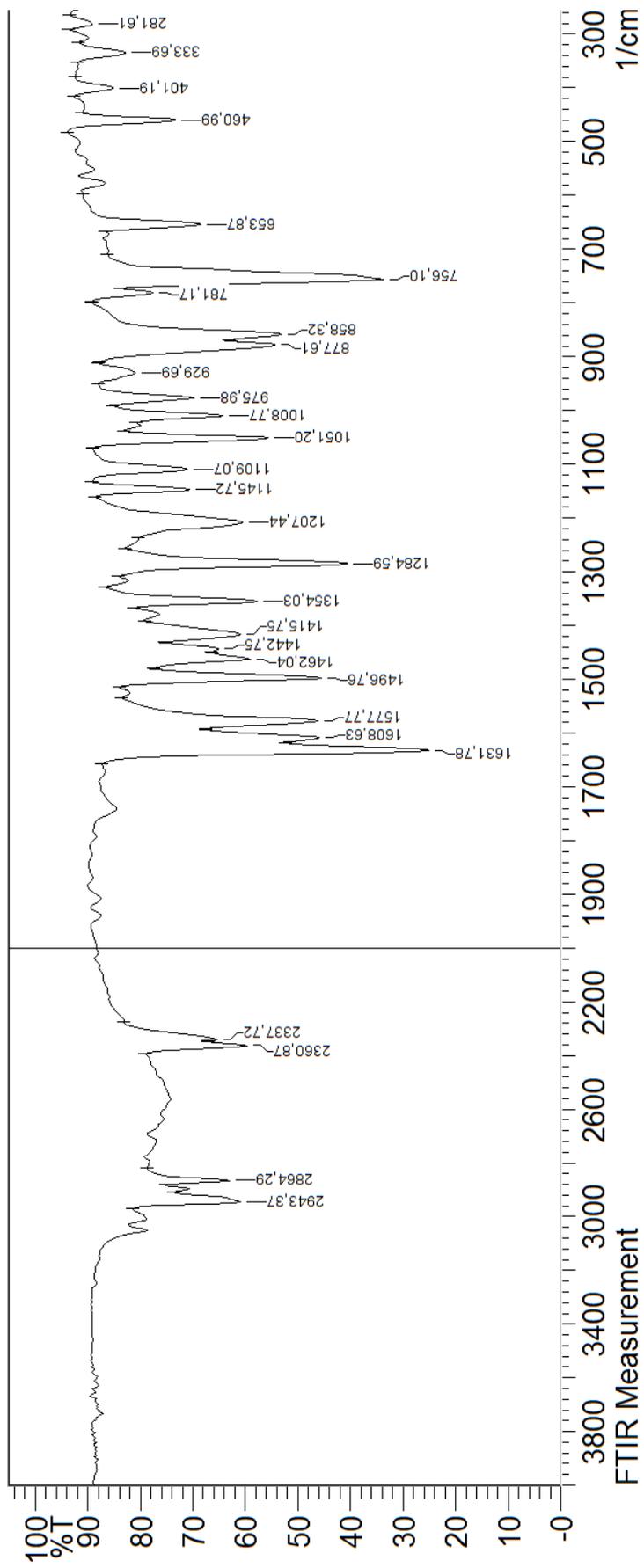
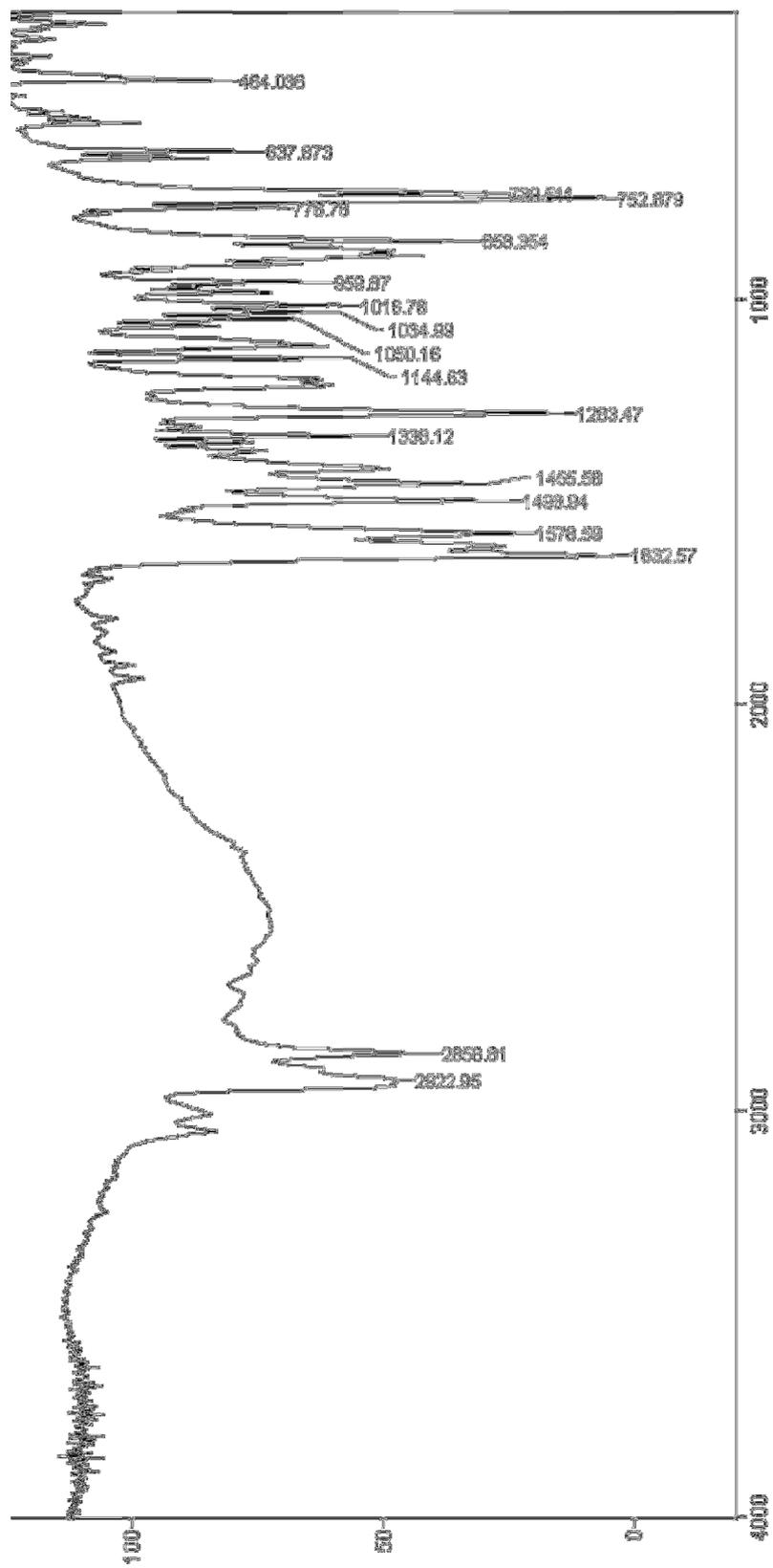


FIGURA AP.23 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante salbn, obtido em pastilhas de KBr.



Transmittance / Wavenumber (cm-1)
 FIGURA AP.24 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante salpt, obtido em pastilhas de KBr.

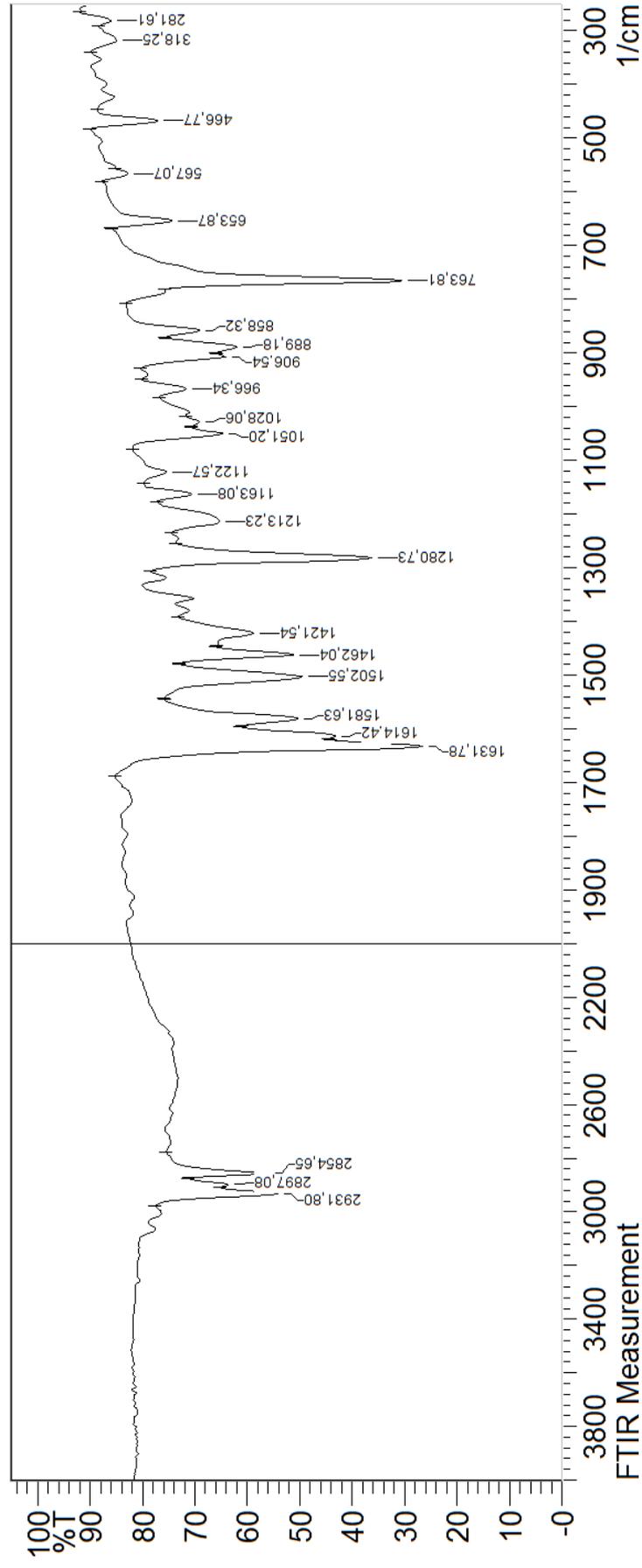


FIGURA AP.25 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante salhn, obtido em pastilhas de KBr.

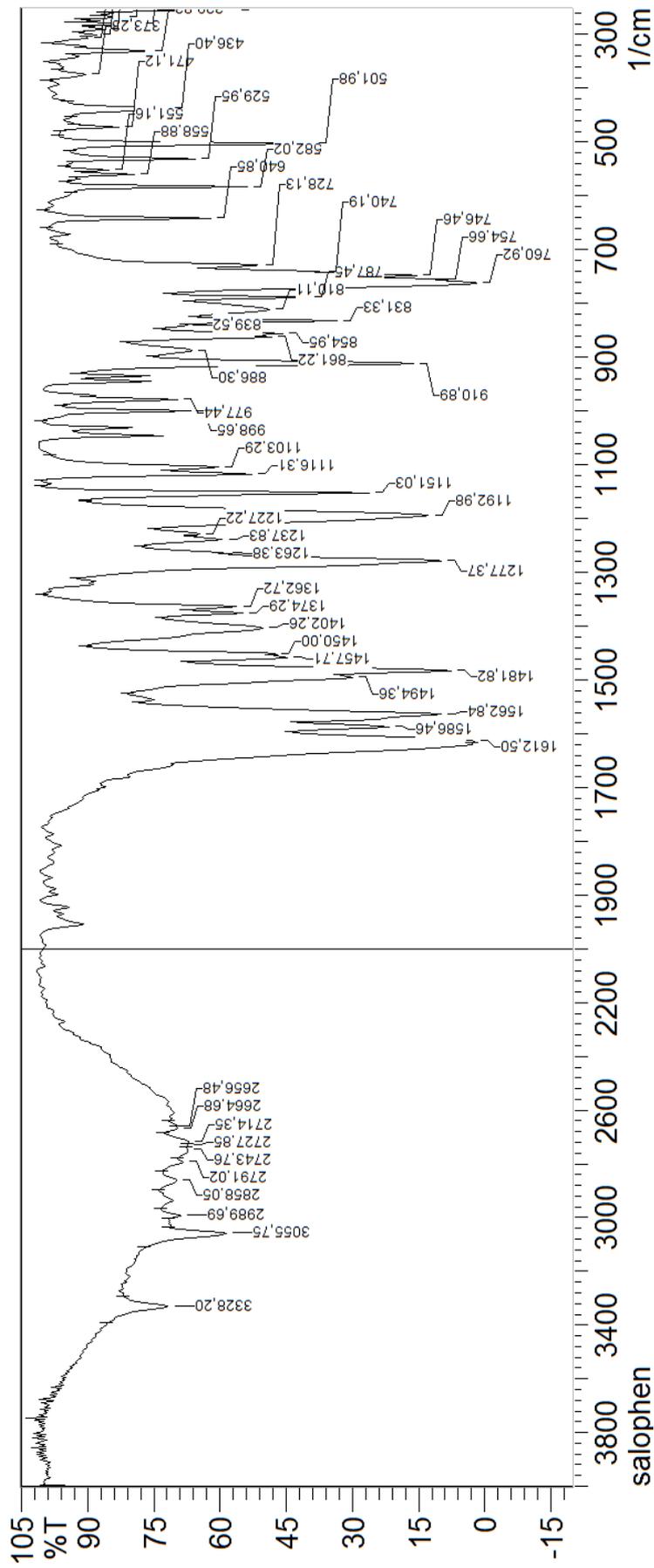


FIGURA AP.26 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante salophen, obtido em pastilhas de KBr.

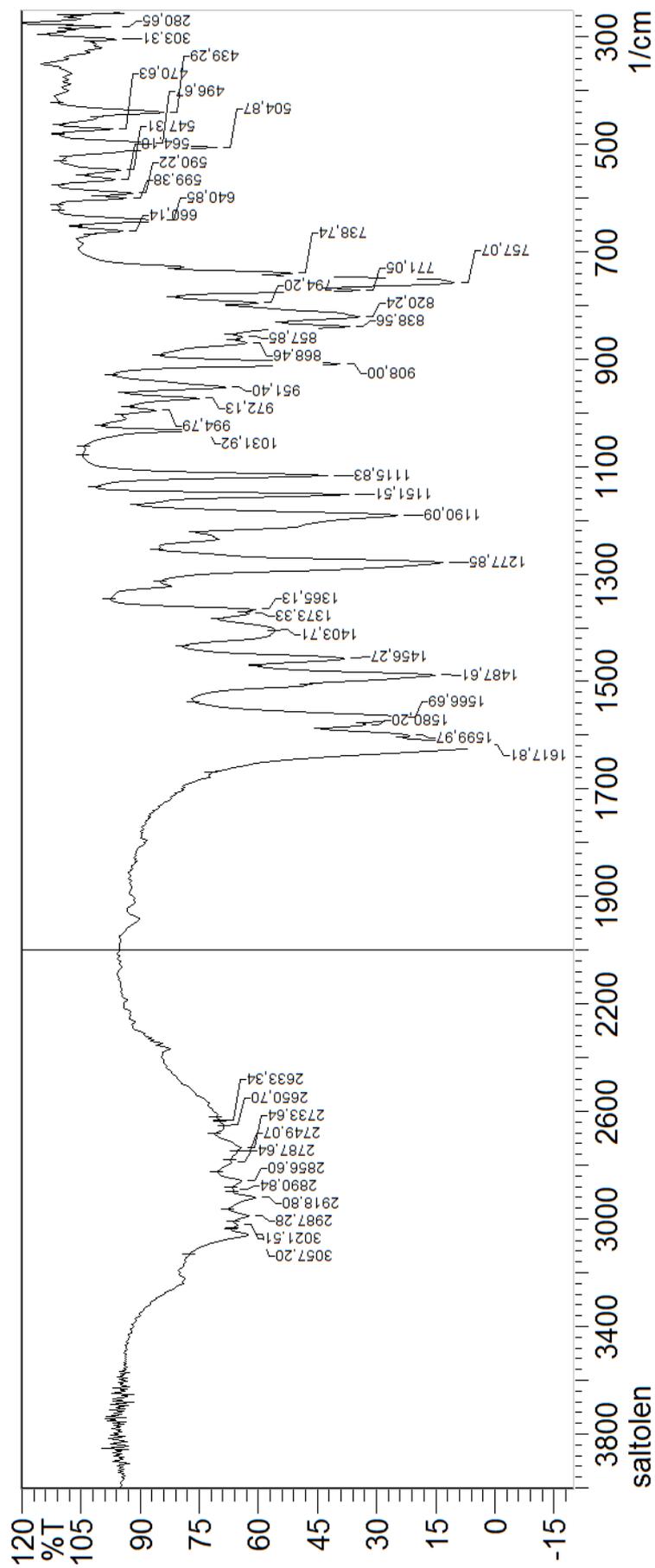


FIGURA AP.27 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante CH₃-salophen, obtido em pastilhas de KBr.

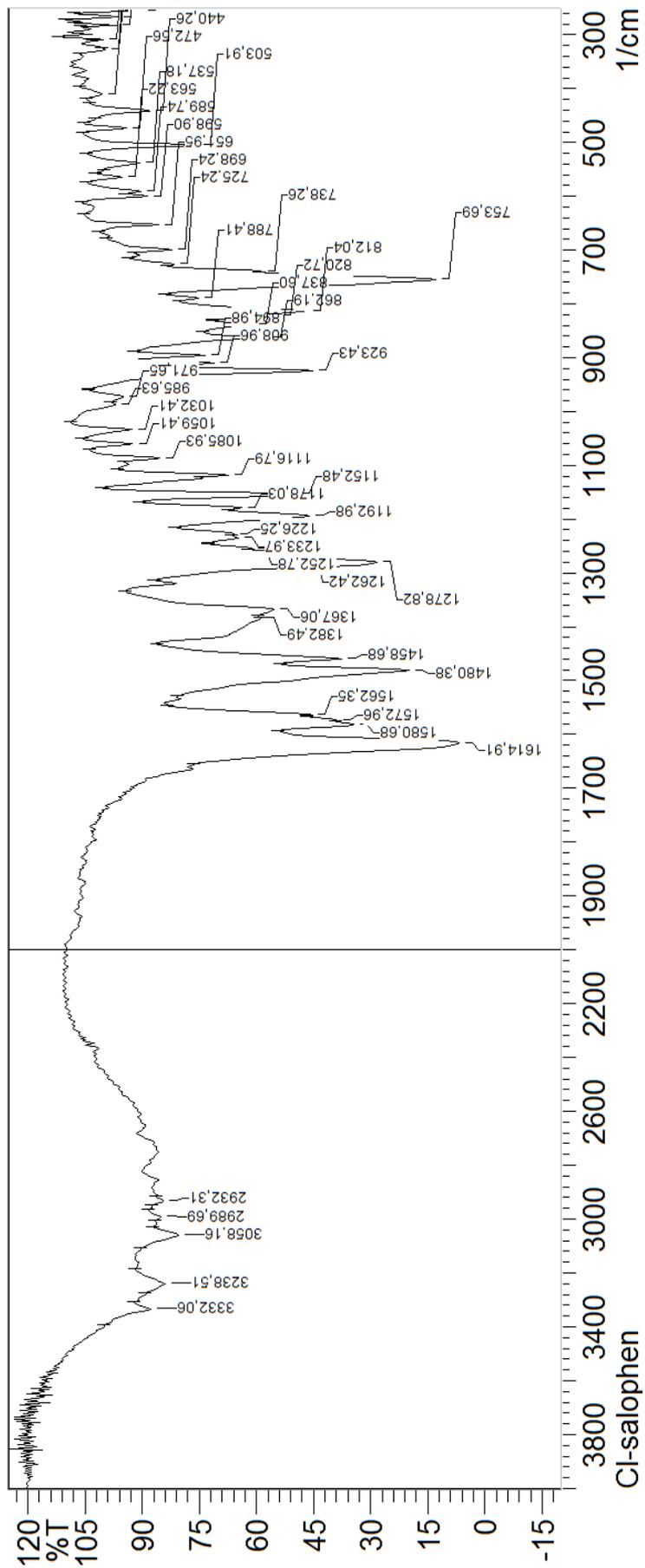


FIGURA AP.28 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o ligante Cl-salophen, obtido em pastilhas de KBr.

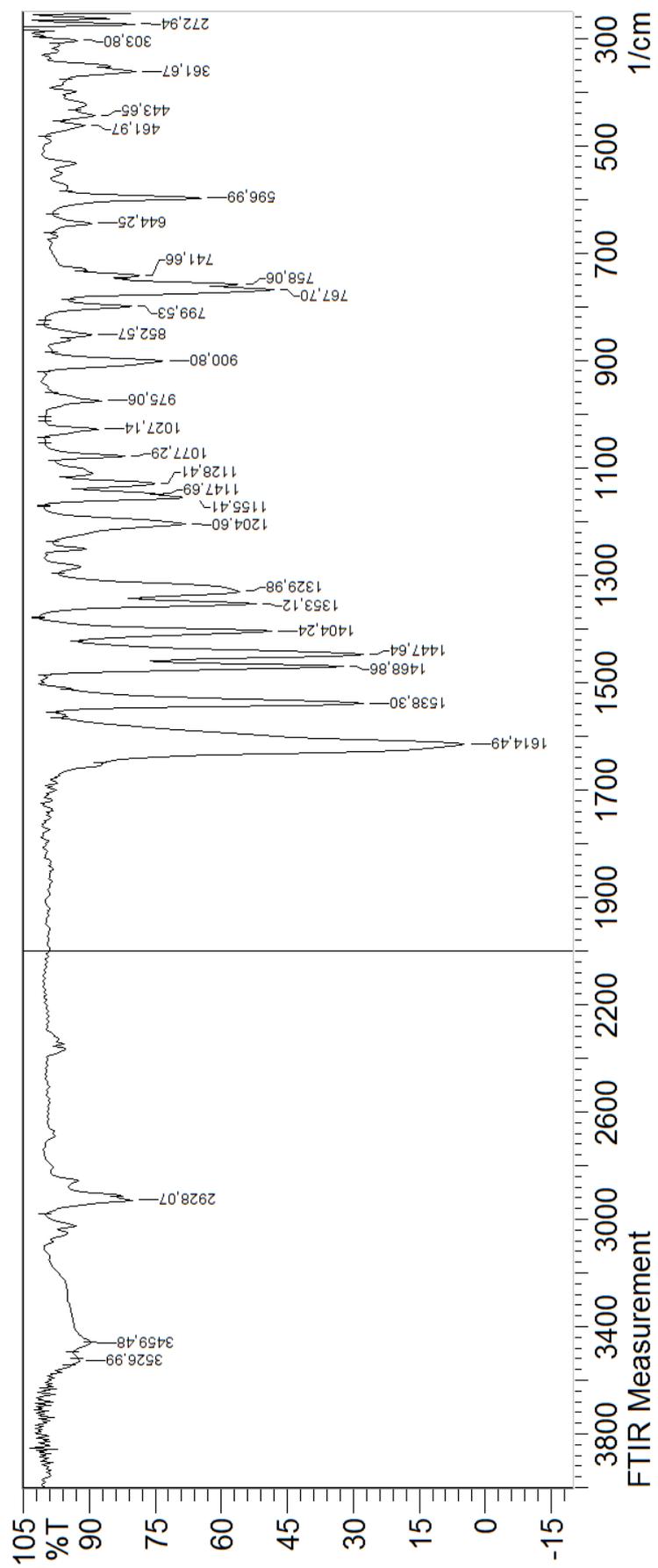


FIGURA AP.29 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu(salpn)], obtido em pastilhas de KBr.

