

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

**“COMPLEXOS DE CROMO(III)-SALEN COMO
CATALISADORES EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE
SULFETOS”**

Pedro Esteves Aranha*

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre** em Química, na área de concentração Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Edward Ralph Dockal

***bolsista CNPq**

**São Carlos – SP
2009**

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

A662cc

Aranha, Pedro Esteves.

Complexos de Cromo(III)-salen como catalisadores em reações de oxidação de sulfetos / Pedro Esteves Aranha. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

81 f.

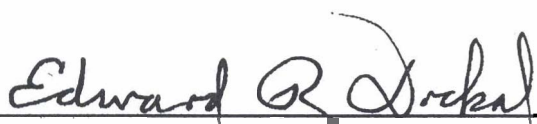
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Complexos metálicos. 2. Cromo. 3. Schiff, Bases de. 4. Catálise - oxidação. 5. Sulfóxido. I. Título.

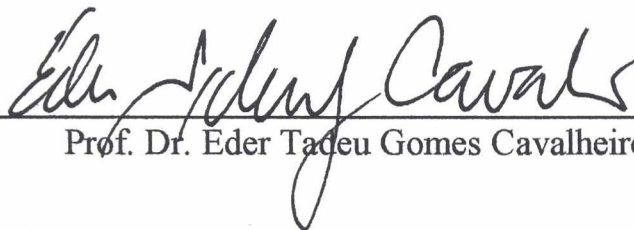
CDD: 546.3 (20^a)

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

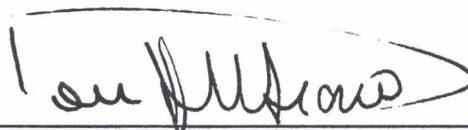
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato **Pedro Esteves Aranha**, realizada em 06 de fevereiro de 2009:*



Prof. Dr. Edward Ralph Dockal



Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavaleiro



Prof. Dr. Douglas Wagner Franco

*Os ideais que iluminaram meu caminho e sempre
me deram coragem para enfrentar a vida com
alegria foram: a Verdade, a Bondade e a Beleza.*

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Agradecer a todos que ajudaram a construir esta dissertação não é tarefa fácil. O maior perigo que se coloca para o agradecimento seletivo não é decidir quem incluir, mas decidir quem não mencionar. Então aos meus amigos que, de uma forma ou de outra, contribuíram com sua amizade e com sugestões efetivas para a realização deste trabalho, gostaria de expressar minha profunda gratidão.

Se devo ser seletivo, então é melhor começar do início. Meu maior agradecimento é dirigido aos meus pais, por terem sido o contínuo apoio em todos estes anos, ensinando-me, principalmente, a importância da construção e coerência de meus próprios valores.

Ao meu irmão Tiago, pelo apoio e paciência.

Ao Prof. Dr. Edward Ralph Dockal, orientador desta dissertação, por todo empenho, sabedoria, compreensão e, acima de tudo, exigência. Gostaria de ratificar a sua competência, participação com discussões, correções, revisões, sugestões que fizeram com que concluíssemos este trabalho.

Ao Prof. Dr. Éder T.G. Cavalheiro e ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista pelo apoio e disponibilização de equipamentos para execução desse trabalho.

A Profa. Dra. Wania Conceição Moreira e a Profa. Dra. Clélia Mara de Paula Marques pelas sugestões e discussões sobre o trabalho dessa dissertação.

Aos amigos do LSICC, em especial a Mirian e a Sandra, pelos anos de convivência, inúmeras ajudas durante o trabalho no laboratório e vários congressos.

Aos meus amigos de república, o Juliano, o André, o Flávio, o Felipe, o Henrique e o Zé, pelas inúmeras manhãs esperando o pessoal atrasado para ir para faculdade, pela convivência, pelas Festas e risadas durante esses anos.

Aos meus amigos do curso de Química, a Lya, a Maria Angélica, a Graziela, a Kenia, a Dani, a Camila, a Marcela, o Neppe, o Vitor, o Marcão, a Ana, a Stella, a Taicia, a Raquel pela amizade e ajuda nesses anos.

Ao seu Davi e a dona Aparecida, pela ajuda durante o mestrado.

À PPG-Q e ao Departamento de Química, onde encontrei o apoio acadêmico necessário para a realização desta dissertação.

Ao pessoal do Cenpes/PDP/TEP, em especial aos meus amigos de Petrobras o Roni, o Maurício, o Alex, o Fabiano, a Karina pela amizade e também pela ajuda durante o período do curso de Químico de Petróleo em Salvador e ao André e a Cristiane pela ajuda no trabalho que agora realizo.

LISTA DE ABREVIATURAS

- 3,5-Brsalen – N,N'-etilenobis(3,5-dibromosalicilidenoimina)
3,5-Clsalen – N,N'-etilenobis(3,5-diclorosalicilidenoimina)
3,5-Isalen – N,N'-etilenobis(3,5-diiodosalicilidenoimina)
3,5-NO₂salen – N,N'-etilenobis(3,5-dinitrosalicilidenoimina)
3,5-*terc*-butilsalen – N,N'-etilenobis(3,5-di-*terc*-butilsalicilidenoimina)
3-NO₂-5-Brsalen – N,N'-etilenobis(3-nitro-5-bromosalicilidenoimina)
5-Brsalen – N,N'-etilenobis(5-bromosalicilidenoimina)
5-Clsalen – N,N'-etilenobis(5-clorosalicilidenoimina)
5-MeOsalen – N,N'-etilenobis(5-metoxisalicilidenoimina)
5-NO₂salen – N,N'-etilenobis(5-nitrosalicilidenoimina)
5-*terc*-butilsalen – N,N'-etilenobis(5-*terc*-butilsalicilidenoimina)
¹³C RMN – Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
CG – Cromatografia Gasosa
d – dubleto
dd – duplo dubleto
ddd – duplo duplo dubleto
DMAP – (4-dimetilamino)piridina
DMSO – dimetilsulfóxido
ESI – Ionização por elétron-spray
GTF – Fator de Tolerância a Glicose
¹H RMN – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
J – Constante de acoplamento
MeO – metoxi (CH₃O)
mmol – 1 x 10⁻³ mol
PhIO – Iodosilbenzeno
s – singleto
salen – N,N'-etilenobis(salicilidenoimina)
TMS – tetrametilsilano
δ - Deslocamento químico
μ_{eff} – momento magnético expresso em M.B. (magnéton de Bohr)

LISTA DE TABELAS

4.1.	Dados gerais de caracterização dos ligantes e complexos obtidos.....	13
4.2.	Teores percentuais de C, N e H experimentais e esperados para as estruturas propostas.....	14
4.3.	Momento magnético(μ_{eff}) a 25°C para os complexos de cromo(III).....	15
4.4.	Condutividades Molares obtidas para soluções dos complexos 1×10^{-3} mol L ⁻¹ em DMSO a temperatura de 25°C.....	15
4.5.	Atribuições tentativas(cm ⁻¹) para os ligantes e complexos sintetizados..	20
4.6.	Bandas de Absorção na Região do Ultravioleta-visível e as absorvidades molares máximas dos ligantes e complexos de cromo(III) em soluções de DMSO 1×10^{-4} mol L ⁻¹	24
4.7.	Bandas obtidas por deconvolução na região do visível para os complexos de cromo(III) em DMSO.....	27
4.8.	Atribuições para os espectros de ¹³ C RMN dos ligantes livres com tetrametilsilano como padrão interno (deslocamentos químicos em ppm).....	34
4.9.	Resultados para reação de oxidação do fenilmetilsulfeto utilizando complexos cromo(III)-salen com oxidante PhIO, realizado a temperatura de 0°C.....	38
4.10.	Parâmetros cinéticos para os complexos na reação de formação do produto sulfóxido, a temperatura de 0°C.....	39
4.11.	Parâmetros cinéticos para os complexos na reação de formação do produto sulfona, a temperatura de 0°C.....	40

LISTA DE FIGURAS

1.1.	Esquema da reação de obtenção da base de Schiff.....	01
1.2.	Exemplos de sulfóxidos utilizados como drogas (Sulindac-(A) e Sulfinpirazona-(B)).....	04
1.3.	Reações de adição 1,3-dipolar com vinil sulfóxidos.....	04
1.4.	β -hidroxisulfóxidos usados para gerar epóxidos em síntese assimétrica.	05
1.5.	Redução seletiva de compostos β -dicarbonílicos.....	05
3.1.	Estruturas das bases de Schiff, tipo ONNO: (a) salen; (b) 3,5-Clisalen; (c) 3,5-Brsalen; (d) 3,5-Iodosalen; (e) 3,5- <i>terc</i> -butilsalen; (f) 3-NO ₂ -5-Brsalen; (g) 3,5-NO ₂ salen; (h) 5-Clisalen; (i) 5-Brsalen; (j) 5-NO ₂ salen; (l) 5-MeOsalen; (m) 5- <i>terc</i> -butilsalen.....	08
3.2.	(a) [Cr(III)(L)(OH)(H ₂ O)], (b) [Cr(III)(L)(H ₂ O) ₂]Cl - Séries de complexos sintetizados.....	09
3.3.	Reação proposta da oxidação de fenilmetilsulfeto.....	11
4.1.	Espectro na região do infravermelho do ligante (5-MeOsalen) e do complexo [Cr(5-MeOsalen)(OH)(H ₂ O)], na região compreendida entre 4000 e 250 cm ⁻¹ , com resolução 4 cm ⁻¹ utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.....	17
4.2.	Espectro na região do infravermelho do ligante (3,5-Clisalen) e do complexo [Cr(3,5-Clisalen)(H ₂ O) ₂]Cl, na região compreendida entre 4000 e 250 cm ⁻¹ , com resolução 4 cm ⁻¹ utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.....	17
4.3.	Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (salen) e complexo Cr(salen) em solvente DMSO concentração 1 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , com expansão na região acima de 400 nm.....	21
4.4.	Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (3,5-Isalen) e complexo Cr(3,5-Isalen) em solvente DMSO concentração 1x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , com expansão na região acima de 400 nm.....	22
4.5.	Análise por deconvolução para o complexo Cr(salen) 1 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ para o espectro eletrônico em DMSO.....	25

4.6.	Análise por deconvolução para o complexo Cr(5-MeOsalen) 1×10^{-4} mol L ⁻¹ para o espectro eletrônico em DMSO.....	25
4.7.	Espectro ¹ H RMN do ligante (salen) utilizando como solvente DMSO deuterado e como padrão interno TMS.....	29
4.8.	Espectro ¹ H RMN do ligante (5-MeOsalen) utilizando como solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.....	30
4.9.	Espectro ¹³ C RMN do ligante (salen) utilizando a técnica PENDANT, solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.....	31
4.10.	Espectro ¹³ C RMN do ligante (5-Brsalen) utilizando como solvente DMSO deuterado e como padrão interno TMS.....	32
4.11.	Esquema de numeração de carbonos para atribuição de sinais deslocamentos químicos para os espectros de ¹³ C RMN.....	32
4.12.	Curva padrão empregada na quantificação das reações de oxidação de fenilmetilsulfeto à fenilmetilsulfóxido.....	36
4.13.	Cromatograma das alíquotas de 1μL retiradas das reações de oxidação do fenilmetilsulfeto utilizando como oxidante o PhIO e como catalisador o complexo [Cr(salen)(OH)(H ₂ O)], os sinais mostrados são referentes ao produto fenilmetilsulfóxido.....	37
4.14.	Seqüência de reações propostas: para oxidação do substrato fenilmetilsulfeto a fenilmetilsulfóxido e para oxidação do fenilmetilsulfóxido a fenilmetilsulfona.....	41
4.15.	Estado de transição proposto para o ataque eletrofílico do oxigênio do catalisador ao enxofre nucleófilo do substrato, R ₁ e R ₂ são os grupos substituintes no anel.....	42

RESUMO

Complexos de metais de transição têm participação em muitos processos químicos, sendo que a sua química diversificada e a grande utilidade fazem com que o estudo desses complexos torne-se muito interessante. Tais complexos atuam como catalisadores em vários sistemas homogêneos e heterogêneos. O fornecimento de um único sítio metálico para a ocorrência da reação catalisada favorece a atuação catalítica destes complexos, assim sendo, pode-se considerar este tipo de reação como vantajosa, devido à elevada seletividade do centro metálico.

Esses novos potenciais catalisadores foram caracterizados por ponto de fusão, análise elementar, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região ultravioleta-visível, medidas de condutividade, momento magnético e espectrometria de massas. As reações catalíticas de oxidação de fenilmetilsulfeto a fenilmetilsulfóxido e/ou fenilmetilsulfona foram realizadas em balões, sob agitação e temperatura controlada, sendo a quantificação dos produtos obtida com a técnica de cromatografia gasosa(GC).

Os resultados das reações de oxidação de sulfeto apresentaram rendimentos acima de 48% com a utilização do oxidante PhIO sendo que quatro dos doze complexos testados conseguiram oxidar seletivamente o fenilmetilsulfeto a fenilmetilsulfóxido, se destacando o complexo $[\text{Cr}(3,5\text{-Isalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ que apresentou rendimento de 98,2%. Os demais complexos testados apresentaram boa reatividade nas primeiras horas da reação de oxidação, porém levaram também a formação da sulfona como produto após algum tempo de reação. Foi observado que complexos contendo somente grupos substituintes doadores de elétrons na posição *para* ao grupo hidroxila do anel e complexos contendo grupos substituintes que proporcionam efeitos estéricos nas posições *orto* e *para* ao grupo hidroxila apresentaram maior seletividade como catalisadores para a reação de oxidação de sulfeto.

ABSTRACT

Transition metal complexes participate in many chemical processes. The study of these complexes is very interesting because of the diversified chemistry and great utility. Transition metal complexes act as catalysts in various homogenous and heterogeneous systems. The catalytic activity of these complexes is due to the presence of only one active metallic site for the catalytic reaction. Thus this type of reaction can be advantageous due to the elevated selectivity of the metal center.

The new catalysts were characterized by melting point, elemental microanalyses, infrared and visible-ultraviolet spectra, molar conductance, magnetic susceptibility and mass spectra. The catalytic reaction of phenyl methyl sulfide to phenyl methyl sulfoxide and/or phenyl methyl sulfone was carried out in flasks, under agitation and temperature control, the progress of the reaction was monitored by gas chromatography.

The catalytic results for reactions of oxidation of sulfide presented yields above 48% with PhIO as oxidant. Twelve catalysts were tested where four of them oxidizes successfully phenyl methyl sulfide into phenyl methyl sulfoxide. Specially the complex $[\text{Cr}(3,5\text{-Isalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ that yields 98.2% in this reaction. Another complexes tested had good results in the first hours of reaction but led to formation of sulfone after some time of reaction. It was observed that complexes containing only electron donor substituents groups *para* to hydroxyl of phenolic ring and complexes with esteric substituents groups *ortho* and *para* to hydroxyl of phenolic ring presented more selectivity as catalyst for the reaction of oxidation of sulfide.

SUMÁRIO

1.	Introdução	01
1.1.	Bases de Schiff	01
1.2.	Aplicações de Complexos de cromo(III) com ligantes polidentados.....	02
1.3.	Sulfóxidos	03
2.	Objetivos	06
3.	Parte Experimental	07
3.1.	Síntese dos ligantes (bases de Schiff)	07
3.2.	Síntese dos complexos $[\text{Cr(III)(L)(H}_2\text{O)}_2]\text{Cl}$ ou $[\text{Cr(III)(L)(OH)(H}_2\text{O)}]$	08
3.3.	Métodos de caracterização utilizados	09
3.3.1.	Espectroscopia Vibracional de absorção na região do Infravermelho...	09
3.3.2.	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível	10
3.3.3.	Medidas de condutividade	10
3.3.4.	Medidas de ponto de fusão	10
3.3.5.	Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	10
3.3.6.	Medidas de Análise Elementar.....	11
3.3.7.	Medidas de susceptibilidade magnética	11
3.3.8.	Espectrometria de Massas	11
3.4.	Ensaio catalítico	11
4.	Resultados e Discussão	12
4.1.	Resultados Gerais	12
4.2.	Espectroscopia Vibracional de absorção na Região do Infravermelho..	17
4.3.	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível	21
4.4.	Espectros de Ressonância Magnética Nuclear	28
4.4.1.	Análises dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN)	28
4.4.2.	Análises dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C RMN)	31
4.5.	Resultados dos Espectros de Massas	35
4.6.	Análises dos testes catalíticos para oxidação de sulfetos	36
5.	Conclusões e Perspectivas	43
6.	Referências Bibliográficas	45

Apêndice A – Espectros vibracionais de absorção na região do Infravermelho para os ligantes e complexos.....	50
Apêndice B – Espectros eletrônicos de absorção na região do Ultravioleta-visível para os ligantes em complexos.....	56
Apêndice C – Análises por deconvolução para os espectros de absorção na região do visível dos complexos.....	62
Apêndice D – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H RMN).....	68
Apêndice E – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (¹³C RMN).....	75

1. INTRODUÇÃO

1.1. BASES DE SCHIFF

Bases de Schiff são compostos que contêm o grupo imina $R_2C=NR'$ ($R' \neq H$) e são formados principalmente, pela condensação de uma amina primária com um composto que possua o grupo carbonila ativo (Figura 1.1). Tais bases são muito eficazes como ligantes e apresentam um grupo funcional, geralmente OH, próximo do sítio de coordenação a ponto de permitir que anéis quelatos de cinco ou seis membros sejam formados através da reação com o íon metálico. As bases de Schiff são ligantes estruturalmente bem diversificados possuindo na grande maioria dos casos, N e O como átomos doadores, podendo ainda ser encontrados átomos de enxofre como fonte de elétrons livres nas bases de Schiff^[1-3]. Os efeitos estereoquímicos e a seletividade destes sistemas podem ser aumentados pela incorporação de um ou mais centros quirais na esfera de coordenação^[3,4].

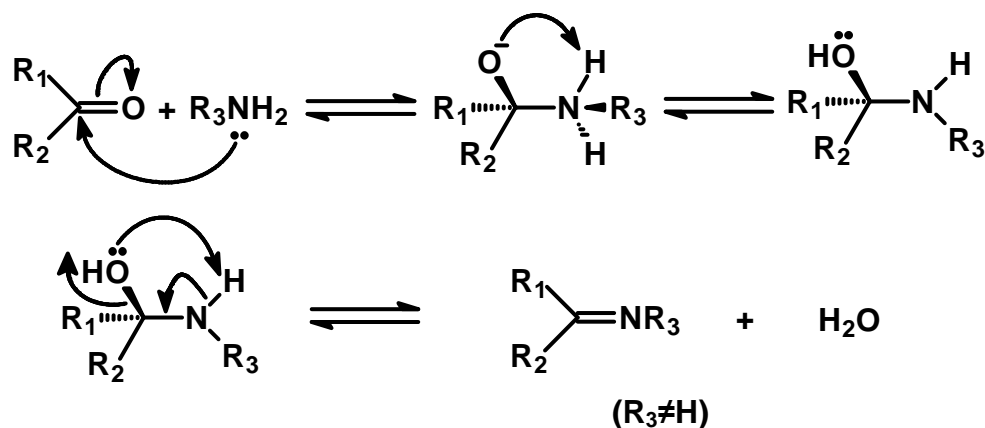


FIGURA 1.1 - Esquema da reação de obtenção da base de Schiff.

As bases de Schiff são muito utilizadas como reagentes analíticos uma vez que possibilitam determinações simples e não dispendiosas de muitas substâncias inorgânicas, além de produzirem complexos metálicos estáveis^[2,3]. A química das bases de Schiff é atualmente uma área de interesse crescente. Complexos de metais com bases de Schiff possuem inúmeras aplicações no tratamento do câncer^[5], como agente antiviral^[6,7] e como agentes fungicidas^[8,9].

Neste trabalho foram utilizadas bases de Schiff potencialmente tetradentadas, que apresentam um grupo funcional hidroxila na posição *orto* em relação ao grupo imina. A escolha desse tipo de ligante (salen) para realização

desses estudos é preferencial pelos seguintes motivos: (I) diferente das porfirinas, a síntese de uma grande variedade de salen e salen substituído é relativamente fácil; (II) a introdução de centros estereogênicos perto do metal coordenado facilita a transmissão de 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 estéricos dos complexos podem ser ajustados através da introdução de substituintes apropriados no salen^[10,11].

1.2. APLICAÇÕES DE COMPLEXOS DE CROMO(III) COM LIGANTES POLIDENTADOS

O cromo no estado de oxidação +3, em condição fisiológicas, não é nem um oxidante nem um redutor, entretanto, cromo(III) devido sua configuração eletrônica d^3 forma complexos metálicos estáveis e inertes à substituição^[12]. A biotoxicidade do cromo(III) é um assunto de muita discussão^[13-18], complexos neste estado de oxidação com bases de Schiff têm ganho notoriedade devido ao estudo reportado do complexo $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ na sua habilidade em influenciar no processo de apoptose das células^[18]. Em comparação com cromo(VI) os complexos de cromo(III) são muito menos citotóxicos em células humanas cultivadas^[19].

O cromo(III) é um nutriente essencial que está envolvido com o fator de tolerância de glicose (GTF) na manutenção do metabolismo de carboidratos e lipídios^[20,21]. O consumo diário insuficiente de cromo está ligado ao aumento de fatores de risco associados com diabetes do tipo II e doenças cardiovasculares. Complexos de cromo(III) com bases de Schiff como o cloreto de N,N'-etilenobis-(salicilidenoiminato)diacromocromo(III), $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, atuam como um novo modelo para GTF, também reduzem os sintomas de diabetes como hipoglicemia e colesterol em ratos com diabetes^[22,23]. Foi também reportada recentemente a interação do DNA com complexos $[\text{Cr}(\text{Base de Schiff})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ ^[24,25].

A reatividade de complexos metálicos tem sido investigada no âmbito laboratorial como um ponto de partida para novas vias sintéticas de produtos orgânicos e para auxiliar na compreensão de diversos processos biológicos^[20,23]. Em inúmeros sistemas heterogêneos e homogêneos complexos de cromo(III) comportam-se como excelentes catalisadores. Entre os sistemas já estudados estão

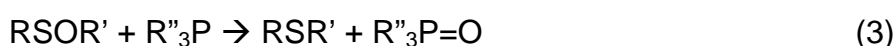
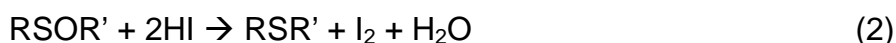
a epoxidação estéreo-seletiva de alcenos^[26-33], resolução cinética de epóxidos^[34-37], a oxidação de álcoois^[38-40], adição assimétrica em aldeídos^[41-43], reações de Diels-Alder^[44,45] e o uso do complexo cromo(III)(salen)/DMAP em sistemas de catálise na fixação do CO₂ em epóxidos na forma de carbonatos^[46].

1.3. SULFÓXIDOS

Existem poucas substâncias que têm tanto potencial e versatilidade em síntese orgânica como os sulfóxidos. Esta versatilidade deve-se não somente à sua capacidade de estabilizar carbânions e de sofrer rearranjos, mas especialmente à sua estrutura tridimensional e, portanto, às suas propriedades estereoquímicas^[47].

Sulfóxidos são compostos tetraédricos de enxofre e, se forem assimetricamente substituídos, são quirais, onde o par de elétrons não compartilhados ligado ao enxofre estereogênico é o grupo de menor prioridade pela regra de Cahn-Ingold-Prelog.

A densidade eletrônica no oxigênio e no enxofre do sulfóxido lhe concedem um caráter de nucleófilo ambidentado^[47]. A O-alkilação de sulfóxidos ocorre facilmente, mas se o ânion for nucleofílico, a reação é reversível. Os sulfóxidos são facilmente oxidados a sulfonas e reduzidos a sulfetos:



Os sulfóxidos são componentes importantes em vários *sintons* chaves usados em síntese orgânica, sendo utilizados como auxiliares quirais e precursores sintéticos. São exemplos de sulfóxidos utilizados na indústria farmacêutica o Sulindac (Figura 1.2-A) e a Sulfinpirazona (Figura 1.2-B), um dos isômeros do Sulindac é convertido facilmente ao sulfeto correspondente pelo metabolismo, fazendo o efeito farmacológico desejado. A Sulfinpirazona é utilizada para o tratamento da gota^[48].

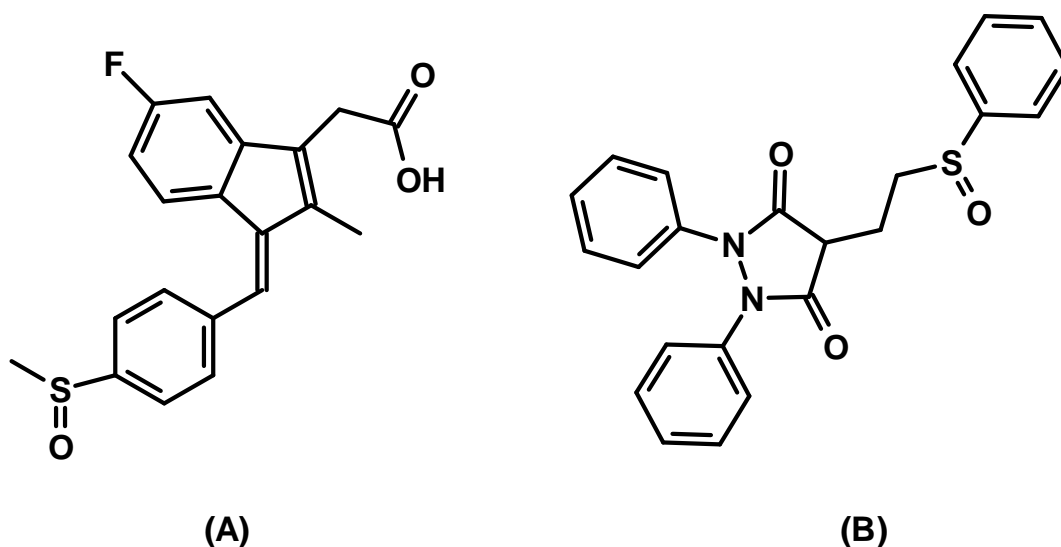


FIGURA 1.2. Exemplos de sulfóxidos utilizados como drogas (Sulindac- (A) e Sulfipirazona –(B))^[54].

Dentre os exemplos de sulfóxidos aplicados à síntese orgânica podem ser citadas as reações de adição 1,3-dipolar com vinil sulfóxidos^[47] (Figura 1.3), a geração de epóxidos em síntese assimétrica com alto excesso enantiomérico (e.e.) utilizando os β-hidroxi-sulfóxidos^[48] (Figura 1.4), a redução seletiva de compostos β-dicarbonílicos, levando à obtenção de e.e. superiores a 90%. Como exemplo desta forma os acetoacetatos de metila e *terc*-butila foram seletivamente reduzidos a 3-hidroxi-butiratos de metila e *terc*-butila respectivamente^[49] (Figura 1.5).

Nota-se que a habilidade de obtenção de sulfóxidos representa um passo importante para aplicação em química orgânica. Existem vários métodos de preparação de sulfóxidos citados na literatura^[50,51] e, dentre eles, os métodos de oxidação de sulfetos e de substituição com derivados sulfurados são os mais utilizados.

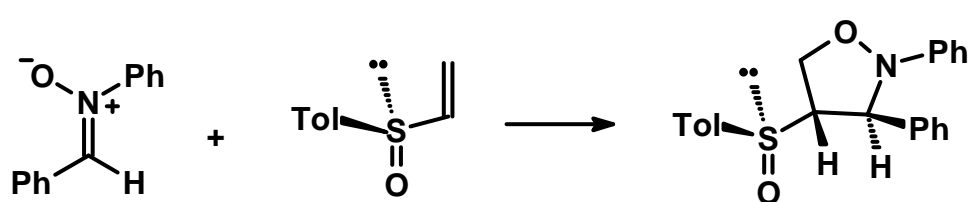


FIGURA 1.3. Reações de adição 1,3-dipolar com vinil sulfóxidos^[47].

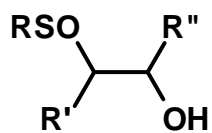


FIGURA 1.4. β -hidroxisulfóxidos usados para gerar epóxidos em síntese assimétrica^[48].

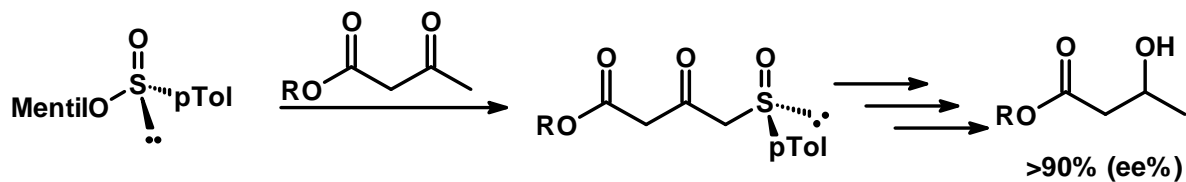


FIGURA 1.5. Redução seletiva de compostos β -dicarbonílicos^[49].

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo o estudo da atividade catalítica dos complexos cromo(III)-salen utilizando a reação de oxidação de fenilmetilsulfeto ao fenilmetilsulfóxido e/ou fenilmetilsulfona.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESE DOS LIGANTES (BASES DE SCHIFF)

O procedimento utilizado para sintetizar os ligantes (bases de Schiff) de interesse constituiu-se em inicialmente dissolver uma quantidade adequada do composto carbonilado: (a) salicilaldeído; (b) 3,5-diclorosalicilaldeído; (c) 3,5-dibromosalicilaldeído; (d) 3,5-diiodosalicilaldeído; (e) 3,5-di-*terc*-butilsalicilaldeído; (f) 3-nitro-5-bromosalicilaldeído; (g) 3,5-dinitrosalicilaldeído; (h) 5-clorosalicilaldeído; (i) 5-bromosalicilaldeído; (j) 5-nitrosalicilaldeído; (l) 5-metoxisalicilaldeído; (m) 5-*terc*-butilsalicilaldeído; em cerca de 60 mL de etanol, com agitação e aquecimento brando. Após dissolver todo composto carbonilado à solução adicionou-se etilenodiamina lentamente^[1,52,53].

A mistura reacional foi mantida sob aquecimento a 60°C e agitação por aproximadamente 2 horas. Sendo posteriormente resfriada até 5 °C, o sólido formado foi filtrado a vácuo em funil de placa sinterizada, sendo lavado com pequena quantidade de etanol (5 mL) e colocado em um dessecador^[1,52,53]. A Figura 3.1 apresenta as estruturas dos ligantes sintetizados.