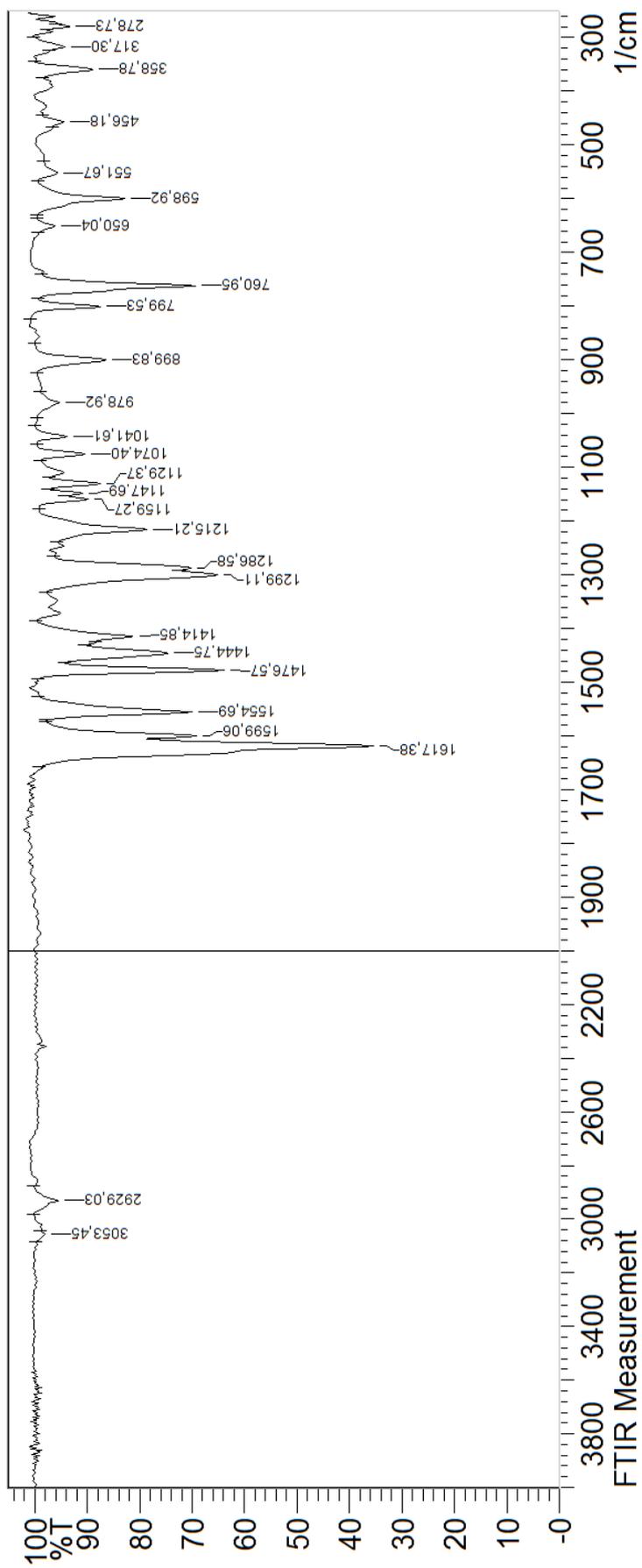


FIGURA AP.30 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu₂(salpn)], obtido em pastilhas de KBr.

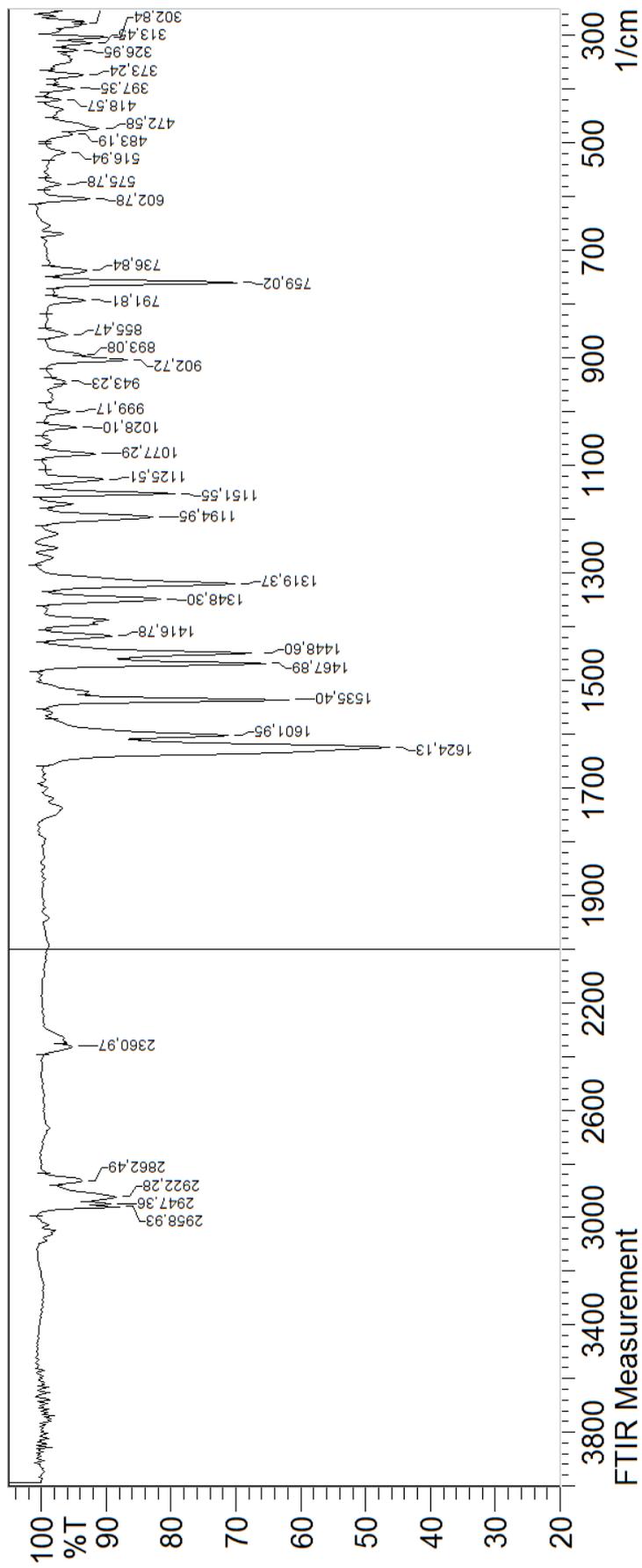


FIGURA AP.31 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu(saldmpn)], obtido em pastilhas de KBr.

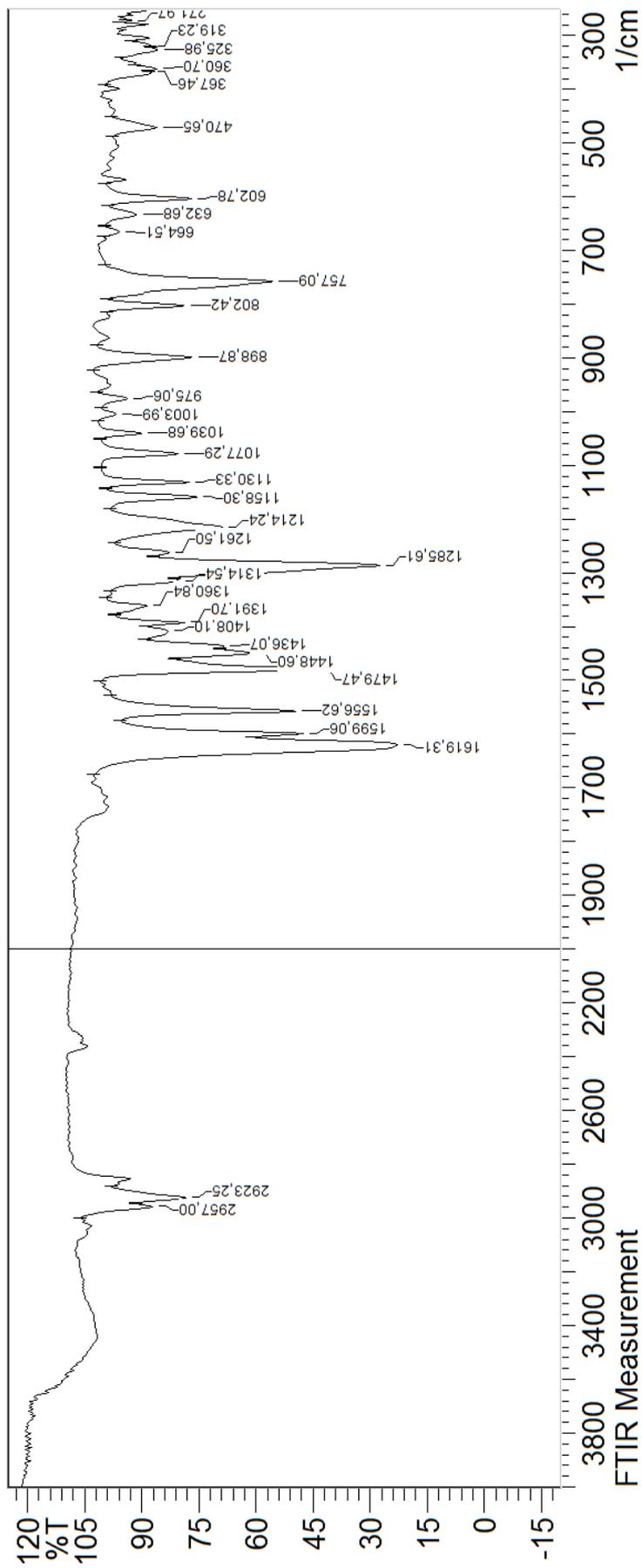


FIGURA AP.32 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu₂(saldmpn)], obtido em pastilhas de KBr.

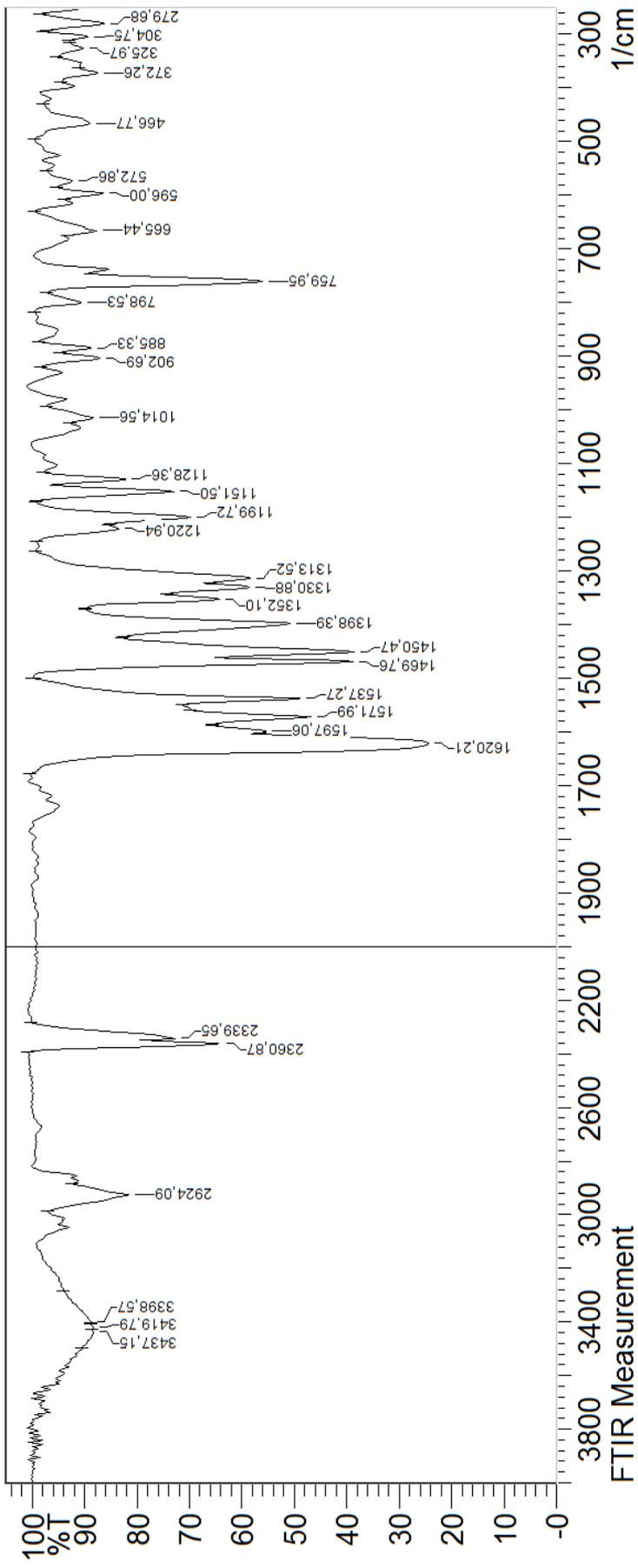


FIGURA AP.33 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu(salbn)], obtido em pastilhas de KBr.

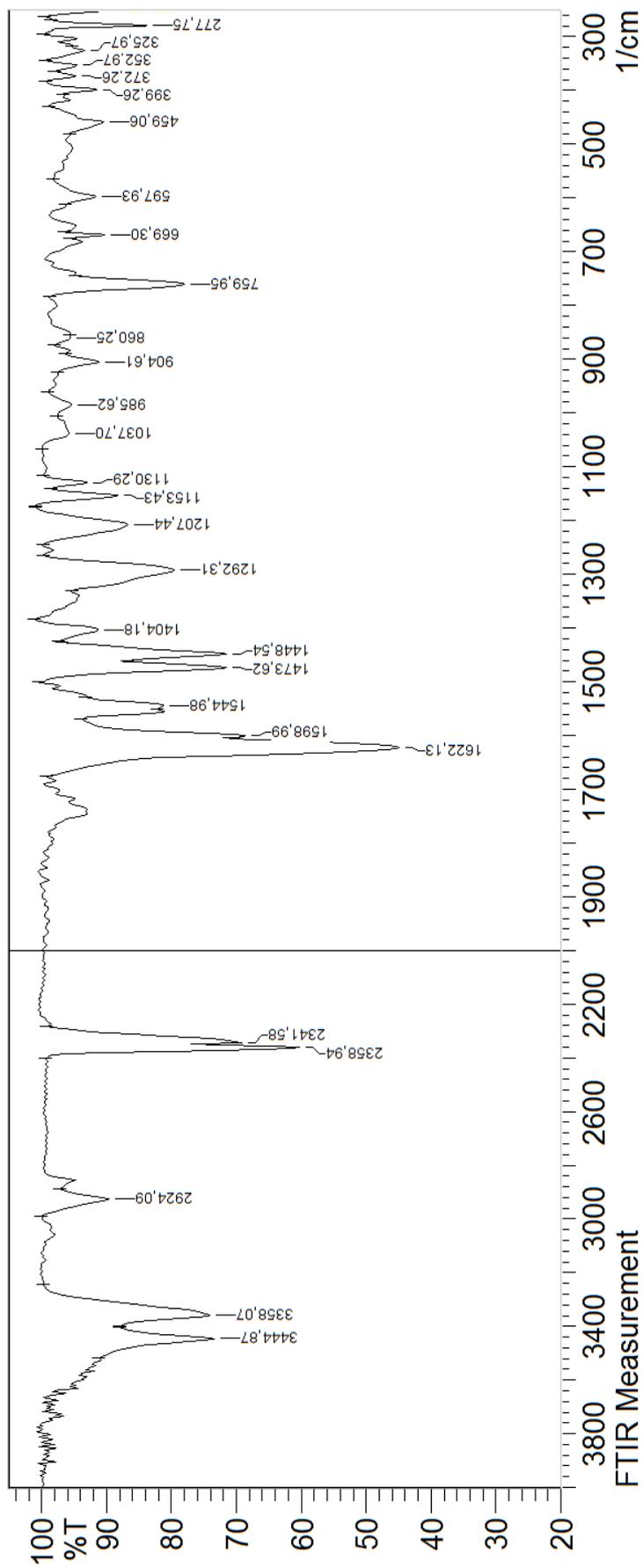


FIGURA AP.34 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu₂(salbn)], obtido em pastilhas de KBr.

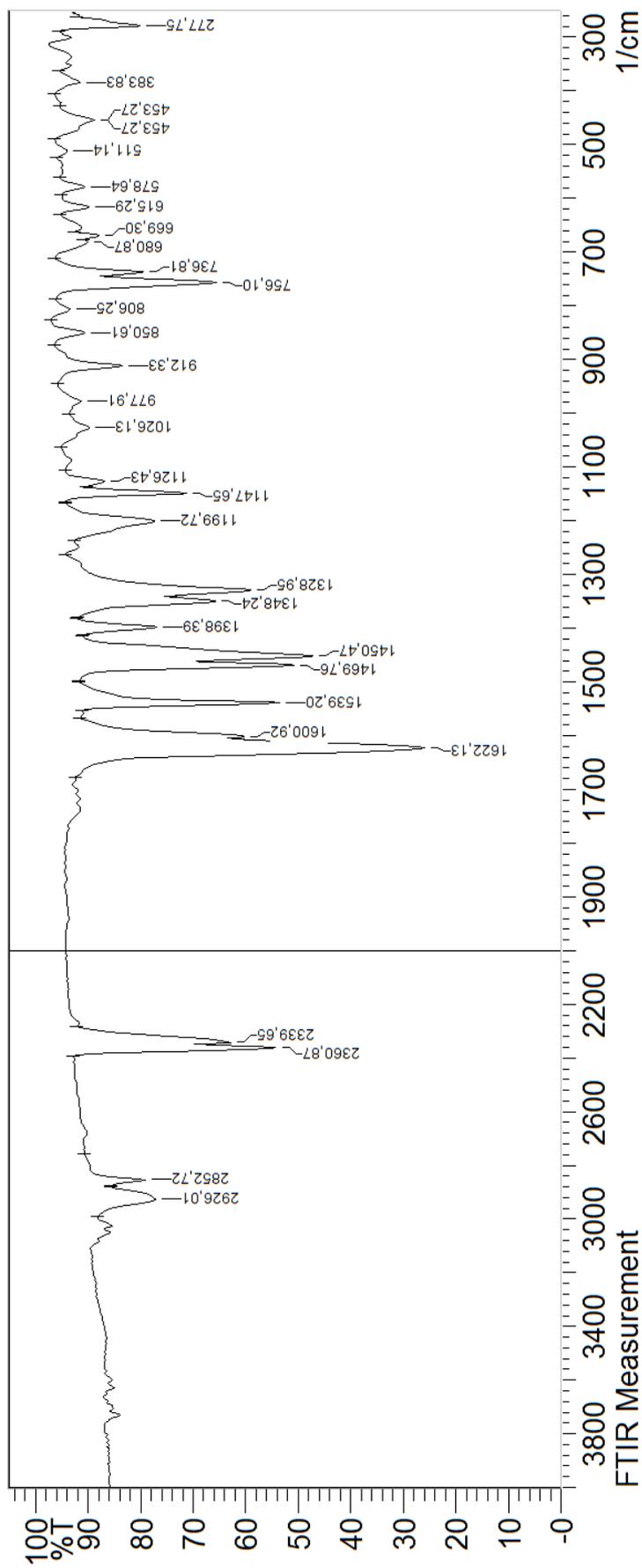


FIGURA AP.35 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu(salpt)], obtido em pastilhas de KBr.

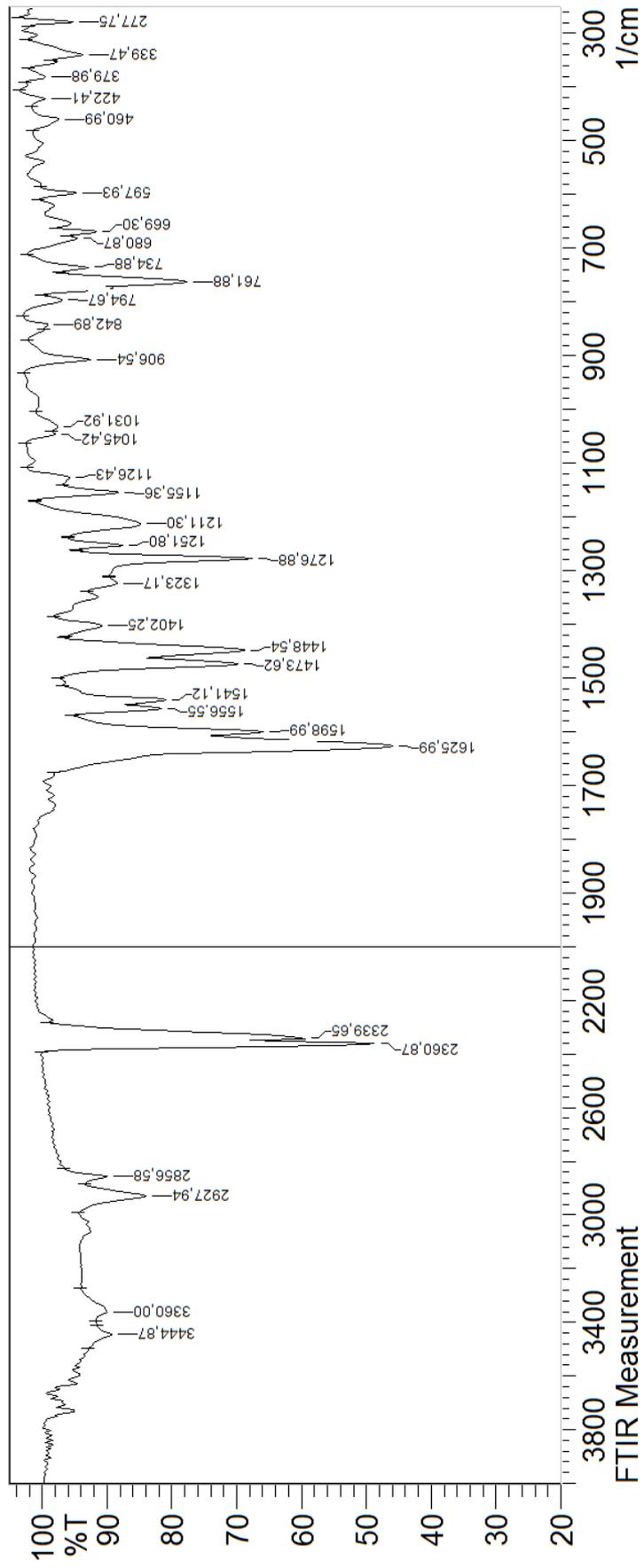


FIGURA AP.36 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu₂(salpt)], obtido em pastilhas de KBr.

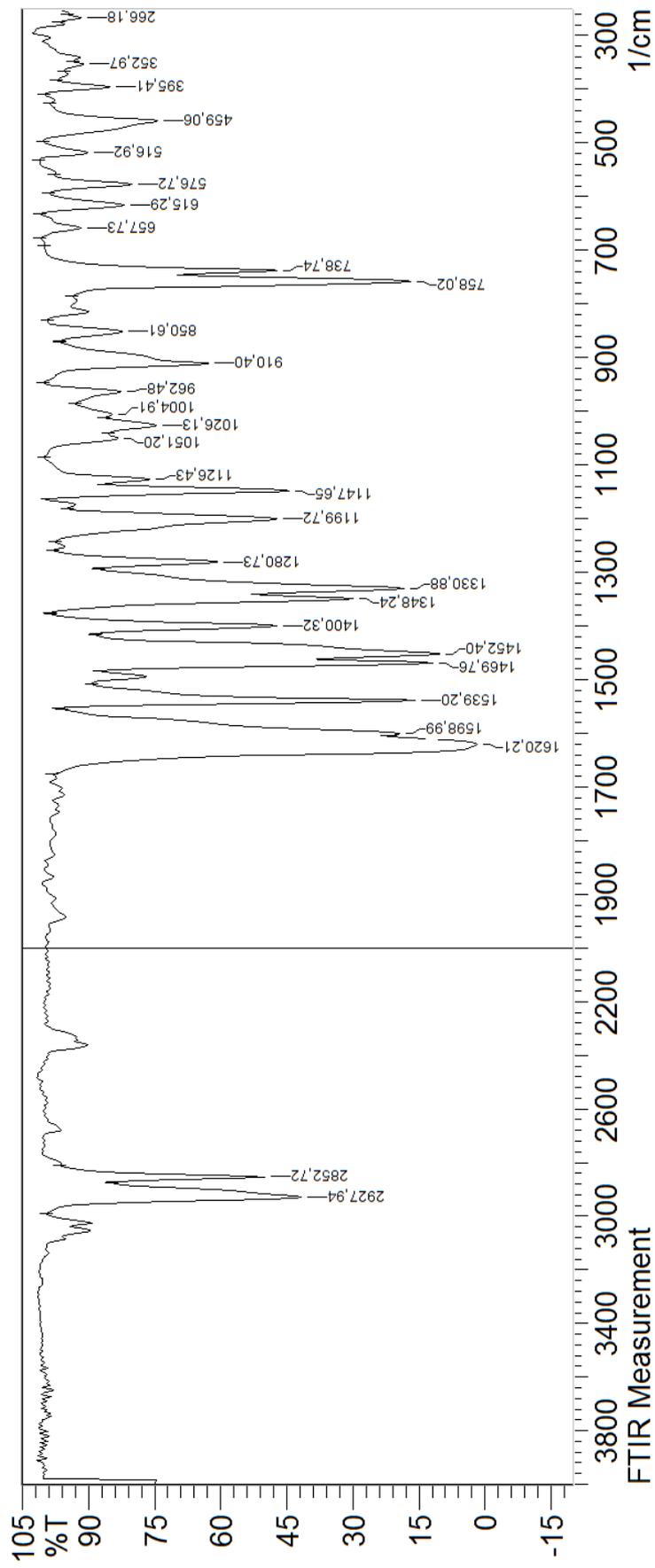


FIGURA AP.37 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu(salhn)], obtido em pastilhas de KBr.