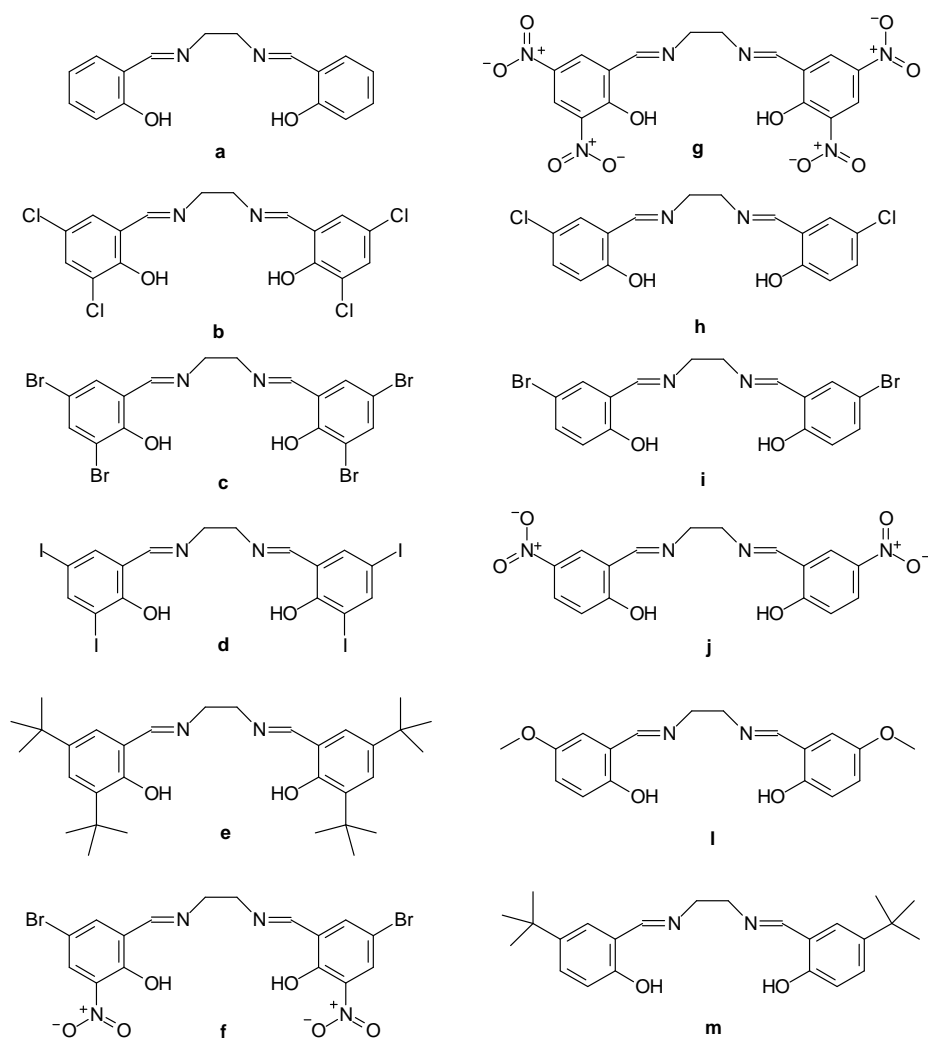


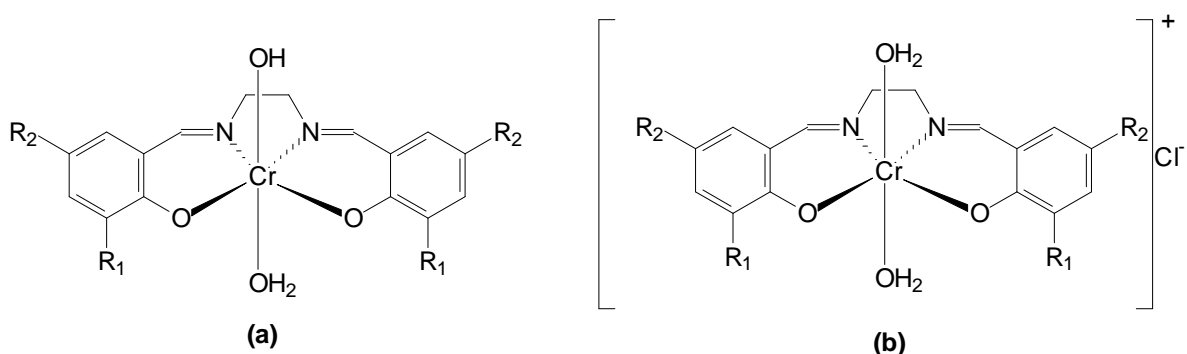
FIGURA 3.1. Estruturas das bases de Schiff, tipo ONNO: (a) salen; (b) 3,5-Clsalen; (c) 3,5-Brsalen; (d) 3,5-Isalen; (e) 3,5-*terc*-butilsalen; (f) 3-NO₂-5-Brsalen; (g) 3,5-NO₂salen; (h) 5-Clsalen; (i) 5-Brsalen; (j) 5-NO₂salen; (l) 5-MeOsalen; (m) 5-*terc*-butilsalen.

3.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS [Cr(III)(L)(H₂O)₂]Cl OU [Cr(III)(L)(OH)(H₂O)]

Os complexos [Cr(III)(L)(H₂O)₂]Cl ou [Cr(III)(L)(OH)(H₂O)] foram preparados *in situ* pela adição de 4 mmol de salicilaldeído ou salicilaldeído substituído e 2 mmol de etilenodiamina em uma solução contendo 2 mmol de CrCl₃.6H₂O em 50 mL de água-etilenoglicol-metanol (1:1:3) deixando em refluxo por 30 minutos^[52-54].

Posteriormente adicionou-se 1,5 mmol de K₂CO₃, o carbonato de potássio é usado nas sínteses para ajudar a desprotonação da base de Schiff e conseqüentemente facilitar a formação do complexo, seguindo por mais 4 horas em

refluxo, a solução foi concentrada e filtrada, sendo os cristais obtidos lavados com metanol gelado e colocados em um dessecador^[54]. A Figura 3.2 mostra as duas séries de complexos sintetizados.



R ₁	R ₂	Complexos	R ₁	R ₂	Complexos
H	H	[Cr(salen)(OH)(H ₂ O)]	<i>t</i> -butil	<i>t</i> -butil	[Cr(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl
H	Cl	[Cr(5-Clsalen)(OH)(H ₂ O)]	Cl	Cl	[Cr(3,5-Clsalen)(H ₂ O) ₂]Cl
H	Br	[Cr(5-Brsalen)(OH)(H ₂ O)]	Br	Br	[Cr(3,5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl
H	MeO	[Cr(5-MeOsalen)(OH)(H ₂ O)]	I	I	[Cr(3,5-Isalen)(H ₂ O) ₂]Cl
			NO ₂	NO ₂	[Cr(3,5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl
			NO ₂	Br	[Cr(3-NO ₂ -5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl
			H	<i>t</i> -butil	[Cr(5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl
			H	NO ₂	[Cr(5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl

FIGURA 3.2. (a) [Cr(III)(L)(OH)(H₂O)], (b) [Cr(III)(L)(H₂O)₂]Cl - Séries de complexos sintetizados.

3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADOS

3.3.1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro BOMEM MICHELSON FT MB-102. Os espectros das amostras dos ligantes e dos complexos foram medidos na região compreendida entre 4000 e 250 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr).

3.3.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Os espectros eletrônicos de absorção foram obtidos utilizando um espectrômetro SHIMADZU MultSpec-1501. Os compostos foram preparados em soluções de concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em DMSO, sendo posteriormente diluídas para $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram feitas em cubetas com caminho óptico de 1 cm na faixa de 270 a 800 nm. Os espectros obtidos na região do visível ($11760\text{-}25000 \text{ cm}^{-1}$) para os complexos de cromo(III) em DMSO foram resolvidos por deconvolução usando a função Voigt para amplitude, Gaussiano/Lorentziano para larguras, pelo programa Jandel Scientific Software PeakFit™^[55].

3.3.3. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

As medidas de condutividade molar foram realizadas no aparelho Conductivity Meter 1481-90 Cole-Parmer, em soluções $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando DMSO como solvente.

3.3.4. MEDIDAS DE PONTO DE FUSÃO

Nas determinações do ponto de fusão, utilizou-se um aparelho Mel-Temp II Laboratory Devices USA, aquecendo a amostra contida em um tubo capilar até o limite do termômetro de 360°C .

3.3.5. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C foram obtidos utilizando o espectrofotômetro BRUKER ARX 400 MHz, 9,4 T. Para a obtenção desses espectros de ^1H e ^{13}C utilizou-se como solventes CDCl_3 e DMSO deuterado e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

3.3.6. MEDIDAS DE ANÁLISE ELEMENTAR

As medidas de análise elementar foram realizadas no aparelho Faison EA 1108 acoplado a um computador Venturis 575.

3.3.7. MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas com as amostras em pó em um equipamento Johnson-Matthey Magnetic Susceptibility Balance model Mark II, a temperatura de 298K utilizando como padrão $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$.

3.3.8. ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Os espectros de massas foram obtidos pelo equipamento QuattroLC triple-quadrupole (Micromass, Manchester, UK) acoplado a um cromatógrafo líquido, os dados foram adquiridos usando software Masslynx 3.2. As soluções dos compostos testados foram preparadas na concentração de 15 ng dm^{-3} utilizando DMSO como solvente.

3.4. ENSAIOS CATALÍTICOS

Para reação de sulfoxidação foram utilizados 0,01 mmol de fenilmetilsulfeto (1,2 mL) em 3 mL de acetonitrila para reação utilizou-se como oxidante 0,1 mmol de *terc*-butil-hidroperóxido (10 mL) ou PhIO (0,0220g), a concentração utilizada de catalisador foi de 1×10^{-6} mol. A Figura 3.3 mostra a reação proposta para reação de oxidação de fenilmetilsulfeto.

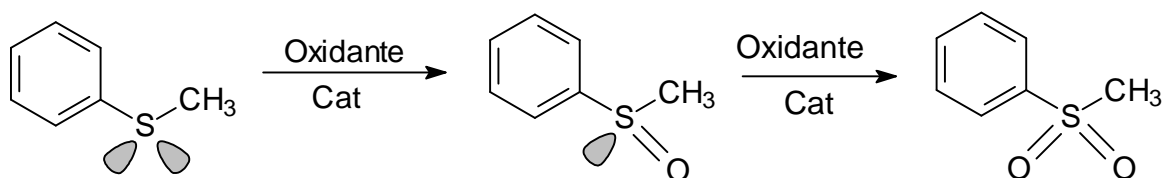


FIGURA 3.3. Reação proposta da oxidação de fenilmetilsulfeto^[51].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. RESULTADOS GERAIS

Os ligantes e complexos de cromo (III) foram sintetizados sendo esses estáveis ao ar e em solução. Os sólidos foram obtidos com rendimentos na faixa de 80% para os ligantes e rendimentos na faixa de 40% para os complexos, as variações foram decorrentes das diferentes solubilidades dos ligantes e complexos, a Tabela 4.1 mostra os rendimentos obtidos, pontos de fusão e as cores observadas dos ligantes e dos complexos.

Como forma de verificar a pureza dos ligantes e complexos sintetizados foram realizadas medidas de análise elementar, sendo os resultados obtidos colocados na Tabela 4.2.

Foram obtidas medidas de susceptibilidade magnética para os complexos, sendo que esses apresentaram momento magnético entre 3,5 e 4,2 M.B. que corresponde a 3 elétrons desemparelhados^[56,57], os dados estão apresentados na Tabela 4.3.

As medidas de condutividade para os complexos estão apresentadas na Tabela 4.4, essas ajudaram na proposição de suas fórmulas. Para DMSO puro a condutividade foi de $15,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, para eletrólito 1:1, KCl, na concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO, a condutividade molar foi de $46,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ e de $126,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ para eletrólito 2:1, MgCl_2 . Os complexos $[\text{Cr}(5\text{-NO}_2\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(3,5\text{-Brsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(3,5\text{-Clsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(3,5\text{-Isalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(3\text{-NO}_2\text{-5-Brsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(5\text{-terc-salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(3,5\text{-terc-butilsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(3,5\text{-NO}_2\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, como esperado se apresentam como eletrólitos 1:1. Os complexos $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cr}(5\text{-Brsalen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cr}(5\text{-Clsalen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cr}(5\text{-MeOsalen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ se apresentam como eletrólitos neutros. Soluções desses complexos foram testadas qualitativamente com AgNO_3 para averiguar a presença ou não de íons cloreto sendo que os resultados desses testes corroboram com as estruturas propostas.

TABELA 4.1. Dados gerais de caracterização dos ligantes e complexos obtidos

Composto	Massa Molar Teórica (g mol ⁻¹)	Rend. (%)	Pontos de fusão (°C) ^a	Cor
(salen)	268,31	92,8	125-126	Amarelo Claro
(5-Brsalen)	426,11	93,2	171-173	Amarelo Claro
(5-Clisalen)	337,20	41,5	155-157	Amarelo Claro
(5-MeOsalen)	328,36	42,7	150-152	Amarelo
(5- <i>terc</i> -butilsalen)	380,53	85,3	176-177	Amarelo Claro
(5-NO ₂ salen)	358,30	40,5	261-263	Amarelo
(3,5-Brsalen)	583,90	88,7	238-241	Amarelo
(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)	492,74	92,3	190-191	Amarelo Claro
(3,5-Clisalen)	406,09	85,7	208-210	Amarelo
(3,5-Isalen)	771,90	55,3	240-242	Amarelo
(3-NO ₂ -5-Brsalen)	516,10	66,3	287 dec*	Amarelo
(3,5-NO ₂ salen)	448,30	70,3	318 dec	Amarelo
[Cr(Salen)(OH)(H ₂ O)]	354,32	35,8	245-250 dec	Marrom
[Cr(5-Brsalen)(OH)(H ₂ O)]	512,11	35,0	>360	Marrom
[Cr(5-Clisalen)(OH)(H ₂ O)]	423,21	44,0	>360	Marrom
[Cr(5-MeOsalen)(OH)(H ₂ O)]	414,37	53,7	>360	Marrom
[Cr(5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	466,54	42,1	161 dec	Marrom
[Cr(5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl	444,31	46,0	>360	Marrom
[Cr(3,5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	669,91	25,7	>360	Marrom
[Cr(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	578,75	44,0	185 dec	Verde
[Cr(3,5-Clisalen)(H ₂ O) ₂]Cl	492,10	53,0	>360	Marrom
[Cr(3,5-Isalen)(H ₂ O) ₂]Cl	857,89	13,7	>360	Marrom
[Cr(3-NO ₂ -5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	602,11	35,0	>360	Marrom
[Cr(3,5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl	534,31	32,0	>360	Marrom

a = não corrigido.

* dec – temperatura de decomposição

TABELA 4.2. Teores percentuais de C, N e H experimentais e esperados para as estruturas propostas

Composto	Exp, (calc.) %		
	C	N	H
(salen)	71,7 (71,6)	10,4 (10,4)	6,0 (6,0)
(5-Brsalen)	45,5 (45,1)	3,3 (3,3)	6,7 (6,6)
(5-Cl salen)	57,0 (57,0)	4,2 (4,2)	8,4 (8,3)
(5-MeOsalen)	66,1 (65,8)	6,0 (6,1)	8,4 (8,5)
(5-NO ₂ salen)	53,3 (53,6)	3,8 (3,9)	15,8 (15,6)
(3,5-Brsalen)	33,1 (32,9)	2,2 (2,1)	4,9 (4,8)
(3,5-Cl salen)	47,0 (47,3)	2,7 (3,0)	6,7 (6,9)
(3,5-Isalen)	24,6 (24,9)	1,6 (1,6)	3,3 (3,6)
[Cr(salen)(OH)(H ₂ O)]	54,7 (54,4)	5,2 (4,9)	7,9 (7,9)
[Cr(5-Brsalen)(OH)(H ₂ O)]	37,8 (37,6)	2,6 (2,9)	5,3 (5,5)
[Cr(5-Cl salen)(OH)(H ₂ O)]	45,1 (45,5)	3,2 (3,6)	6,4 (6,6)
[Cr(5-MeOsalen)(OH)(H ₂ O)]	52,2 (52,3)	5,1 (4,8)	6,6 (6,8)
[Cr(5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl	40,6 (40,1)	3,3 (3,4)	12,0 (11,7)
[Cr(3,5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	27,5 (27,2)	1,8 (2,0)	3,7 (4,0)
[Cr(3,5-Cl salen)(H ₂ O) ₂]Cl	36,2 (36,4)	2,7 (2,7)	5,5 (5,3)
[Cr(3,5-Isalen)(H ₂ O) ₂]Cl	21,0 (21,1)	2,0 (1,8)	3,2 (3,1)

TABELA 4.3. Momento magnético($\mu_{\text{eff.}}$) a 25°C para os complexos de cromo(III)

Complexos	$\mu_{\text{eff.}}$ (M.B.)
[Cr(salen)(OH)(H ₂ O)]	3,92
[Cr(5-Brsalen)(OH)(H ₂ O)]	4,13
[Cr(5-Cl salen)(OH)(H ₂ O)]	3,92
[Cr(5-MeOsalen)(OH)(H ₂ O)]	4,00
[Cr(5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	3,99
[Cr(5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl	3,51
[Cr(3,5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	4,19
[Cr(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	3,88
[Cr(3,5-Cl salen)(H ₂ O) ₂]Cl	4,05
[Cr(3,5-Isalen)(H ₂ O) ₂]Cl	4,03
[Cr(3-NO ₂ -5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	3,50
[Cr(3,5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl	3,49

TABELA 4.4. Condutividades Molares obtidas para soluções dos complexos 1 x 10⁻³ mol L⁻¹ em DMSO a temperatura de 25°C

Complexos	Condutividade Molar (S cm ² mol ⁻¹)
[Cr(salen)(OH)(H ₂ O)]	14
[Cr(5-Brsalen)(OH)(H ₂ O)]	13
[Cr(5-Cl salen)(OH)(H ₂ O)]	26
[Cr(5-MeOsalen)(OH)(H ₂ O)]	18
[Cr(5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	44
[Cr(5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl	54
[Cr(3,5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	39
[Cr(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	40
[Cr(3,5-Cl salen)(H ₂ O) ₂]Cl	45
[Cr(3,5-Isalen)(H ₂ O) ₂]Cl	50
[Cr(3-NO ₂ -5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	43
[Cr(3,5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl	44

Os resultados das medidas de análise elementar, condutividade molares e os testes qualitativos com AgNO_3 indicam duas séries de complexos formados pela mesma rota sintética. A primeira série de complexos $[\text{Cr}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ é o produto esperado para as sínteses. A segunda série, $[\text{Cr}(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, está relacionada com a primeira série pela desprotonação da água coordenada formando um complexo neutro. A adição lenta dos reagentes resultaram no produto esperado $[\text{Cr}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$. Contudo, se a adição de carbonato de potássio for rápida ou se a quantia adicionada for maior que o valor calculado, obtém-se como produto $[\text{Cr}(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$.

4.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Foram obtidos espectros de absorção na região do infravermelho para os ligantes e complexos, dois exemplos dos espectros obtidos estão colocados nas Figuras 4.1 e 4.2, os demais espectros estão apresentados no Apêndice A.

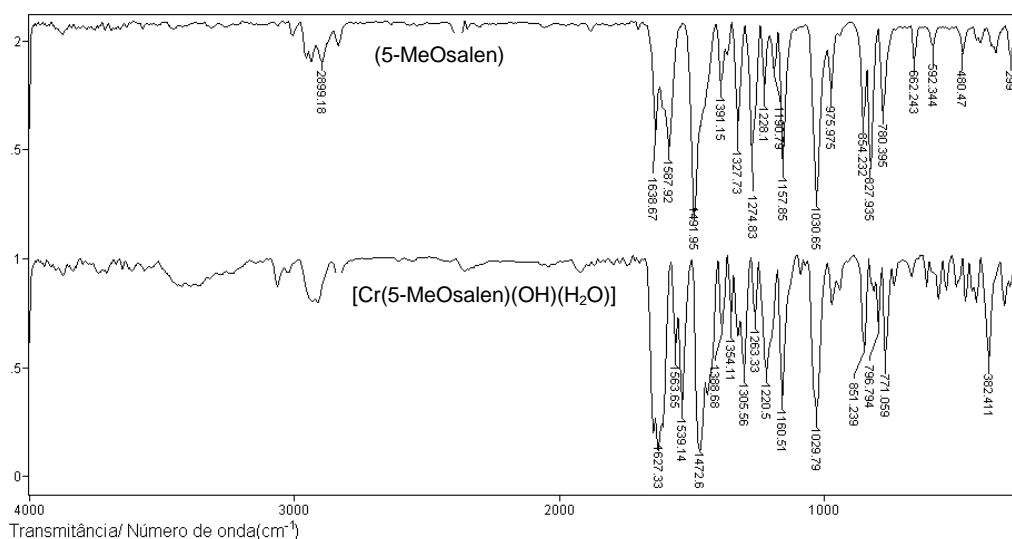


FIGURA 4.1. Espectro na região do infravermelho do ligante (5-MeOsalen) e do complexo [Cr(5-MeOsalen)(OH)(H₂O)], na região compreendida entre 4000 e 250 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

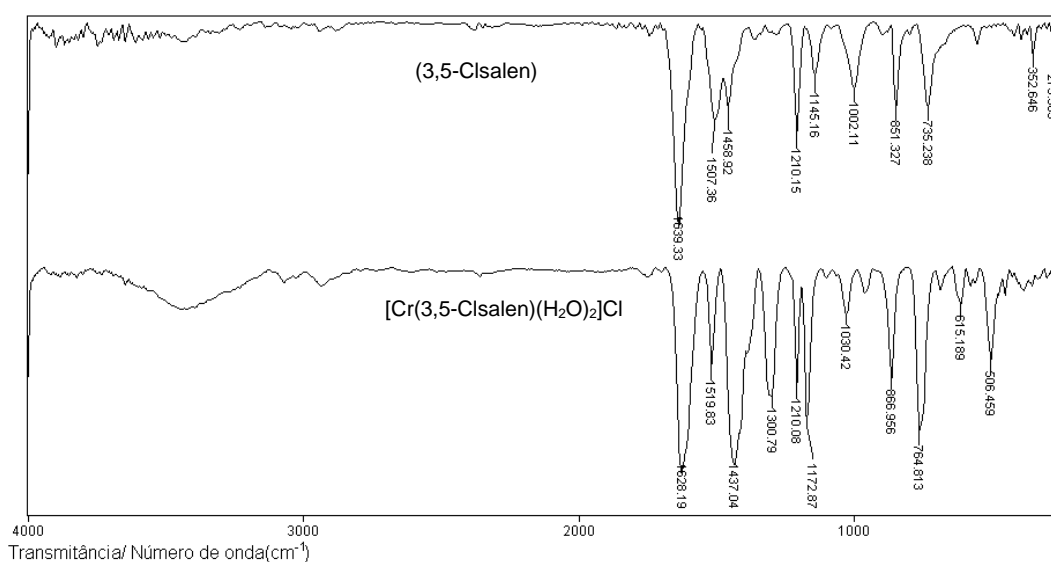


FIGURA 4.2. Espectro na região do infravermelho do ligante (3,5-ClIsalen) e do complexo [Cr(3,5-ClIsalen)(H₂O)₂]Cl, na região compreendida entre 4000 e 250 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

Os espectros na região do infravermelho para os ligantes livres e para os complexos exibiram várias bandas entre 250-4000 cm^{-1} . Os estiramentos O-H para os ligantes são esperados na região de 3300-3800 cm^{-1} , contudo essa frequência é geralmente deslocada para 2840-2960 cm^{-1} devido às ligações internas de hidrogênio $\text{OH}\cdots\text{N}=\text{C}$ ^[58,59]. Como essas ligações de hidrogênio tornam-se fortes essas bandas alargam-se, sendo que algumas vezes não podem ser detectadas^[60]. Ligações de hidrogênio nessas bases de Schiff estudadas são usualmente muito fortes^[60]. Os ligantes por possuírem relativa planaridade, e adequadas distâncias intermoleculares favorecem a formação dessas ligações de hidrogênio. Grupos doadores no anel fenólico aumentam a densidade eletrônica no grupo hidroxila fazendo com que a ligação O-H torne-se mais forte, a absorção dessas ligações nos espectros na região do infravermelho aparecem normalmente como uma banda alargada^[59,60]. Para os complexos de cromo(III), o desaparecimento dessa banda é esperado devido a substituição do hidrogênio fenólico pelo metal ocorrido pela formação do complexo^[61].

As frequências para a banda de estiramento C=N têm sido reportadas na região de 1592-1640 cm^{-1} para ligantes similares^[61,62]. Para os ligantes essa banda característica C=N foi atribuída na região de 1630-1660 cm^{-1} , contudo para os complexos a frequência observada para essa banda é geralmente deslocada para frequências menores, esse decréscimo na frequência observada para banda de estiramento C=N é devido a coordenação do metal com o par de elétrons do nitrogênio do grupo imina, onde essa coordenação diminui o grau de liberdade da ligação C=N^[63,64].

Na região de 1500-1600 cm^{-1} foram atribuídos os estiramentos C=C no anel aromático. Na coordenação essa banda desloca tanto para regiões de menores quanto para regiões de maiores frequências^[65].

As frequências para o estiramento C-N têm sido reportadas na região de 1350-1410 cm^{-1} ^[65-67]. Para os ligantes livres essa banda ocorre na região de 1340-1390 cm^{-1} e para os complexos na região de 1350-1390 cm^{-1} . A banda de estiramento C-O aparece como uma banda de baixa intensidade na região de 1290-1340 cm^{-1} para ligantes similares. Essa banda é atribuída para os ligantes livres na região de 1280-1300 cm^{-1} e para os complexos na região de 1290-1310 cm^{-1} . As frequências para a banda de estiramento C-O são geralmente descoladas para

regiões de frequências maiores, indicando a formação da ligação entre o oxigênio do grupo fenólico e o íon metálico^[58,59,68].

Evidência da ligação entre o metal cromo e o átomo de nitrogênio e/ou oxigênio da base de Schiff é fornecida pelo surgimento de bandas na região de 250-600 cm^{-1} . A banda na região de 570-590 cm^{-1} foi atribuída a $\nu(\text{Cr-O})$ enquanto a banda na região de 260-390 cm^{-1} foi atribuída a $\nu(\text{Cr-N})$. Essas bandas são observadas como novos picos para os espectros dos complexos e estão ausentes nos espectros dos ligantes livres. Como discutido por Percy e Thornton^[68], as ligações metal-oxigênio e metal-nitrogênio são muitas vezes difíceis de serem atribuídas. A comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes livres e dos complexos indicam a ocorrência da formação das ligações entre o metal e o ligante caracterizando a formação dos complexos. A Tabela 4.5. apresenta as atribuições tentativas (cm^{-1}) para os ligantes e complexos sintetizados.

TABELA 4.5. Atribuições tentativas (cm^{-1}) para os ligantes e complexos sintetizados

Compostos	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\nu\text{Cr}-\text{O}$	$\nu\text{Cr}-\text{N}$
(salen)	1634 (F)	1371 (m)	1283 (m)	-	-
(5-Brsalen)	1632 (F)	1360 (m)	1274 (F)	-	-
(5-Clisalen)	1633 (F)	1362 (m)	1275 (m)	-	-
(5-MeOsalen)	1638 (F)	1357 (m)	1274 (m)	-	-
(5- <i>terc</i> -butilsalen)	1636 (F)	1367 (m)	1270 (m)	-	-
(5- NO_2 salen)	1646 (F)	1353 (m)	-	-	-
(3,5-Brsalen)	1636 (F)	1356 (f)	1287 (f)	-	-
(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)	1630 (F)	1360 (m)	1294 (f)	-	-
(3,5-Clisalen)	1639 (F)	1369 (f)	1289 (f)	-	-
(3,5-Isalen)	1630 (F)	1353 (m)	1281 (m)	-	-
(3- NO_2 -5-Brsalen)	1649 (F)	1389 (m)	1278 (f)	-	-
(3,5- NO_2 salen)	1653 (F)	1342 (m)	1220 (F)	-	-
[Cr(salen)(OH)(H ₂ O)]	1636 (F)	1372 (m)	1295 (m)	538 (f)	375 (f)
[Cr(5-Brsalen)(OH)(H ₂ O)]	1627 (F)	1377 (m)	1300 (m)	582 (f)	378 (f)
[Cr(5-Clisalen)(OH)(H ₂ O)]	1629 (F)	1379 (m)	1302 (m)	584 (f)	376 (f)
[Cr(5-MeOsalen)(OH)(H ₂ O)]	1628 (F)	1388 (m)	1305 (m)	569 (f)	380 (f)
[Cr(5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	1635 (F)	1363 (m)	1264 (m)	562 (f)	-
[Cr(5- NO_2 salen)(H ₂ O) ₂]Cl	1638 (F)	1384 (m)	1304 (m)	569 (f)	375 (f)
[Cr(3,5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	1634 (F)	1358 (f)	1298 (f)	575 (f)	370 (f)
[Cr(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	1629 (F)	1360 (m)	1293 (f)	547 (f)	386 (f)
[Cr(3,5-Clisalen)(H ₂ O) ₂]Cl	1628 (F)	1376 (f)	1290 (f)	580 (f)	357 (f)
[Cr(3,5-Isalen)(H ₂ O) ₂]Cl	1637 (F)	1372 (f)	1301 (m)	569 (f)	375 (f)
[Cr(3- NO_2 -5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	1648 (F)	1390 (m)	-	551 (f)	355 (f)
[Cr(3,5- NO_2 salen)(H ₂ O) ₂]Cl	1632 (F)	1337 (F)	-	545 (f)	352 (f)

*(F) – Forte; (m) – media; (f) – fraca

4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Os espectros na região do ultravioleta-visível dos ligantes e complexos de cromo(III) foram analisados de maneira comparativa com dados publicados para estruturas semelhantes^[31,45]. As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam dois exemplos dos espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível, os demais espectros estão apresentados no Apêndice B.

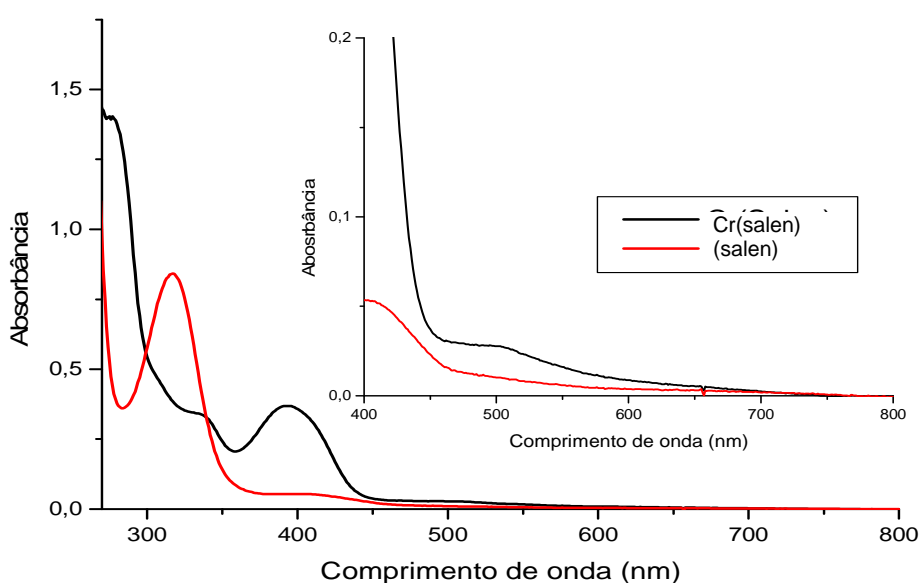


FIGURA 4.3. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (salen) e complexo Cr(salen) em solvente DMSO concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com expansão na região acima de 400 nm.

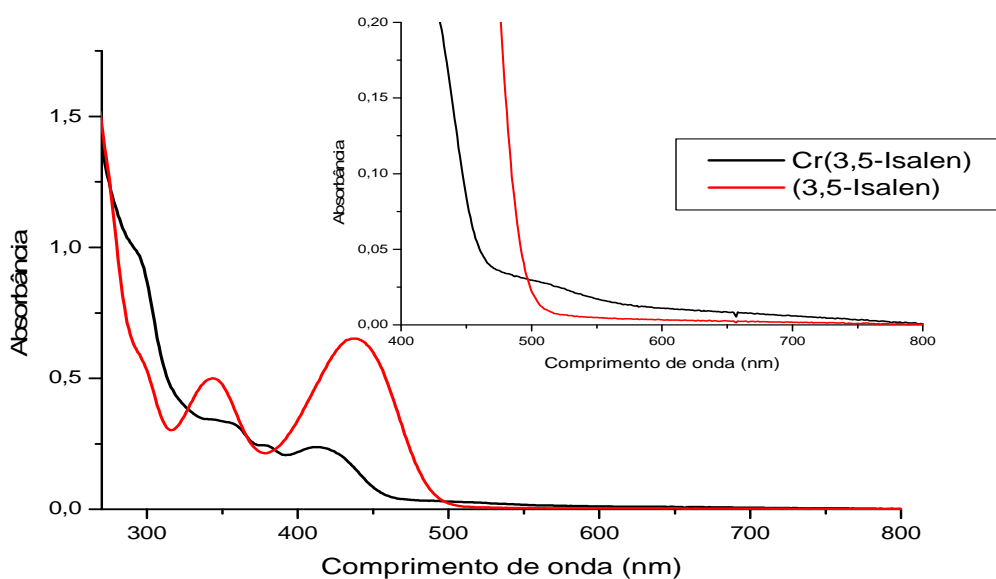


FIGURA 4.4. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (3,5-Isalen) e complexo Cr(3,5-Isalen) em solvente DMSO concentração 1×10^{-4} mol L^{-1} , com expansão na região acima de 400 nm.

Bandas atribuídas a transição $n \rightarrow \pi^*$ para os grupos cromóforos $C=C$ e $C=N$ normalmente ocorrem entre 270 e 300 nm^[47]. Essas bandas deslocam-se para o vermelho quando esses grupos cromóforos estão em sistemas conjugados^[69].

Os espectros obtidos para os ligantes livres, na região de 270-800 nm, exibiram uma ou duas bandas.

As transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ aparecem deslocadas, entre 400 e 440 nm, devido às fortes ligações de hidrogênio intramoleculares que ocorrem nas bases de Schiff estudadas. Cálculos de orbitais moleculares indicam que essa banda na região de 400-440 nm^[70] é uma transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$, envolvendo a promoção de um elétron do par livre do átomo de nitrogênio para um orbital antiligante π do grupo imina^[74]. Outro fator a ser considerado é que a atribuição para essa transição é ausente no espectro do complexo correspondente.

O anel benzênico isolado exibe três bandas de absorção características em 184, 204 e 256 nm; todas atribuídas a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ^[47]. Substituições no anel, por grupos auxocrômicos e cromóforos, deslocam essas bandas para o vermelho^[69]. A banda no ligante entre 317 e 370 nm é atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo orbitais moleculares do grupo cromóforo $C=N$ e do anel

Benzênico^[71]. Grupos doadores no anel aromático geralmente resultam em um deslocamento batocrômico em todas as bandas observadas. A banda atribuída a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ devido ao grupo cromóforo C=N se desloca para regiões de menor energia na complexação. Em geral, transições $\pi \rightarrow \pi^*$ devido ao anel aromático sofrem deslocamentos de maneira similar^[69].

Outra diferença observada nos espectros eletrônicos dos complexos de cromo(III), comparados com os dos respectivos ligantes, está associada ao surgimento de uma banda larga e de baixa intensidade na região de 500 nm. Essa banda foi atribuída a transição $d \rightarrow d$ do íon cromo^[70]. Essas bandas têm baixa absorvidade molar, ϵ , por serem transições Laporte “proibidas”. Outra importante diferença característica é a ausência da banda $n \rightarrow \pi^*$. A formação da ligação metal-nitrogênio estabiliza o par de elétrons no átomo de nitrogênio. O aparecimento de uma banda intensa entre 390 e 430 nm é atribuído às transições de transferência de carga metal-ligante. Essas transições de transferência de carga provavelmente ocorrem entre os orbitais π das bases de Schiff com os orbitais d do íon cromo.

Os valores atribuídos para as transições eletrônicas estão colocados na Tabela 4.6. Quando comparados os dados dos espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível dos ligantes livres e dos complexos esses mostram a ocorrência da formação das ligações entre metal e o ligante indicando a formação dos complexos.

TABELA 4.6. Bandas de Absorção na Região do Ultravioleta-visível e as absorvidades molares máximas dos ligantes e complexos de cromo(III) em soluções de DMSO $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Ligantes/ Complexos	λ (nm) (ϵ_{max}) (a)	λ (nm) (ϵ_{max}) (a)	λ (nm) (ϵ_{max}) (a)
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (Cr—L)
(salen)	317 (8417)	no	—
(5-Brsalen)	329 (7045)	421 (725)	—
(5-Cl salen)	328 (7507)	423 (674)	—
(5-MeOsalen)	346 (8630)	no	—
(5- <i>terc</i> -butilsalen)	332 (6530)	no	—
(5-NO ₂ salen)	365 (15070)	420 (17433)	—
(3,5-Brsalen)	335 (4335)	431 (6337)	—
(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)	355(5950)	no	—
(3,5-Cl salen)	334 (4573)	431 (5612)	—
(3,5-Isalen)	344 (4997)	438 (6523)	—
(3-NO ₂ -5-Brsalen)	385 (28760)	no	—
(3,5-NO ₂ salen)	365 (25430)	422 (28870)	—
Cr(salen)	334 (3418)	no	393 (3692)
Cr(5-Brsalen)	341 (1294)	no	407 (977)
Cr(5-Cl salen)	344 (2005)	no	413 (1568)
Cr(5-MeOsalen)	357 (2009)	no	430 (1383)
Cr(5- <i>terc</i> -butilsalen)	328 (3010)	no	407 (1360)
Cr(5-NO ₂ salen)	375 (19193)	no	no
Cr(3,5-Brsalen)	336 (4573)	no	410 (4181)
Cr(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)	359 (6150)	no	420 (480)
Cr(3,5-Cl salen)	319 (4055)	no	398 (4300)
Cr(3,5-Isalen)	346 (3414)	no	415 (2366)
Cr(3-NO ₂ -5-Brsalen)	375 (25080)	no	no
Cr(3,5-NO ₂ salen)	325 (7420)	no	415 (8302)

Sendo: (a) $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; no= não observada

Os espectros obtidos na região do visível ($11760\text{-}25000\text{ cm}^{-1}$) para os complexos de cromo(III) em DMSO foram resolvidos por deconvolução. As figuras 4.5. e 4.6. apresentam dois exemplos para as análises por deconvolução dos espectros na região do visível para os complexos de cromo(III), as demais análises por deconvolução estão apresentadas no Apêndice C.

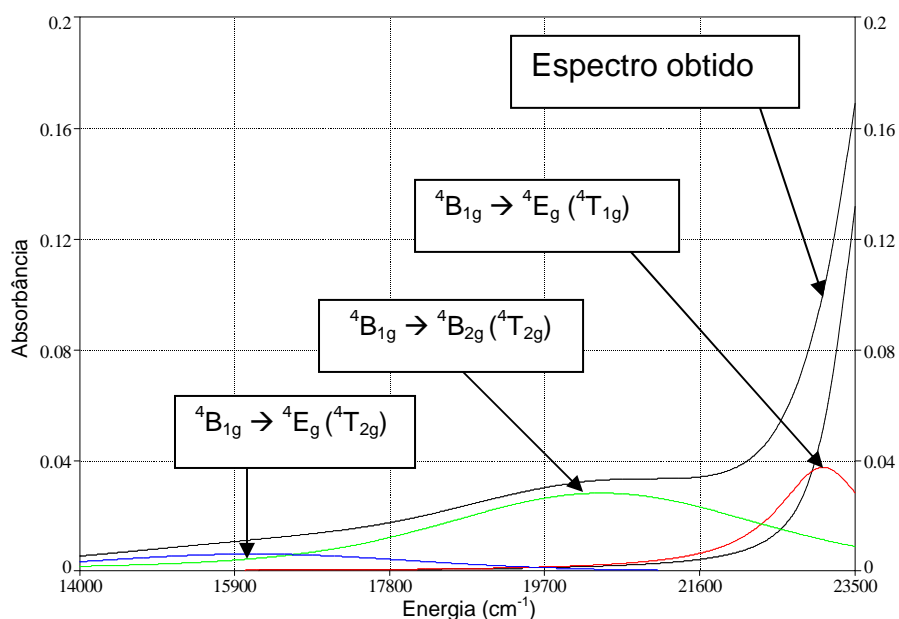


FIGURA 4.5. Análise por deconvolução para o complexo Cr(salen) $1 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ para o espectro eletrônico em DMSO.

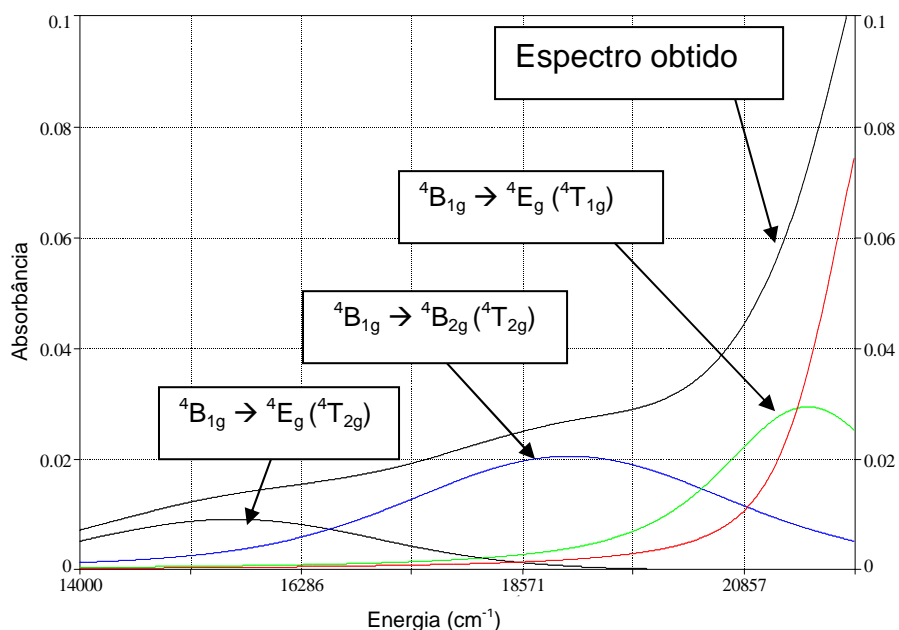


FIGURA 4.6. Análise por deconvolução para o complexo Cr(5-MeOsalen) $1 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ para o espectro eletrônico em DMSO.

Devido à coordenação dos diferentes ligantes, ocorre o abaixamento da simetria do complexo hexa-coordenado, levando ao desdobramento dos níveis energéticos^[51]. Para os complexos estudados de simetria C_{2v} foram propostas^[72,73] 6 transições (I: ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g ({}^4T_{2g})$; II: ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g} ({}^4T_{2g})$; III: ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g ({}^4T_{1g})$; IV: ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} ({}^4T_{1g})$; V: ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} ({}^4T_{1g}(P))$; VI: ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g ({}^4T_{1g}(P))$), sendo que somente as três primeiras transições puderam ser atribuídas pois as outras três aparecem encobertas em regiões de mais alta energia por transições metal-ligante e transições ligante-ligante. Os valores calculados para as absorções máximas, absortividades molares e força do oscilador para cada banda são apresentados na Tabela 4.7.

Pode-se atribuir a banda próxima à região de $15600-18800 \text{ cm}^{-1}$ como a transição ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g ({}^4T_{2g})$; a banda na região de $18400-21100 \text{ cm}^{-1}$ como a transição ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g} ({}^4T_{2g})$ e na região de $20000-23100 \text{ cm}^{-1}$ como a transição ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g ({}^4T_{1g})$ ^[73].

TABELA 4.7. Bandas obtidas por deconvolução na região do visível para os complexos de cromo(III) em DMSO

Complexos	Bandas ^a	$\nu_{\max} \times 10^3$ (cm^{-1})	ϵ_{\max} ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Força do oscilador ^b
Cr(salen)	I	16,1	61,5	$9,3 \times 10^{-4}$
	II	20,4	281,6	$4,0 \times 10^{-3}$
	III	23,1	374,6	$1,6 \times 10^{-3}$
Cr(5-Brsalen)	I	15,6	75,9	$1,4 \times 10^{-3}$
	II	19,4	143,6	$2,9 \times 10^{-3}$
	III	22,7	147,9	$3,3 \times 10^{-3}$
Cr(5-Cl salen)	I	15,8	53,0	$9,3 \times 10^{-4}$
	II	20,1	188,9	$4,0 \times 10^{-3}$
	III	22,4	282,6	$1,6 \times 10^{-3}$
Cr(5-MeOsalen)	I	15,6	91,1	$1,5 \times 10^{-3}$
	II	19,1	205,1	$3,8 \times 10^{-3}$
	III	21,5	294,2	$3,0 \times 10^{-3}$
Cr(5-NO ₂ salen)	I	16,2	75,9	$1,1 \times 10^{-3}$
	II	18,4	117,7	$1,5 \times 10^{-3}$
	III	20,0	629,3	$8,5 \times 10^{-3}$
Cr(3,5-Brsalen)	I	17,6	44,7	$1,0 \times 10^{-3}$
	II	19,4	179,5	$2,1 \times 10^{-3}$
	III	21,3	240,6	$2,6 \times 10^{-3}$
Cr(3,5-Cl salen)	I	16,5	24,1	$2,0 \times 10^{-4}$
	II	18,4	116,7	$1,7 \times 10^{-3}$
	III	21,6	239,9	$4,3 \times 10^{-3}$
Cr(3,5-Isalen)	I	16,5	64,7	$1,2 \times 10^{-3}$
	II	19,8	194,0	$3,6 \times 10^{-3}$
	III	22,5	204,3	$5,3 \times 10^{-3}$
Cr(5- <i>terc</i> -butilsalen)	I	17,8	26,5	$2,1 \times 10^{-4}$
	II	19,3	50,9	$1,0 \times 10^{-3}$
	III	22,6	562,0	$8,4 \times 10^{-3}$
Cr(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)	I	17,2	49,2	$7,9 \times 10^{-4}$
	II	20,2	70,6	$3,6 \times 10^{-3}$
	III	21,8	198,5	$3,0 \times 10^{-3}$
Cr(3-NO ₂ -5-Brsalen)	I	18,8	85,1	$2,0 \times 10^{-4}$
	II	21,1	98,6	$3,0 \times 10^{-4}$
	III	21,7	398,0	$4,3 \times 10^{-3}$
Cr(3,5-NO ₂ salen)	I	17,3	37,0	$1,0 \times 10^{-3}$
	II	20,4	187,9	$3,6 \times 10^{-3}$
	III	22,3	488,7	$8,5 \times 10^{-3}$

a = I: ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g ({}^4T_{2g})$; II: ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g} ({}^4T_{2g})$; III: ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g ({}^4T_{1g})$;

b = $f = 4,33 \times 10^{-9} \int \epsilon_{\nu} d\nu$ onde $\int \epsilon_{\nu} d\nu$ é a área do gráfico de coeficiente de absorvidade molar versus numero de onda (cm^{-1})^[73].

4.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

4.4.1. ANÁLISES DOS ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H RMN)

Os espectros de ^1H RMN para os ligantes livres foram obtidos em CDCl_3 e $\text{DMSO}-d_6$, sendo analisados de maneira comparativa com dados publicados^[54,65,74,75].

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram dois exemplos de espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, nas figuras também estão incluídas as atribuições para os sinais observados. Os demais espectros estão apresentados no Apêndice D.

Nos espectros de ^1H RMN, de maneira geral observou-se o aparecimento de um singlete alargado entre 14 e 12,5 ppm característico de hidrogênio do grupo fenolato devido às ligações de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio fenólico e o nitrogênio do grupo imina, a integração desses picos geralmente é menor que 2.0 devido à intensidade dessas interações^[69,74-76]. O singlete na região entre 8,4 e 8,2 ppm foi atribuído ao hidrogênio ligado ao grupo imina $-\text{N}=\text{C}(\text{H})-$, na região de 7,6 a 6,8 ppm foram atribuídos os deslocamentos químicos para os hidrogênios do anel aromático e um singlete entre 4,2 a 3,9 ppm para os hidrogênios ligados ao carbono na ponte, para o ligantes (5-MeOsalen) foi atribuído um singlete em 3,75 ppm referente ao hidrogênio do grupo $-\text{O}-\text{CH}_3$ ^[58,69].

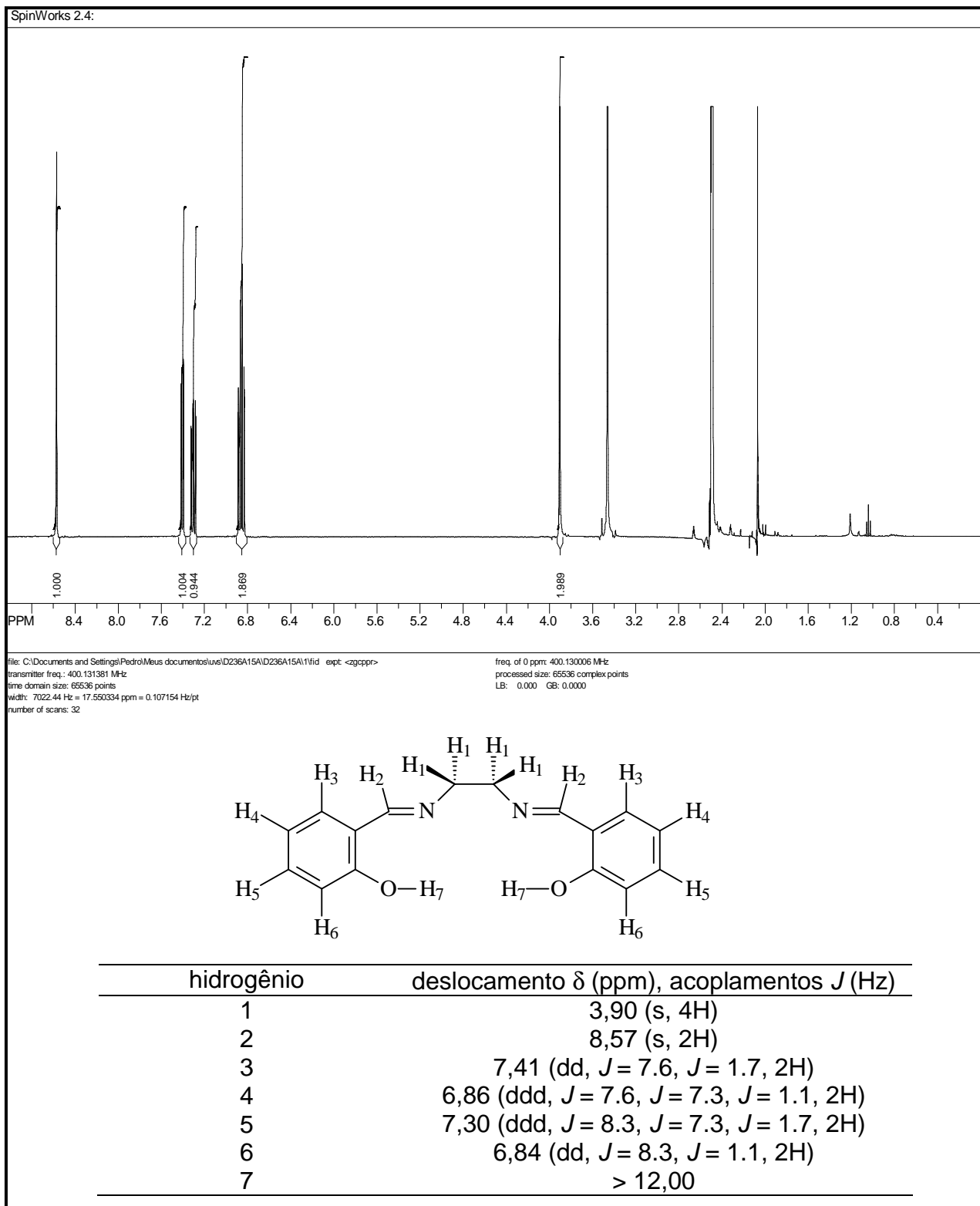


FIGURA 4.7. Espectro ^1H RMN do ligante (salen) utilizando como solvente DMSO deuterado e como padrão interno TMS.

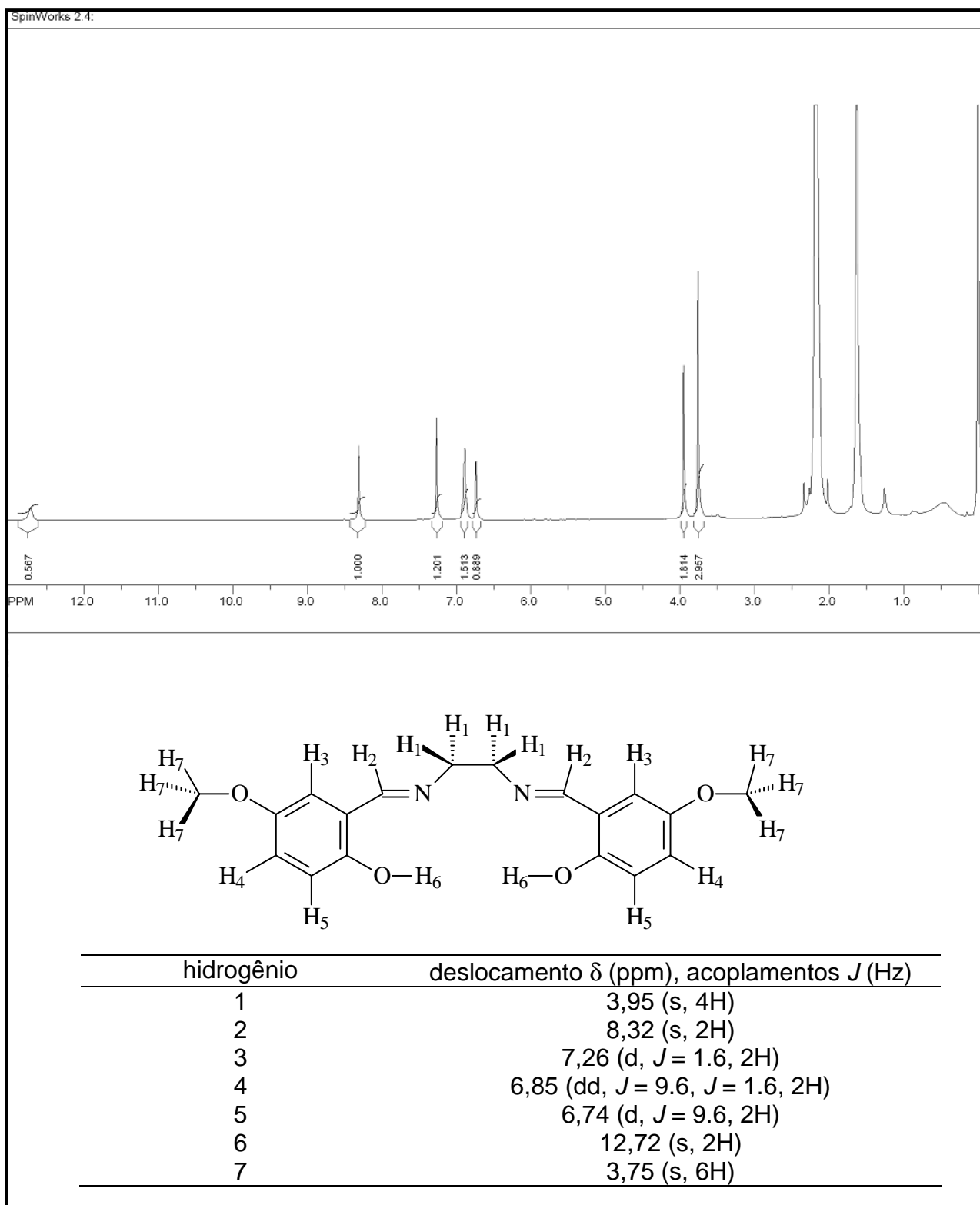


FIGURA 4.8. Espectro ^1H RMN do ligante (5-MeOsalen) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

4.4.2. ANÁLISES DOS ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO (^{13}C RMN)

Os espectros de ^{13}C RMN para os ligantes livres foram obtidos em CDCl_3 e $\text{DMSO-}d_6$, esses foram analisados de maneira comparativa com dados publicados^[54,58,65,69,76,77].

Nas Figuras 4.9 e 4.10 estão apresentados dois exemplos para os espectros de ^{13}C RMN dos os ligantes, os demais espectros estão apresentados no Apêndice E. A Tabela 4.8 apresenta as atribuições para os deslocamentos químicos observados.

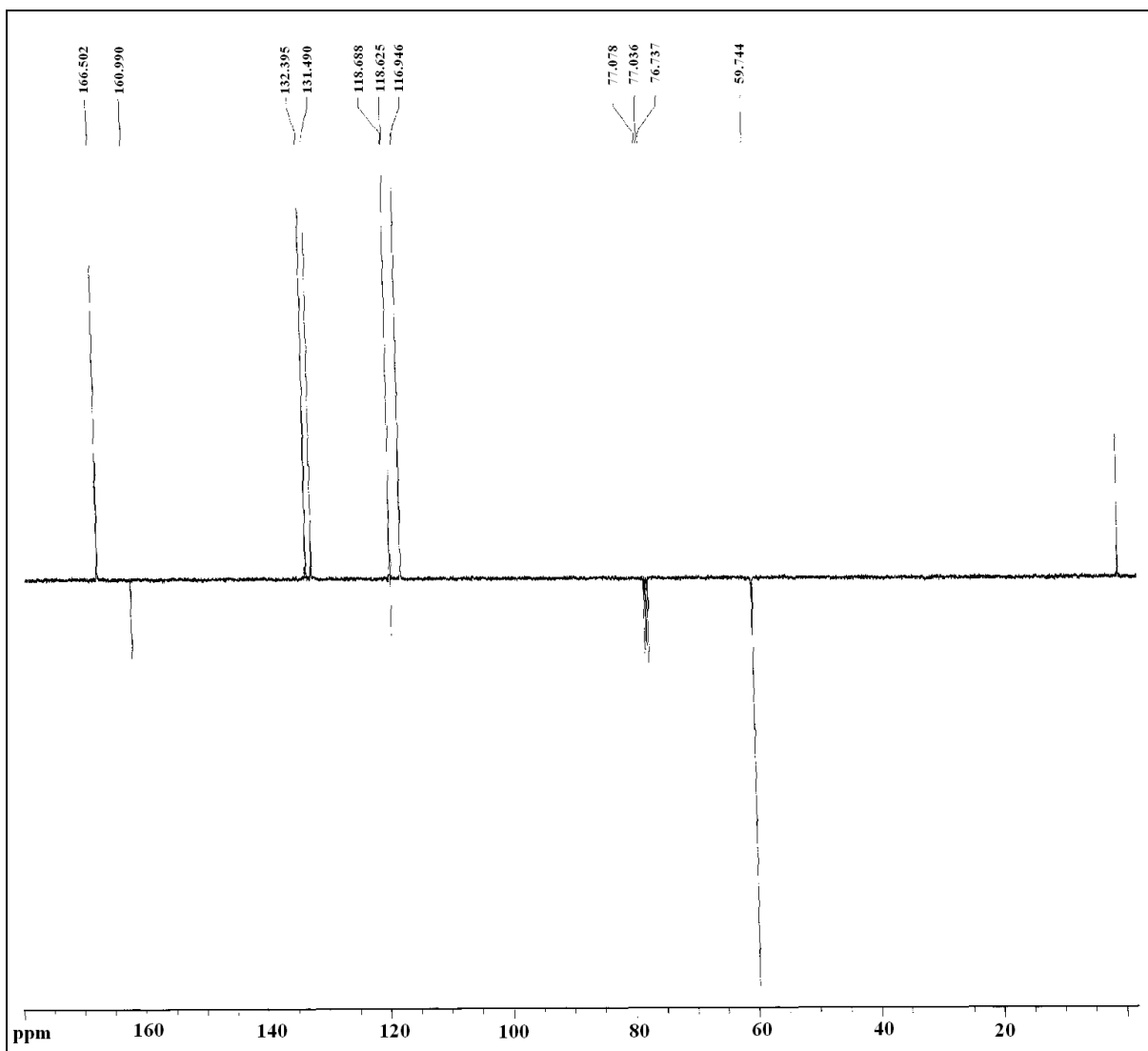


FIGURA 4.9. Espectro ^{13}C RMN do ligante (salen) utilizando a técnica PENDANT, solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

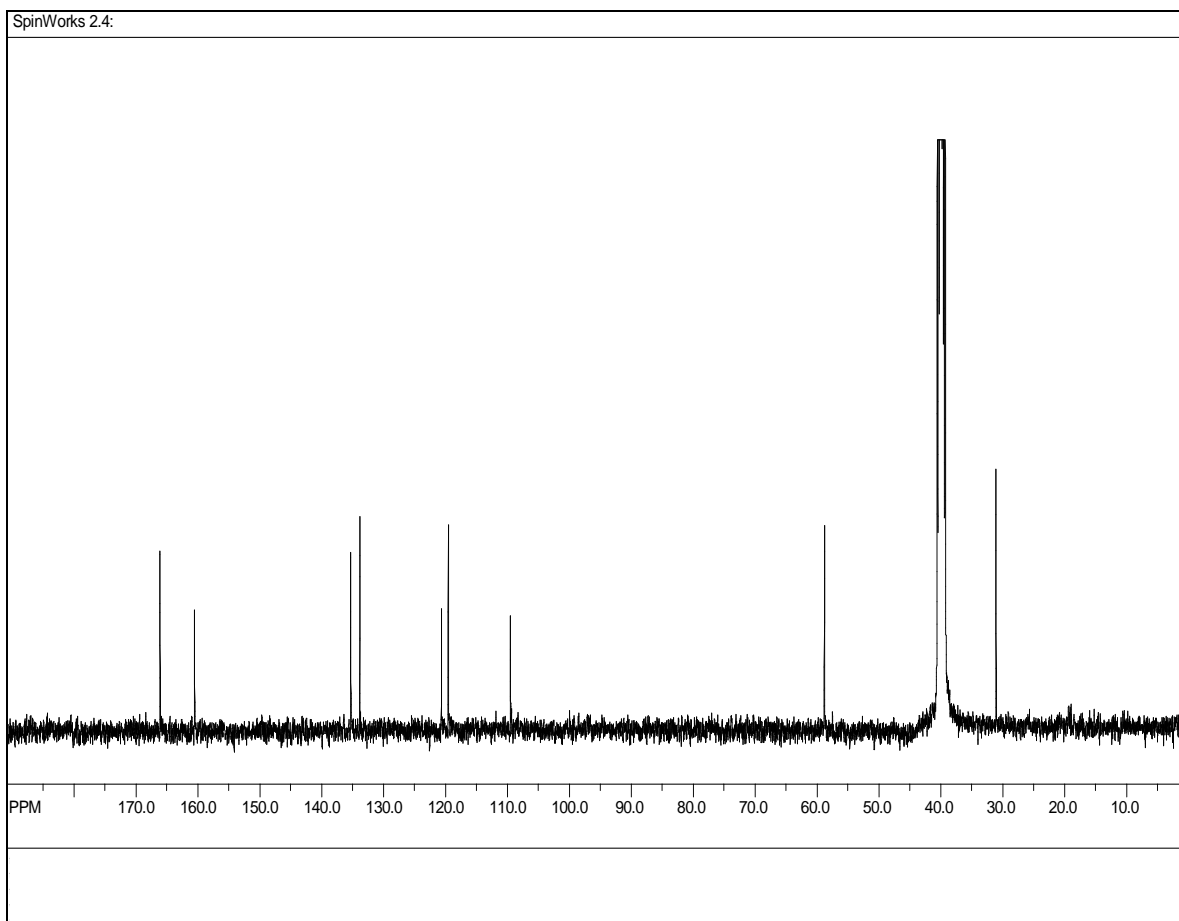


FIGURA 4.10. Espectro ^{13}C RMN do ligante (5-Brsalen) utilizando como solvente DMSO deuterado e como padrão interno TMS.