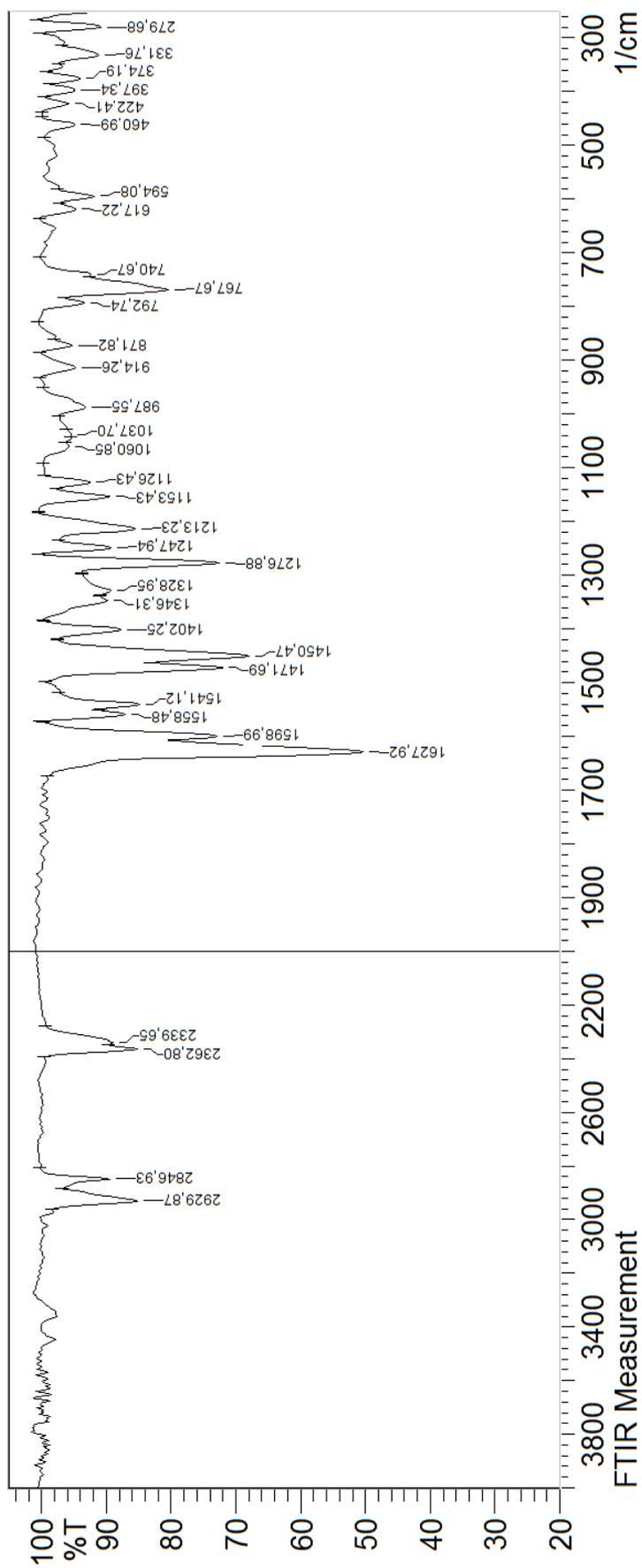


FIGURA AP.38 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu₂(salhn)], obtido em pastilhas de KBr.

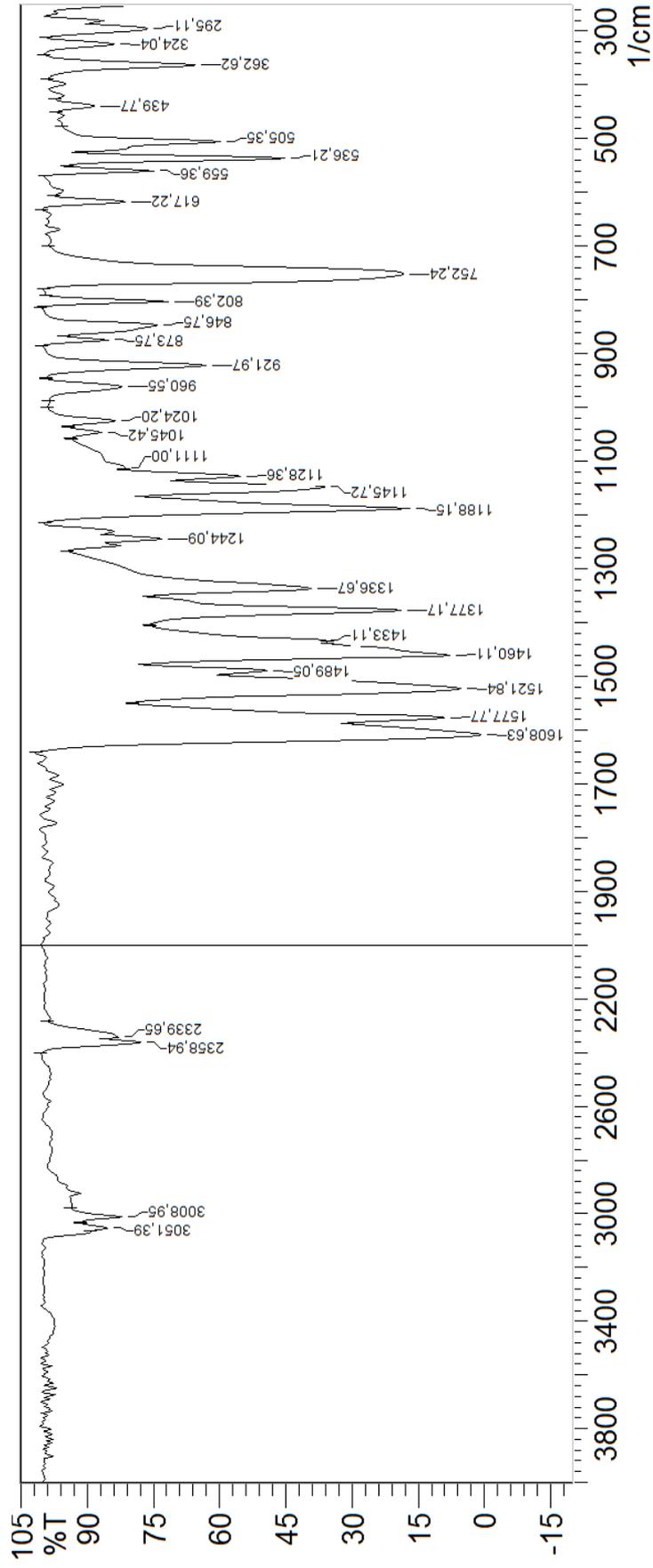


FIGURA AP.39 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu(salophen)], obtido em pastilhas de KBr.

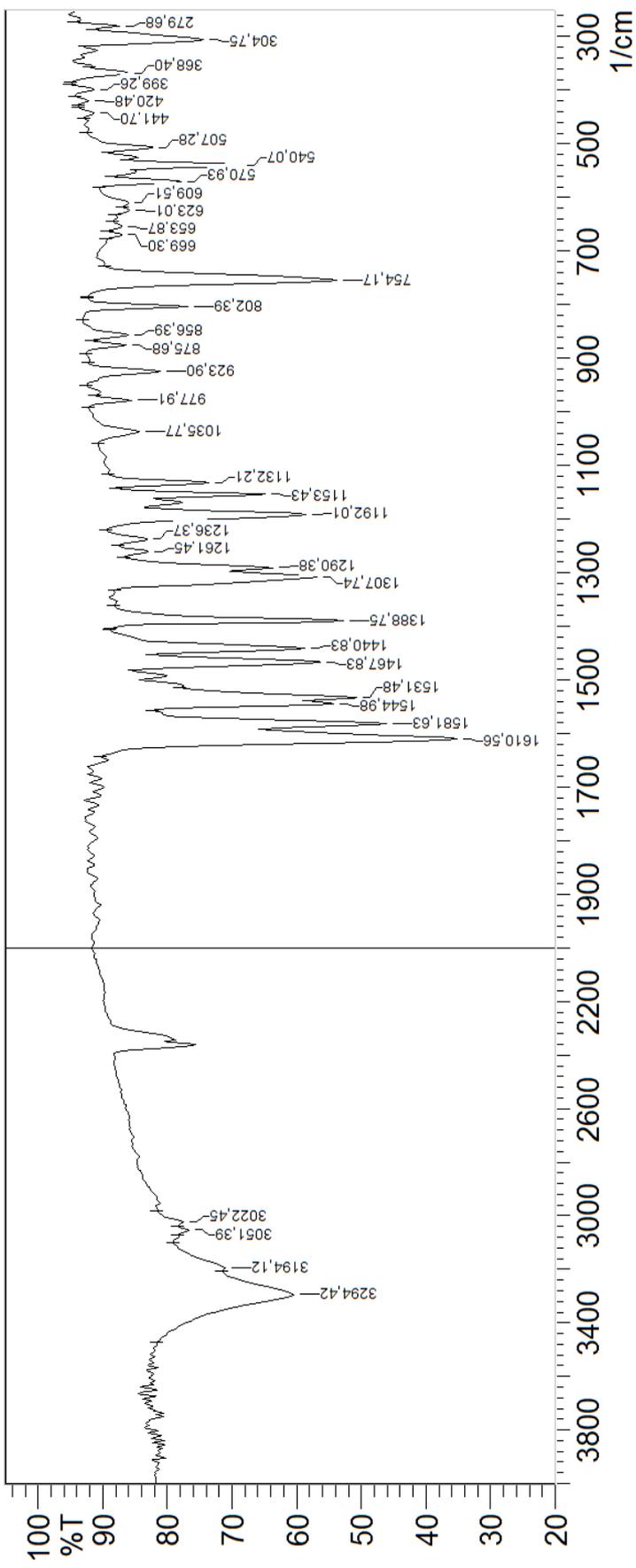


FIGURA AP.40 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu₂(salophen)], obtido em pastilhas de KBr.

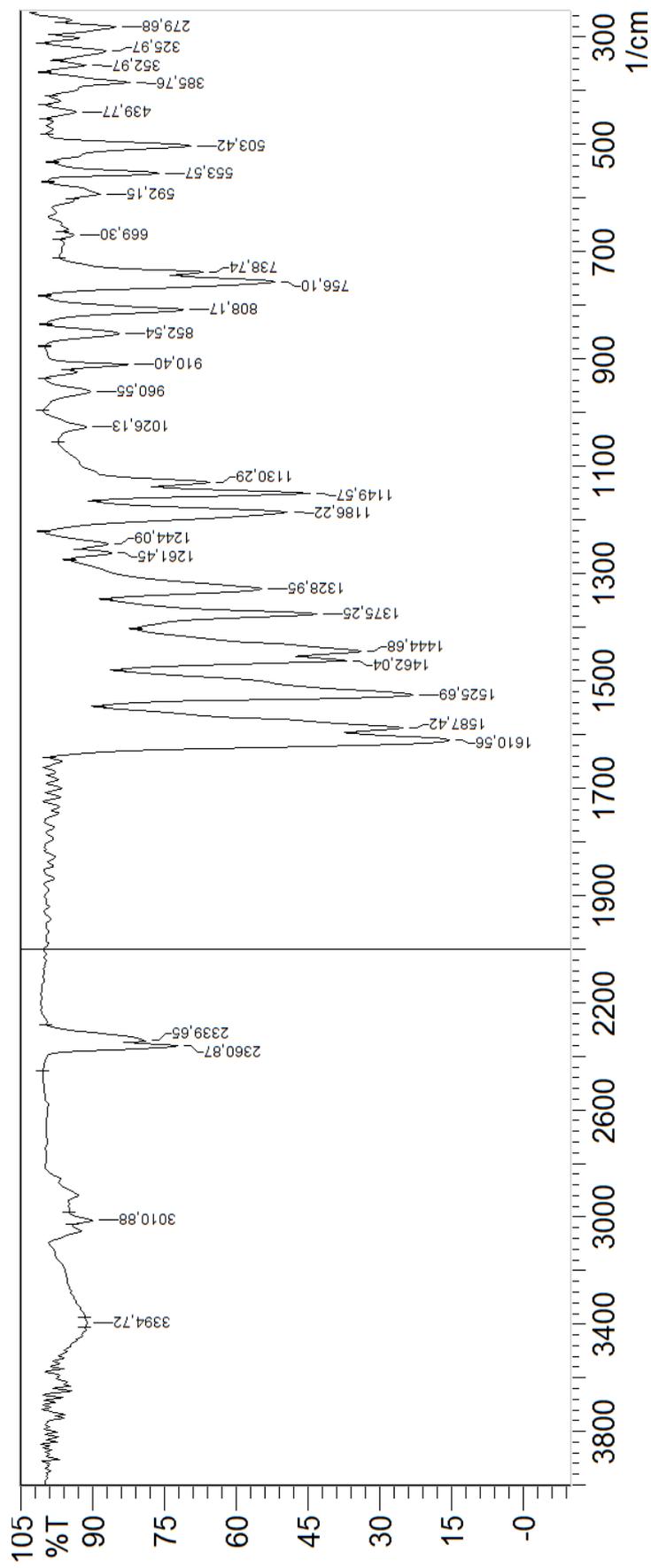


FIGURA AP.41 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu(CH₃-salophen)], obtido em pastilhas de KBr.

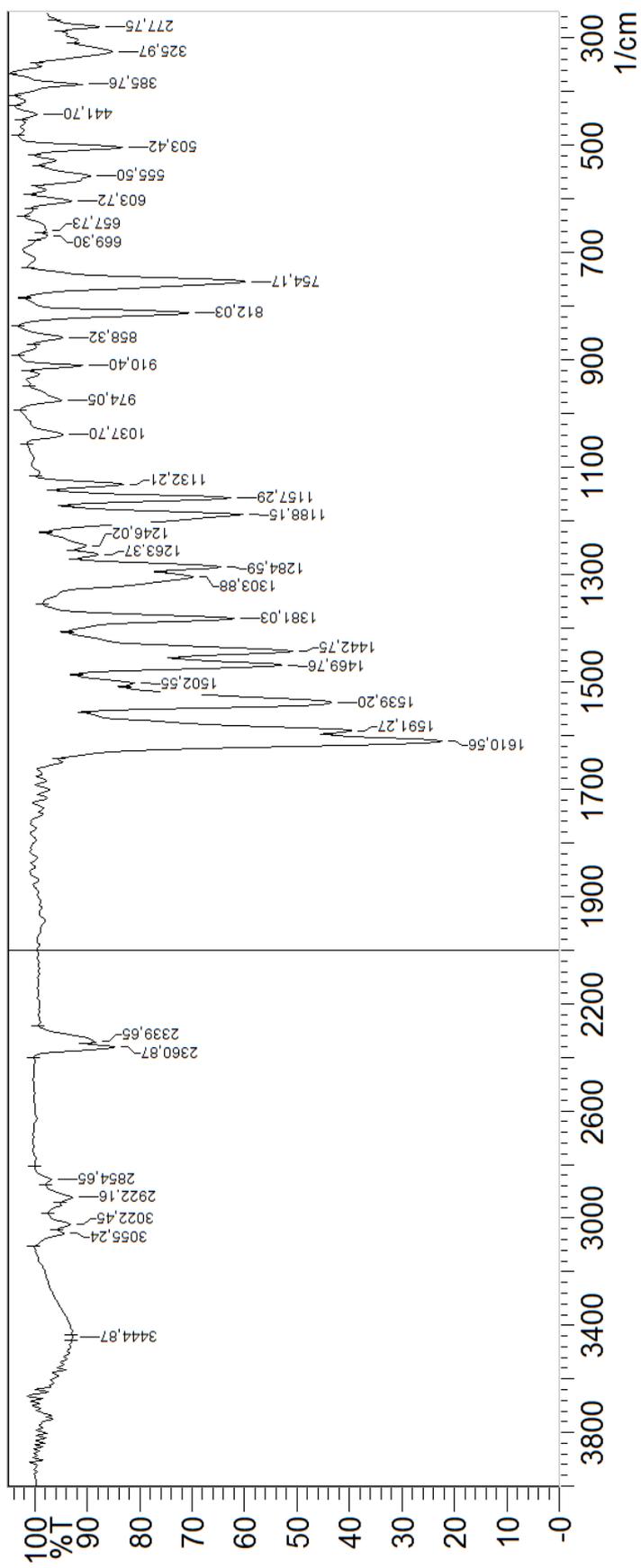


FIGURA AP.42 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu₂(CH₃-salophen)], obtido em pastilhas de KBr.

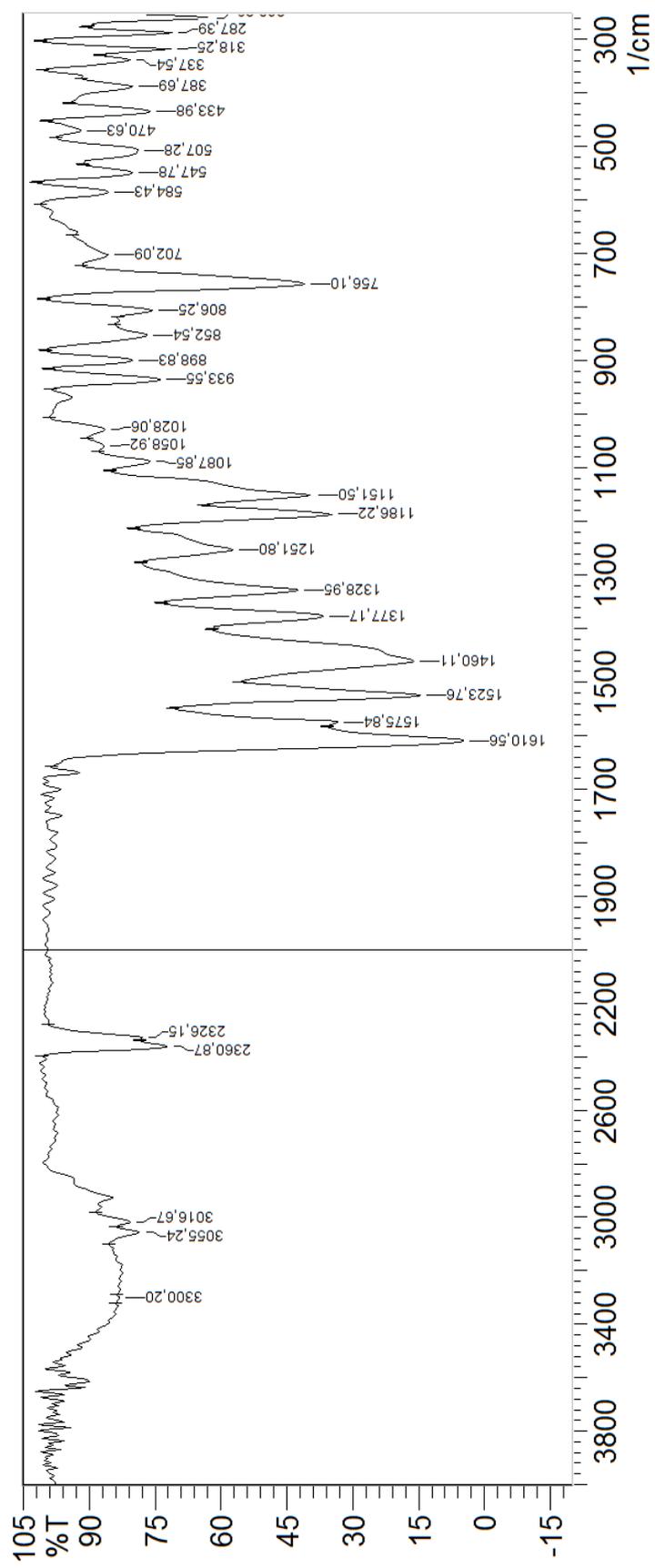


FIGURA AP.43 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu(Cl-salophen)], obtido em pastilhas de KBr.

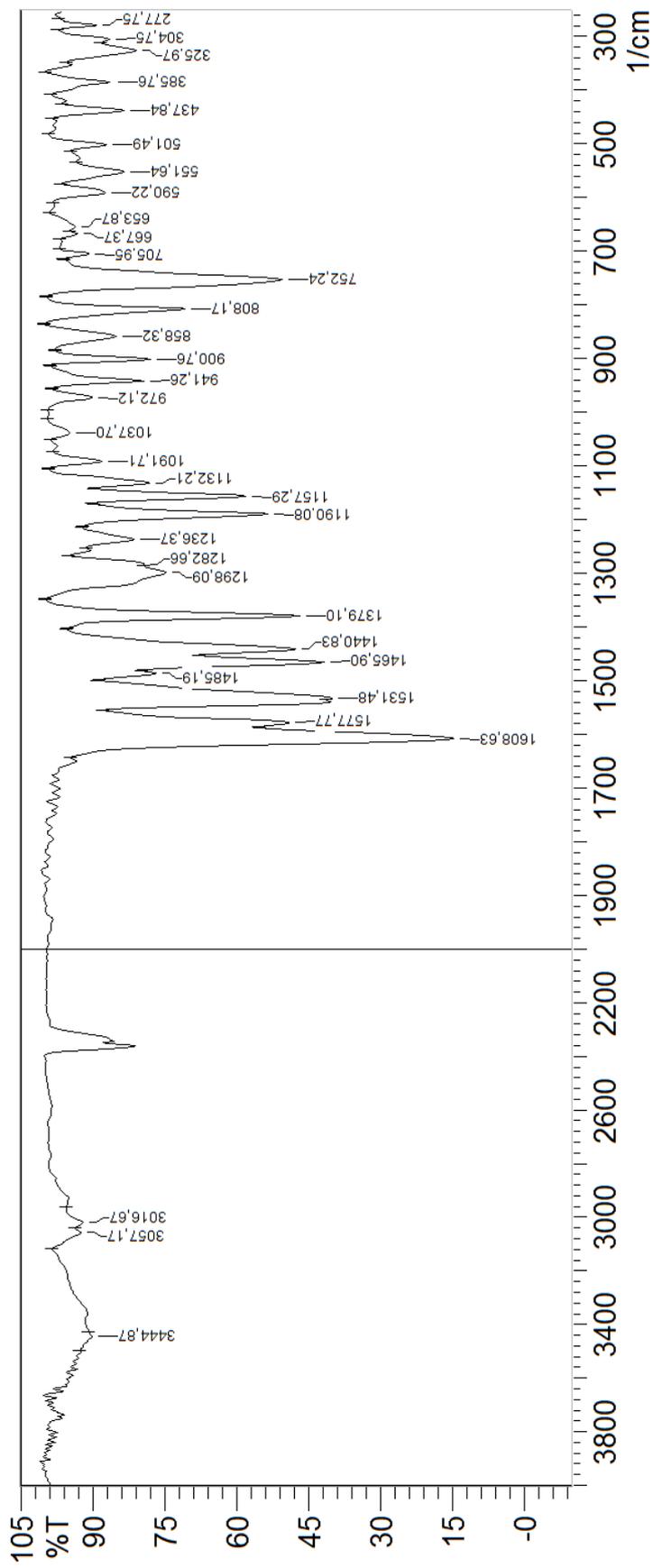


FIGURA AP.44 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Cu₂(Cl-salophen)], obtido em pastilhas de KBr.

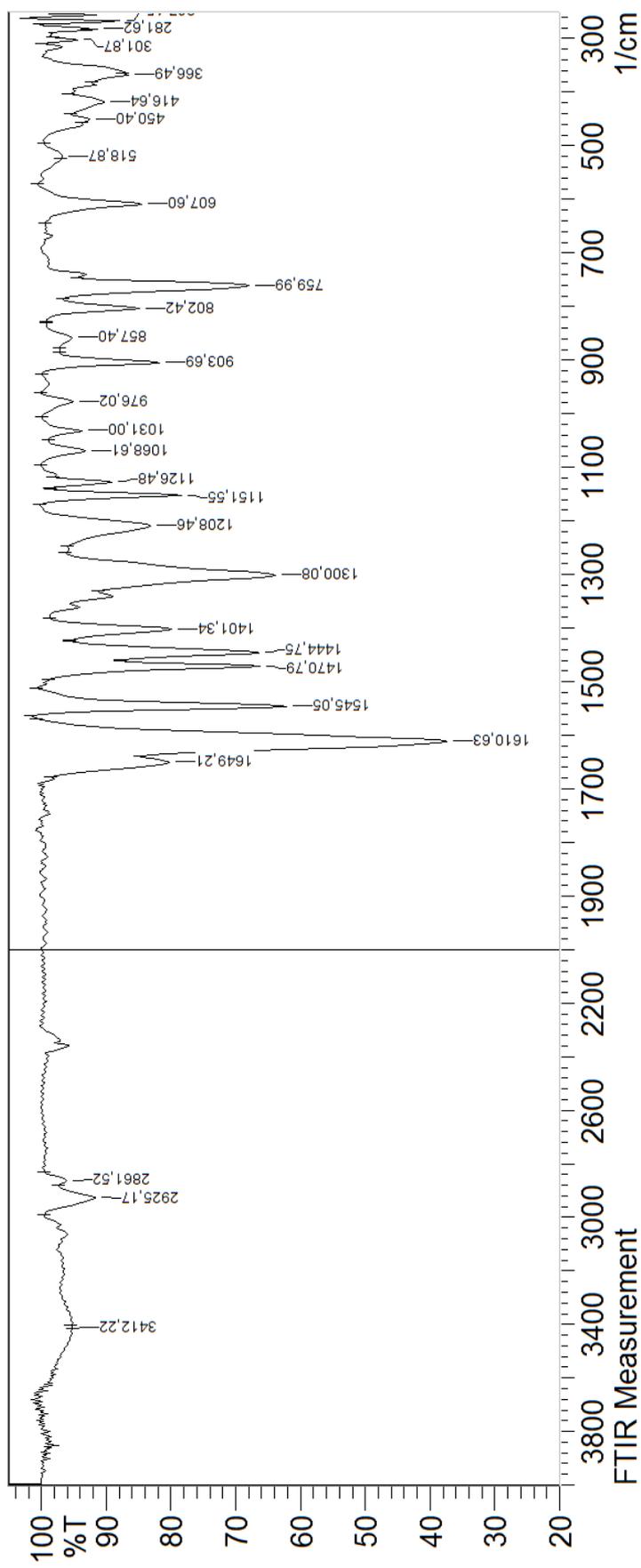


FIGURA AP.45 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Fe(salpn)], obtido em pastilhas de CsI.

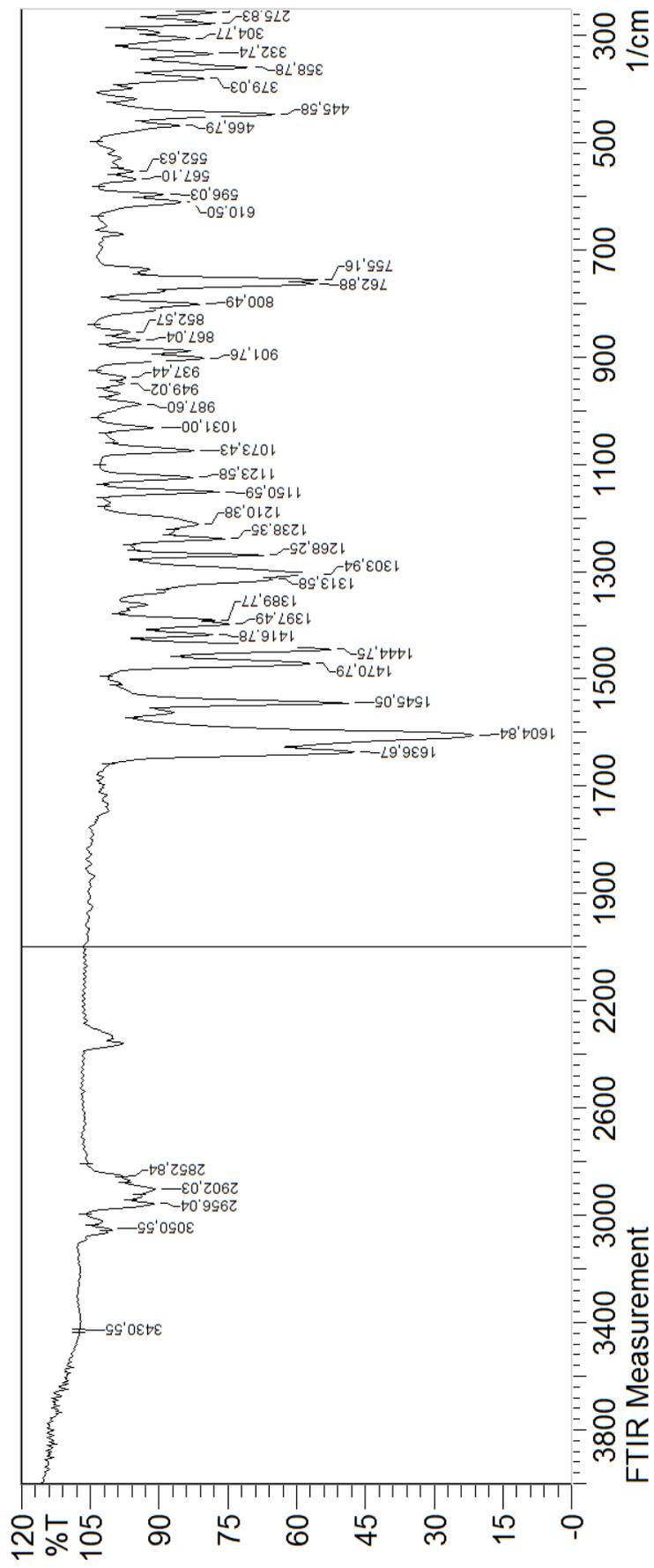


FIGURA AP.46 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Fe(saldmpn)], obtido em pastilhas de CsI.

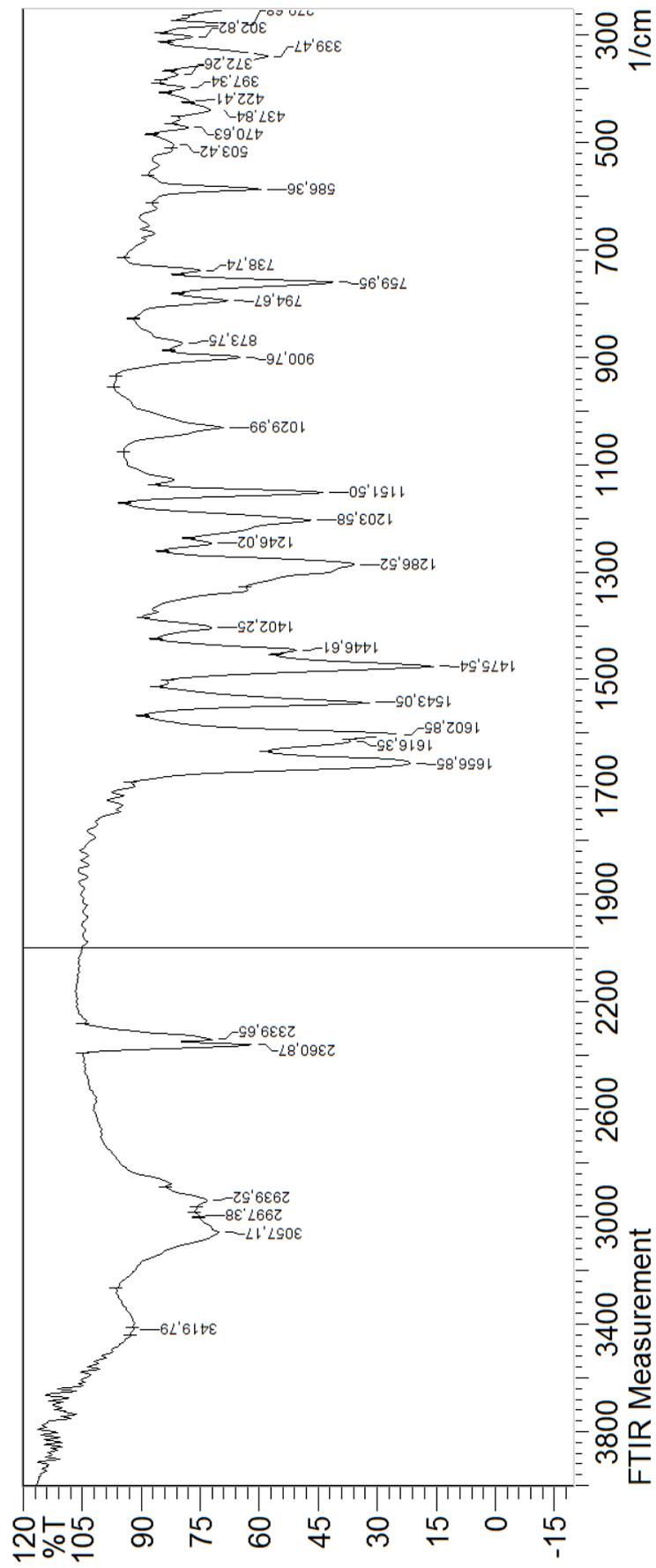


FIGURA AP.47 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Fe(salbn)], obtido em pastilhas de CsI.

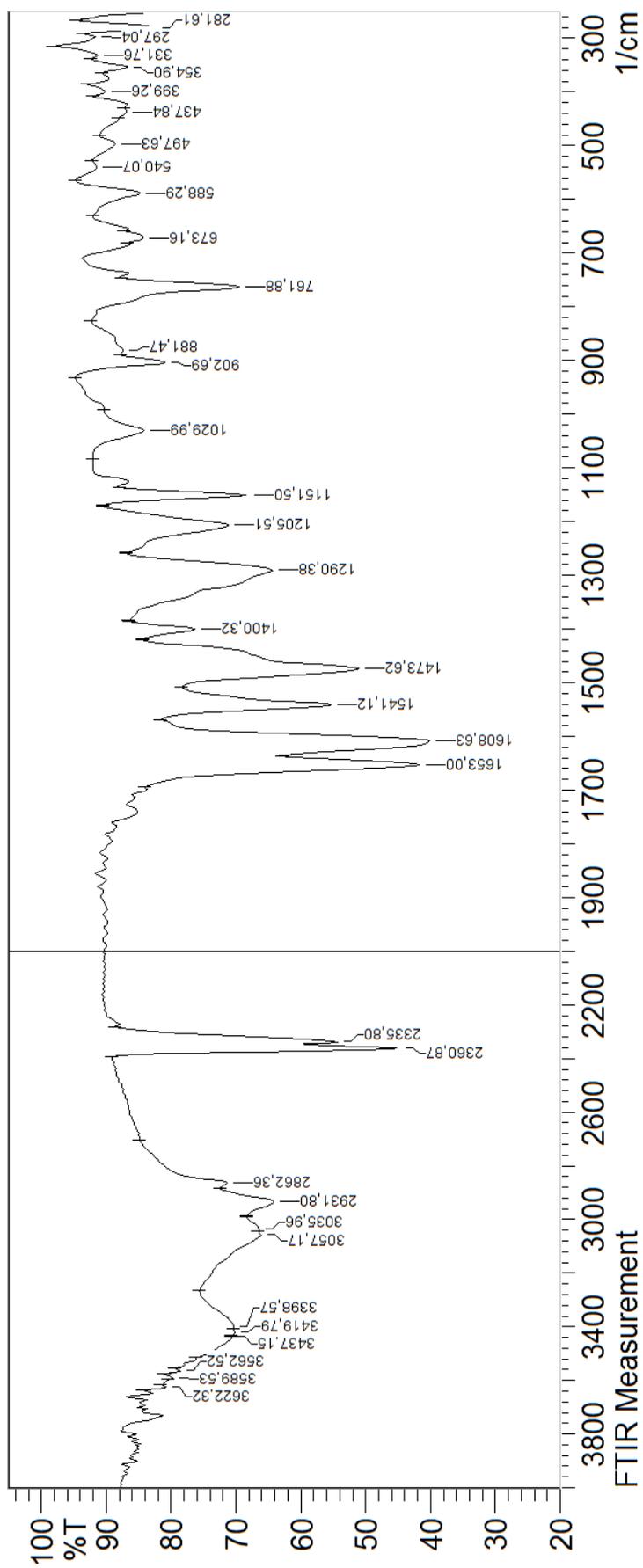


FIGURA AP.48 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Fe(salpt)], obtido em pastilhas de CsI.

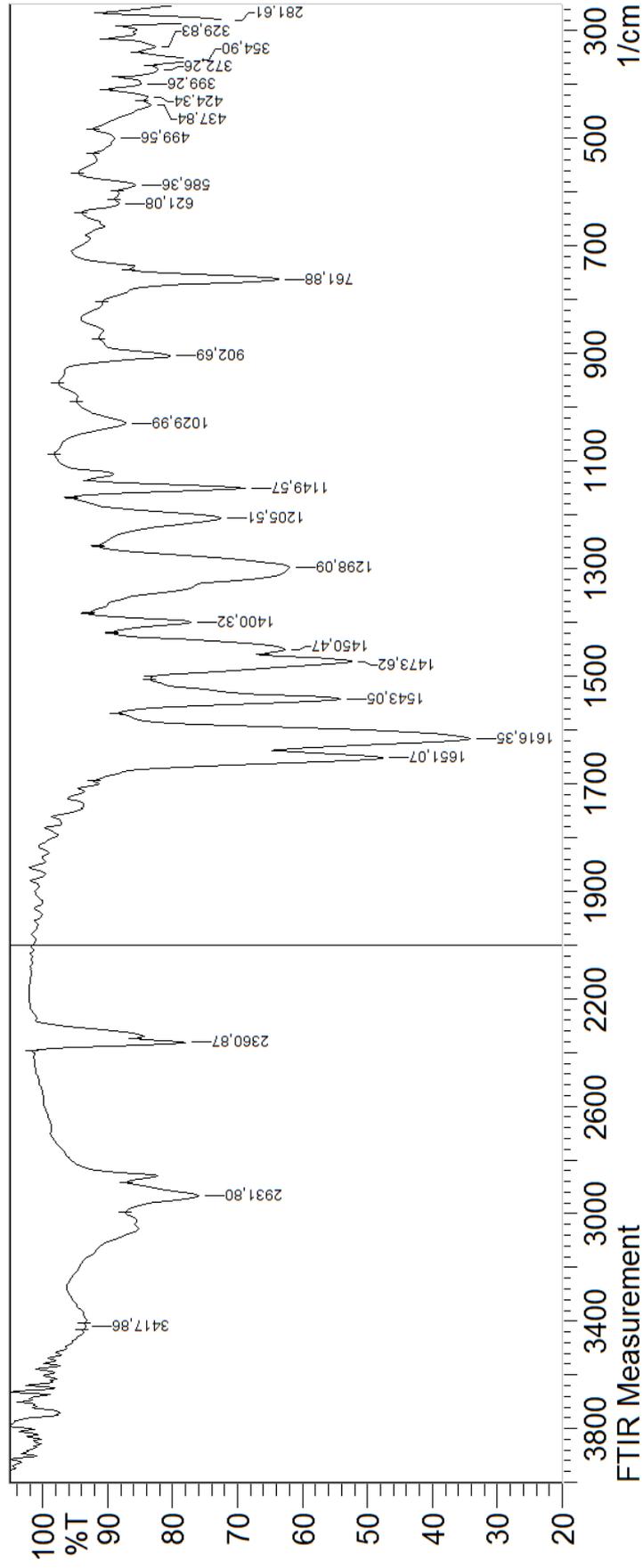


FIGURA AP.49 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Fe(salhn)], obtido em pastilhas de Csl.

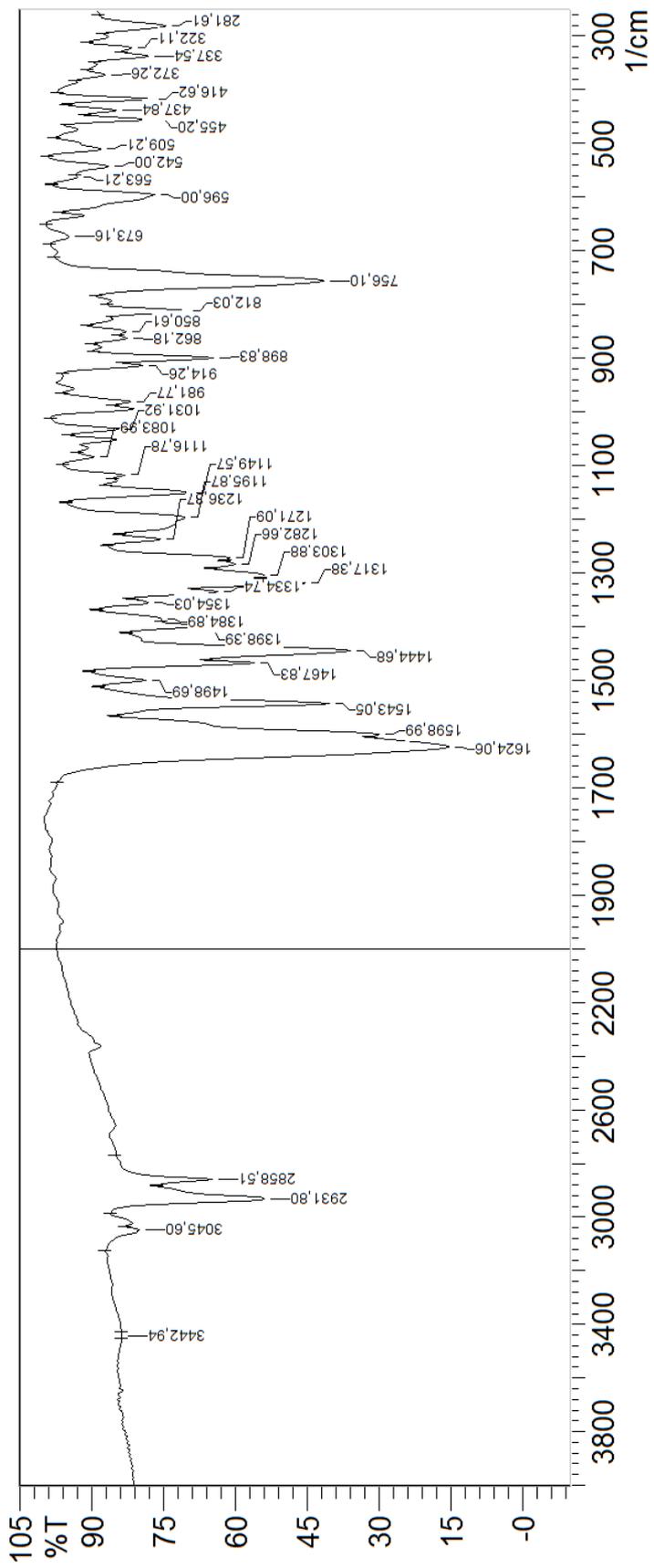


FIGURA AP.50 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Fe(c-salcn)], obtido em pastilhas de CsI.

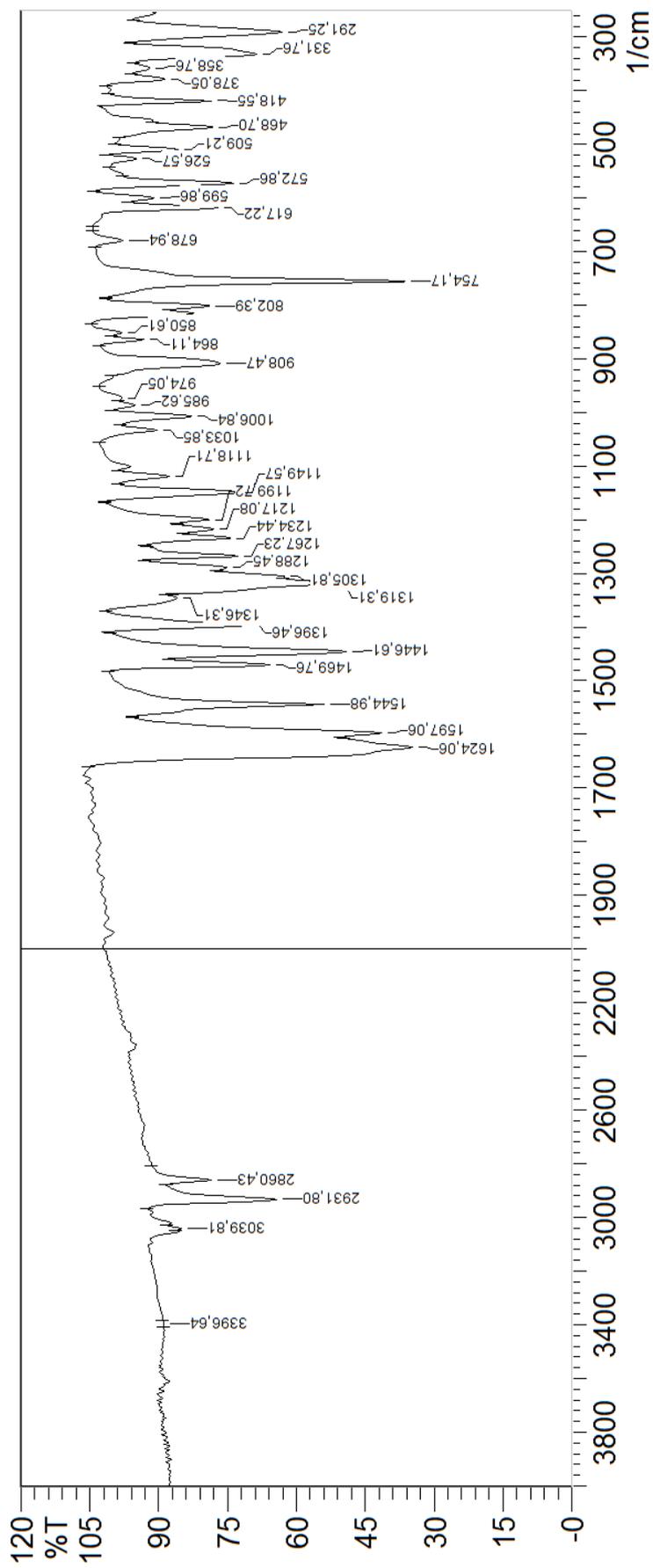


FIGURA AP.51 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Fe(*t*-salcn)], obtido em pastilhas de Csl.

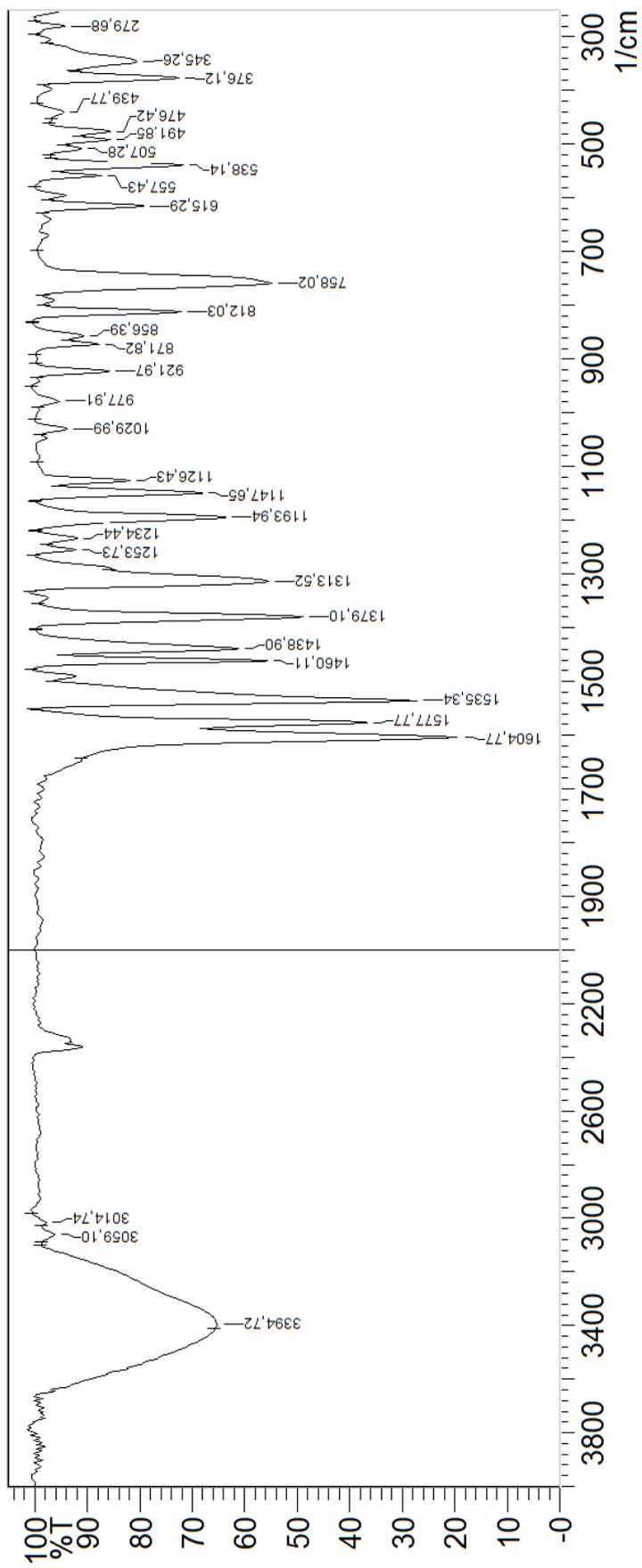


FIGURA AP.52 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Fe(salophen)], obtido em pastilhas de Csl.

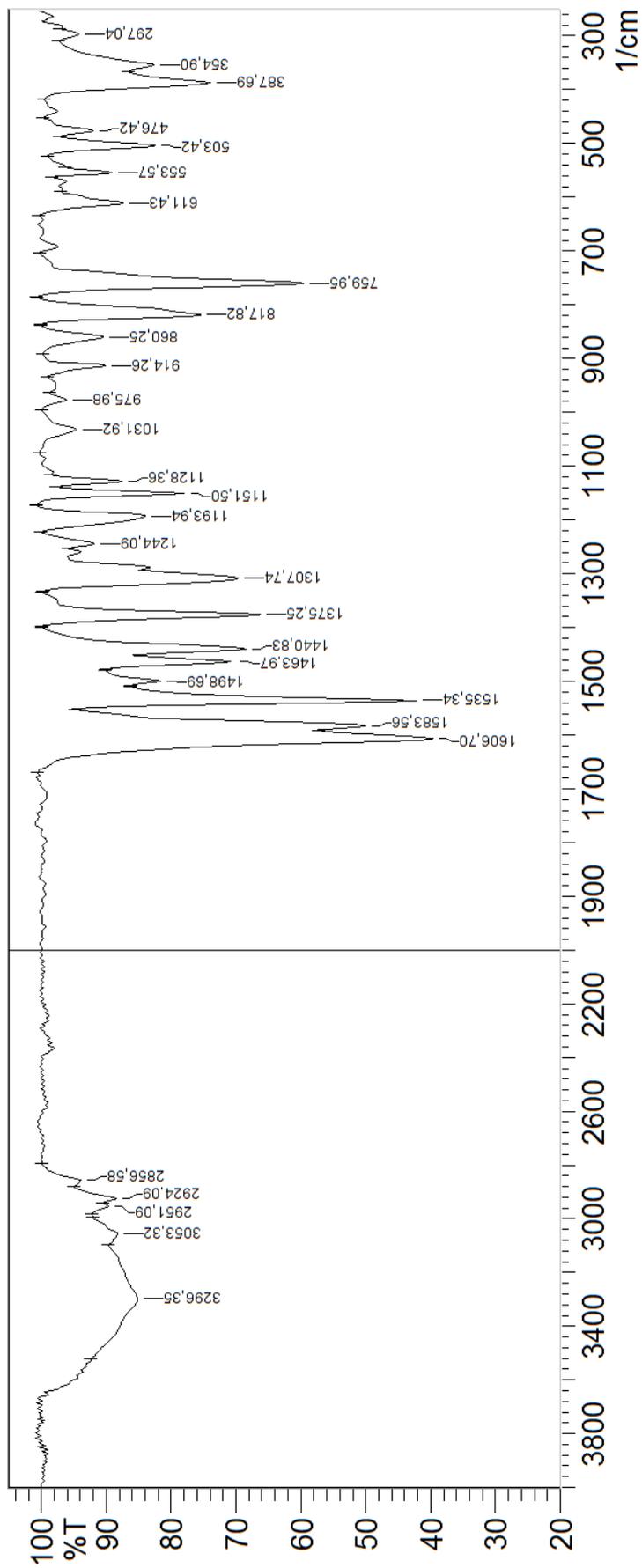


FIGURA AP.53 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Fe(CH₃-salophen)], obtido em pastilhas de CsI.