O sistema de numeração segue a Figura 4.11. As atribuições para os espectros de ^{13}C foram baseadas nos deslocamentos do complexo μ -oxobis(disalicialdeidoiminato) e ligantes e complexos de bases de Schiff tetradentadas semelhantes^[65,74-77]. Os deslocamentos químicos para o carbono C(8) do grupo $=\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-N=}$, foi observado entre 59,7 e 54,2 ppm. O sinal para o carbono C(7) do grupo imina $-\text{N=C(H)-}$ foi observado entre 166,8 e 165,2 ppm com uma notável influência dos grupos substituintes. O sinal para o carbono $-\text{C(OCH}_3)$ do ligante (5-MeOsalen) foi observado em 55,8 ppm.

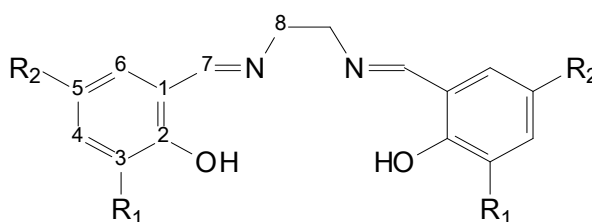


FIGURA 4.11. – Esquema de numeração de carbonos para atribuição de sinais deslocamentos químicos para os espectros de ^{13}C RMN.

Outros deslocamentos químicos para os carbonos aromáticos dependem do grupo substituinte quando comparado com o ligante (salen) que possui hidrogênios nos carbonos C(3), C(4), C(5) e C(6). O sinal do carbono C(1) ligado ao grupo imina é observado entre 118,3 e 122 ppm, esse sinal é menos afetado pelos grupos substituintes. O maior deslocamento encontrado foi de apenas 3,4 ppm devido ao grupo nitro. Os deslocamentos para o carbono C(2) ligado ao oxigênio do grupo fenólico são observados entre 167,2 e 155 ppm. O grupo metoxi causou o maior deslocamento observado a esse sinal do carbono C(2) de 6,0 ppm e o grupo nitro o menor 6,2 ppm quando comparado ao ligante (salen) que contém hidrogênio como substituinte. Esse comportamento é esperado visto que o grupo metoxi é um grupo doador de elétrons e o grupo nitro é considerado um grupo retirador de elétrons e ambos estão em posição *para* com relação ao carbono C(2).

O sinal do carbono C(3) varia entre 92,6 e 121,2 ppm. O menor deslocamento químico observado acontece quando o iodo está ligado ao carbono. O grupo nitro, que está *meta* a essa posição, também apresenta o mesmo comportamento. A presença de grupos substituintes nos carbonos C(3) e C(5) tem efeitos variáveis no sinal do carbono C(4) que é observado entre 119,4 e 149,0 ppm. Quando o carbono C(4) é *orto* ao grupo metoxi, o sinal sofre um aumento no valor do deslocamento de 12,9 ppm e um abaixamento no valor do deslocamento de 16,7 ppm quando está *orto* a dois iodios nas posições 3 e 5. Os deslocamentos químicos do carbono C(5) sofrem diversos tipos de variações, de 109,4 para bromo a 151,9 para metoxi. Todos os grupos substituintes afetam esse sinal. O sinal do carbono C(6) é mais afetado pelo grupo metoxi que se encontra em posição *orto* ao carbono C(6).

Todos os substituintes afetam os deslocamentos químicos os carbonos aromáticos. Para os ligantes mono-substituído, os grupos metoxi e nitro apresentam as maiores influências. O grupo metoxi no carbono C(5) causa um aumento no deslocamento químico dos carbonos C(2), C(4) e C(6) e um decréscimo no deslocamento químico do carbono C(5) quando comparado ao ligante salen. O grupo nitro ligado ao carbono C(5) causa um decréscimo nos deslocamentos químicos para os carbonos C(1), C(2), C(3) e C(5) e um aumento nos deslocamentos químicos para os carbonos C(4) e C(6). Para os ligantes di-substituídos a ordem de influência encontrada foi I>Br>Cl.

TABELA 4.8. Atribuições para os espectros de ^{13}C RMN dos ligantes livres com tetrametilsilano como padrão interno (deslocamentos químicos em ppm)

	(salen) ^a	(5-Brsalen) ^b	(5-Cl salen) ^a	(5-MeOsalen) ^a
C(1)	118.6	119.5	119.3	118.2
C(2)	161.0	160.5	159.5	155.0
C(3)	116.9	120.7	118.6	117.5
C(4)	132.3	135.3	132.3	119.4
C(5)	118.7	109.4	123.3	151.9
C(6)	131.4	133.9	130.5	114.8
C(7)	166.6	166.1	165.3	166.2
C(8)	59.7	58.8	59.6	59.7
C(OCH ₃)				55.8
	(3,5-Brsalen) ^b	(3,5-Cl salen) ^a	(3,5-Isalen) ^b	(5-NO ₂ salen) ^b
C(1)	118.7	118.3	118.6	122.0
C(2)	162.1	159.5	164.8	167.2
C(3)	114.1	119.4	92.6	121.2
C(4)	138.5	132.3	149.0	130.7
C(5)	106.5	130.5	110.1	135.6
C(6)	134.4	123.4	141.3	128.9
C(7)	166.8	165.2	166.7	166.2
C(8)	55.3	59.6	56.4	54.2

^a CDCl₃; ^b DMSO-*d*₆

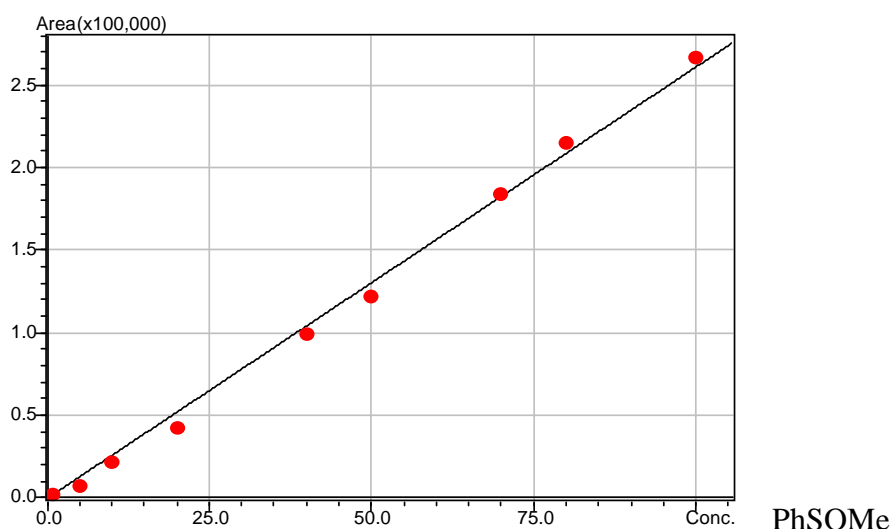
4.5. RESULTADOS DOS ESPECTROS DE MASSAS

Foram obtidos os espectros de massas para quatro ligantes livres (salen, 5-Brsalen, 5-Clisalen e 5-NO₂salen) e seus complexos correspondentes. O espectro de massas com ionização por elétron-spray (ESI) no modo negativo para o ligante salen em DMSO apresentou um íon $[M-H]^-$ a 267 *m/z*, para o ligante 5-Brsalen foi observado no espectro de massas ESI no modo negativo o íon $[M-H]^-$ a 425 *m/z*. O espectro de massas ESI no modo positivo para o ligante 5-Clisalen em DMSO apresentou íon $[M+H]^+$ a 338 *m/z* e para o ligante 5-NO₂salen o espectro de massas ESI no modo positivo apresentou o íon $[M+H]^+$ a 359 *m/z*. Para ambas as séries de complexos $[Cr(L)(OH)(H_2O)]$ ou $[Cr(L)(H_2O)_2]Cl$, os resultados dos espectros de massas ESI no modo positivo indicam a presença do íon $[Cr(L)(DMSO)_2]^+$ em DMSO. Para o complexo $[Cr(salen)]^+$ foi observado o íon $[Cr(salen)(DMSO)_2]^+$ a 474 *m/z*, para o complexo $[Cr(5-Clisalen)]^+$, foi observado a 633 *m/z* sendo atribuído ao íon $[Cr(5-Clisalen)(DMSO)_2]^+$; para o complexo $[Cr(5-Brsalen)]^+$, foi observado o íon $[Cr(5-Brsalen)(DMSO)_2]^+$ a 543 *m/z* e para o complexo $[Cr(5-NO_2salen)]^+$ foi observado a 564 *m/z* correspondente ao íon $[Cr(5-NO_2salen)(DMSO)_2]^+$. A coordenação de moléculas de solvente (acetonitrila, DMSO) ao centro metálico do complexo em processos de ionização por elétron-spray (ESI) tem sido reportadas^[78,79] isso pode ser um indicativo de que em solução ambas as séries $[Cr(L)(OH)(H_2O)]$ ou $[Cr(L)(H_2O)_2]Cl$ se apresentam com duas moléculas do solvente coordenadas axialmente.

4.6. ANÁLISES DOS TESTES CATALÍTICOS PARA OXIDAÇÃO DE SULFETOS

Realizou-se testes catalíticos com os complexos, inicialmente comparando-se os oxidantes *tert*-butil-hidroperóxido e PhIO. A manutenção da temperatura a 0°C foi necessária para observar a capacidade do catalisador oxidar seletivamente o substrato ao produto desejado fenilmetilsulfóxido, sendo que a temperatura ambiente em testes inicialmente realizados utilizando ambos os oxidantes, na ausência de catalisador, os produtos gerados foram uma mistura de fenilmetilsulfóxido e fenilmetilsulfona.

A curva padrão construída tomando-se como padrão externo o produto final fenilmetilsulfóxido com variação de 0 a 100% do valor teórico da reação catalítica encontra-se na Figura 4.12. , a quantificação da sulfona formada também foi obtida construindo uma curva padrão com o a fenilmetilsulfona 99,9%.



$Y = aX + b$	External Standard	Mean RF : 2185.949
$a = 2612.595$	Calib.Curve:Linear	RF SD : 491.0649
$b = 0.0$	Origin:Force Through	RF %RSD : 22.46461
$R^2 = 0.9981584$	Weight:None	
$R = 0.9990788$		

FIGURA 4.12. Curva padrão empregada na quantificação das reações de oxidação de fenilmetilsulfeto a fenilmetilsulfóxido.

Para as reações utilizando *tert*-butil-hidroperóxido os rendimentos foram pouco satisfatórios tendo o melhor resultado o complexo $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ com rendimento de 9,8 % após 24 h, os demais complexos apresentaram rendimentos abaixo de 1% após 24 h.

Na Tabela 4.9 encontram-se os resultados obtidos para reações de oxidação do substrato fenilmetilsulfeto com complexos cromo(III)-salen utilizando como oxidante PhIO 1:10, os valores apresentados encontram-se em porcentagem relativa a reação completa de oxidação de sulfeto à sulfóxido. A Figura 4.13 mostra um cromatograma para as alíquotas retiradas, utilizando como oxidante o PhIO.

Para todas as reações com PhIO foi observada a mudança de coloração da solução de marrom para verde-escuro.

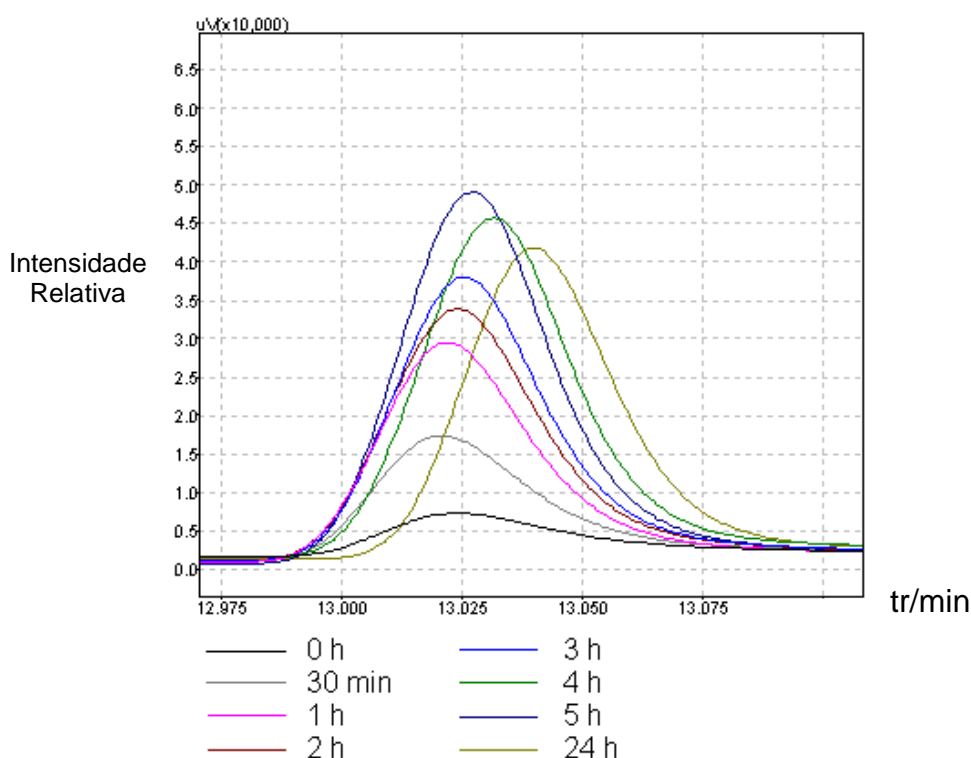


FIGURA 4.13. Cromatograma das alíquotas de 1 μ L retiradas das reações de oxidação do fenilmetilsulfeto utilizando como oxidante o PhIO e como catalisador o complexo [Cr(salen)(OH)(H₂O)], os sinais mostrados são referentes ao produto fenilmetilsulfóxido.

TABELA 4.9. Resultados para reação de oxidação do fenilmetilsulfeto utilizando complexos cromo(III)-salen com oxidante PhIO, realizado a temperatura de 0°C

Complexo		0h	1h	2h	3h	4h	5h	24h
[Cr(salen)(OH)(H ₂ O)]	Sulfóxido(%)	7,8	29,8	34,1	37,3	43,9	49,5	49,6
	Sulfona (%)	0,0	2,1	2,6	2,7	3,7	4,5	8,1
[Cr(5-Brsalen)(OH)(H ₂ O)]	Sulfóxido(%)	0,0	1,6	10,8	21,0	33,2	-	48,3
	Sulfona (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0
[Cr(5-Clsalen)(OH)(H ₂ O)]	Sulfóxido(%)	0,0	62,5	63,4	65,5	68,6	-	69,6
	Sulfona (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0
[Cr(5-MeOsalen)(OH)(H ₂ O)]	Sulfóxido(%)	0,0	32,6	52,6	56,4	63,3	-	71,2
	Sulfona (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0
[Cr(5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	Sulfóxido(%)	8,3	14,3	17,0	27,2	32,3	-	75,9
	Sulfona (%)	0,0	4,8	4,8	7,5	11,8	-	21,6
[Cr(5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl	Sulfóxido(%)	4,0	9,0	16,1	42,8	78,3	63,0	0,0
	Sulfona (%)	0,0	2,2	3,2	8,9	16,7	35,1	92,8
[Cr(3,5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	Sulfóxido(%)	1,4	65,4	66,2	67,2	69,0	-	0,0
	Sulfona (%)	0,0	13,0	19,0	20,7	23,5	-	94,2
[Cr(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	Sulfóxido(%)	0,0	40,0	57,5	79,2	-	-	79,8
	Sulfona (%)	0,0	0,0	1,4	2,2	-	-	2,1
[Cr(3,5-Clsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	Sulfóxido(%)	5,8	53,0	37,4	26,3	8,8	-	0,0
	Sulfona (%)	0,8	13,9	29,9	48,1	64,0	-	67,4
[Cr(3,5-Isalen)(H ₂ O) ₂]Cl	Sulfóxido(%)	9,8	15,0	29,0	47,8	52,1	79,7	98,2
	Sulfona (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
[Cr(3-NO ₂ -5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	Sulfóxido(%)	4,0	94,7	100	-	-	-	52,4
	Sulfona (%)	0,0	0,0	0,0	-	-	-	47,6
[Cr(3,5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl	Sulfóxido(%)	5,8	43,8	69,5	56,1	60,9	56,0	59,7
	Sulfona (%)	1,5	3,0	4,1	3,3	3,6	3,7	9,1

Comparativamente o oxidante PhIO apresentou resultados melhores em relação ao oxidante *terc*-butil-hidroperóxido, devido a sua melhor capacidade em doar o oxigênio para o centro metálico levando cromo(III) a oxocromo(V) quando comparado com o outro oxidante. Em alguns casos como mostrado, houve a diminuição no rendimento da reação após 24h, devido à formação da sulfona pela reação de oxidação do sulfóxido. A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros cinéticos

considerando uma reação de primeira ordem, onde k_{cat} é a constante de velocidade da reação.

TABELA 4.10. Parâmetros cinéticos para os complexos na reação de formação do produto sulfóxido, a temperatura de 0°C

Complexos	k_{cat} (s ⁻¹)
[Cr(salen)(OH)(H ₂ O)]	$1,4 \times 10^{-4} \pm 0,3 \times 10^{-4}$
[Cr(5-Brsalen)(OH)(H ₂ O)]	$6 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-5}$
[Cr(5-Cl salen)(OH)(H ₂ O)]	$7 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$
[Cr(5-MeOsalen)(OH)(H ₂ O)]	$2 \times 10^{-4} \pm 0,2 \times 10^{-4}$
[Cr(5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	$2,5 \times 10^{-5} \pm 0,6 \times 10^{-5}$
[Cr(5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl	$2 \times 10^{-4} \pm 0,2 \times 10^{-4}$
[Cr(3,5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	$9 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$
[Cr(3,5- <i>terc</i> -butilsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	$2 \times 10^{-4} \pm 0,4 \times 10^{-4}$
[Cr(3,5-Isalen)(H ₂ O) ₂]Cl	$6 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-5}$
[Cr(3-NO ₂ -5-Brsalen)(H ₂ O) ₂]Cl	$8 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-4}$
[Cr(3,5-NO ₂ salen)(H ₂ O) ₂]Cl	$3 \times 10^{-4} \pm 0,5 \times 10^{-4}$

Os complexos [Cr(5-Cl salen)(OH)(H₂O)], [Cr(3,5-Brsalen)(H₂O)₂]Cl e [Cr(3-NO₂-5-Brsalen)(H₂O)₂]Cl apresentaram velocidades de reação maiores demonstrados pelo maior valor do parâmetro k_{cat} para formação do produto sulfóxido. Para a reação de oxidação de sulfeto com o catalisador [Cr(3,5-Cl salen)(H₂O)₂]Cl o conjunto de dados experimentais obtidos impossibilitou o ajuste de um curva teórica para reação de formação do sulfóxido.

Quatro dentre os doze complexos testados como catalisadores dessa reação de oxidação de sulfeto obtiveram apenas como produto final o fenilmetilsulfóxido, foram os complexos [Cr(5-Brsalen)(OH)(H₂O)], [Cr(5-Cl salen)(OH)(H₂O)], [Cr(5-MeOsalen)(OH)(H₂O)] e [Cr(3,5-Isalen)(H₂O)₂]Cl com rendimentos máximos após 24 horas de 48,3%, 69,6%, 71,2% e 98,2%

respectivamente. Esses foram considerados os melhores dentre os complexos testados, pois obtiveram apenas o produto desejado fenilmetilsulfóxido. O complexo $[\text{Cr}(3\text{-NO}_2\text{-5-Brsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ nas primeiras horas de reação conseguiu oxidar seletivamente o substrato mas após 24h de reação ocorreu a formação da sulfona como produto.

A Tabela 4.11 apresenta os parâmetros para formação da sulfona. O complexo $[\text{Cr}(3,5\text{-Clisalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ apresentou a maior velocidade de reação para formação de sulfona demonstrado pelo maior valor do parâmetro cinético $k_{\text{cat}2}$, porém foram os complexos $[\text{Cr}(5\text{-NO}_2\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(3,5\text{-Brsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ que apresentaram maiores rendimentos para formação da fenilmetilsulfona.

TABELA 4.11. Parâmetros cinéticos para os complexos na reação de formação do produto sulfona, a temperatura de 0°C

Complexos	$k_{\text{cat}2} (\text{s}^{-1})$
$[\text{Cr}(\text{salen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$	$3,9 \times 10^{-5} \pm 0,8 \times 10^{-5}$
$[\text{Cr}(5\text{-}i\text{terc-butilsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	$4 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-5}$
$[\text{Cr}(5\text{-NO}_2\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	$1,4 \times 10^{-5} \pm 0,8 \times 10^{-5}$
$[\text{Cr}(3,5\text{-Brsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	$1,4 \times 10^{-5} \pm 0,5 \times 10^{-5}$
$[\text{Cr}(3,5\text{-Clisalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	$1,1 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-5}$

Cinco complexos, $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cr}(5\text{-}i\text{terc-butilsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(3,5\text{-}i\text{terc-butilsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(3\text{-NO}_2\text{-5-Brsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ e $[\text{Cr}(3,5\text{-NO}_2\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ apresentaram rendimentos na reação de oxidação para formação do fenilmetilsulfóxido acima de 49,0% após 24 horas, mas apresentaram a formação também de fenilmetilsulfona como produto secundário.

Os outros três complexos testados $[\text{Cr}(5\text{-NO}_2\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(3,5\text{-Brsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ e $[\text{Cr}(3,5\text{-Clisalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ apresentaram apenas a formação de fenilmetilsulfona após 24 horas de reação, com rendimentos de 92,8%, 94,2% e 67,4% respectivamente. Vale ressaltar que estes complexos como catalisadores levaram também à formação de fenilmetilsulfóxido nas primeiras horas de acompanhamento da reação.

A Figura 4.14. mostra a seqüência de reação proposta^[11,84,85], para a oxidação de sulfeto a sulfóxido e a reação seguinte de oxidação do sulfóxido a sulfona.

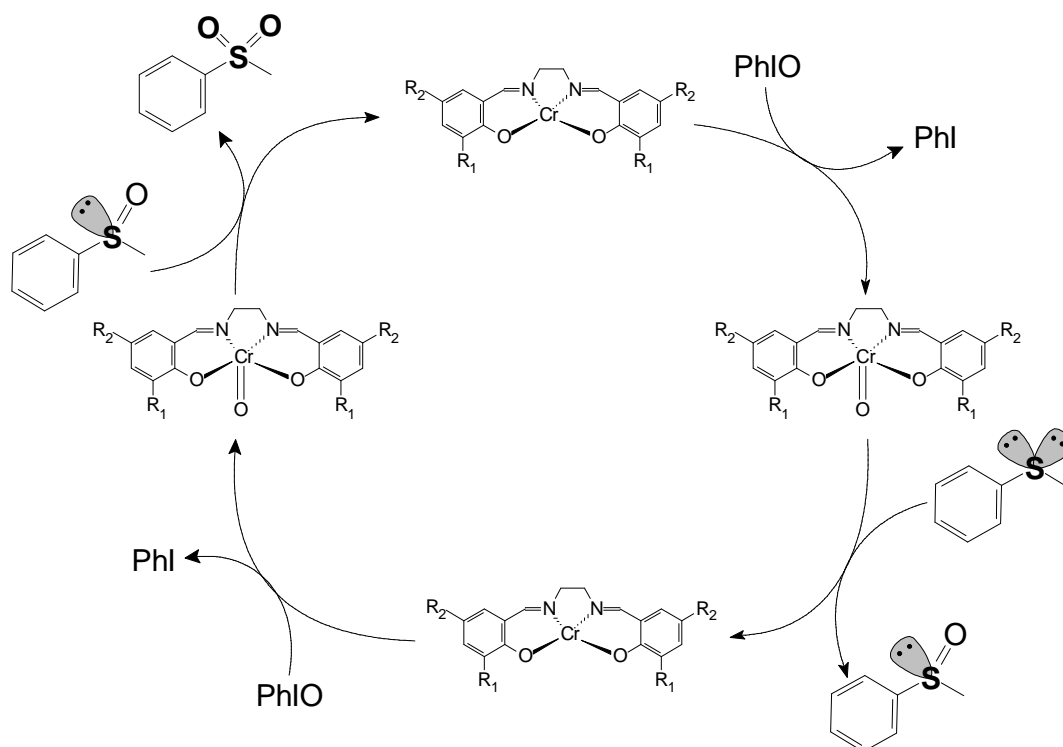


FIGURA 4.14. Seqüência de reações propostas: para oxidação do substrato fenilmetilsulfeto a fenilmetilsulfóxido e para oxidação do fenilmetilsulfóxido a fenilmetilsulfona^[11,80,81].

Segundo dados da literatura^[11,80,81] para reações catalíticas semelhantes, a reação de oxidação do sulfeto a sulfóxido se processa através de um ataque eletrofílico do oxigênio do complexo intermediário oxocromo(V)-salen ao enxofre nucleófilo do substrato, o estado de transição está representado na Figura 4.15. Para a oxidação do sulfóxido à sulfona segundo dados da literatura^[11] a reação se processa de forma semelhante com o ataque do eletrofílico do oxigênio do complexo ao enxofre nucleófilo do sulfóxido.

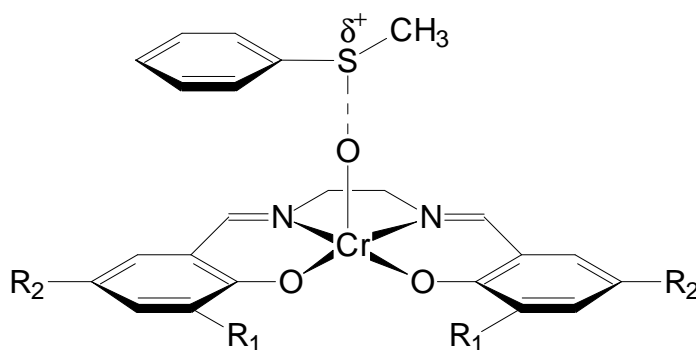


FIGURA 4.15. Estado de transição proposto para o ataque eletrofílico do oxigênio do catalisador ao enxofre nucleófilo do substrato^[11,81], R₁ e R₂ são os grupos substituintes no anel.

Considerando a pequena extensão na formação de sulfona nas reações catalisadas pelo complexo $[\text{Cr}(3,5\text{-}i\text{-}t\text{erc-butilsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, e os resultados apresentados pelos catalisadores $[\text{Cr}(5\text{-Brsalen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cr}(5\text{-Clsalen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cr}(5\text{-MeOsalen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Cr}(3,5\text{-Isalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, foi observado que complexos contendo somente substituintes grupos doadores de elétrons em posição *para* ao grupo hidroxila do anel e grupos substituintes que proporcionam efeitos estéricos nas posições *orto* e *para* ao grupo hidroxila apresentaram maior seletividade como catalisadores para a reação de oxidação de sulfeto. Essa maior seletividade para grupos doadores deve-se ao fato que esses proporcionam um aumento da densidade eletrônica do centro metálico^[81], conseqüentemente diminuindo a eletrofilicidade do oxigênio ligado ao centro metálico fazendo com que o ataque eletrofílico desse oxigênio ao enxofre (nucleófilo) do substrato se processe de forma mais seletiva. Para os complexos que possuem grupos volumosos, esses auxiliam em uma orientação favorável para reação do substrato com o oxigênio do centro metálico^[80,81].

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir dos dados experimentais obtidos conclui-se que a série de bases de Schiff tetradentadas contendo ONNO como doadores e seus complexos correspondentes foram sintetizados e caracterizados com sucesso. Pode-se concluir que o mesmo procedimento levou a duas séries de complexos $[\text{Cr}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ e $[\text{Cr}(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, sendo essas obtidas dependendo da quantidade e velocidade de adição do carbonato usado para desprotonar a hidroxila do anel fenólico presente na base de Schiff.

Para as reações de catálise foi observado que o oxidante PhIO utilizado apresentou melhores resultados quando comparado com o oxidante *tert*-butil-hidroperóxido, devido a sua melhor capacidade em oxidar os complexos cromo(III)-salen a oxocromo(V)-salen.

Os resultados obtidos das catálises utilizando oxidante PhIO, demonstraram que ambas as séries sintetizadas foram eficientes como catalisadores obtendo bons rendimentos para oxidação do fenilmetilsulfeto e para alguns catalisadores como desejado ocorreu a oxidação seletiva obtendo o produto fenilmetilsulfóxido. Com os resultados dos espectros de massas obtidos e de dados da literatura^[78,79] pode-se inferir que em solução ambas as séries se apresentam com moléculas do solvente coordenado axialmente, sendo os diferentes resultados para oxidação de sulfeto a sulfóxido dependente dos substituintes presentes no anel fenólico. Os complexos $[\text{Cr}(5\text{-Brsalen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cr}(5\text{-Cl salen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cr}(5\text{-MeOsalen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Cr}(3,5\text{-Isalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ obtiveram como produto único o fenilmetilsulfóxido, sendo considerados os que apresentaram melhores resultados entre os catalisadores testados, dentre esses se destaca como catalisador o complexo $[\text{Cr}(3,5\text{-Isalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ que apresentou o maior rendimento de 98,2% após 24 h.

Concluiu-se que, complexos contendo somente grupos substituintes doadores de elétrons em posição *para* ao grupo hidroxila do anel e grupos substituintes que proporcionam efeitos estéricos nas posições *orto* e *para* ao grupo hidroxila, apresentaram maior seletividade como catalisadores para a reação de oxidação de sulfeto, essa maior seletividade para grupos doadores deve-se ao fato que esses proporcionam um aumento da densidade eletrônica do centro metálico, conseqüentemente diminuindo a eletrofilicidade do oxigênio ligado ao centro

metálico fazendo com que o ataque eletrofílico desse oxigênio ao enxofre nucleófilo do substrato se processe de forma mais seletiva. Dados da literatura^[85] atribuem maior atividade e seletividade do catalisador a efeitos estéricos causados pelos grupos substituintes presentes no anel fenólico, que auxiliam em uma orientação favorável para reação do substrato com o oxigênio do centro metálico, esses dados corroboram para explicar os bons rendimentos e seletividade dos catalisadores $[\text{Cr}(3,5\text{-Isalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ e $[\text{Cr}(3,5\text{-}i\text{-}t\text{erc-butilsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$.

Com base nos resultados obtidos pode-se ter como perspectiva futura o estudo para melhoria dos procedimentos utilizados nas reações catalíticas, visando obter maiores rendimentos no menor tempo possível com seletividade para os produtos obtidos e utilizando a menor concentração de oxidante e catalisador possível.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JACOBSEN, E. N.; *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 12, Pergamon, New York, 1995.
2. KATSUKI, T.; "Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)manganese(III) complexes as catalysts" *Coord. Chem. Rev.*, **140**: 189, 1995.
3. 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.
4. JACOBSEN, E.N. *Catalytic asymmetric syntheses*, Ojima (Ed.), VCH, New York, 1993.
5. WANG, M.; WANG, L. F.; LI, Y. Z.; LI, Q. X.; XU, Z. D. & QU, D. M. "Antitumour activity of transition metal complexes with the thiosemicarbazone derived from 3-acetylumbelliferone" *Trans. Met. Chem.*, **26**: 307, 2001.
6. REDDY, K. H.; REDDY, P. S. & RAVINDRA R. "Nuclease activity of 2-substituted heteroaromatic thiosemicarbazone and semicarbazone copper(II) complexes" *Trans. Met. Chem.*, **25**: 154, 2000.
7. TARASCONI, P.; CAPACCHI, S.; PELOSI, G.; CORINA, M.; ALBERTINI, R.; BONATI, A.; DALL'AGLIO, P. P.; LUNGHI, P. & PINELLI, S." Synthesis, spectroscopic characterization and biological properties of new natural aldehydes thiosemicarbazones" *Bioor. Med. Chem.*, **8**: 157, 2000.
8. SINGH, H.; YADAV, L. D. S. & MISHRA, S. B. S. "Studies on some antifungal transition metal chelates of N-(5-phenyl-1, 3, 4-thiadiazol-2-yl) dithiocarbamic acid" *J. Inor. Nucl. Chem.*, **43**: 1701, 1981.
9. WEST, D. X., DIETRICH, S. L.; THIENTANANVANICH, I.; BROWN, C. A. & LIBERTA, A. E. "Copper(II) complexes of 6-methyl-2-formylpyridine ⁴N-substituted thiosemicarbazones" *Trans. Met. Chem.*, **19**: 195, 1994.
10. SUGDEN, K. D.; CAMPO, K. C.; MARTIN, B. D.; "Direct Oxidation of Guanine and 7,8-dihydro-8-oxo-Guanine by a High Valent Chromium Complex" *Cheem. Res. Toxicol.*, **14**: 1315, 2001.
11. VENKATARAMANAN, N. S.; PREMSINGH, S.; RAJAGOPAL, S.; PITCHUMANI, K.; "Electronic and Steric Effects on the Oxygenation of Organic Sulfides and Sulfoxides with Oxo(salen)chromium(V) Complexes" *J. Org. Chem.*, **64**: 7460, 2003.
12. KONIG, E. & HERZOG, S. "Electronic spectra of tris(2,2'-bipyridyl) complexes—I : The chromium series [Cr(bipy)₃]^z, z = +3, +2, +1, 0" *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**: 585, 1970.
13. VIJAYALAKSHMI, R.; KANTHIMATHI, M.; SUBRAMANIAN, V. & NAIR, B. U. "DNA Cleavage by a Chromium(III) Complex" *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **271**: 731, 2000.
14. SHRIVASTAVA, H. T.;DEVARAJ, S. N. & NAIR, B. U. "A Schiff base complex of chromium(III): an efficient inhibitor for the pathogenic and invasive potential of *Shigella dysenteriae*" *J. Inorg. Biochem.*, **98**: 387, 2004.
15. SHRIVASTAVA, H. T.; RAVIKUMAR, T.; SHANMUGASUNDARAM, N.; BABU, M. & NAIR, B. U. "Cytotoxicity studies of chromium(III) complexes on human dermal fibroblasts" *Free Radical Biol. Med.*, **38**: 58, 2005.
16. SREEKANTH, R.; PATTABHI, V.; RAJAN, S.S.; "Molecular basis of chromium insulin interaction" *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **369**: 725, 2008.

17. RAJA, N. S. & NAIR, B. U.; "Chromium (III) complexes inhibit transcription factors binding to DNA and associated gene expression" *Toxicology*, **251**: 61, 2008.
18. RAJARAM, R.; NAIR, B. U. & RAMASAMI, T. "Chromium(III) Induced Abnormalities in Human Lymphocyte Cell Proliferation: Evidence for Apoptosis" *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **210**: 434, 1995.
19. BIEDERMANN, K. A. & LANDOLPH, J. R. "Role of valence state and solubility of chromium compounds on induction of cytotoxicity, mutagenesis and anchorage independence in diploid human fibroblasts" *Cancer Research*, **50**: 7835, 1990.
20. ANDERSON, R. A. "Chromium as an Essential Nutrient for Humans" *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **26**: S25, 1997.
21. MERTZ, W. "Chromium in human nutrition: a review" *J. Nutr.*, **123**: 626, 1993.
22. GOVINDARAJU, K.; RAMASAMI, T. & RAMASWAMY, D. "Chymotrypsin-Catalyzed Hydrolysis of Chromium(III) Derivates of Insulin: Evidence for Stabilization of the Protein Through Interactions with Metal Ions" *J. Inorg. Biochem.*, **35**: 127, 1989.
23. GOVINDARAJU, K.; RAMASAMI, T. & RAMASWAMY, D. "Chromium(III)-insulin derivatives and their implication in glucose metabolism" *J. Inorg. Biochem.*, **35**: 137, 1989.
24. VIJAYALAKSHMI, R.; KANTHIMATHI, M.; SUBRAMANIAN, V. & NAIR, B. U. "Interaction of DNA with [Cr(Schiff base)(H₂O)₂]ClO₄" *Biochim. Et Biophys. Acta*, **1475**: 157, 2000.
25. VAIDYANATHAN, V.G.; WEYHERMULLER, T.; NAIR, B. U. & SUBRAMANIAN J. "DNA damage induced by a chromium(III) Schiff base complex is reversible under physiological condition" *J. Inorg. Biochem.*, **99**: 2248, 2005.
26. CHATTERJEE, D.; BASAK, S.; & MUZART, J; "Asymmetric epoxidation of alkenes with aqueous *t*-BuOOH catalyzed by novel chiral complexes of chromium (III) containing tridentate Schiff-base ligands" *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **271**: 270, 2007.
27. MCGARRIGLE, E. M.; MURPHY, D. M. & GILHEANY, D. G. "Ligand tuning in the chromium–salen-mediated asymmetric epoxidation of alkenes" *Tetrahedron: Asymmetry*, **15**: 1343, 2004.
28. SAHA, P. K.; SAHA, S. & KONER, S. "Chromotropism of Cr(salen) moiety in zeolite matrix: synthesis, characterization and catalytic activity study of Cr(salen)-NaY hybrid catalyst" *J. Mol. Catal. A Chem.*, **203**: 173, 2003.
29. DALTON, C. T.; RYAN, K. M.; LANGAN, I. J.; COYNE, E. J. & GILHEANY, D. G. "Asymmetric alkene epoxidation with chromium oxo salen complexes: Effect of π -rich and other types of additives" *J. Mol. Catal. A Chem.*, **187**: 179, 2002.
30. GUPTA, K. C. & SUTAR, A. K.; "Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes" *Coord. Chem. Rev.*, **252**: 1420, 2008.
31. BRYLIAKOV, G. K. & TALSI, E. P. "Cr^{III}(salen)Cl Catalyzed Asymmetric Epoxidations: Insight into the Catalytic Cycle" *Inorg. Chem.*, **42**: 7258, 2003.
32. KERRIGAN, N. J. ; MULLER-BUNZ, H. & GILHEANY, D. G. "Salen ligands derived from *trans*-1,2-dimethyl-1,2-cyclohexanediamine: preparation and application in oxo-chromium salen mediated asymmetric epoxidation of alkenes" *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **227**: 163, 2005.
33. LI, Z. K.; LIANG, L.; YANG, L.; CHEN, H. & ZHOU, X. G. "Asymmetric epoxidation catalyzed by Cr(III)-binaphthyl Schiff base complexes" *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **235**: 108, 2005.
34. BRANDES, B. D. & JACOBSEN, E. N. "Regioselective Ring Opening of Enantiomerically Enriched Epoxides via Catalysis with Chiral (Salen)Cr(III) Complexes" *Synlett.*, 1013, 2001.

35. JACOBSEN, E. N. "Asymmetric Catalysis of Epoxide Ring-Opening Reactions" *Acc. Chem. Res.*, **33**: 421, 2000.
36. RAMIN, M.; JUTZ, F.; GRUNWALDT, J. D. & BAIKER A. "Solventless synthesis of propylene carbonate catalysed by chromium–salen complexes: Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis" *J. Mol. Catal. A: Chem*, **242**: 32, 2005.
37. DARENSBOURG, D. J.; MACKIEWICZ, R. M. & RODGERS, J. L. "Role of the Cocatalyst in the Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide Utilizing Chromium Salen Complexes" *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 14026, 2005.
38. WANG X.; WU G.; LI J.; ZHAO N.; WEI W. & SUN, Y.; "Selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by Cr(salen) complexes immobilized on MCM-41" *J. Mol. Catal. A: Chem*, **276**: 86, 2007.
39. ADAM, W. GELACHA, F. G.; SAHA-MÖLLER, C. R. & STEGMANN, V. R. "Chemoselective C-H Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds with Iodobenzene Catalyzed by (Salen)chromium Complex" *J. Org. Chem.*, **65**: 1915, 2000.
40. WU, G.; WANG, X.; LI, J.; ZHAO, N.; WEI, W. & SUN, Y.; "A new route to synthesis of sulphonato-salen-chromium(III) hydrotalcites: Highly selective catalysts for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde" *Catalysis Today*, **131**: 402, 2008.
41. KOWALCZYK R.; SIDOROWICZ L. & SKARŻEWSKI J.; "Asymmetric nitroaldol reaction catalyzed by a chromium (III)- salen system" *Tetrahedron: Asymmetry*, **18**: 2581, 2007.
42. BANDINI, M.; COZZI, P. G. & UMANI-RONCHI, A. "Salen as a Chiral Activator: *anti* versus *syn* Switchable Diastereoselection in the Enantioselective Addition of Crotyl Bromide to Aromatic Aldehydes" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**: 2327, 2000.
43. BANDINI, M.; COZZI, P. G. & UMANI-RONCHI, A. "Enantioselective catalytic addition of allyl organometallic reagents to aldehydes promoted by [Cr(Salen)]: the hidden role played by weak Lewis acids in metallo-Salen promoted reactions" *Tetrahedron*, **57**: 835, 2001.
44. MELLAH, M.; ANSEL, B.; PATUREAU, F.; VOITURIEZ, A. & SCHULZ, E.; "Electropolymerized Cr–salen complexes for the heterogeneous asymmetric hetero Diels-Alder reaction" *J. Mol. Catal. A: Chem*, **272**: 20, 2007.
45. MALINOWSKA, M.; KWIATKOWSKI, P. & JURCZAK, J. "The enantioselective high-pressure Diels–Alder reaction of 1-methoxybuta-1,3-diene with *tert*-butyldimethylsilyloxyacetaldehyde catalyzed by (salen)Co(II) and (salen)Cr(III)Cl complexes" *Tetrahedron Lett.*, **45**: 7693, 2004.
46. PADDOCK R. L. & NGUYEN S.T. "Chemical CO₂ Fixation: Cr(III) Salen Complexes as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of CO₂ and Epoxides" *J. Am. Chem. Soc.*, **123**: 11498, 2001.
47. ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A. & STEVENS, C. L. *Química Orgânica*, Guanabara Dois S.A., Trad. R. B. Alencastro, J. S. Peixoto e L. R. N. Pinho, 2ª ed., Rio de Janeiro, 1978, p. 744-745.
48. TIRITAN, M. E. *Resolução enantiomérica de sulfóxidos quirais por CLAE, em carbamatos de polissacarídeos*, São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química – UFSCar, Tese de Doutorado, 1996, 136 p.
49. MORRISON, J. D. & SCOTT, J. W. *Asymmetric Synthesis* vol.4, Academic Press Inc., New York, 1984, pp 241-245

50. SOLLADIÉ, G. & ALMARIO, A. "Asymmetric Synthesis of both enantiomers of methyl and t-butyl 3-hydroxybutyrates monitored by optically active sulfoxides", *Tetrahedron Lett.*, **33**: 2477, 1992.
51. DRABOWICZ, J.; KIELBASINSKI, P. & MIKOLAJCZYK, M. *Synthesis of sulphoxides in the chemistry of sulfone and sulfoxides*, Patai, S.; Rappoport, Z.; Stirling, C.; John-Wiley & Sons, 1st ed., 1988, p. 234-313.
52. YAMADA, S. & IWASAKI, K. "Chromium(III) complexes containing N,N'-ethylenebis(salicylideneimine) as a ligand" *Inorg. Chim. Acta*, **5**: 3, 1971.
53. ZHOU, B.; ZHAO, Y.; JIANG, S. & ZHOU, D. "Thermal decomposition of N,N'-ethylenebis(salicylideneimine) diaquochromium(III) chloride" *Thermochim. Acta*, **354**: 25, 2000.
54. ARANHA, P. E.; DOS SANTOS, M. P.; ROMERA, S. & DOCKAL, E. R. "Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes" *Polyhedron*, **26**: 1373, 2007.
55. *PeakFit v. 4.0 Documentation AISN Software Inc.*; San Rafael, CA, p. 8-9, 1995.
56. BASOLO, F.; JOHNSON, R.; *Química de Los Compuestos de Coordinación*, Trad. Busch, R.H., Reverté, S.A., 44, 1964.
57. DE FARIAS, R. F.; *Química de coordenação: fundamentos e atualidades*, Ed. Átomo, Campinas, 2005, p. 206-220.
58. UENO, K. & MARTEL, A.E.; "Infrared Studies on Synthetic Oxygen Carriers." *J. Phys. Chem.* **60**: 1270, 1956.
59. FANIRAN, J. A.; PATEL, K. S. & BAILAR Jr, J. C.; "Infrared spectra of N,N'-bis(salicylidene)-1,1-(dimethyl)ethylenediamine and its metal complexes" *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**: 1547, 1974.
60. FREEDMAN, H. H.; "Intramolecular H-Bonds. I. A Spectroscopic Study of the Hydrogen Bond between Hydroxyl and Nitrogen" *J. Am. Chem. Soc.*, **83**: 2900, 1961.
61. VOGT, A.; WOLOWIEC, S.; PRASAS, R. L.; GUPTA, A. & SKARZEVISKI, J.; "Synthesis and characterization of nickel(II), copper(II), manganese(III) and iron(III) complexes with new chiral salen-type ligand N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-(1*R*,3*S*)-1,3-diamine-1,2,2-trimethylcyclopentane" *Polyhedron*, **17**: 1231, 1998.
62. ZAMIAN, J. R. & DOCKAL, E. R.; "Tetradentate Schiff base oxovanadium (IV) complexes" *Transition Met. Chem.*, **21**: 370, 1996.
63. KOHAWOLE, G. A. & PATEL, K. S.; "The stereochemistry of oxovanadium(IV) complexes derived from salicylaldehyde and polymethylenediamines" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1241, 1981.
64. PERCY, G. C. & STENTON, H. S.; "Infrared and electronic spectra of N-salicylidene-glycinate complexes of cobalt and nickel" *Spectrochim. Acta A*, **32**: 1615, 1976.
65. BOTTINO, F. A.; FINOCCHIARO, P. & LIBERTINI, E.; "Synthesis and characterization of schiff base complexes with zinc halides" *J. Coord. Chem.*, **16**: 341, 1988.
66. GLUVCHINSKY, P.; MOCLER, G. M. & SINN, E.; "Nickel(II) complexes of some quadridentate Schiff-base ligands—II. Infrared spectra" *Spectrochim. Acta A*, **33**: 1073, 1977.
67. WANG, X.; ZANG, X. M. & LIN, H. X.; "Synthesis properties and structure of vanadium(IV) schiff base complex (VO)[Salphen] · CH₃CN" *Polyhedron*, **14**: 293, 1995.
68. PERCY, G. C.; THORNTON, J. "Infrared spectra of N-aryl salicylaldimine complexes substituted in both aryl rings" *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**: 2319, 1973.

69. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; Trad. Alencastro, R.B.; Ed. Guanabara Koogan, 5ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, 1974.
70. BOSNICH, B.; "An interpretation of the circular dichroism and electronic spectra of salicylaldimine complexes of square-coplanar diamagnetic nickel(II)" *J. Am. Chem. Soc.*, **90**: 627, 1968.
71. GRAWFORD, S. M.; "The ultra-violet and visible spectra of some transition metal chelates with *N,N'*-bis-(*o*-hydroxybenzylidene)ethylenediamine and *N,N'*-bis-(*o*-hydroxybenzylidene)-*o*-phenylenediamine and related compounds" *Spectrochim. Acta*, **18**: 255, 1963.
72. DUBICKI, L.; HITCHMAN, M. A. & DAY, P.; "Single-crystal polarized electronic spectrum of trans-difluorobis(ethylenediamine)chromium(III) perchlorate" *Inorg. Chem.*, **9**: 188, 1970.
73. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L.; *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*; 4th ed., HaperCollins College Publishers, New York, 1993, p. 442–449.
74. SIGNORINI, O.; DOCKAL, E. R.; CASTELLANO, G.; & OLIVA, G.; "Synthesis and characterization of aquo [N,N' - ethylenebis (3-ethoxysalicylideneaminato)] dioxouranium(VI)" *Polyhedron*, **15**: 245, 1995.
75. FELICIO, R. C.; CAVALHEIRO, E. T. G. & DOCKAL, E. R.; "Preparation, characterization and thermogravimetric studies of [N,N'-*cis*-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)] cobalt(II) and [N,N'-(±)-*trans*-1,2-cyclo-hexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II)" *Polyhedron*, **20**: 261, 2001.
76. BROWN, N.M.D. & NONHEBEL, D.C.; "NMR spectra of intramolecularly hydrogen-bonded compounds— Schiff bases of β-diketones and *o*-hydroxycarbonyl compounds" *Tetrahedron*, **24**: 5655, 1968.
77. MURRAY, K. S.; "Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of μ-oxo-bis(disalicylideneiminatoiron) complexes" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1538, 1975.
78. KUMAR, M. K.; PRABHAKAR, S.; KUMAR, M. R.; REDDY, T. J.; PREMSINGH, S.; RAJAGOPAL, S.; & VAIRAMANI M.; "Electrospray ionization: a new tool for the analysis of ionic transition-metal complexes" *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **18**: 1103, 2004.
79. KATTA, V.; CHOUDHURY, S. K.; & CHAIT, B. T.; "Coordination chemistry of chromium-Salen complexes studied by electrospray ionization mass spectrometry" *J. Am. Chem. Soc.*, **112** : 5348, 1990.
80. SEVELL, R.; RAJAGOPAL, S.; SRINIVASAN, C.; ALHAJI, N. & CHELLAMANI. A.; "Mechanism of Selective oxidation of organic sulfides with oxo(salen)chromium(V) complexes" *J. Org. Chem*, **65**: 3334, 2000.
81. VENKATARAMANAN, N. S.; KUPPURAJ, G. & RAJAGOPAL, S.; "Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of hereroatom containing organic compounds- synthetic and mechanistic aspects" *Coord. Chem. Rev.*, **249**: 1249, 2005.

APÊNDICE A

ESPECTROS VIBRACIONAIS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS LIGANTES E COMPLEXOS

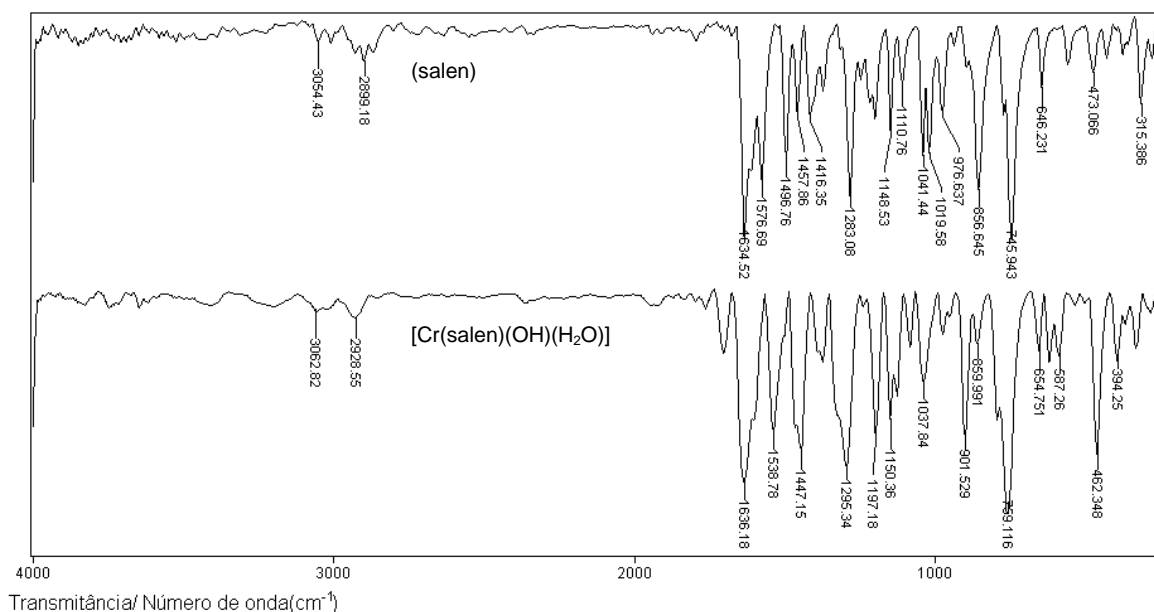


FIGURA A.1. Espectro na região do infravermelho do ligante (salen) e do complexo $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, na região compreendida entre 4000 e 250 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

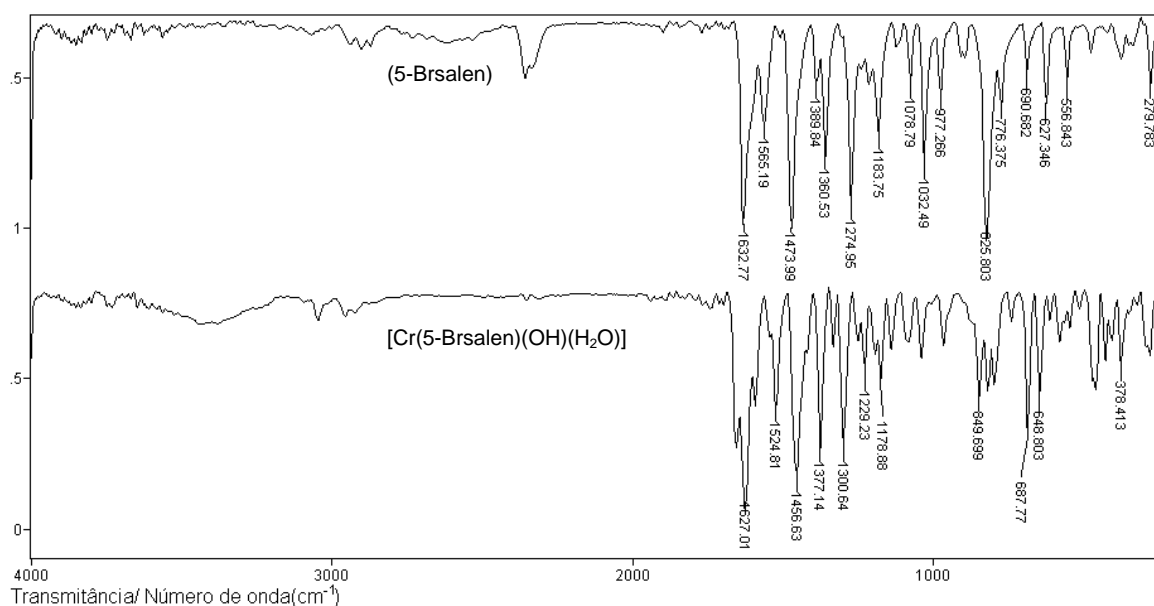


FIGURA A.2. Espectro na região do infravermelho do ligante (5-Brsalen) e do complexo $[\text{Cr}(5\text{-Brsalen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, na região compreendida entre 4000 e 250 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

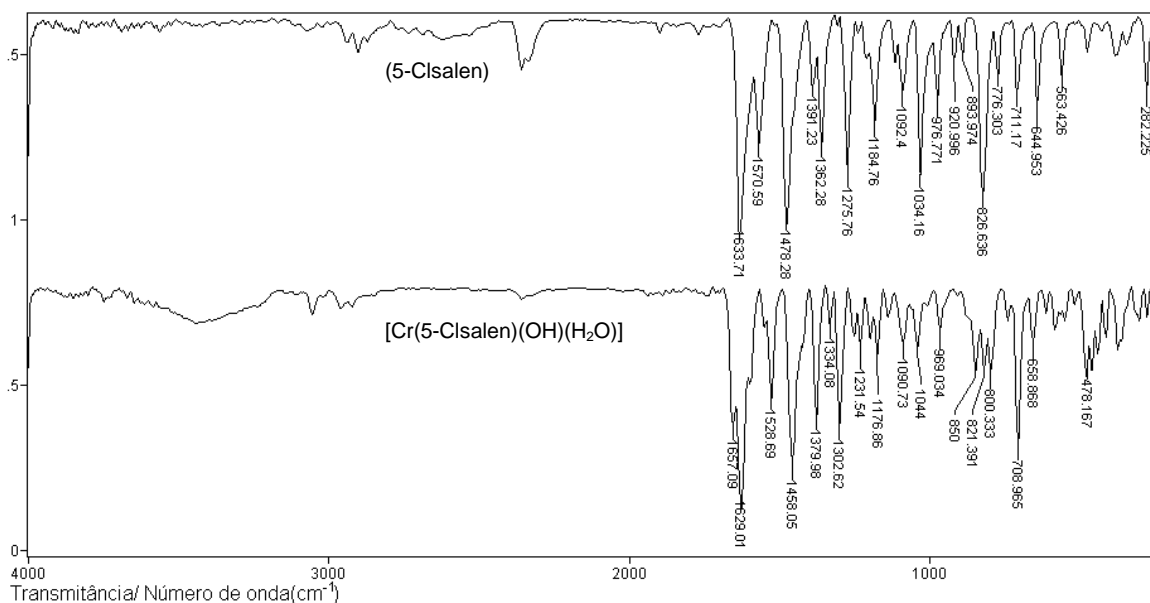


FIGURA A.3. Espectro na região do infravermelho do ligante (5-Clisalen) e do complexo $[\text{Cr}(5\text{-Clisalen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$, na região compreendida entre 4000 e 250 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

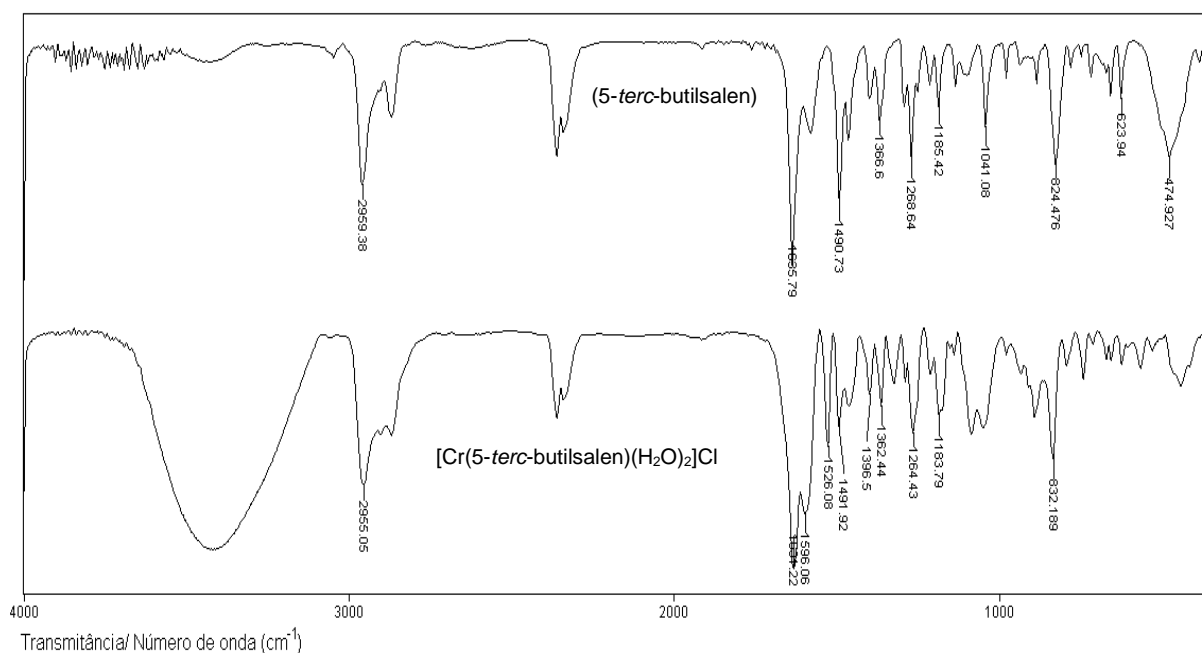


FIGURA A.4. Espectro na região do infravermelho do ligante (5-terc-butilsalen) e do complexo $[\text{Cr}(5\text{-terc-butilsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, na região compreendida entre 4000 e 250 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

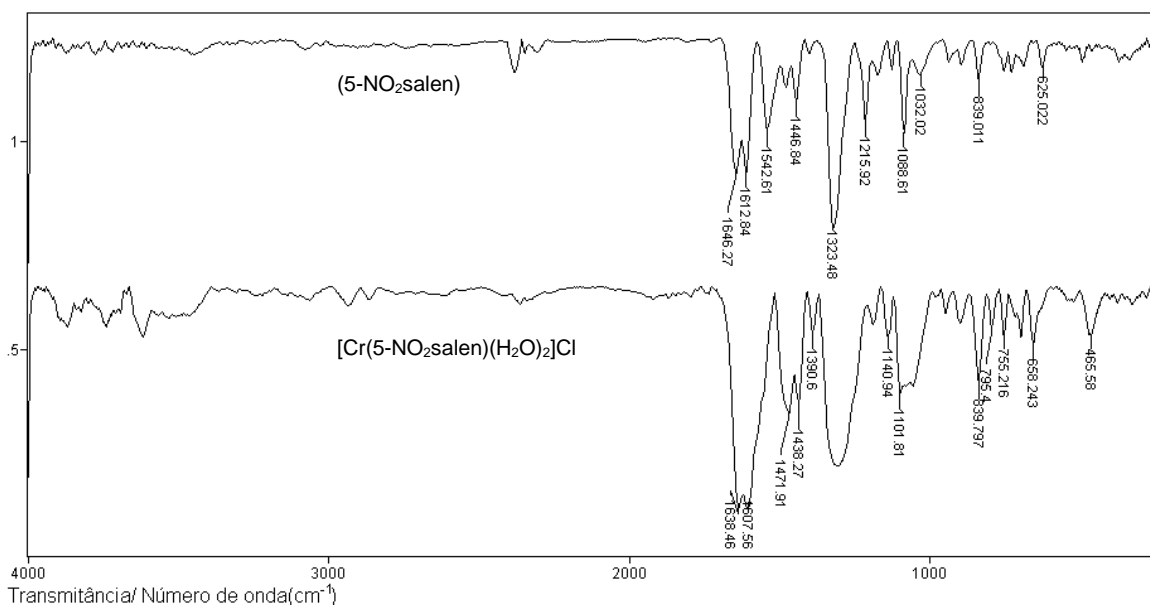


FIGURA A.5. Espectro na região do infravermelho do ligante (5-NO₂salen) e do complexo [Cr(5-NO₂salen)(H₂O)₂]Cl, na região compreendida entre 4000 e 250 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