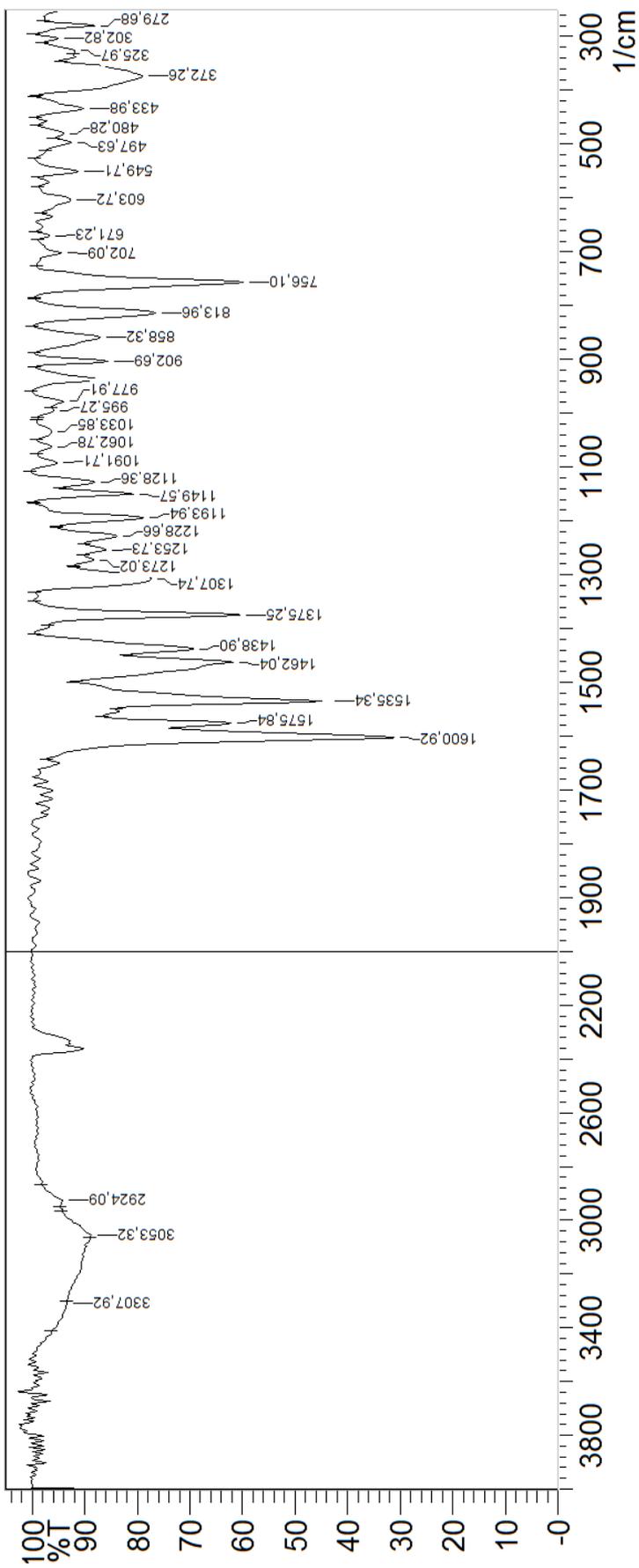


FIGURA AP.54 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo [Fe(Cl-salophen)], obtido em pastilhas de CsI.

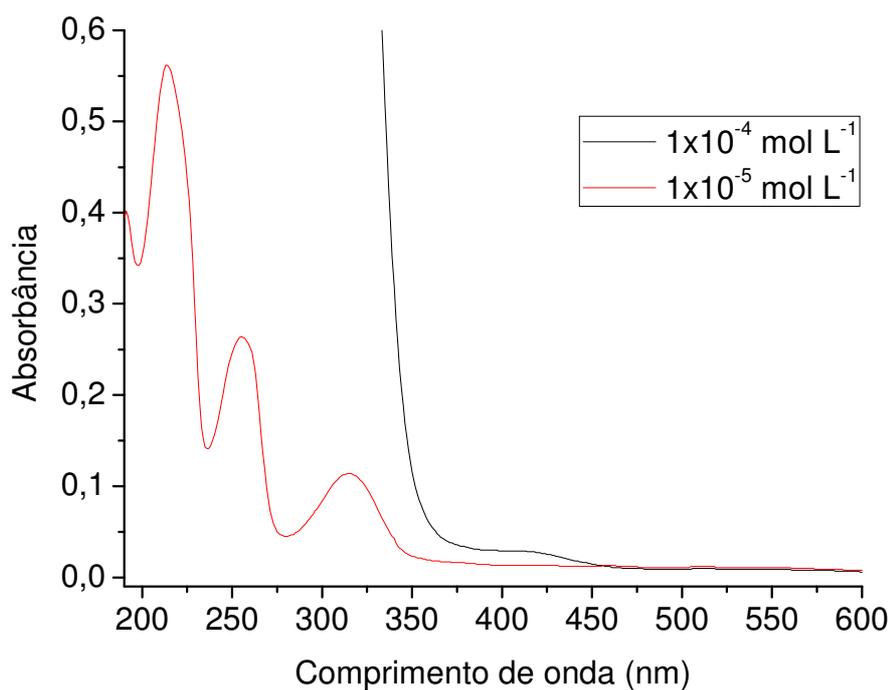


FIGURA AP.55 - Espectros eletrônicos do ligante salen. Solvente: Acetonitrila.

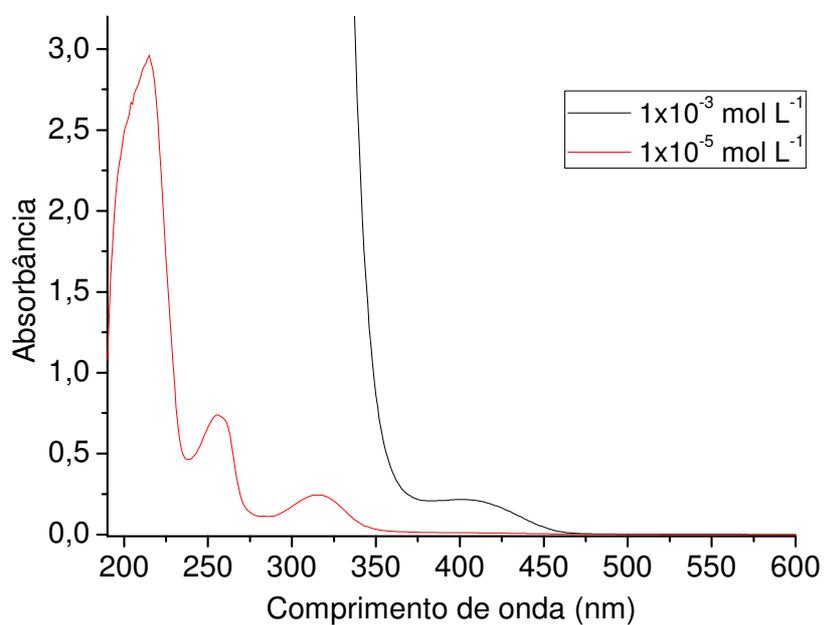


FIGURA AP.56 - Espectros eletrônicos do ligante saldmpn. Solvente: Acetonitrila.

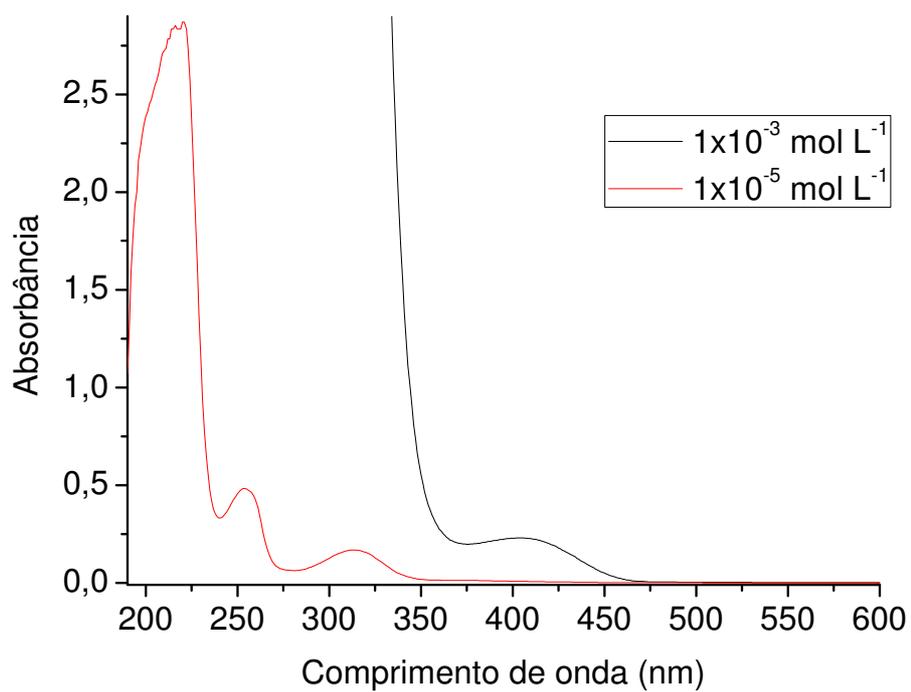


FIGURA AP.57 - Espectros eletrônicos do ligante salbn. Solvente: Acetonitrila.

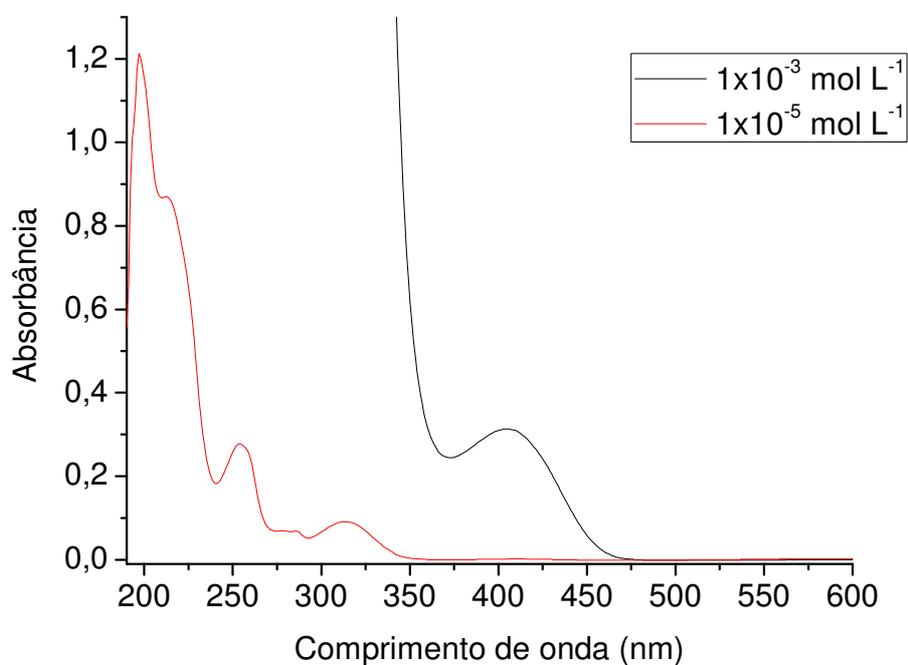


FIGURA AP.58 - Espectros eletrônicos do ligante salpt. Solvente: Acetonitrila.

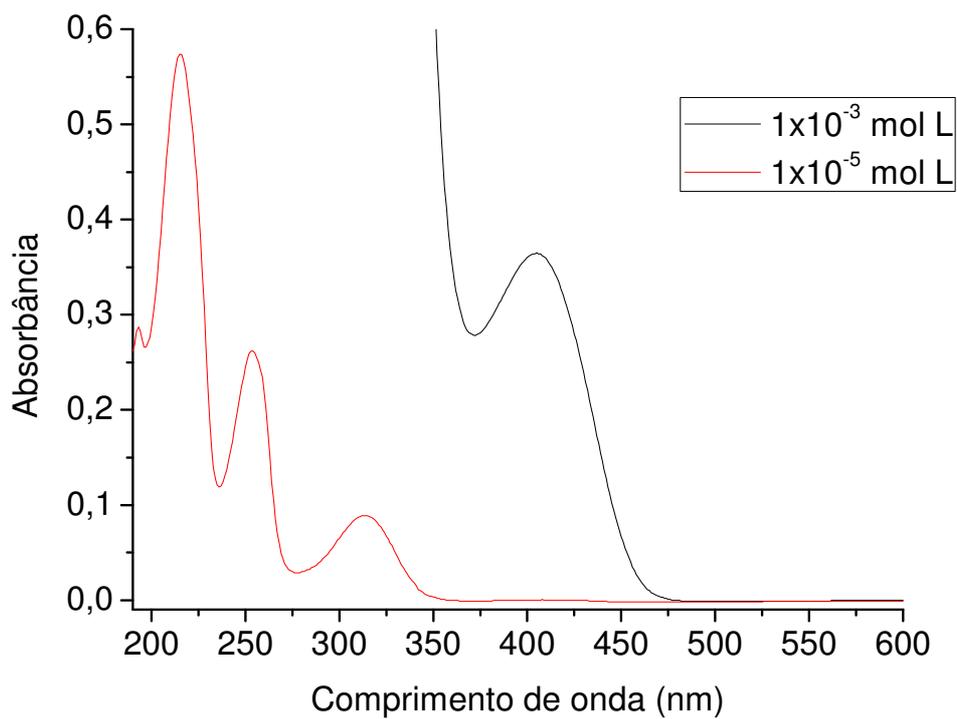


FIGURA AP.59 - Espectros eletrônicos do ligante salhn. Solvente: Acetonitrila.

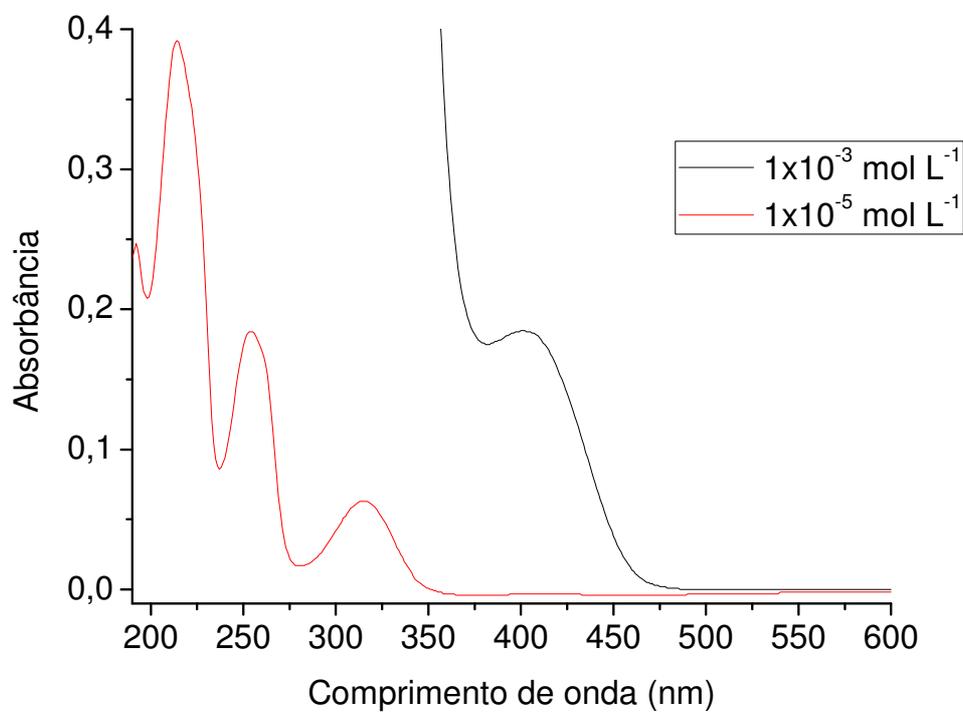


FIGURA AP.60 - Espectros eletrônicos do ligante c-salcn. Solvente: Acetonitrila.

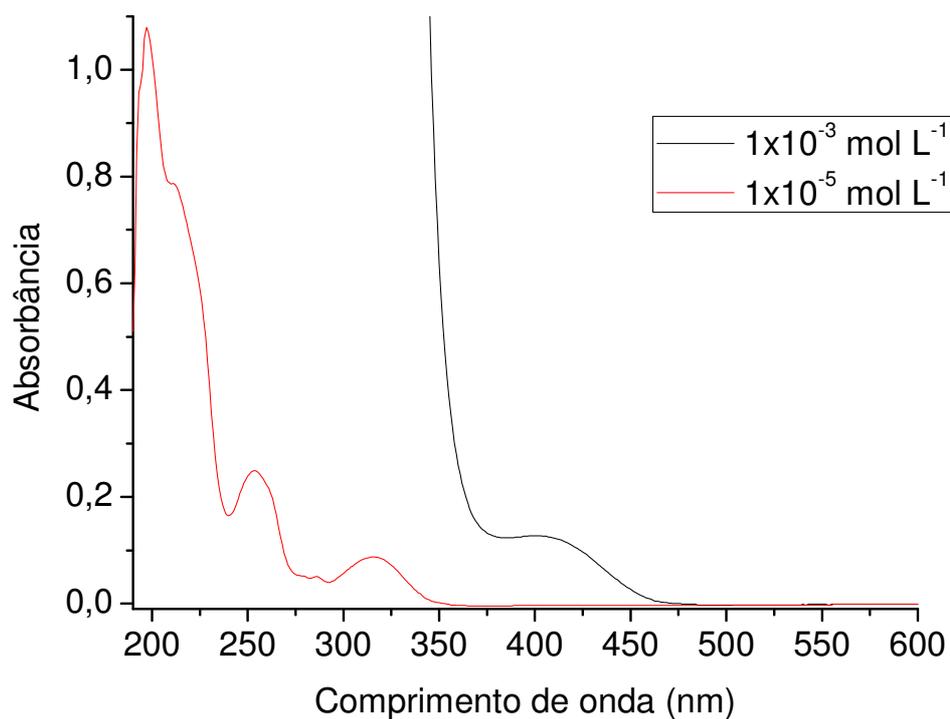


FIGURA AP.61 - Espectros eletrônicos do ligante *t*-salcn. Solvente: Acetonitrila.

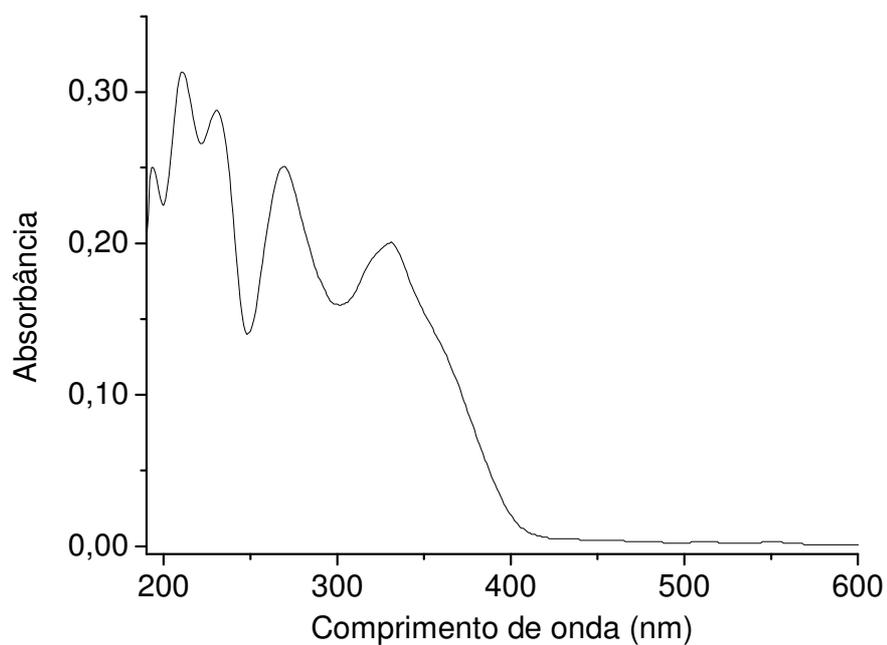


FIGURA AP.62 - Espectro eletrônico do ligante salophen; Concentração = 1×10^{-5} mol L^{-1} ; Solvente: Acetonitrila.

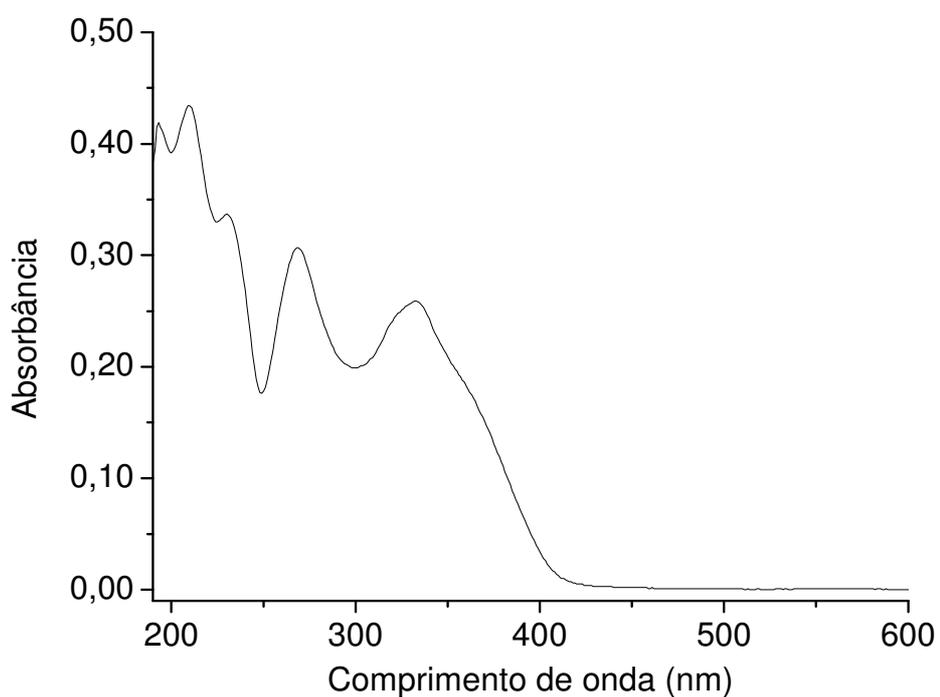


FIGURA AP.63 - Espectro eletrônico do ligante CH₃-salophen; Concentração = 1×10^{-5} mol L⁻¹; Solvente: Acetonitrila.

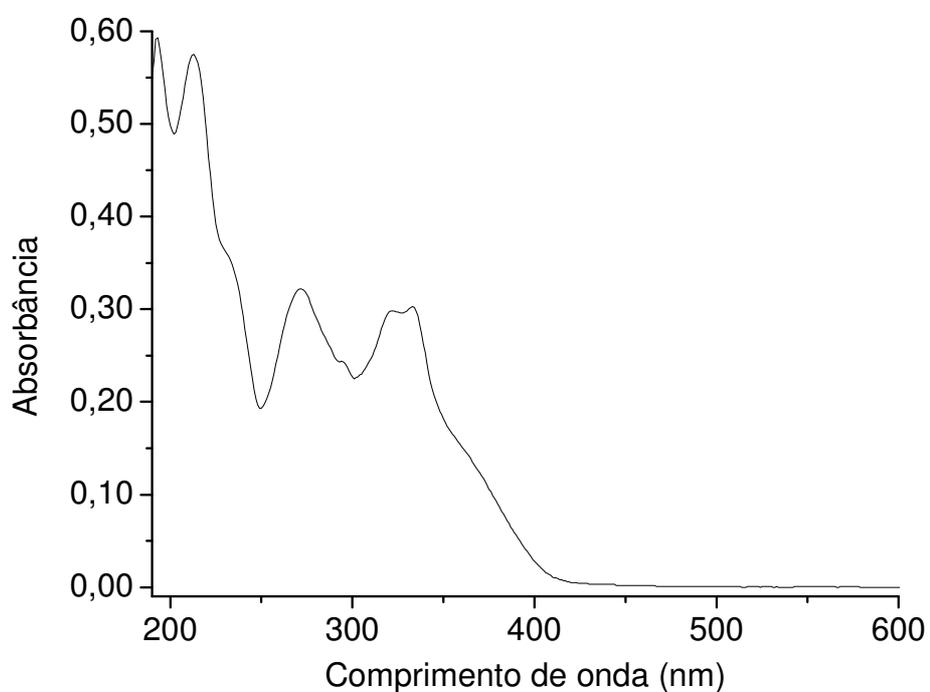


FIGURA AP.64 - Espectro eletrônico do ligante Cl-salophen; Concentração = 1×10^{-5} mol L⁻¹; Solvente: Acetonitrila.

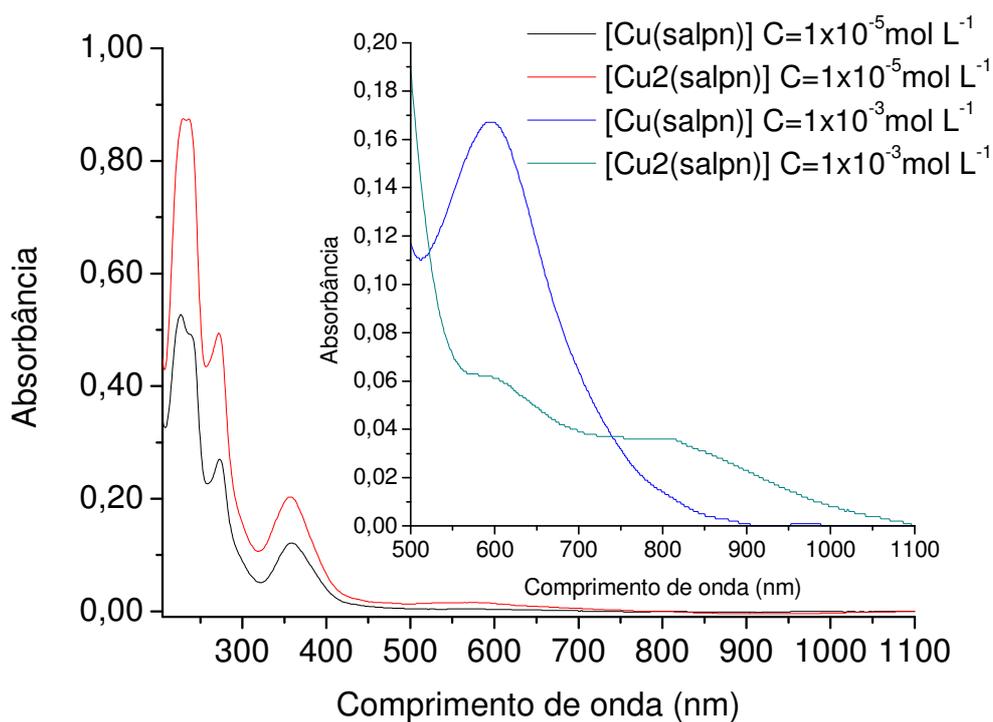


FIGURA AP.65 - Espectros eletrônicos dos complexos $[Cu(salpn)]$ e $[Cu_2(salpn)]$; Solvente: Metanol.

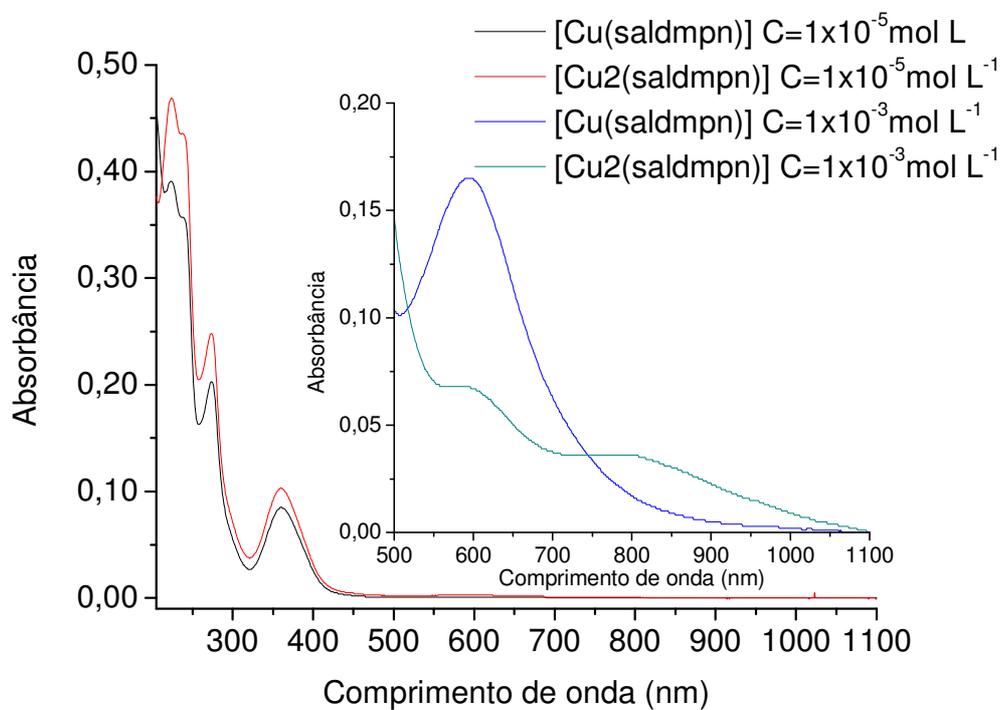


FIGURA AP.66 - Espectros eletrônicos dos complexos $[Cu(saldmpn)]$ e $[Cu_2(saldmpn)]$; Solvente: Metanol.

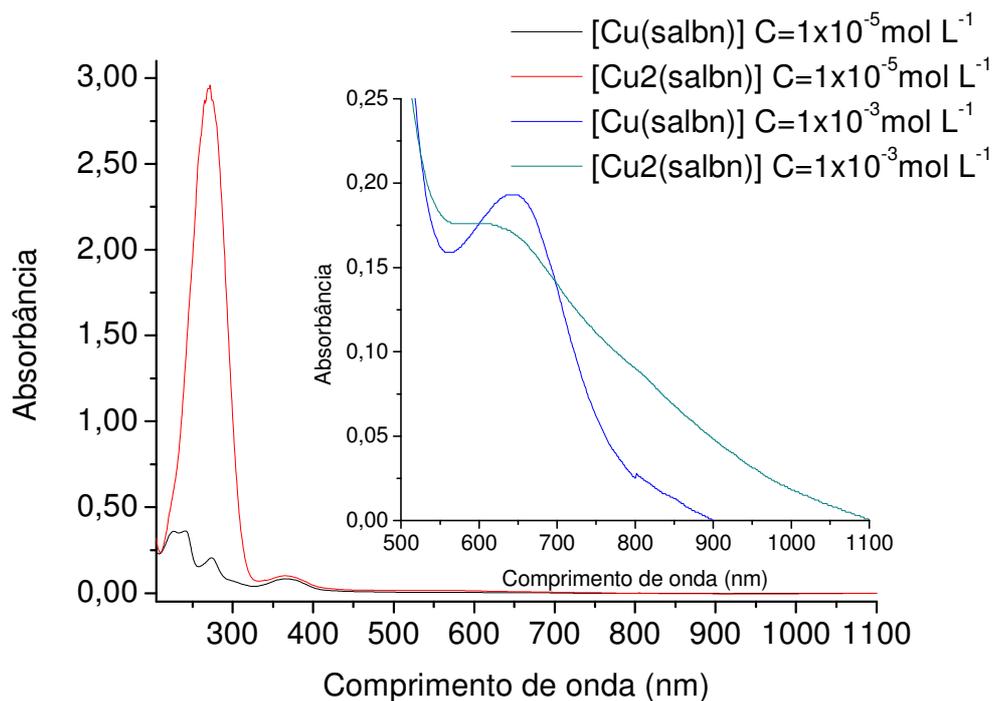


FIGURA AP.67 - Espectros eletrônicos dos complexos [Cu(salbn)] e [Cu₂(salbn)]; Solvente: Metanol.

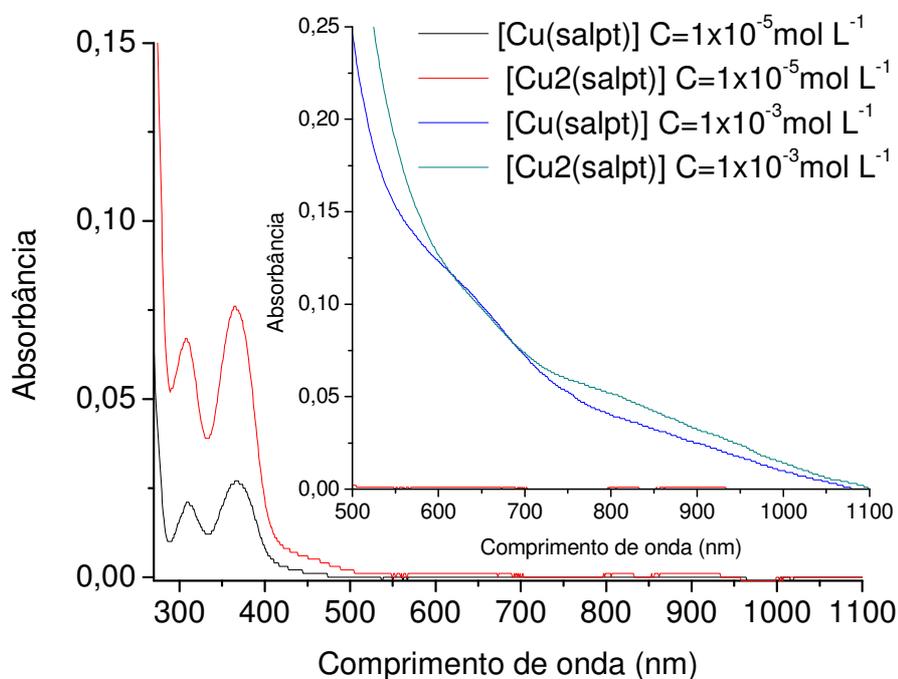


FIGURA AP.68 - Espectros eletrônicos dos complexos [Cu(salpt)] e [Cu₂(salpt)]; Solvente: Dimetilformamida.

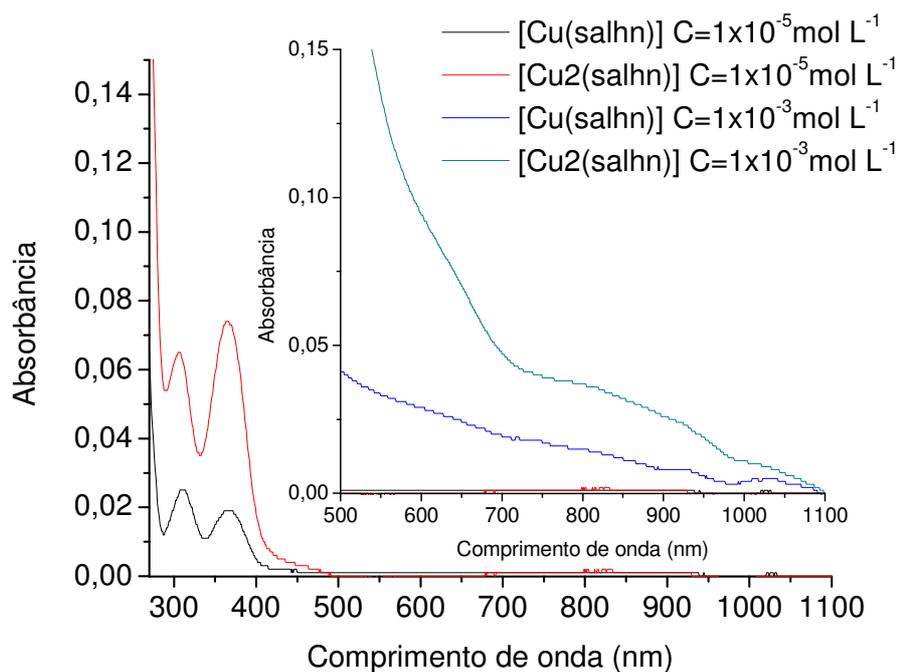


FIGURA AP.69 - Espectros eletrônicos dos complexos [Cu(salhn)] e [Cu₂(salhn)]; Solvente: Dimetilformamida.

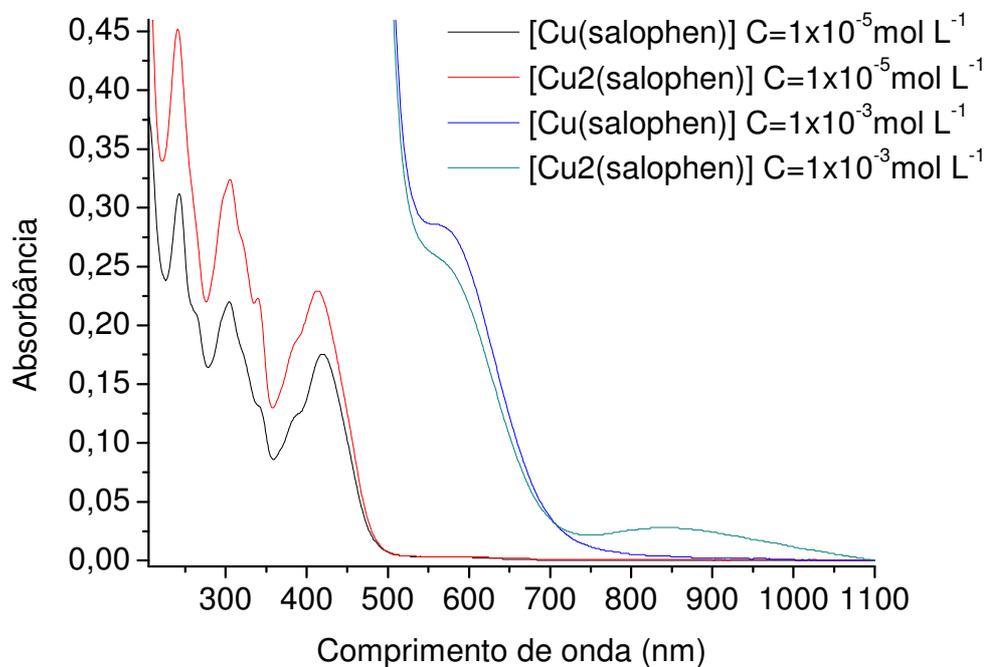


FIGURA AP.70 - Espectros eletrônicos dos complexos [Cu(salophen)] e [Cu₂(salophen)]; Solvente: Metanol.

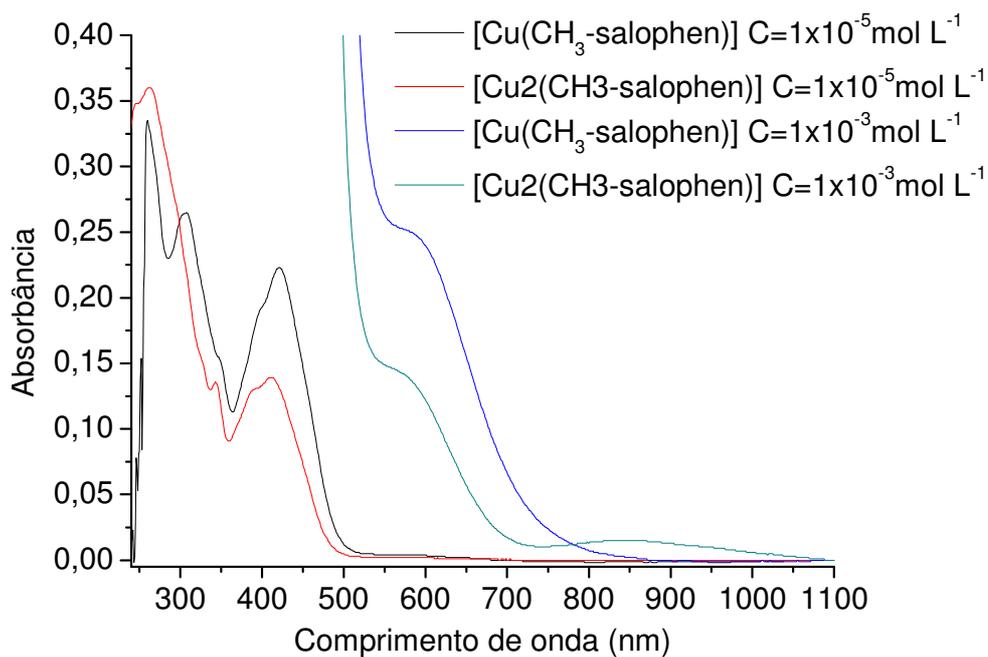


FIGURA AP.71 - Espectros eletrônicos dos complexos $[Cu(CH_3\text{-salophen})]$ e $[Cu_2(CH_3\text{-salophen})]$; Solvente: Metanol.

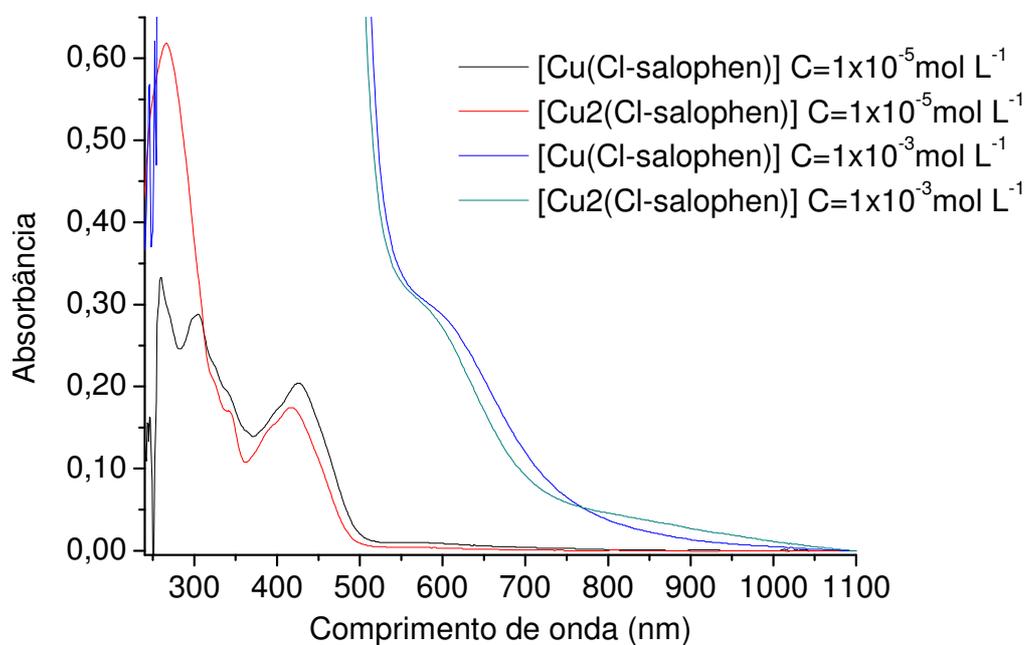


FIGURA AP.72 - Espectros eletrônicos dos complexos $[Cu(Cl\text{-salophen})]$ e $[Cu_2(Cl\text{-salophen})]$; Solvente: Metanol.

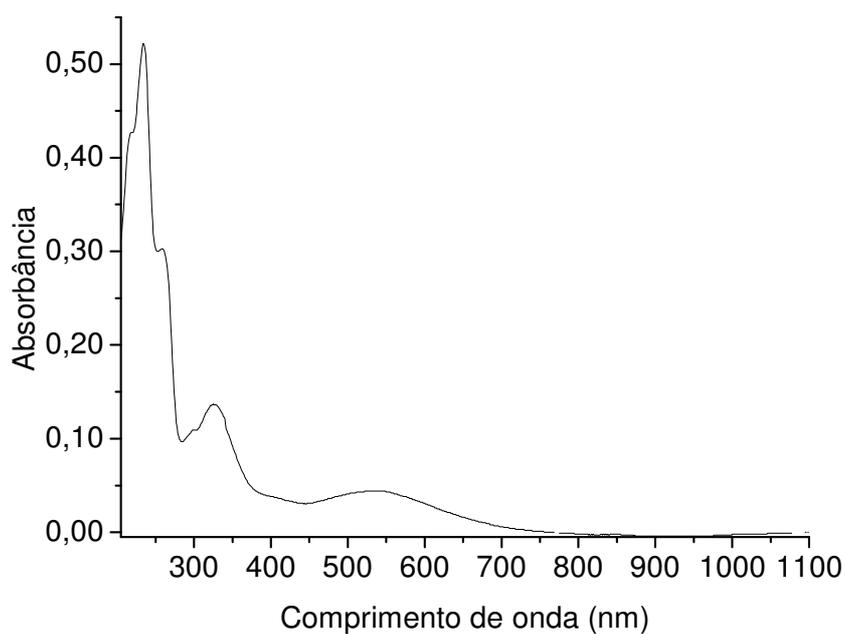


FIGURA AP.73 - Espectro eletrônico do complexo [Fe(salpn)]; Concentração: 1×10^{-5} mol L⁻¹; Solvente: Metanol.

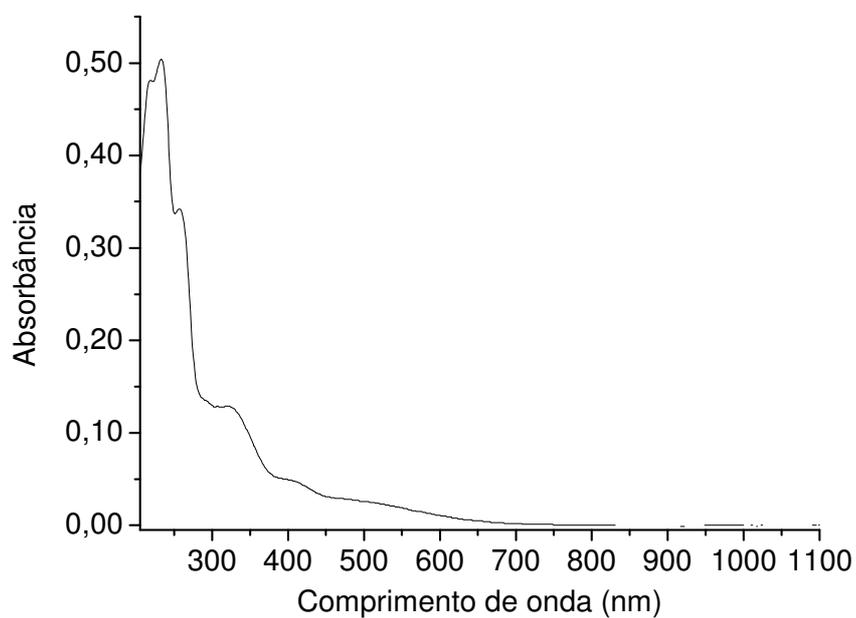


FIGURA AP.74 - Espectro eletrônico do complexo [Fe(saldmpn)]; Concentração: 1×10^{-5} mol L⁻¹; Solvente: Metanol.

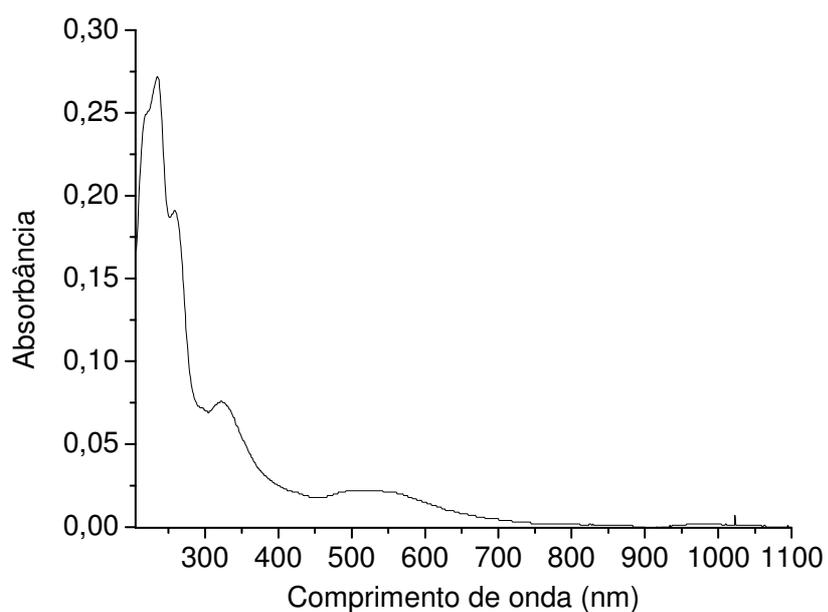


FIGURA AP.75 - Espectro eletrônico do complexo [Fe(salbn)]; Concentração: 1×10^{-5} mol L⁻¹; Solvente: Metanol.

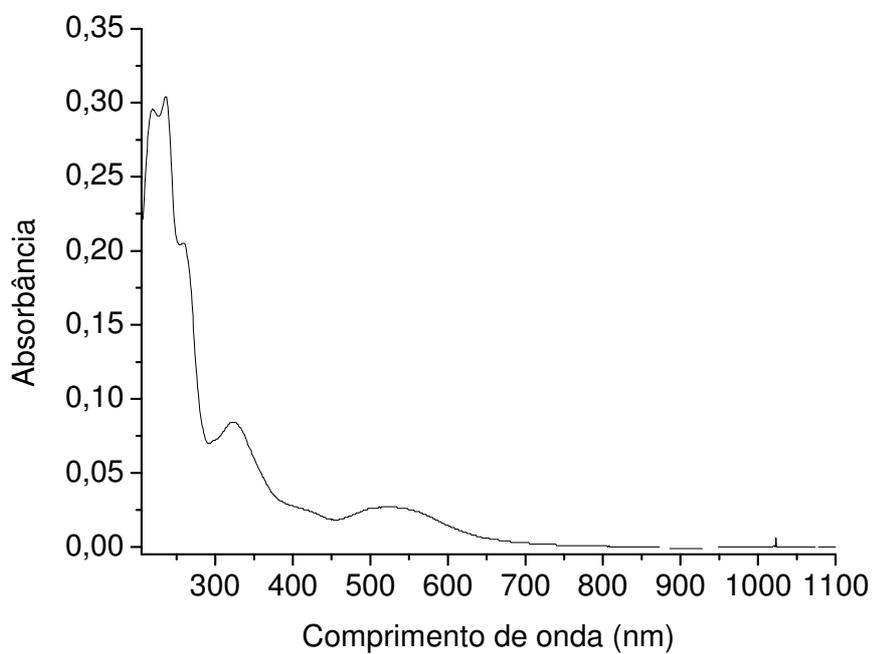


FIGURA AP.76 - Espectro eletrônico do complexo [Fe(salpt)]; Concentração: 1×10^{-5} mol L⁻¹; Solvente: Metanol.