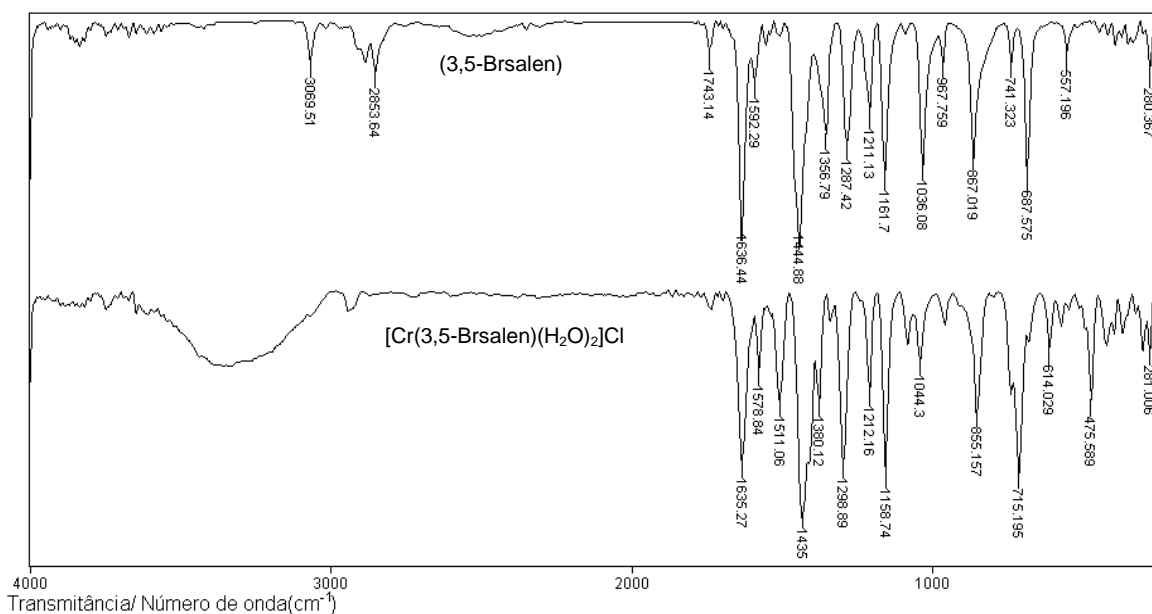


FIGURA A.6. Espectro na região do infravermelho do ligante (3,5-Brsalen) e do complexo [Cr(3,5-Brsalen)(H₂O)₂]Cl, na região compreendida entre 4000 e 250 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

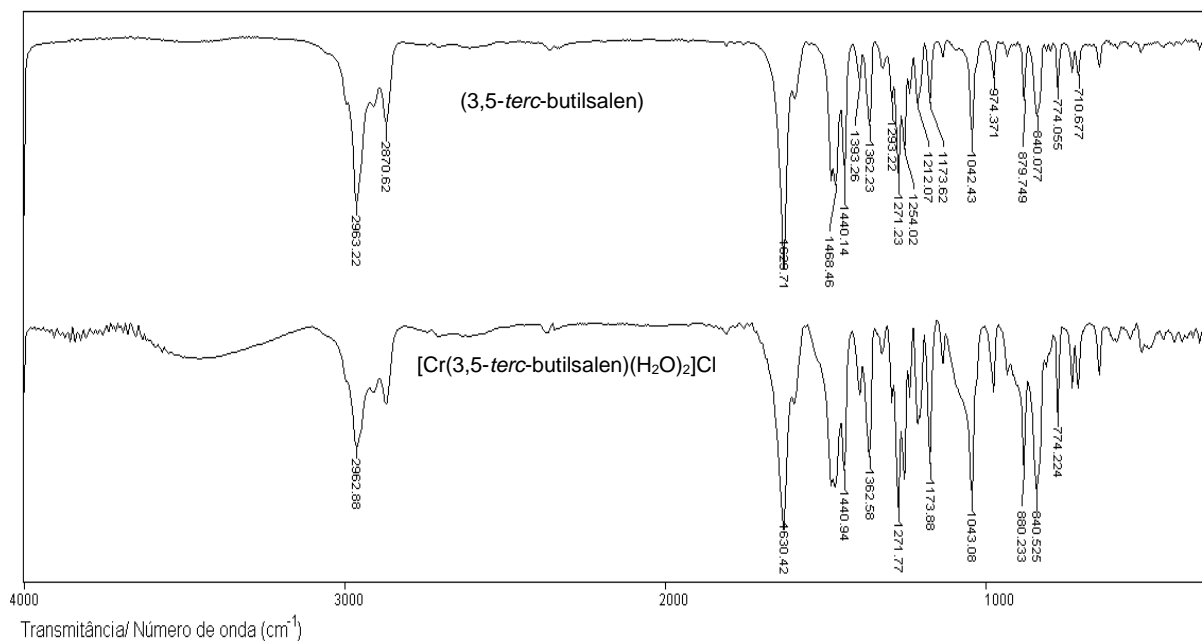


FIGURA A.7. Espectro na região do infravermelho do ligante (3,5-*terc*-butilsalen) e do complexo $[\text{Cr}(3,5\text{-}terc\text{-butilsalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, na região compreendida entre 4000 e 250 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

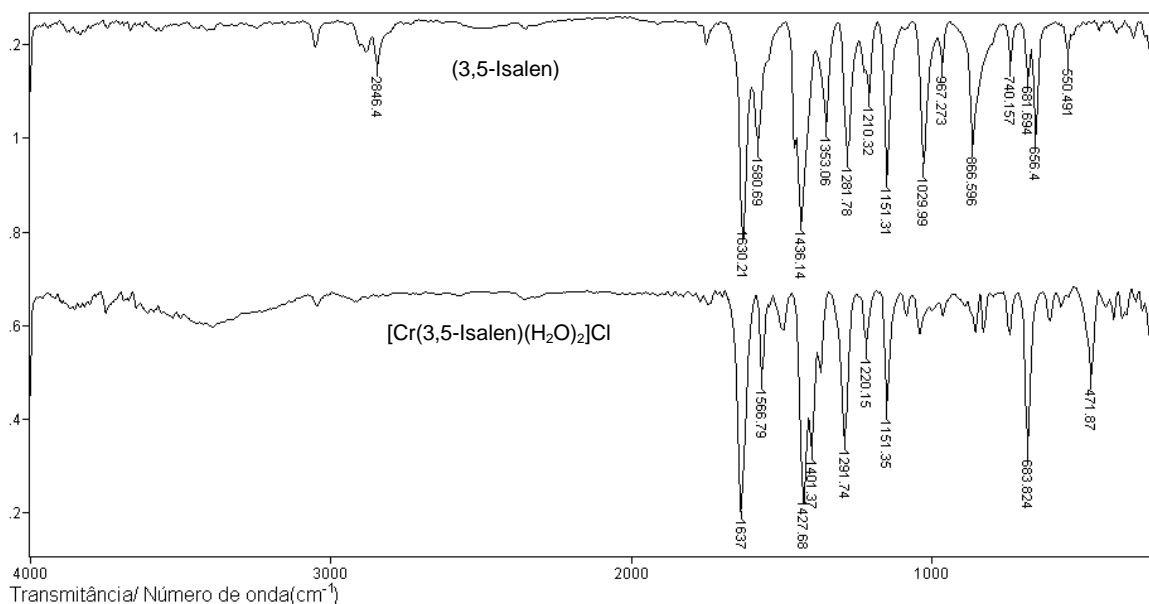


FIGURA A.8. Espectro na região do infravermelho do ligante (3,5-Isalen) e do complexo $[\text{Cr}(3,5\text{-Isalen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, na região compreendida entre 4000 e 250 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

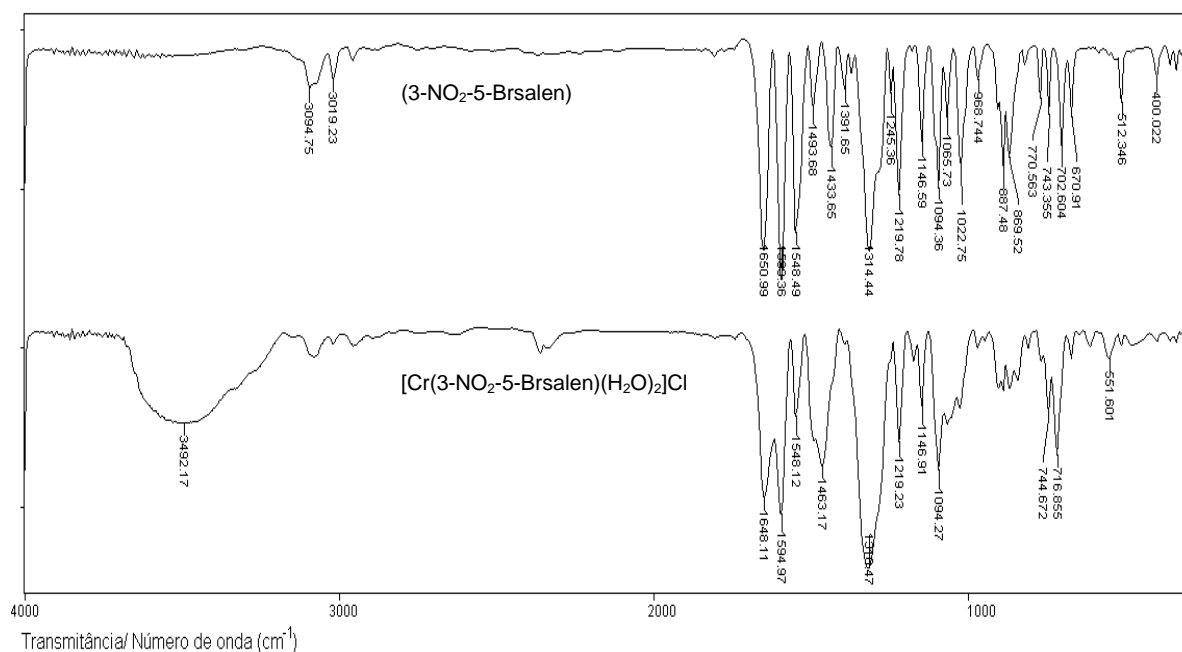


FIGURA A.9. Espectro na região do infravermelho do ligante (3-NO₂-5-Brsalen) e do complexo [Cr(3-NO₂-5-Brsalen)(H₂O)₂]Cl, na região compreendida entre 4000 e 250 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

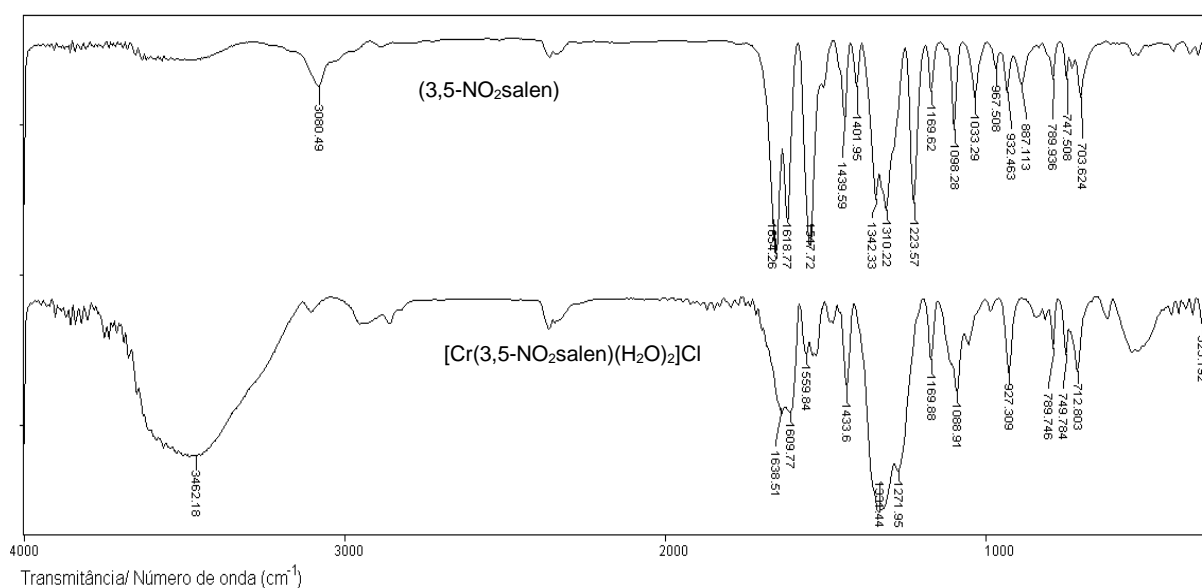


FIGURA A.10. Espectro na região do infravermelho do ligante (3,5-NO₂salen) e do complexo [Cr(3,5-NO₂salen)(H₂O)₂]Cl, na região compreendida entre 4000 e 250 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ utilizando pastilhas de KBr (1 mg do composto para 100 mg de KBr) com as amostras do ligante e do complexo.

APÊNDICE B

ESPECTROS ELETRÔNICOS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL PARA OS LIGANTES E COMPLEXOS

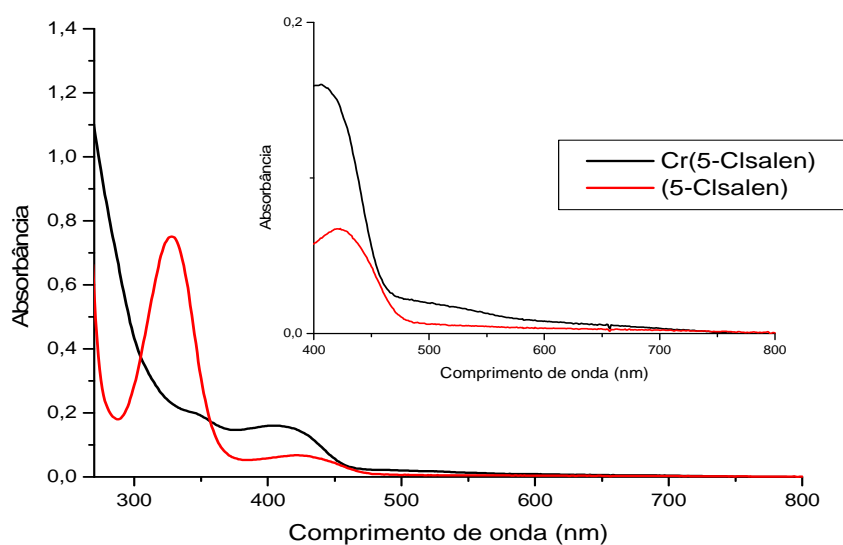


FIGURA B.1. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (5-Cl salen) e complexo Cr(5-Cl salen) em solvente DMSO concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com expansão na região acima de 400 nm.

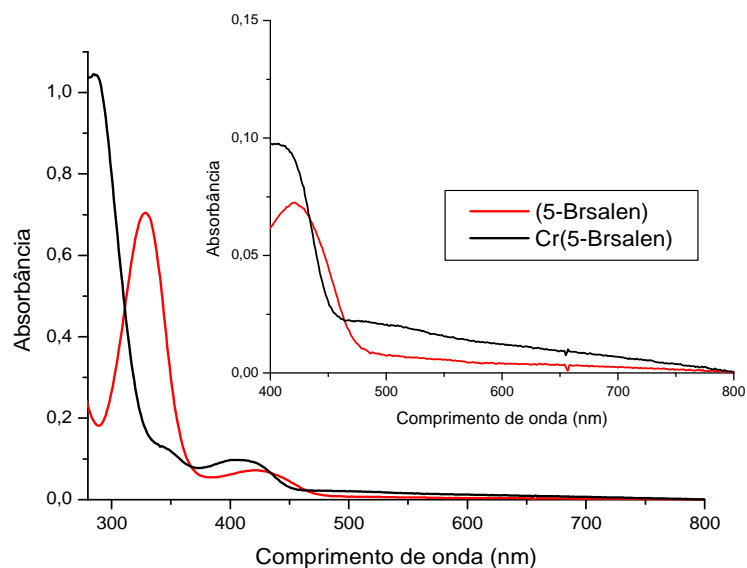


FIGURA B.2. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (5-Brsalen) e complexo Cr(5-Brsalen) em solvente DMSO concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com expansão na região acima de 400 nm.

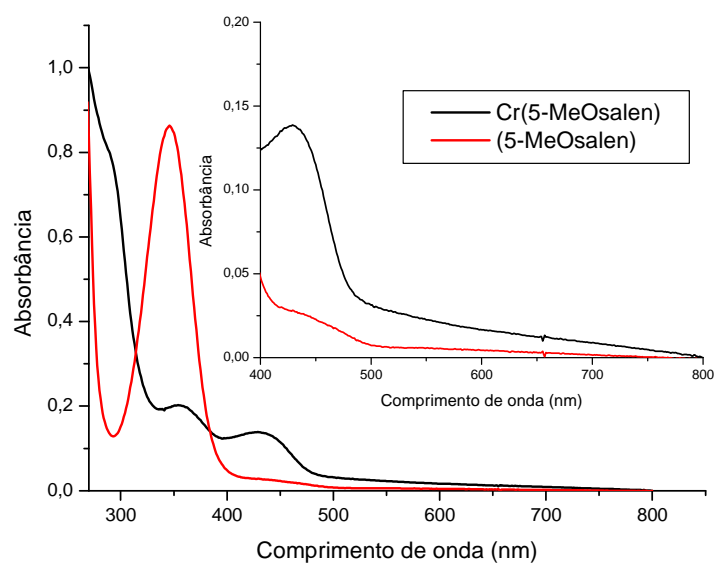


FIGURA B.3. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (5-MeOsalen) e complexo Cr(5-MeOsalen) em solvente DMSO concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com expansão na região acima de 400 nm.

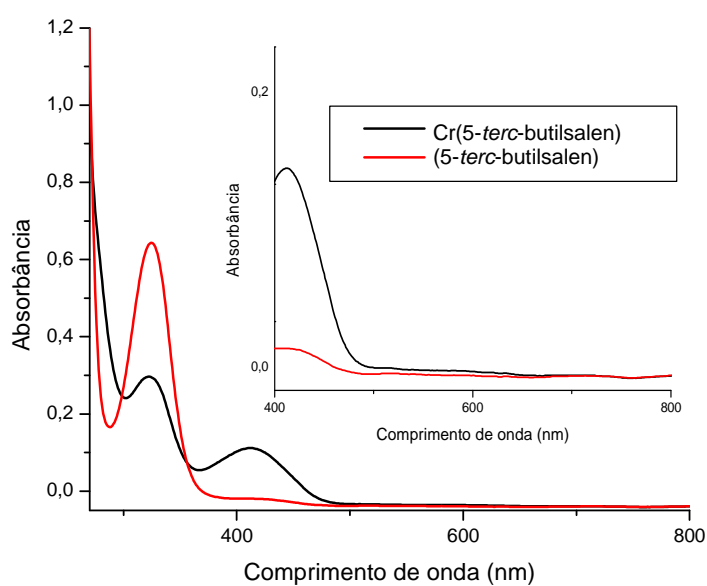


FIGURA B.4. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (5-terc-butilsalen) e complexo Cr(5-terc-butilsalen) em solvente DMSO concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com expansão na região acima de 400 nm.

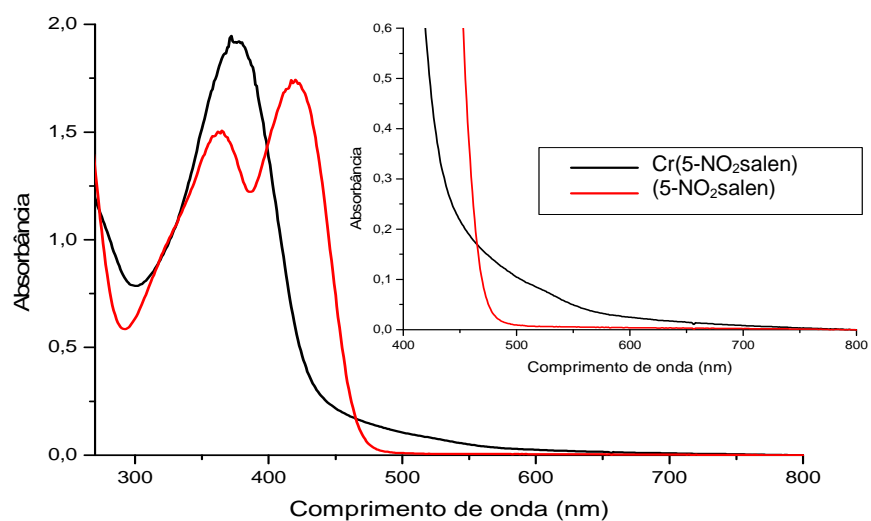


FIGURA B.5. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (5-NO₂salen) e complexo Cr(5-NO₂salen) em solvente DMSO concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com expansão na região acima de 400 nm.

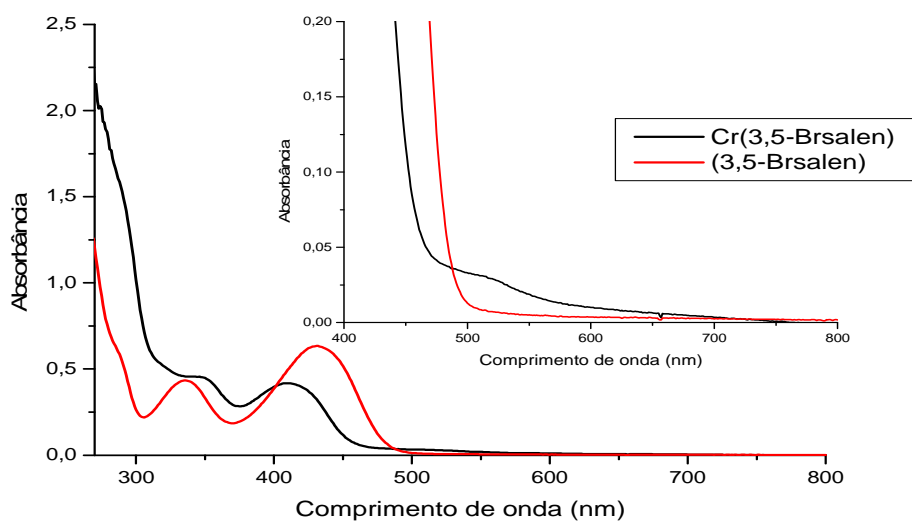


FIGURA B.6. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (3,5-Brsalen) e complexo Cr(3,5-Brsalen) em solvente DMSO concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com expansão na região acima de 400 nm.

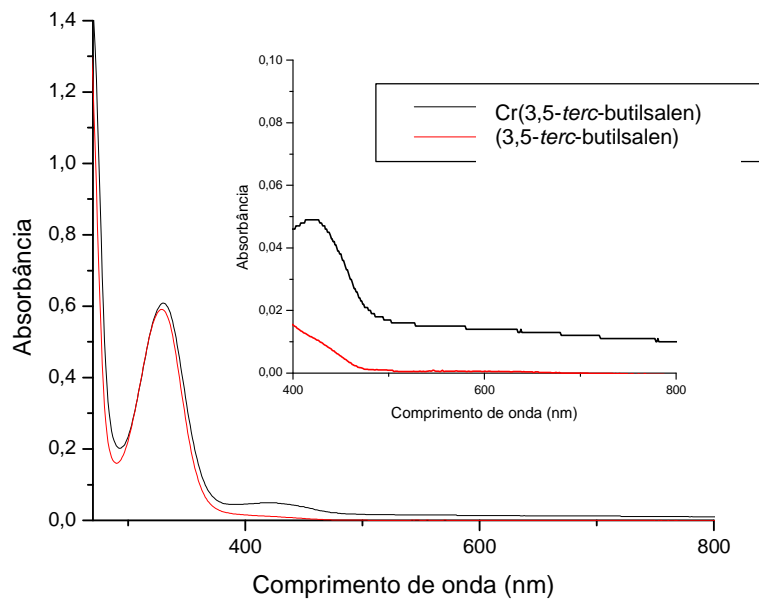


FIGURA B.7. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (3,5-*tert*-butilsalen) e complexo Cr(3,5-*tert*-butilsalen) em solvente DMSO concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com expansão na região acima de 400 nm.

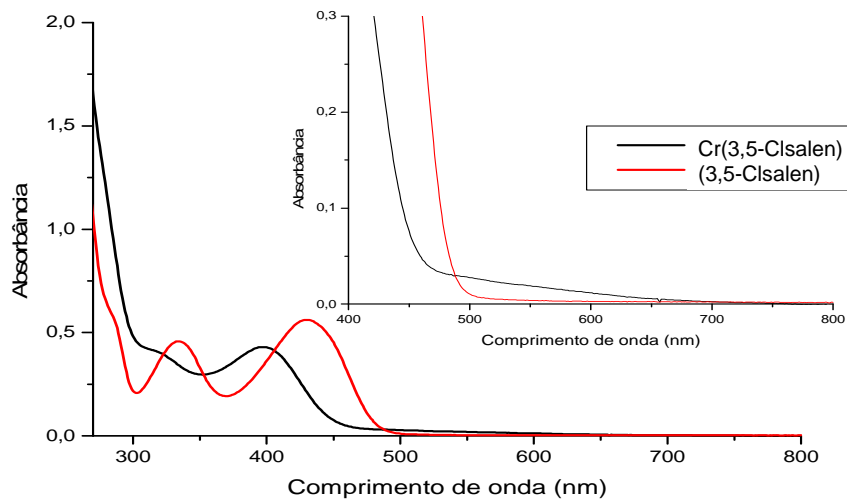


FIGURA B.8. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (3,5-Clisalen) e complexo Cr(3,5-Clisalen) em solvente DMSO concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com expansão na região acima de 400 nm.

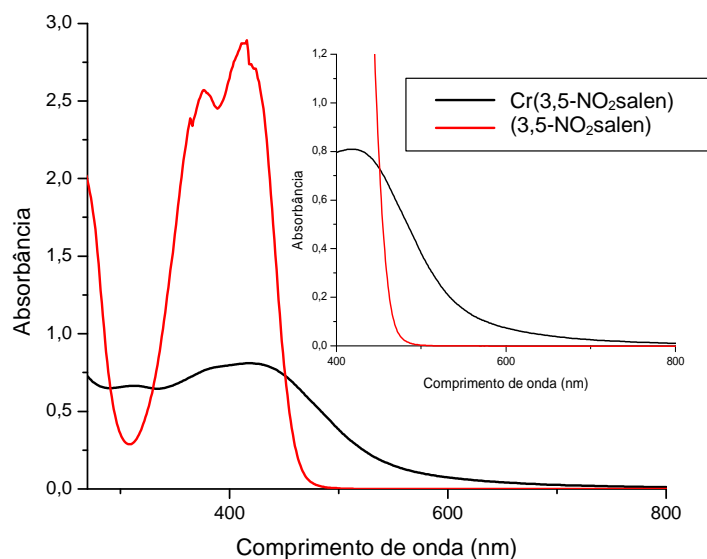


FIGURA B.9. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (3,5-NO₂salen) e complexo Cr(3,5-NO₂salen) em solvente DMSO concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com expansão na região acima de 400 nm.

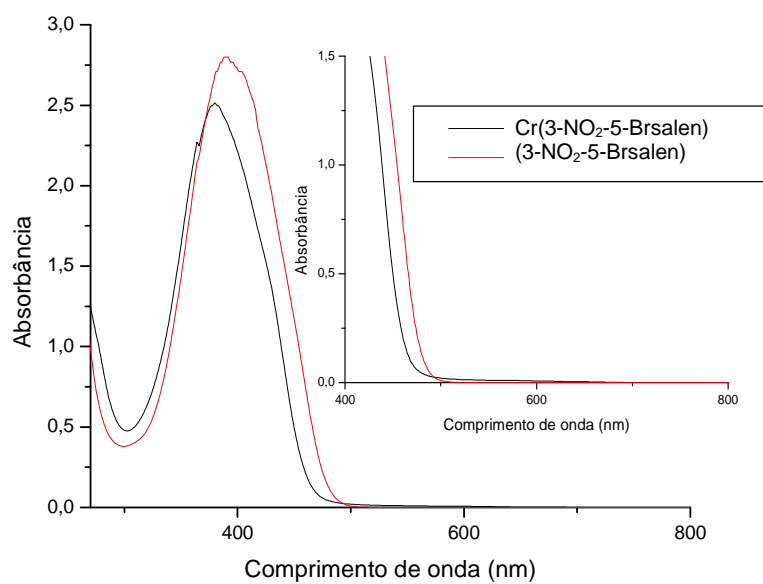


FIGURA B.10. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante (3-NO₂-5-Brsalen) e complexo Cr(3-NO₂-5-Brsalen) em solvente DMSO concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com expansão na região acima de 400 nm.

APÊNDICE C

ANÁLISES POR DECONVOLUÇÃO PARA OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DOS COMPLEXOS

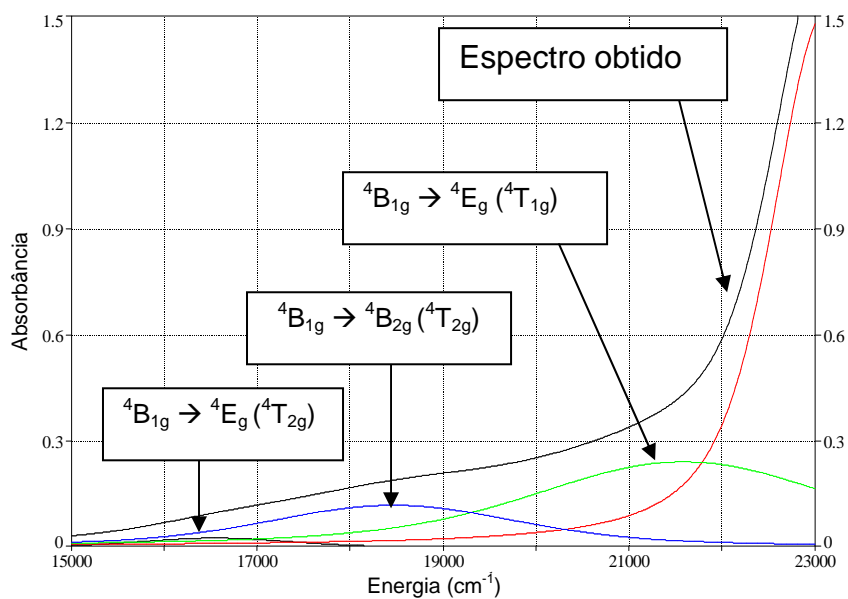


FIGURA C.1. Análise por deconvolução para o complexo Cr(3,5-Cl salen) 1×10^{-3} mol L $^{-1}$ para o espectro eletrônico em DMSO.