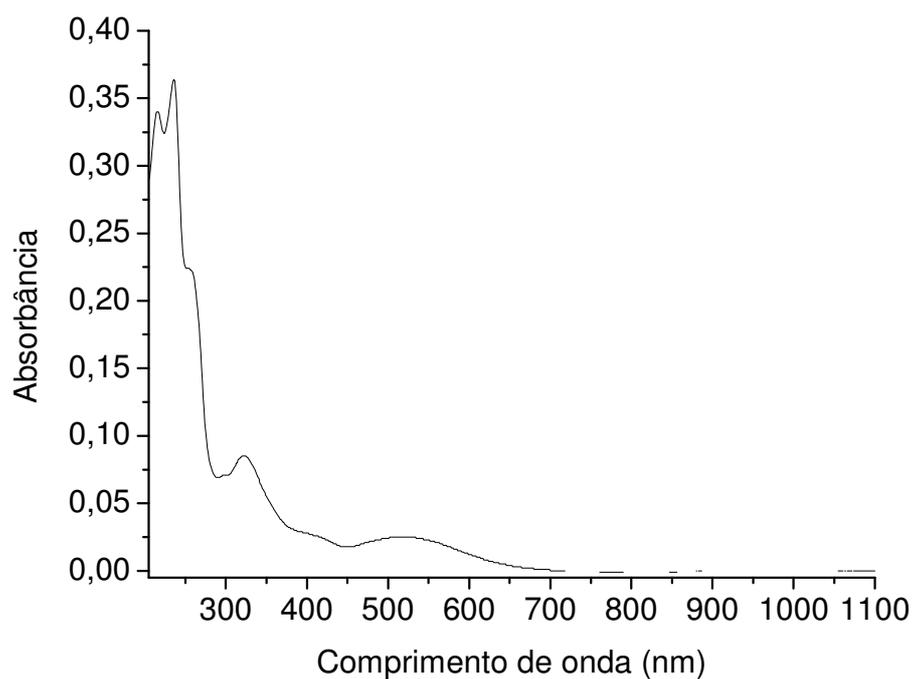


FIGURA AP.77 - Espectro eletrônico do complexo [Fe(salhn)]; Concentração: 1×10^{-5} mol L⁻¹; Solvente: Metanol.

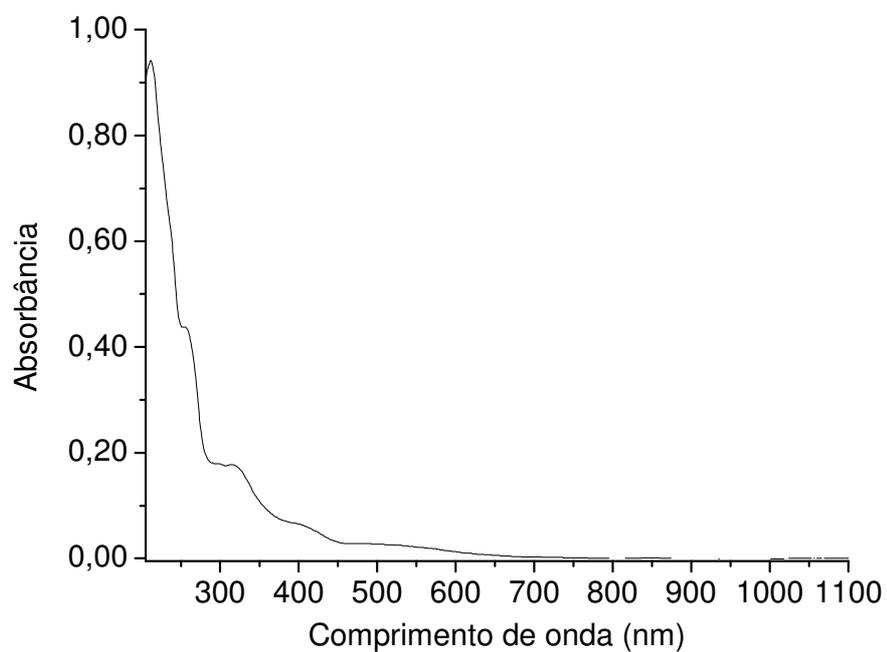


FIGURA AP.78 - Espectro eletrônico do complexo [Fe(c-salcn)]; Concentração: 1×10^{-5} mol L⁻¹; Solvente: Metanol.

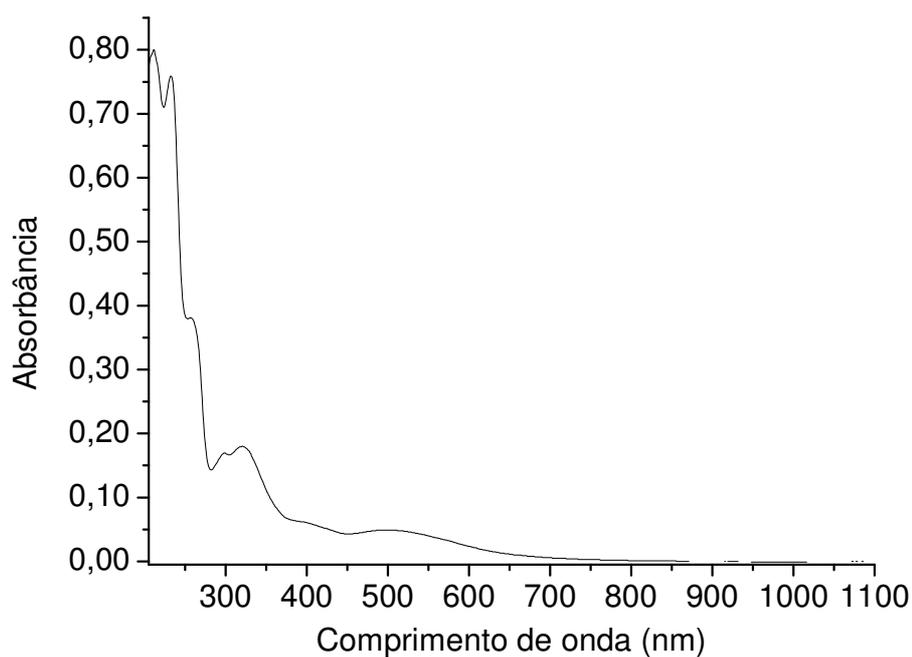


FIGURA AP.79 - Espectro eletrônico do complexo [Fe(*t*-salcn)]; Concentração: 1×10^{-5} mol L⁻¹; Solvente: Metanol.

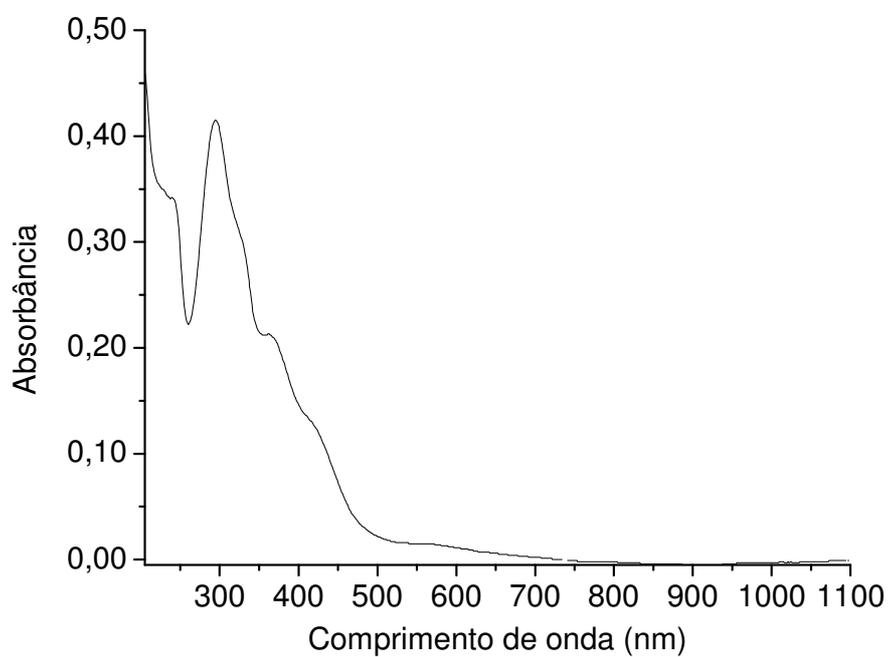


FIGURA AP.80 - Espectro eletrônico do complexo [Fe(salophen)]; Concentração: 1×10^{-5} mol L⁻¹; Solvente: Metanol.

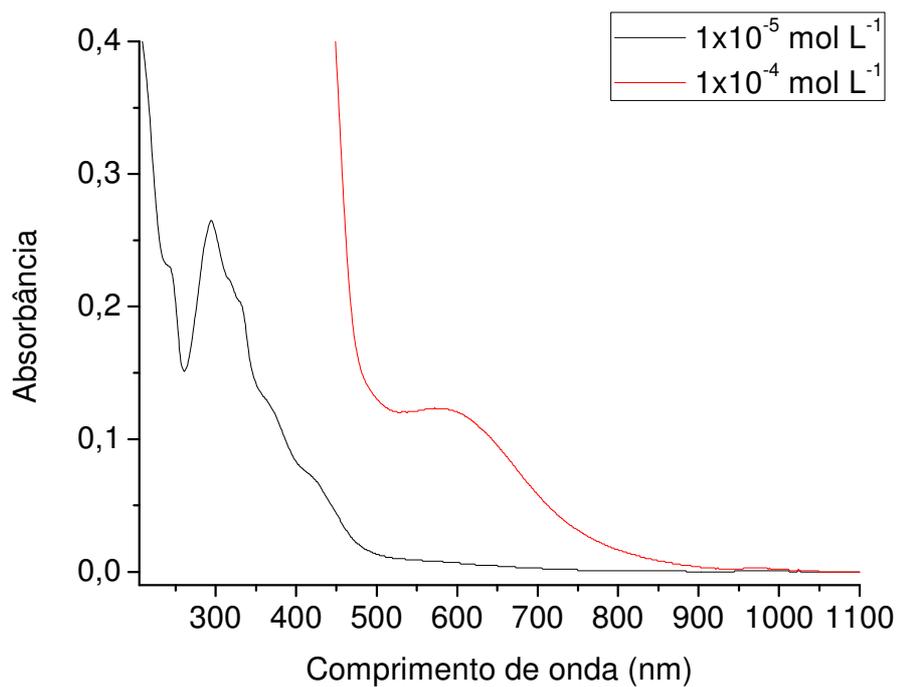


FIGURA AP.81 - Espectros eletrônicos do complexo $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{-salophen})]$; Solvente: Metanol.

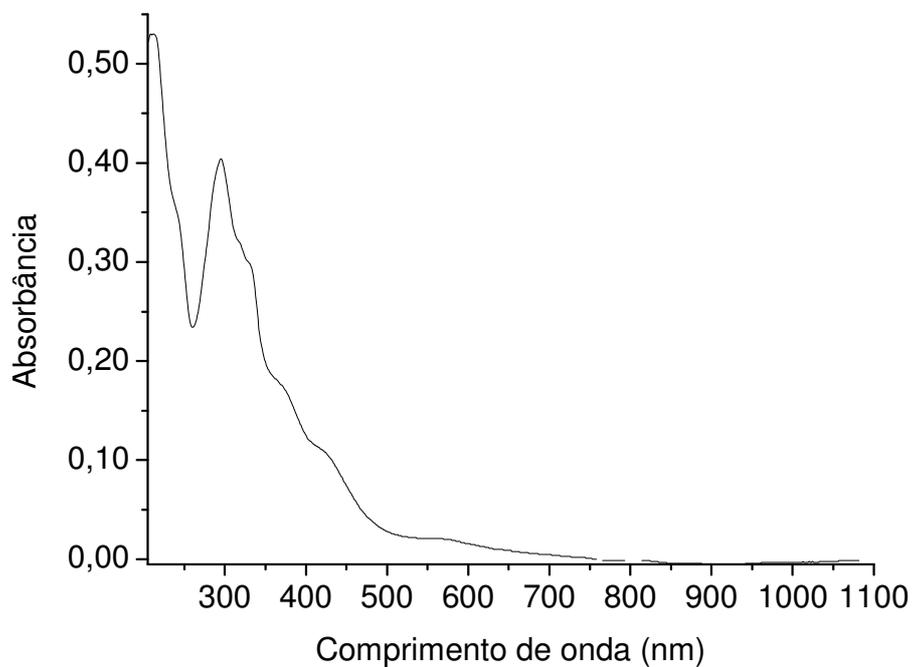


FIGURA AP.82 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{Cl-salophen})]$; Concentração: $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Solvente: Metanol.

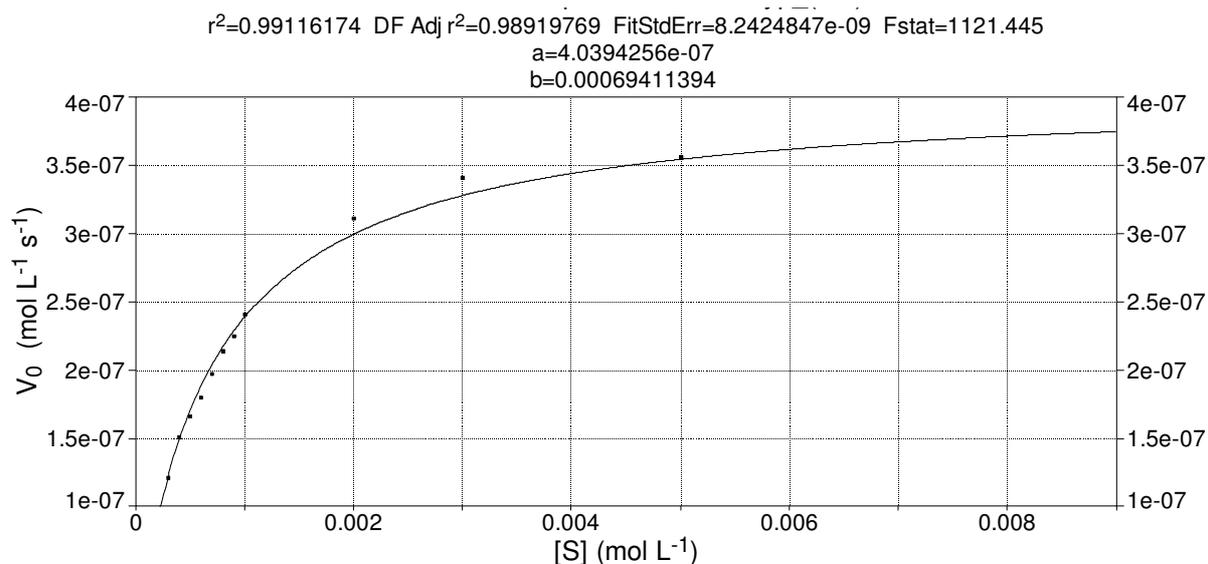


FIGURA AP.83 - Dependência da velocidade da reação catalisada pelo complexo $[Cu_2(salpn)]$ em função da concentração do substrato obtida com o programa *Jandel Table Curve 2D*, sendo que os valores de $v_{m\acute{a}x}$ e K_M são os valores de a e b , respectivamente.

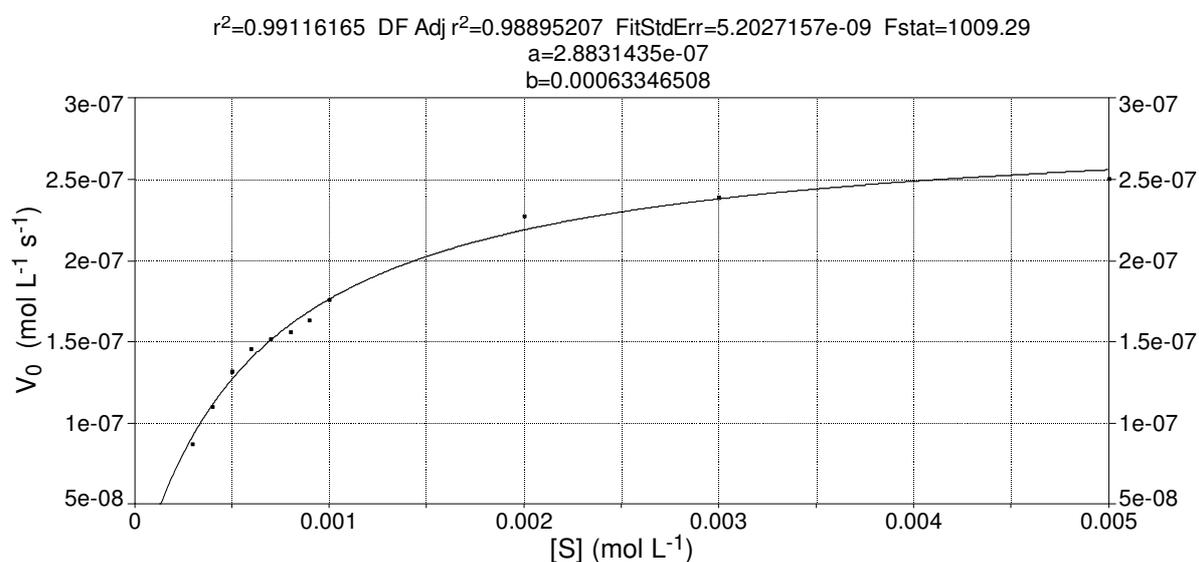


FIGURA AP.84 - Dependência da velocidade da reação catalisada pelo complexo $[Cu_2(saldmpn)]$ em função da concentração do substrato obtida com o programa *Jandel Table Curve 2D*, sendo que os valores de $v_{m\acute{a}x}$ e K_M são os valores de a e b , respectivamente.

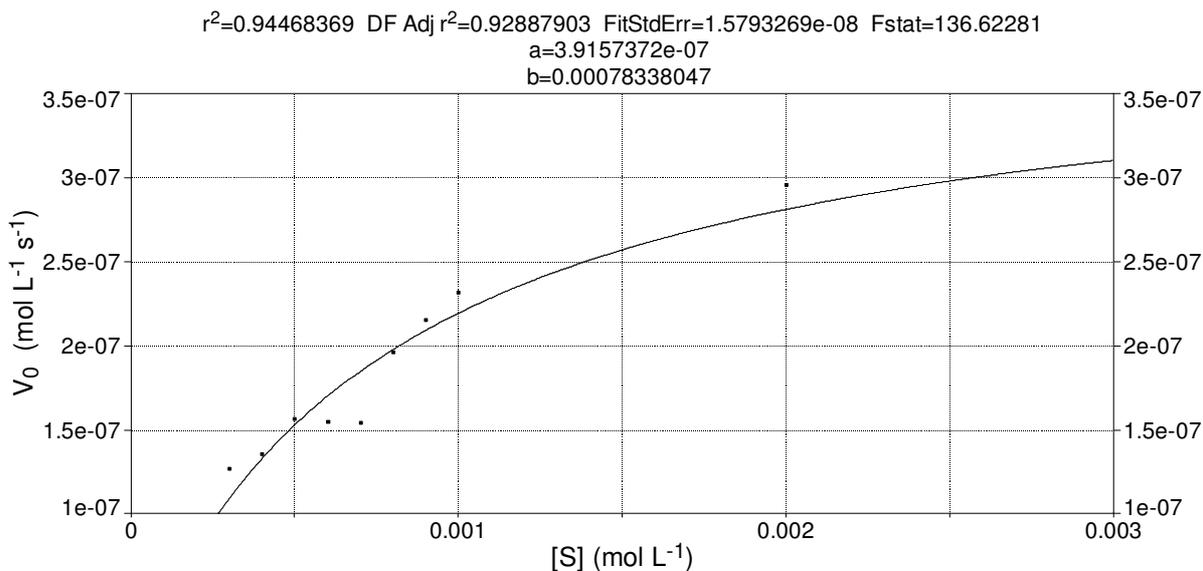


FIGURA AP.85 - Dependência da velocidade da reação catalisada pelo complexo $[Cu_2(salbn)]$ em função da concentração do substrato obtida com o programa *Jandel Table Curve 2D*, sendo que os valores de $v_{m\acute{a}x}$ e K_M são os valores de a e b , respectivamente.

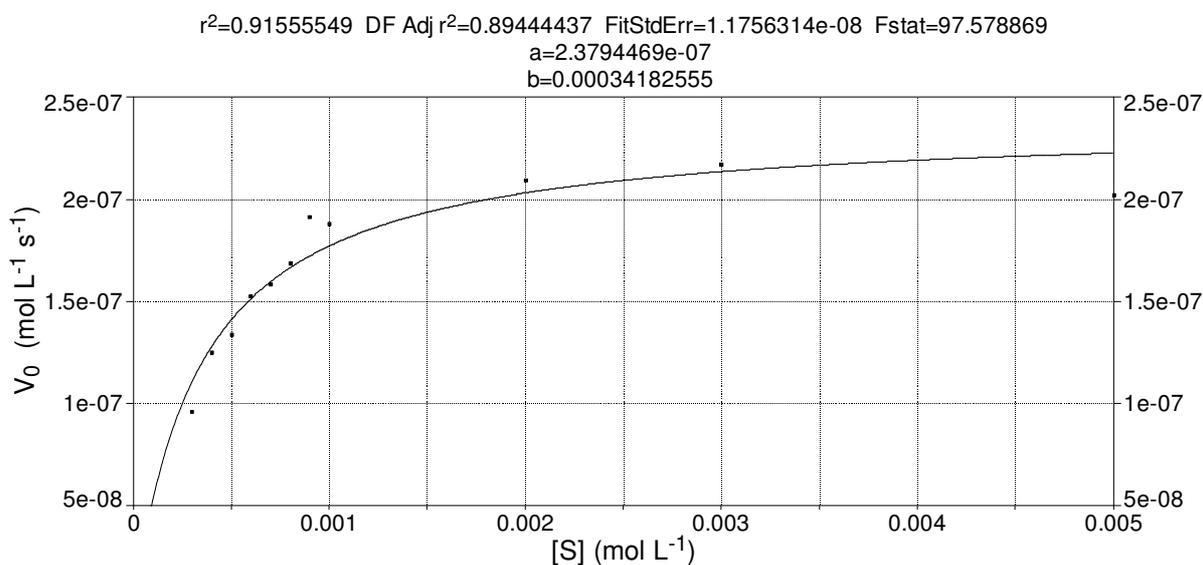


FIGURA AP.86 - Dependência da velocidade da reação catalisada pelo complexo $[Cu_2(salpt)]$ em função da concentração do substrato obtida com o programa *Jandel Table Curve 2D*, sendo que os valores de $v_{m\acute{a}x}$ e K_M são os valores de a e b , respectivamente.

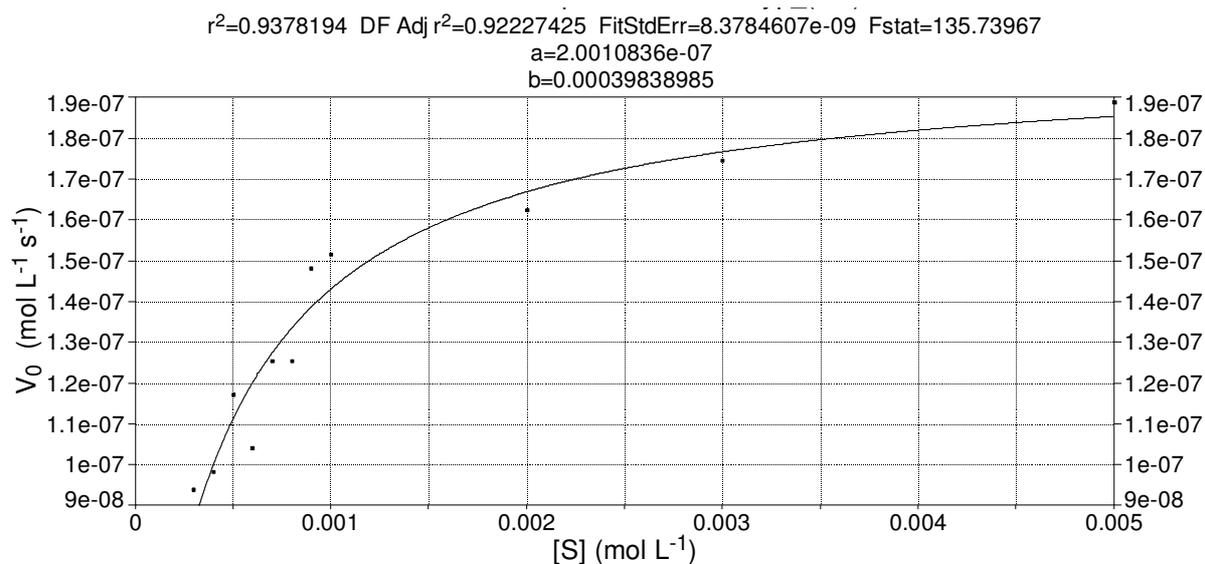


FIGURA AP.87 - Dependência da velocidade da reação catalisada pelo complexo $[Cu_2(\text{salhn})]$ em função da concentração do substrato obtida com o programa *Jandel Table Curve 2D*, sendo que os valores de $v_{\text{máx}}$ e K_M são os valores de a e b , respectivamente.