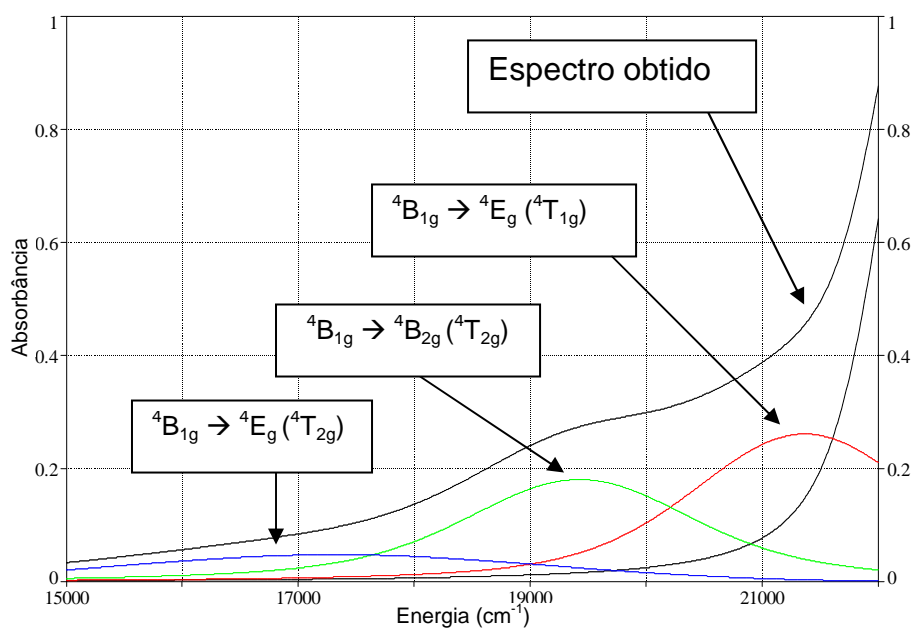


FIGURA C.2. Análise por deconvolução para o complexo Cr(3,5-Br salen) 1×10^{-3} mol L $^{-1}$ para o espectro eletrônico em DMSO.

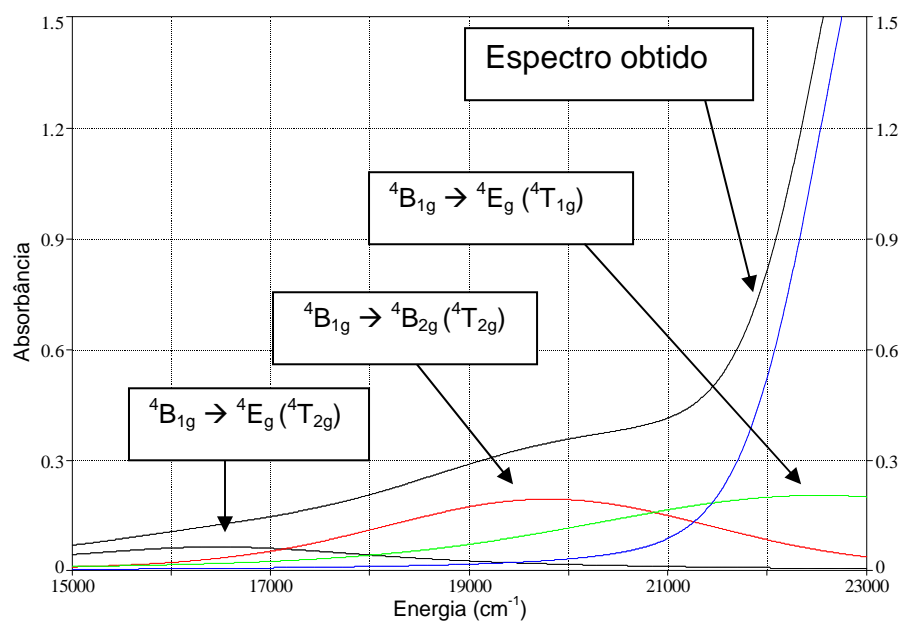


FIGURA C.3. Análise por deconvolução para o complexo Cr(3,5-Isalen) 1×10^{-3} mol L⁻¹ para o espectro eletrônico em DMSO.

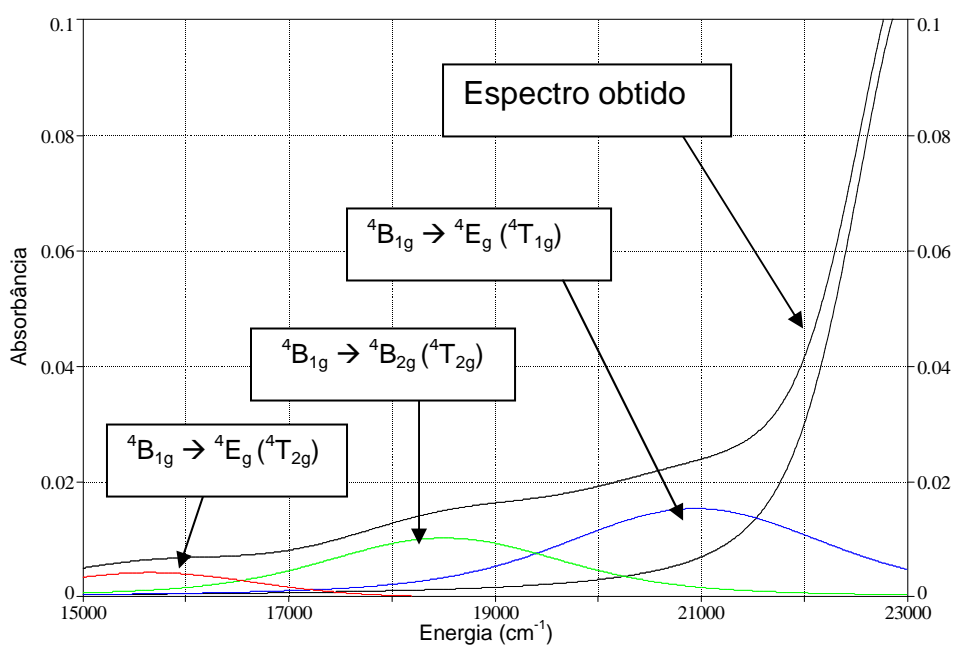


FIGURA C.4. Análise por deconvolução para o complexo Cr(5-Clisalen) 1×10^{-4} mol L⁻¹ para o espectro eletrônico em DMSO.

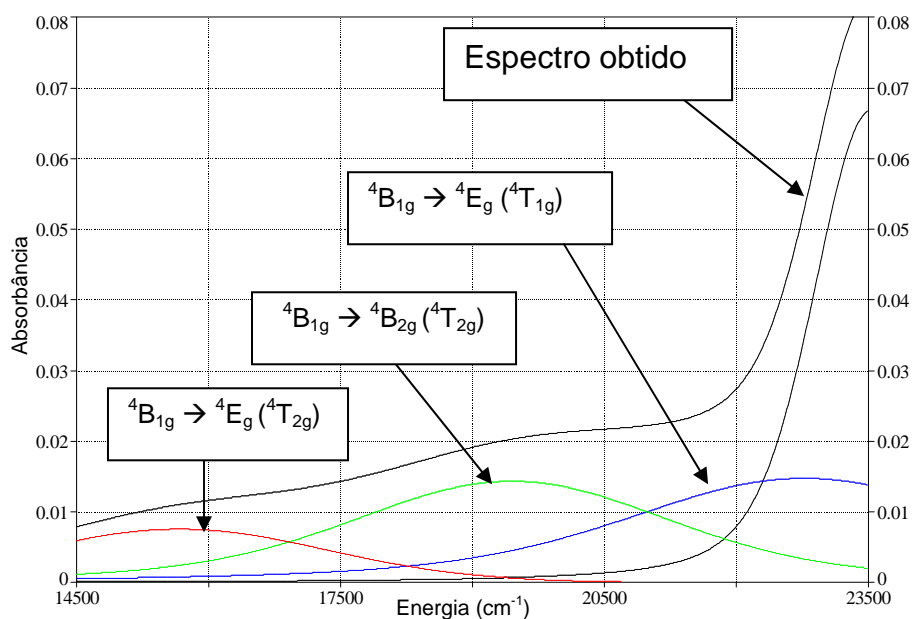


FIGURA C.5. Análise por deconvolução para o complexo Cr(5-Brsalen) 1×10^{-4} mol L $^{-1}$ para o espectro eletrônico em DMSO.

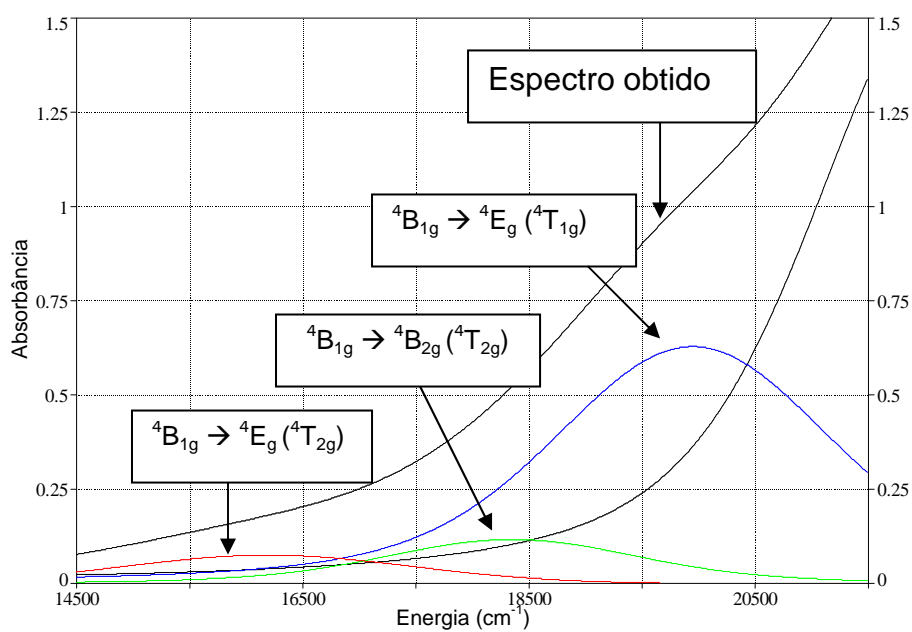


FIGURA C.6. Análise por deconvolução para o complexo Cr(5-NO $_2$ salen) 1×10^{-3} mol L $^{-1}$ para o espectro eletrônico em DMSO.

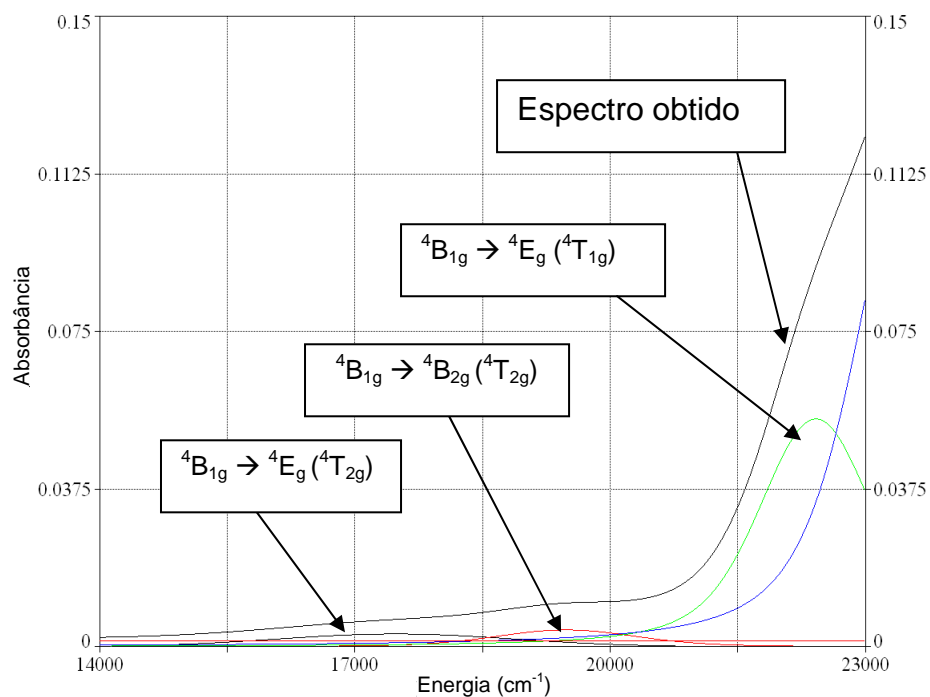


FIGURA C.7. Análise por deconvolução para o complexo Cr(5-*tert*-butilsalen) 1×10^{-4} mol L $^{-1}$ para o espectro eletrônico em DMSO.

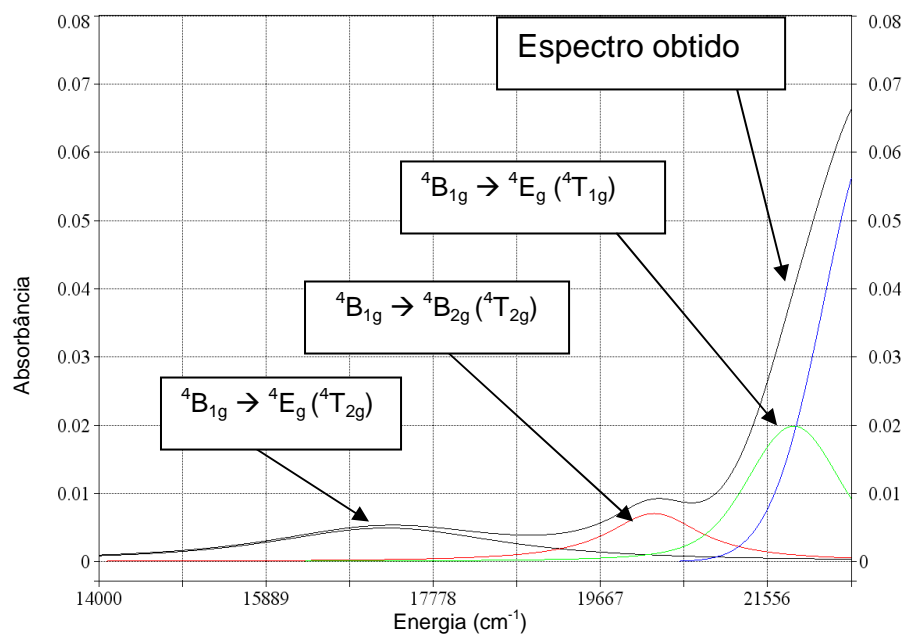


FIGURA C.8. Análise por deconvolução para o complexo Cr(3,5-*tert*-butilsalen) 1×10^{-4} mol L $^{-1}$ para o espectro eletrônico em DMSO.

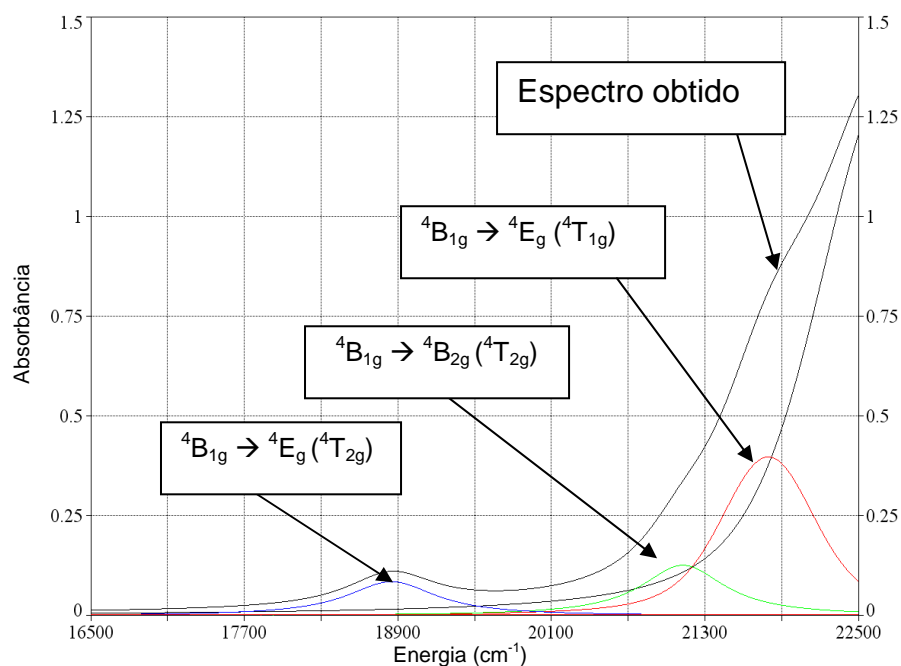


FIGURA C.9. Análise por deconvolução para o complexo Cr(3-NO₂-5-Brsalen) 1x 10⁻⁴ mol L⁻¹ para o espectro eletrônico em DMSO.

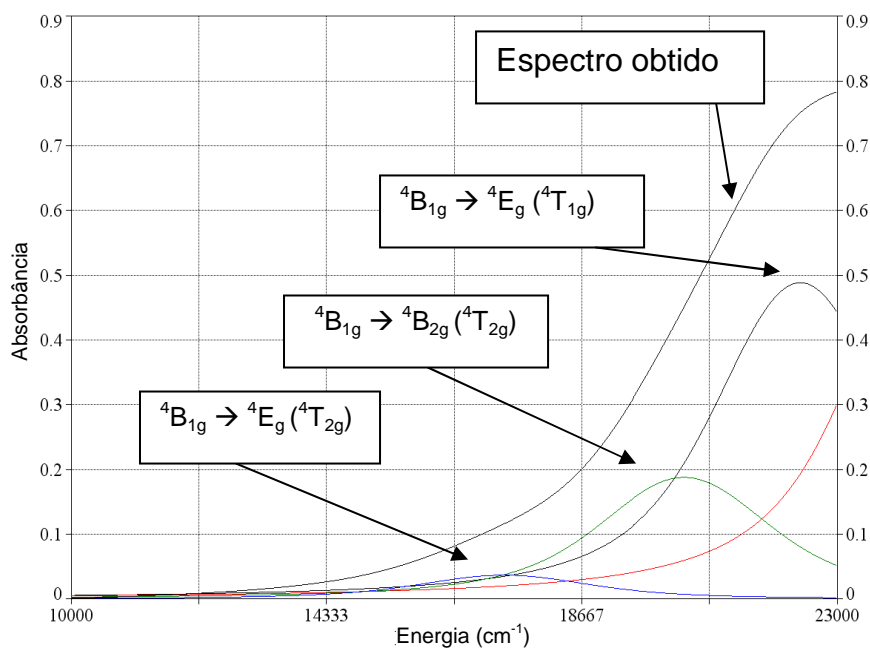


FIGURA C.10. Análise por deconvolução para o complexo Cr(3,5-NO₂salen) 1x 10⁻⁴ mol L⁻¹ para o espectro eletrônico em DMSO.

APÊNDICE D

ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H RMN)

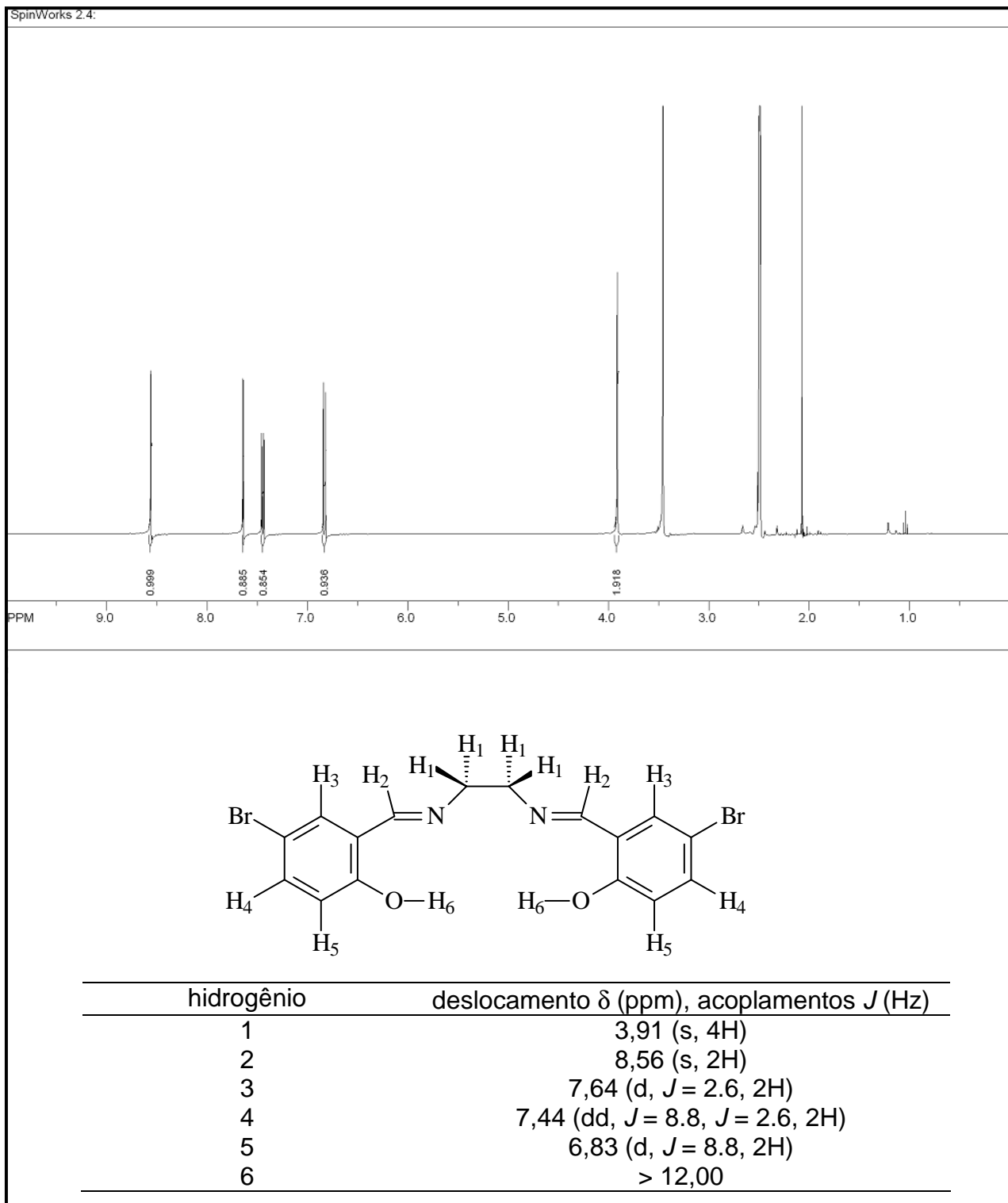


FIGURA D.1. Espectro ^1H RMN do ligante (5-Brsalen) utilizando como solvente DMSO deuterado e como padrão interno TMS.

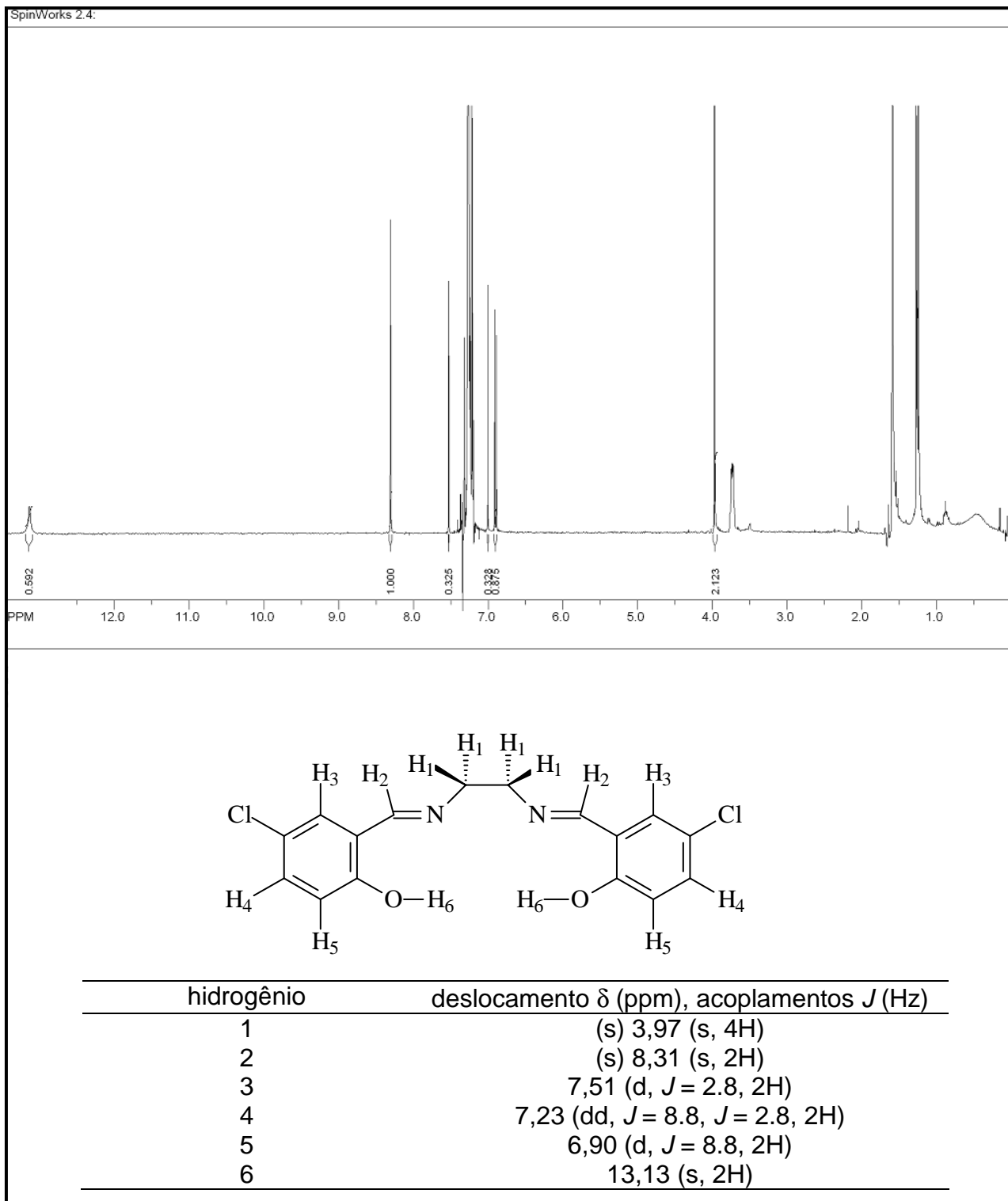


FIGURA D.2. Espectro ^1H RMN do ligante (5-Clalen) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

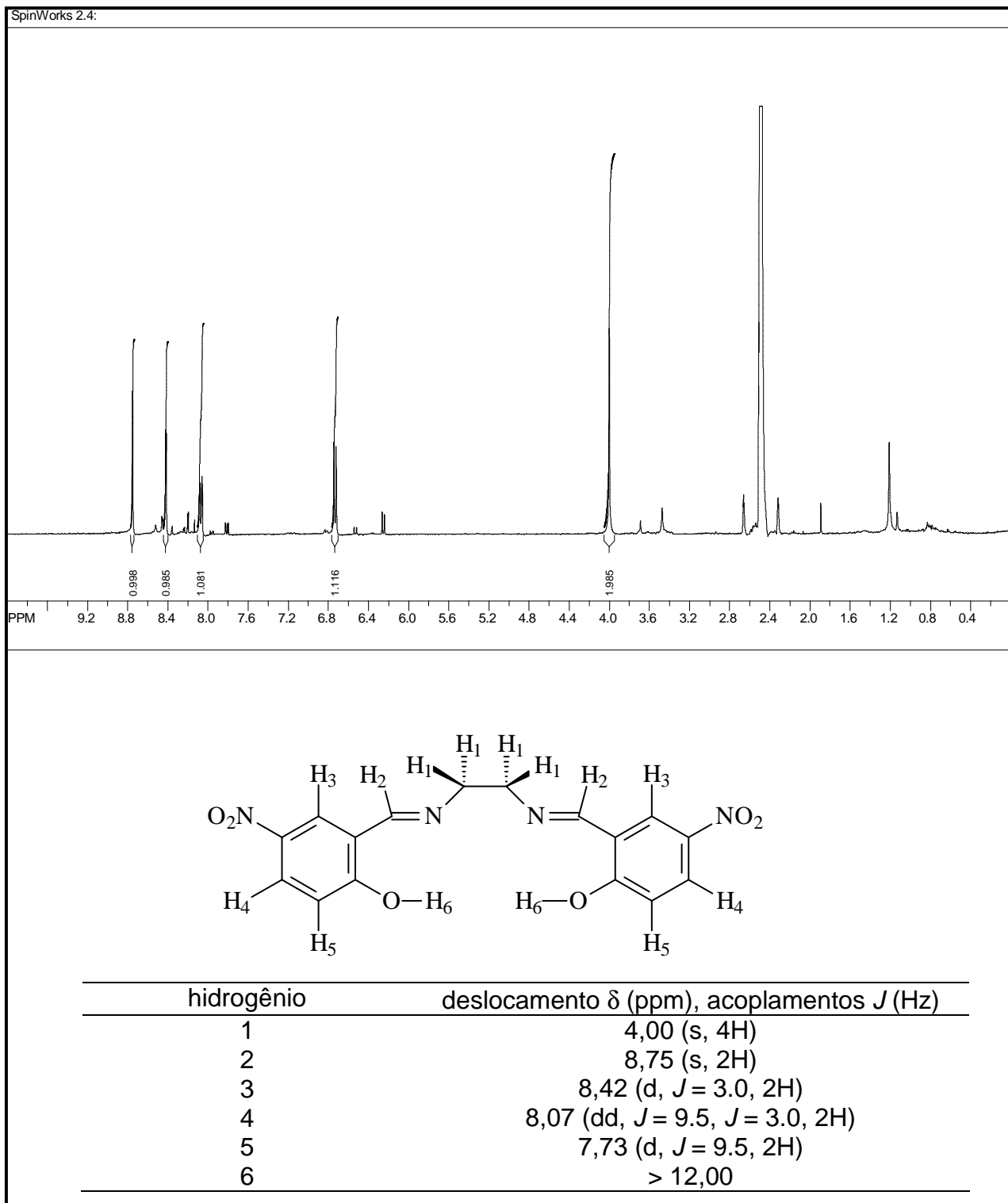


FIGURA D.3. Espectro ¹H RMN do ligante (5-NO₂salen) utilizando como solvente DMSO deuterado e como padrão interno TMS.

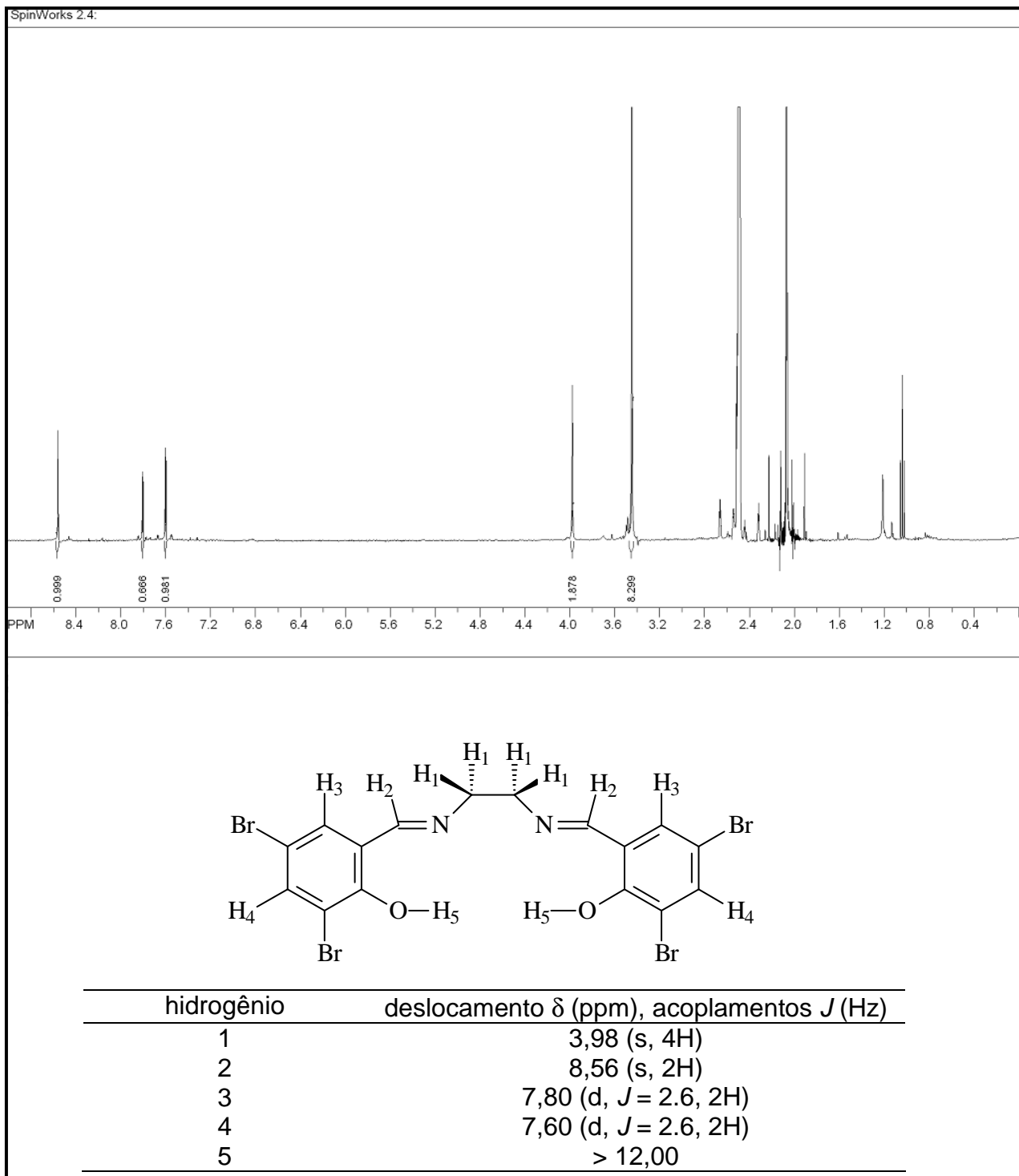


FIGURA D.4. Espectro ^1H RMN do ligante (3,5-Brsalen) utilizando como solvente DMSO deuterado e como padrão interno TMS.

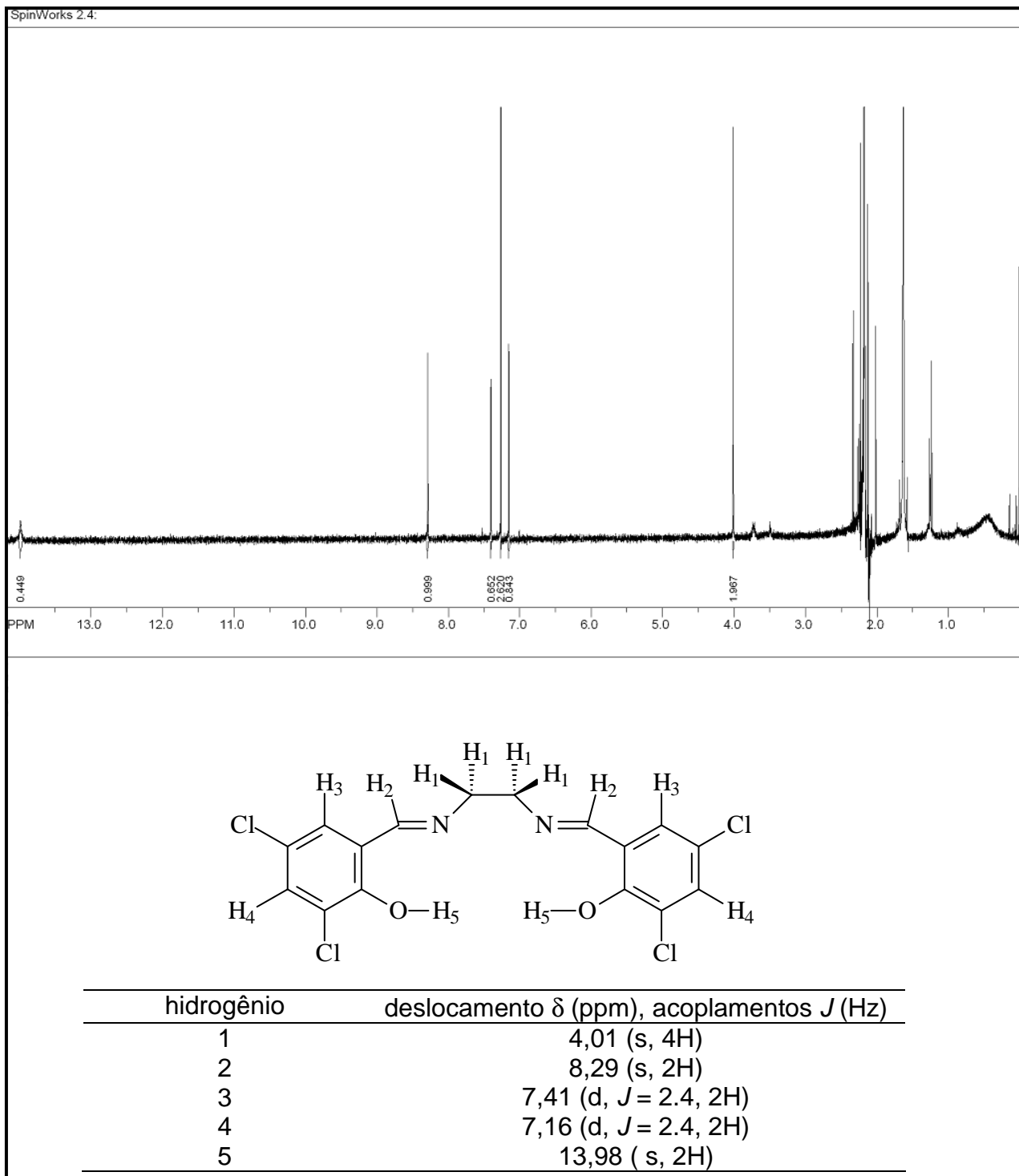


FIGURA D.5. Espectro ^1H RMN do ligante (3,5-dichlorosalen) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS

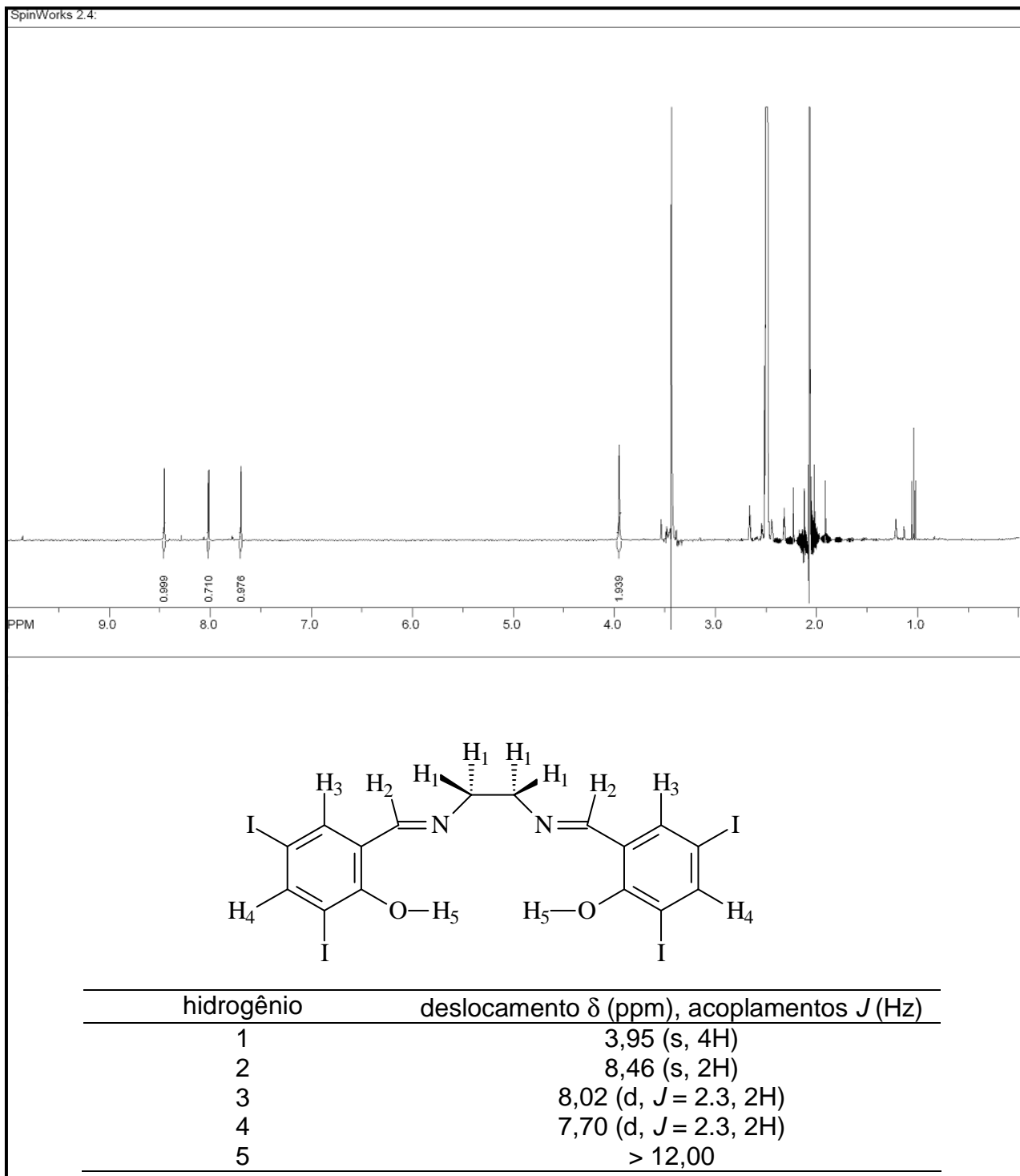


FIGURA D.6. Espectro ^1H RMN do ligante (3,5-I-salen) utilizando como solvente DMSO deuterado e como padrão interno TMS.

APÊNDICE E

**ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
DE CARBONO (^{13}C RMN)**

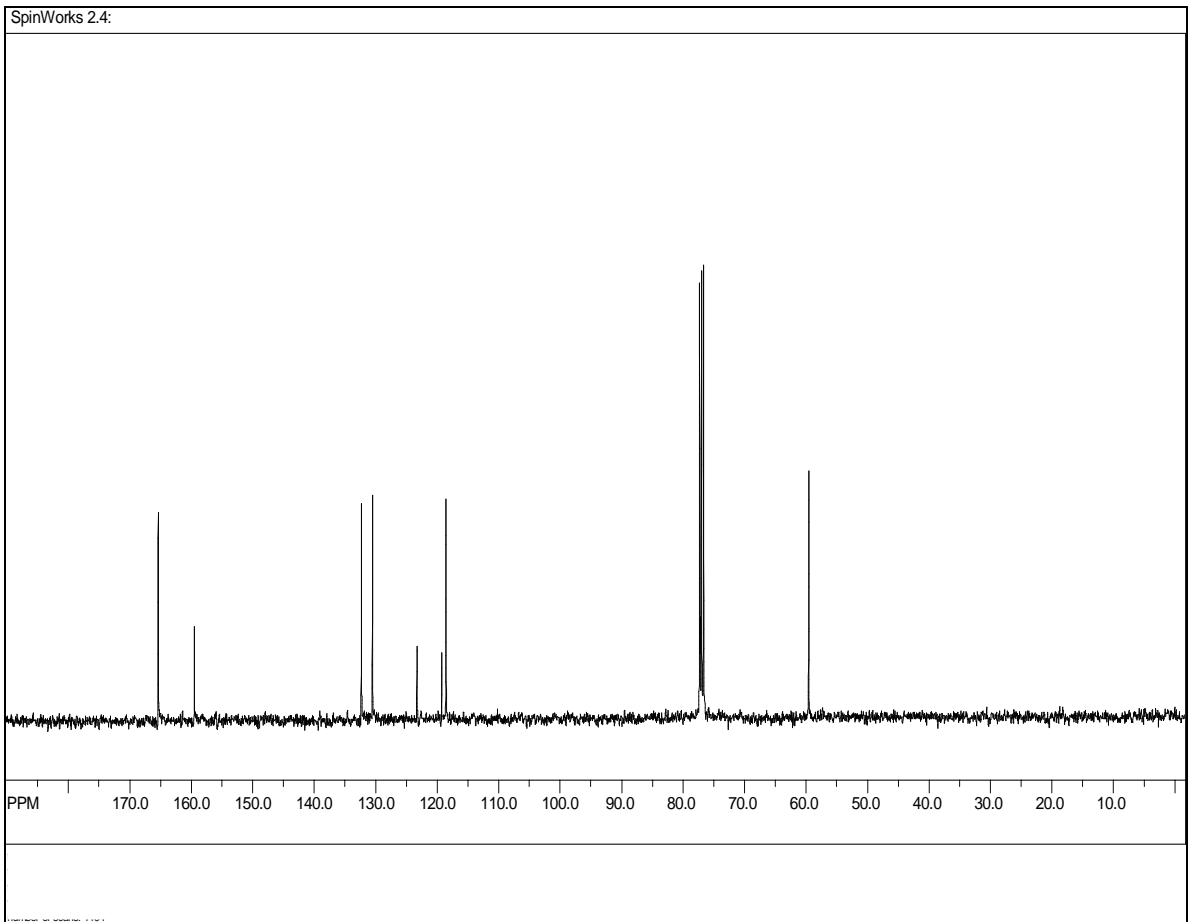


FIGURA E.1. Espectro ^{13}C RMN do ligante (5-Cl-salen) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

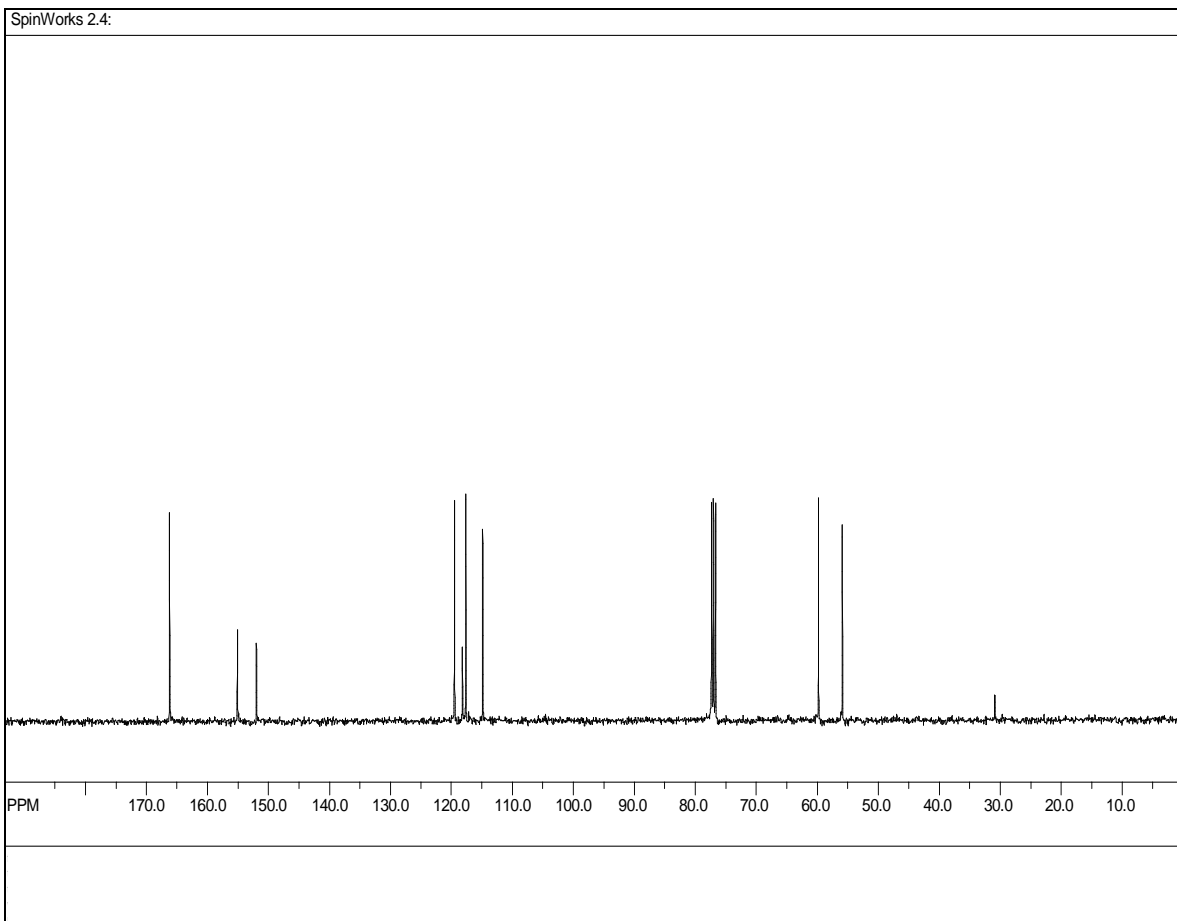


FIGURA E.2. Espectro ^{13}C RMN do ligante (5-MeOsalen) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

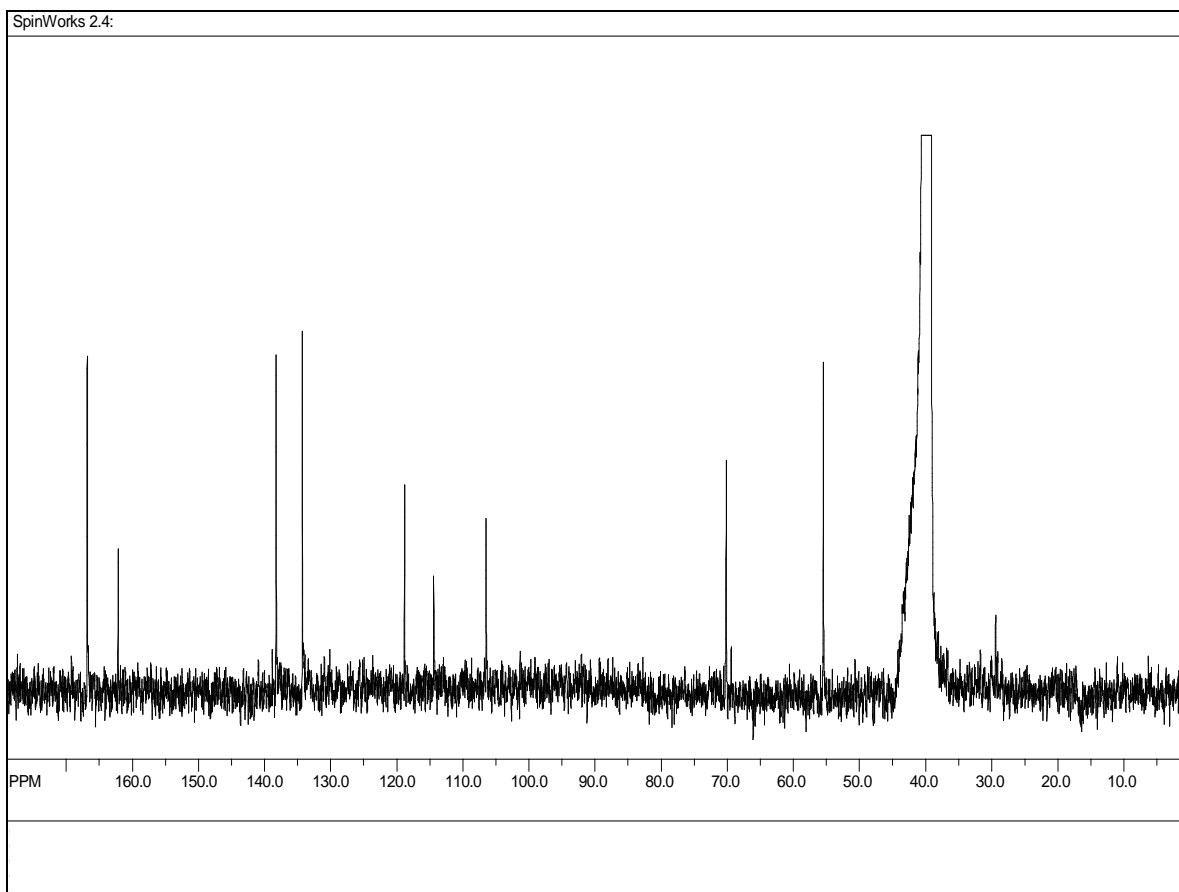


FIGURA E.3. Espectro ^{13}C RMN do ligante (3,5-Brsalen) utilizando como solvente DMSO deuterado e como padrão interno TMS.

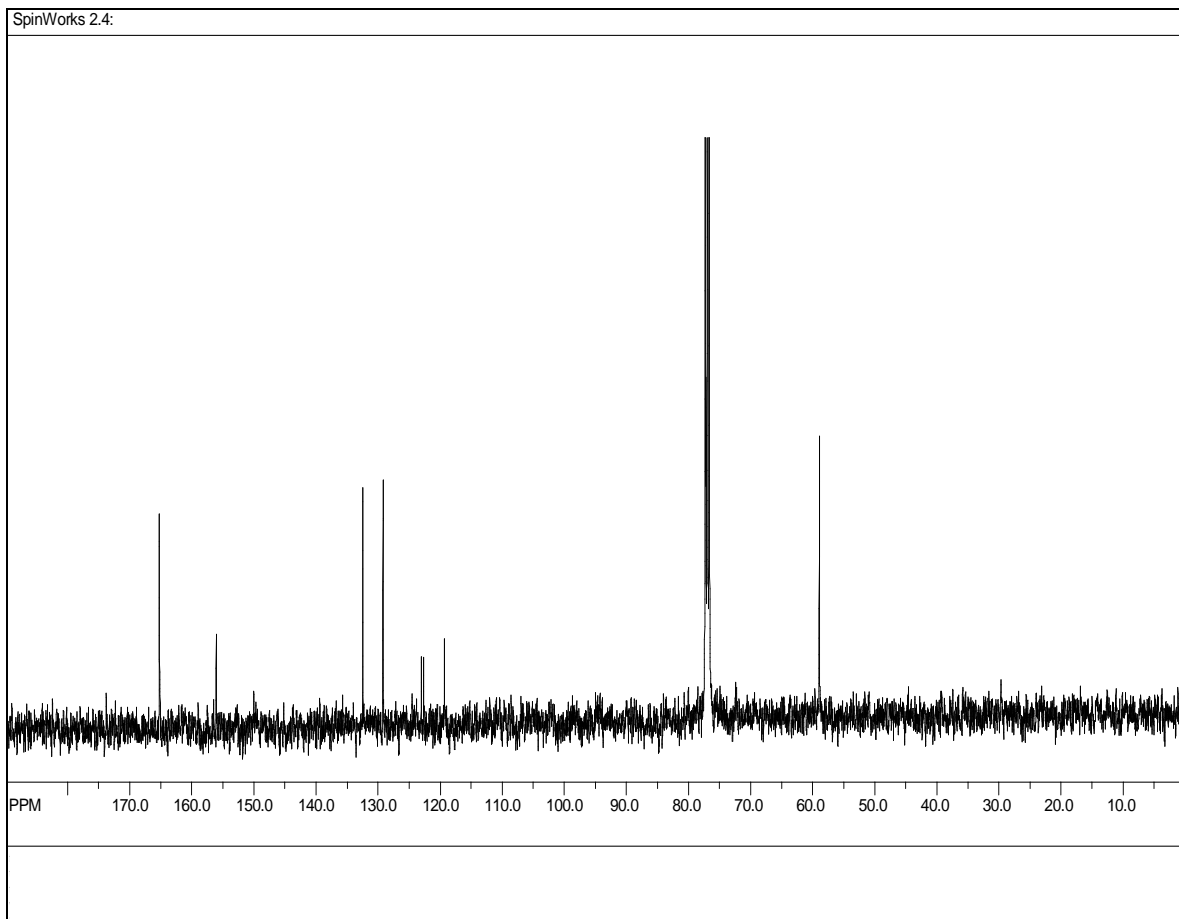


FIGURA E.4. Espectro ^{13}C RMN do ligante (3,5-DClalen) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

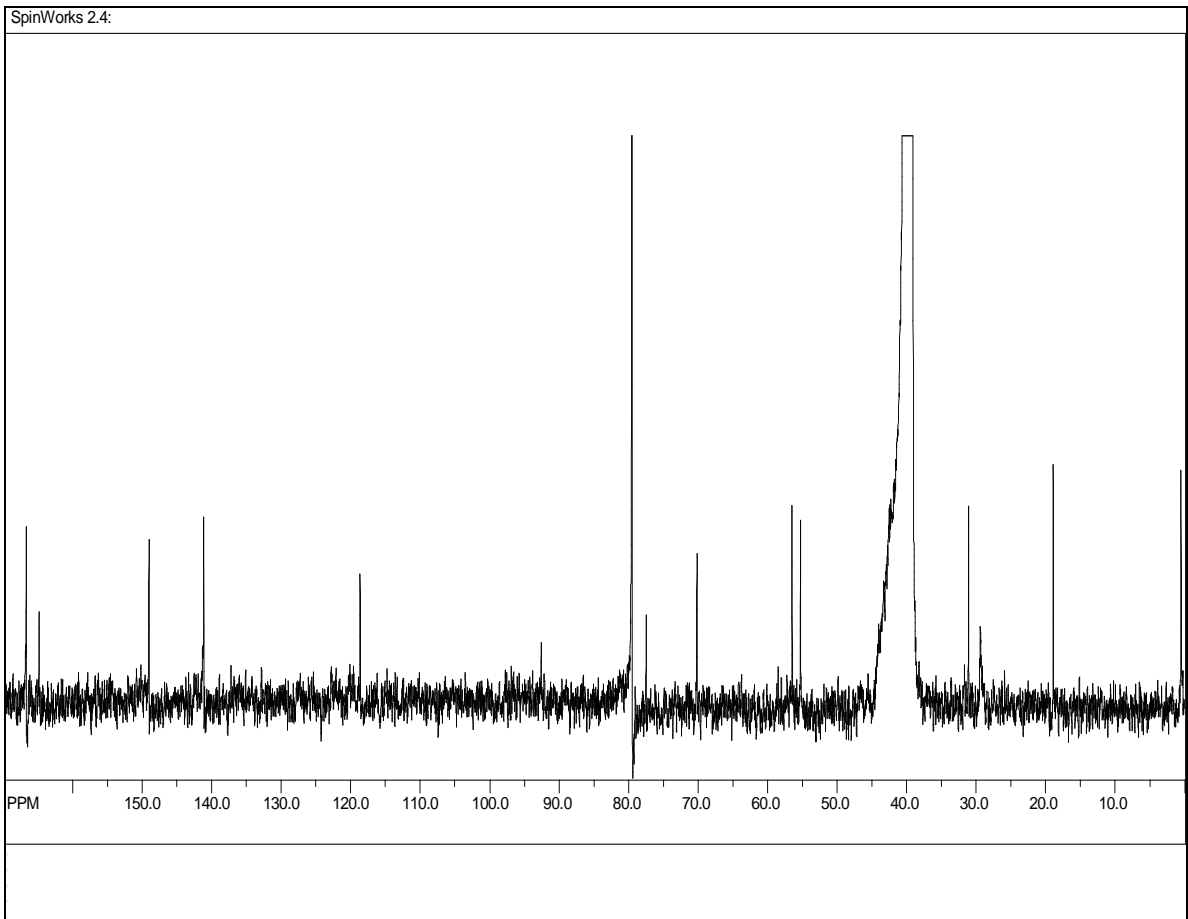


FIGURA E.5. Espectro ^{13}C RMN do ligante (3,5-Isalen) utilizando como solvente DMSO deuterado e como padrão interno TMS.

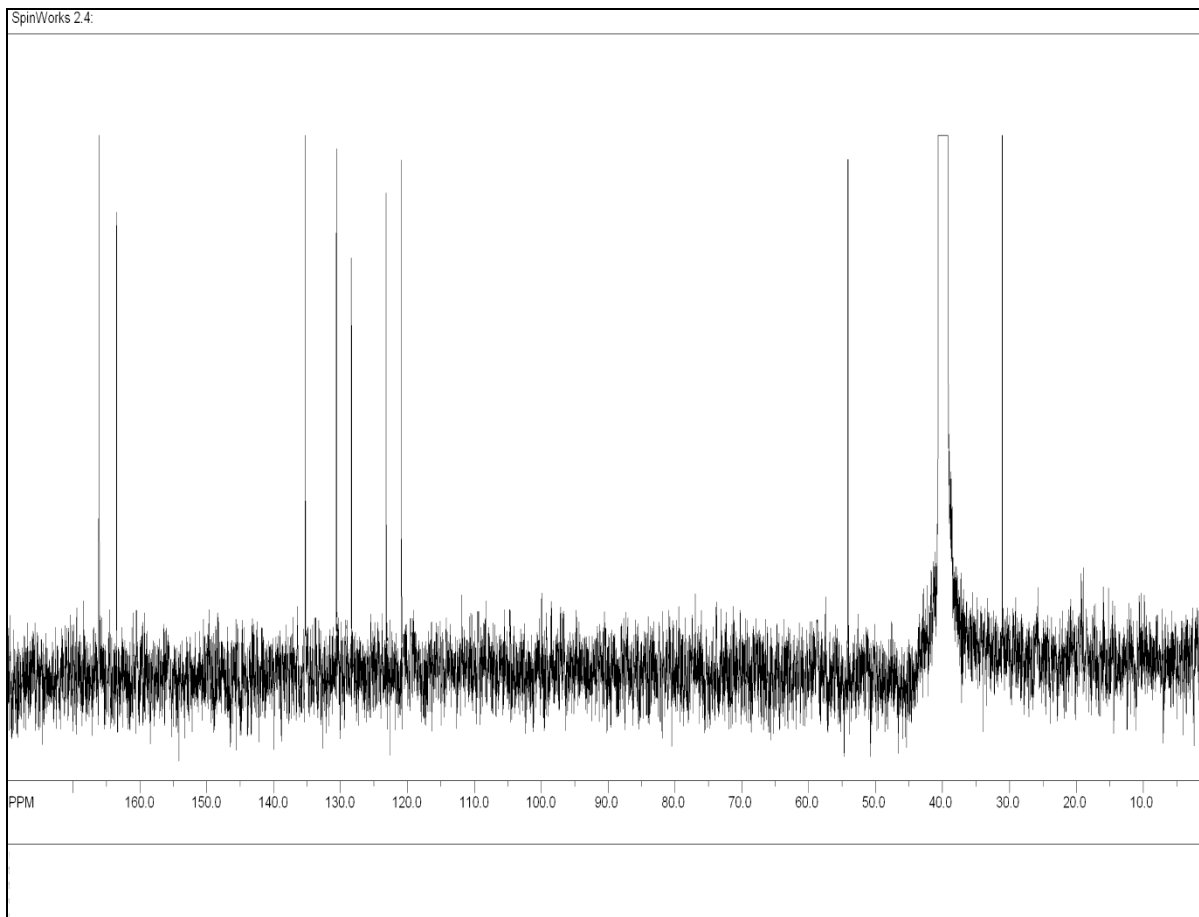


FIGURA E.6. Espectro ^{13}C RMN do ligante (5- NO_2 salen) utilizando como solvente DMSO deuterado e como padrão interno TMS.