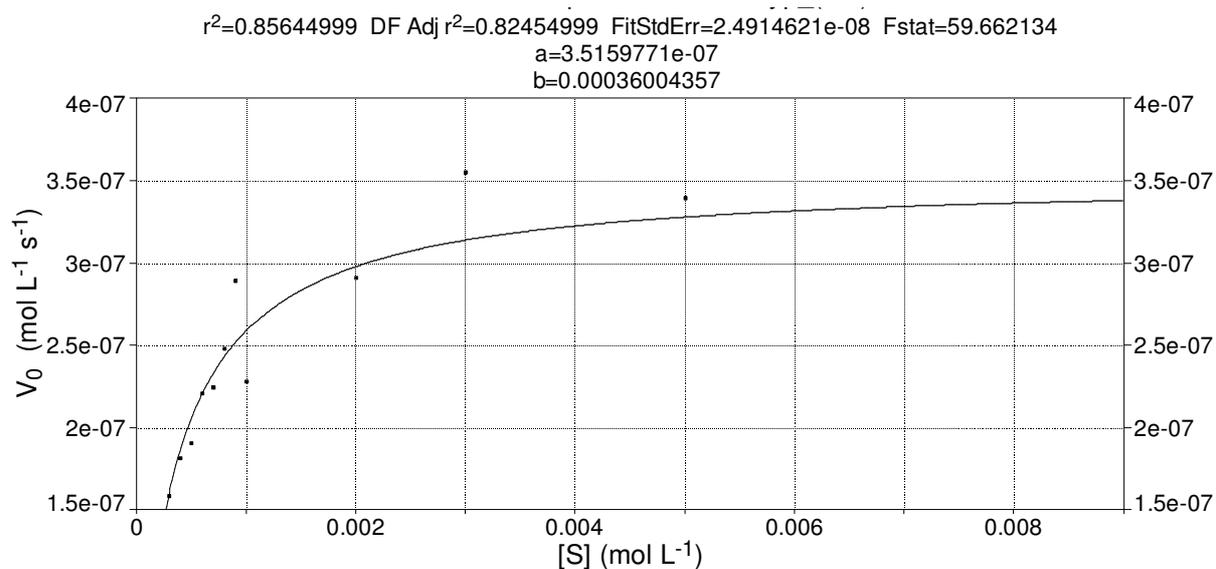


FIGURA AP.88 - Dependência da velocidade da reação catalisada pelo complexo $[Cu_2(\text{salophen})]$ em função da concentração do substrato obtida com o programa *Jandel Table Curve 2D*, sendo que os valores de $v_{\text{máx}}$ e K_M são os valores de a e b , respectivamente.

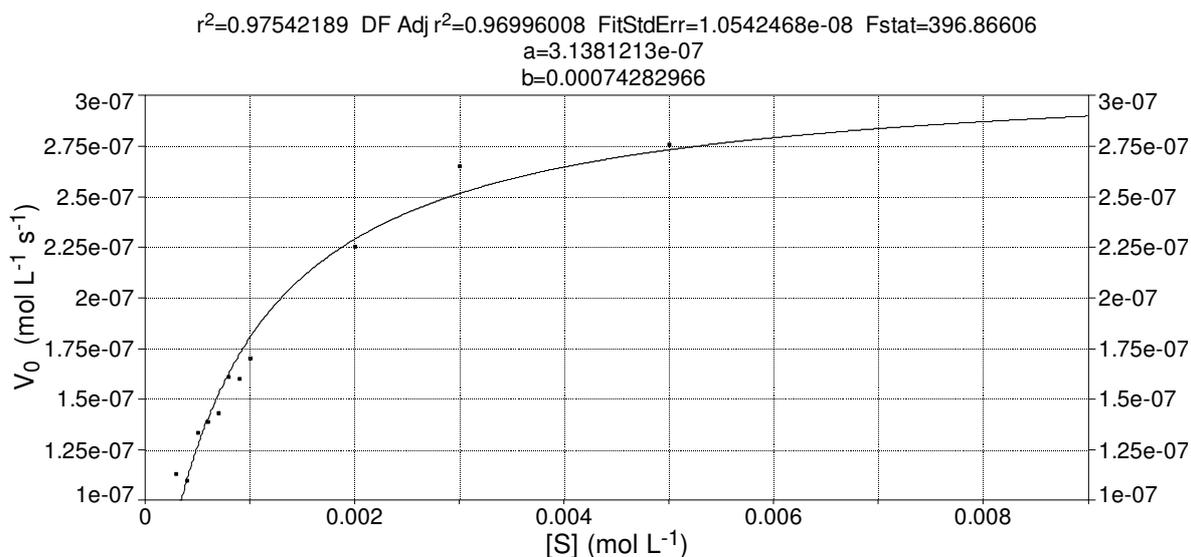


FIGURA AP.89 - Dependência da velocidade da reação catalisada pelo complexo [Cu₂(CH₃-salophen)] em função da concentração do substrato obtida com o programa *Jandel Table Curve 2D*, sendo que os valores de $v_{\text{máx}}$ e K_M são os valores de a e b , respectivamente.

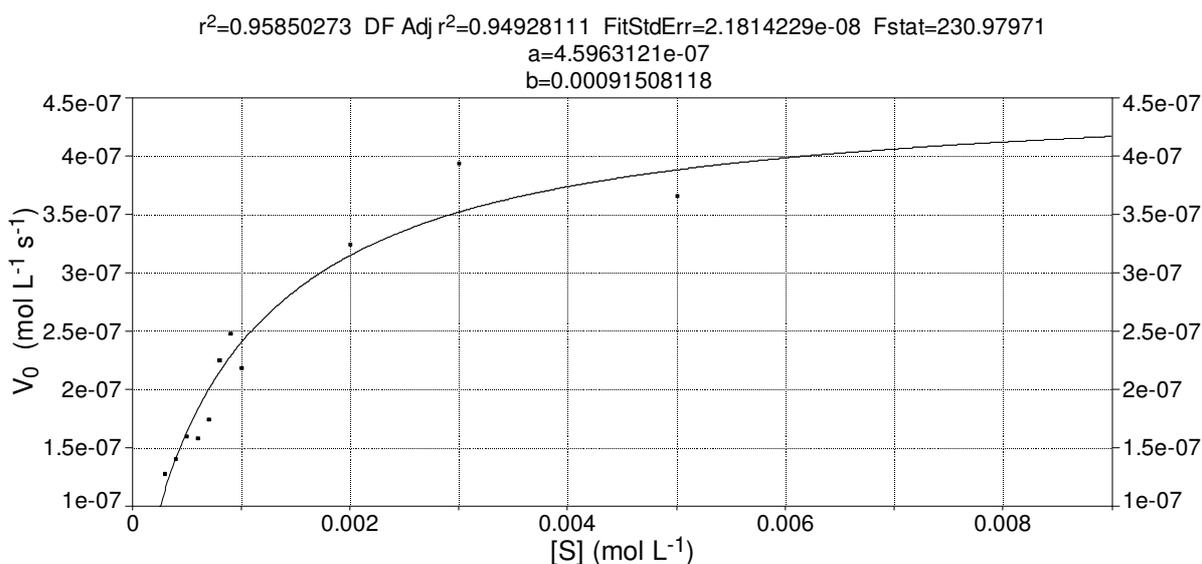


FIGURA AP.90 - Dependência da velocidade da reação catalisada pelo complexo [Cu₂(Cl-salophen)] em função da concentração do substrato obtida com o programa *Jandel Table Curve 2D*, sendo que os valores de $v_{\text{máx}}$ e K_M são os valores de a e b , respectivamente.

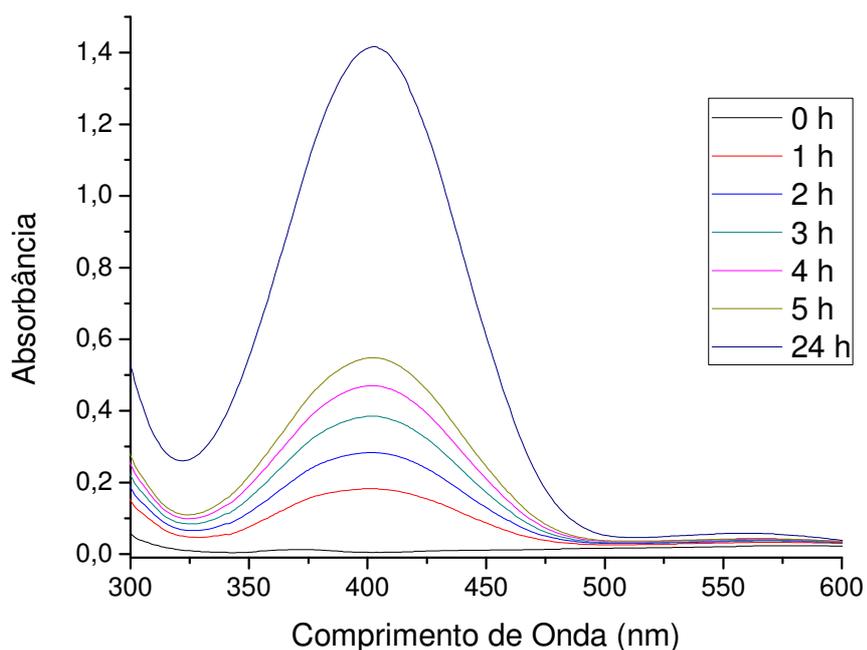


FIGURA AP.91 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Fe(salpn)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Solvente: Metanol.

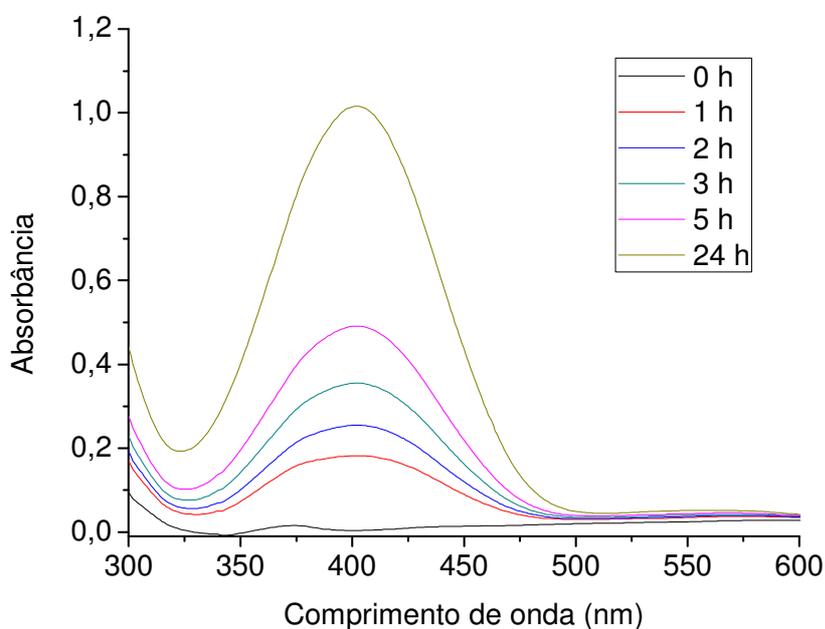


FIGURA AP.92 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Fe(saldmpn)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Solvente: Metanol.

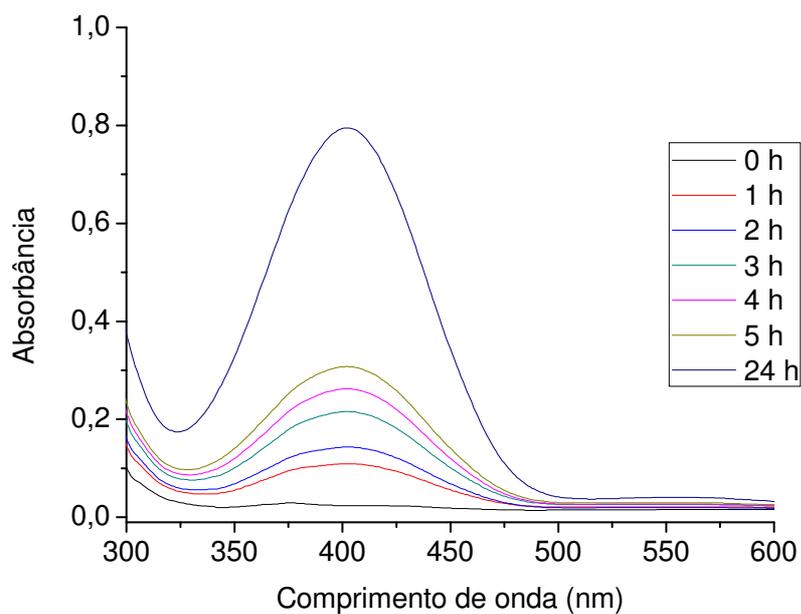


FIGURA AP.93 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Fe(salbn)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Solvente: Metanol.

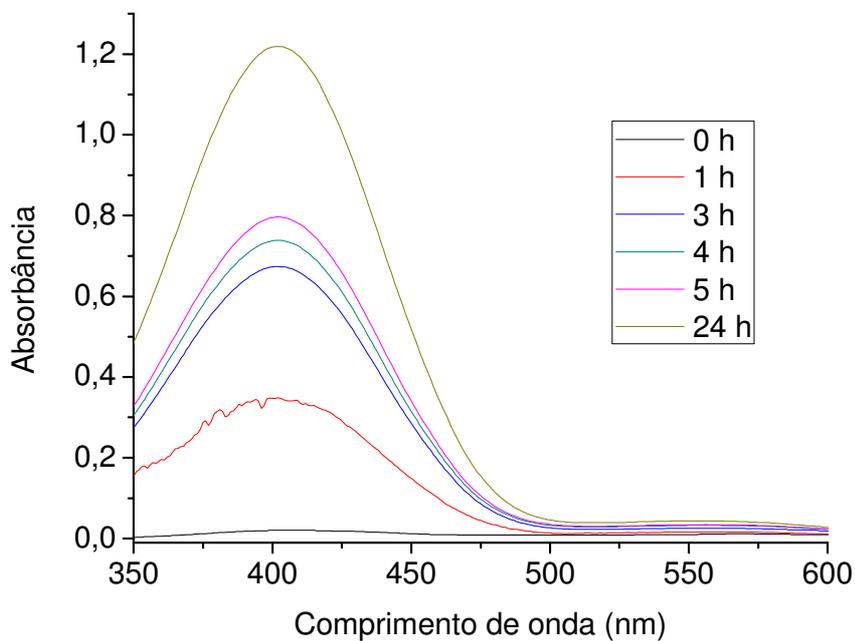


FIGURA AP.94 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Fe(salpt)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Solvente: Metanol.

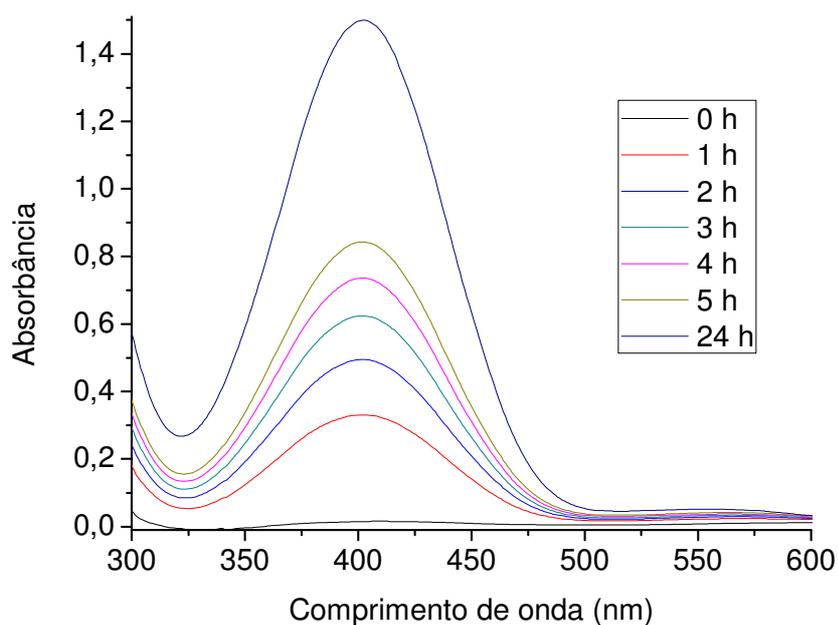


FIGURA AP.95 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Fe(salhn)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Solvente: Metanol.

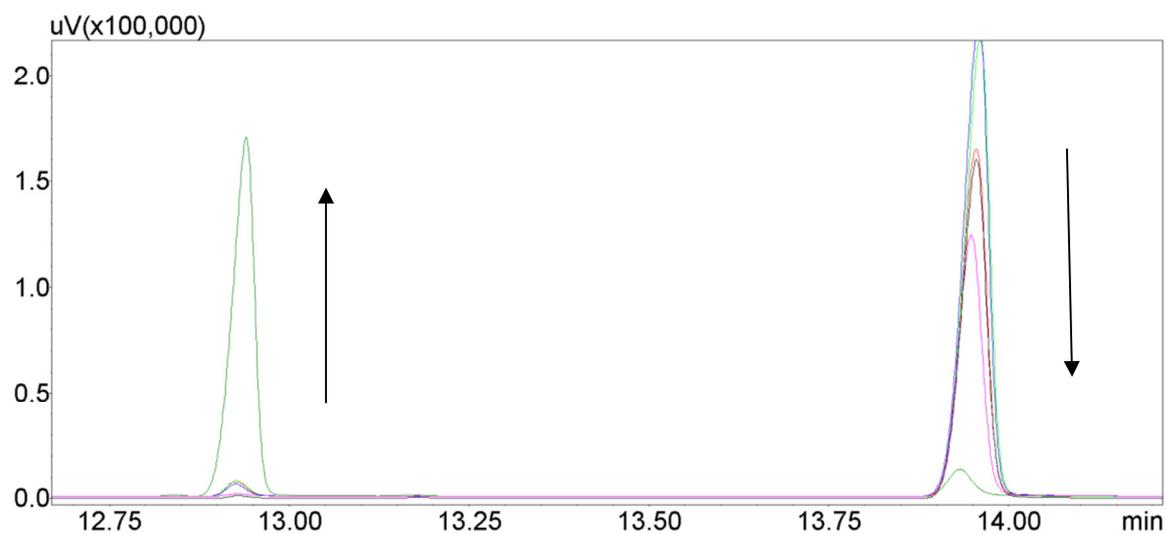


FIGURA AP.96 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Fe(*c*-salcn)], por cromatografia em fase gasosa. Solvente: Metanol.

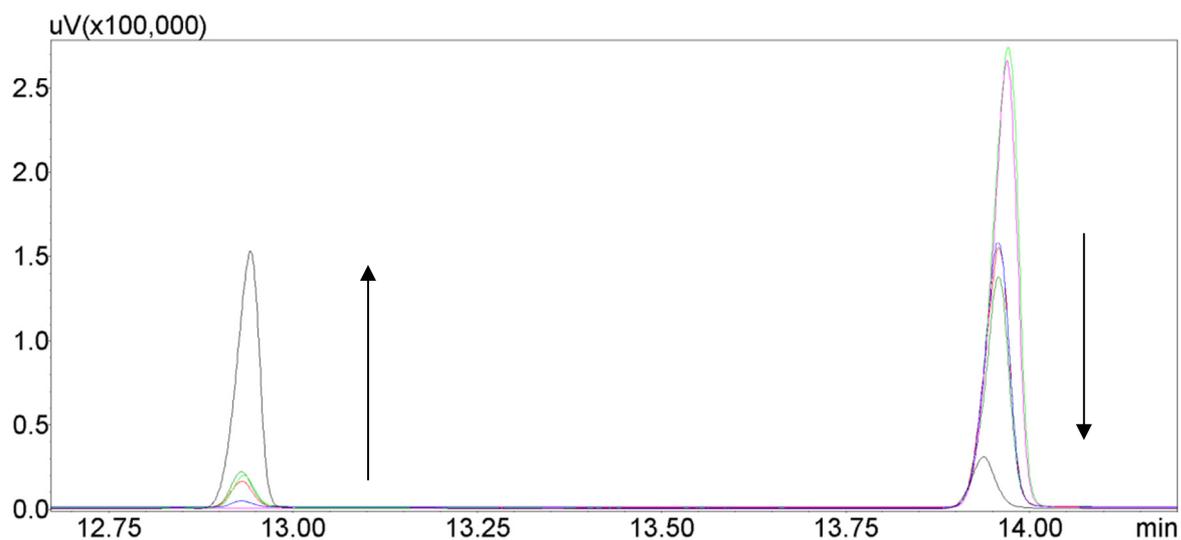


FIGURA AP.97 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Fe(t-salcn)], por cromatografia em fase gasosa. Solvente: Metanol.

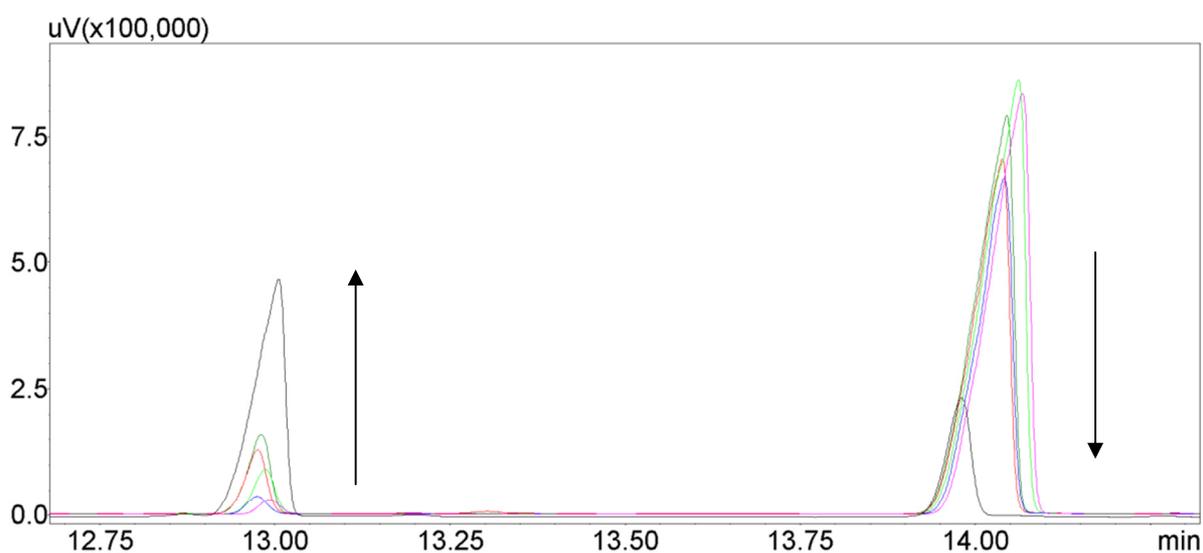


FIGURA AP.98 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Fe(salophen)], por cromatografia em fase gasosa. Solvente: Metanol.

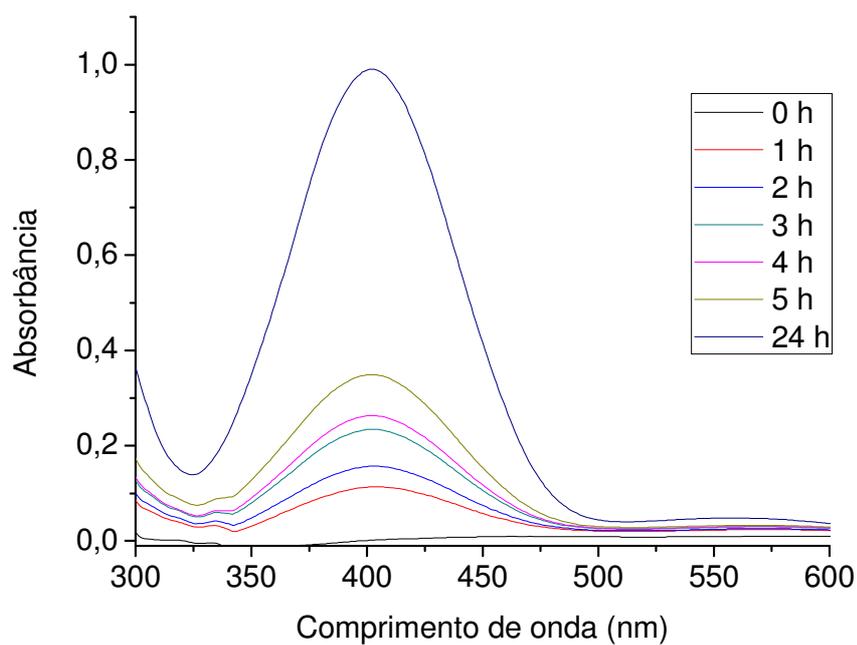


FIGURA AP.99 - Acompanhamento da reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol catalisada pelo complexo [Fe(CH₃-salophen)], por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Solvente: Metanol.