

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Complexos de Cobre (II) com Bases de Schiff Tridentadas,
Tipo ONN e Tetrudentadas Simétricas e Assimétricas, Tipo
ONNO: Síntese e Caracterização e Estudos como
Catalisadores na Oxidação de Catecóis”

Luciana Batista de Paulo*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Edward Ralph Dockal
* bolsista Capes

São Carlos – SP
2011

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

P331cc

Paulo, Luciana Batista de.

Complexos de cobre (II) com bases de Schiff tridentadas, tipo ONN e tetradentadas simétricas e assimétricas, tipo ONNO : síntese e caracterização e estudos como catalisadores na oxidação de catecóis / Luciana Batista de Paulo. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

109 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

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

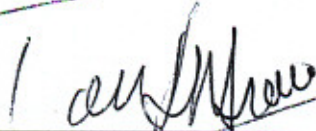
CDD: 546 (20^a)

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

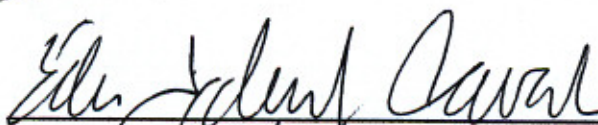
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata **Luciana Batista de Paulo**, realizada em 23 de março de 2011:*



Prof. Dr. Edward Ralph Dockal



Prof. Dr. Douglas Wagner Franco



Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro

Dedico este trabalho a duas pessoas muito especiais, meus pais Élio e Eliane, pelo incentivo, amor, dedicação, compreensão e por permitir que esse sonho se tornasse realidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre guiar meus passos.

Ao meu orientador Prof. Dockal, pelos ensinamentos, sabedoria, pela formação profissional e pela amizade sempre.

Aos meus irmãos Chris, Rei e Rafa, pelo companheirismo e amor.

Ao Diego, por estar sempre ao meu lado todos esses anos e por todo amor e atenção dedicados a mim.

À Moísa e ao Salsicha, pela amizade e carinho.

À toda minha família pelo apoio sempre.

Aos amigos do LSICC, pelo companheirismo e amizade, em especial ao Ricardo e ao Zé pelas inúmeras ajudas nas discussões e sugestões referentes ao trabalho.

Aos amigos do DQ, pelos momentos de descontração, em especial a Júlia, Vanessa, Inara e Carol.

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

Ao técnico Ademir, por sempre me ajudar e pela amizade.

À Luciana Vizzotto do laboratório de RMN.

A Capes pelo suporte financeiro.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

Obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS

^{13}C RMN – Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13

^1H RMN – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio

J – Constante de acoplamento

MeO – metoxi (CH_3O)

mmol – 1×10^{-3} mol

s – singleto

TMS – tetrametilsilano

δ - Deslocamento químico

DMSO- dimetilsulfóxido

Br-bromo

K_{cat} - constante catalítica

K_m - constante de Michaelis - Menten

IV – infravermelho

UV-vis – ultravioleta visível

d – duplete

m – multiplete

s – singleto

V_{max} – velocidade máxima

K_{cat}/K_m – eficiência catalítica

3,5-DTBC - 3,5-di-*tert*-butilcatecol

3,5-DTBQ - 3,5-di-*tert*butil-o-benzoquinona

ibCO - *Ipomoea batatas*

LISTA DE ABREVIATURAS

Ligantes tetradentados simétricos

Salen - N,N - etilenobis(salicilidenoimina)

3,5-Brsalen - N,N etilenobis(3,5-dibromosalicilidenoimina)

3,5-Br 4-MeOsalen - N,N etilenobis(3,5-dibromo 4-metoxisalicilidenoimina)

Complexos tetradentados simétricos

[Cu(salen)] - N,N etilenobis(salicilidenoiminato)cobre(II)

[Cu(3,5Brsalen)] - N,N etilenobis(3,5-dibromosalicilidenoiminato)cobre(II)

[Cu(3,5Br-4MeOsalen)]-N,Netilenobis(3,5-dibromo
4metoxisalicilidenoiminato)cobre(II)

Complexos tetradentados assimétricos

[Cu(3,5Brsalen)]_{ass} - N-3,5-dibromosalicilidenoiminato-N'-
etilenosalicilidenoiminatocobre(II)

[Cu(3,5Br 4MeOsalen)]_{ass} - N-3,5-dibromo 4MeOsalicilidenoiminato-N'-
etilenosalicilidenoiminatocobre(II)

[Cu(3,5Br 4MeO-3,5Br'salen)]_{ass} - N-3,5-dibromo 4MeOsalicilidenoiminato-N'-3,5-
dibromoetilenosalicilidenoiminatocobre(II)

Complexos tridentados

Cu(Hsalen)Im]ClO₄ - Perclorato de N - (etilenodiamina)- salicilidenoiminato-
imidazolcobre(II)

[Cu(3,5Br salen)Im]ClO₄ - Perclorato de N - (etilenodiamina)- 3,5-
dibromosalicilidenoiminato imidazolcobre(II)

[Cu(3,5Br4MeOsalen)Im]ClO₄ Perclorato de N - (etilenodiamina)- 3,5-dibromo
4MeOsalicilidenoiminato imidazolcobre(II)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Esquema da reação para obtenção de bases de Schiff	1
FIGURA 2: Estrutura do ligante simétrico tetradentado base de Schiff do tipo salen..	2
FIGURA 3: Exemplo de Base de Schiff contendo nitrogênio e enxofre como átomos doadores	2
FIGURA 4: Possíveis estruturas adotadas pelos ligantes bases de Schiff.....	3
FIGURA 5: Complexo de Mn-salen utilizado para investigar a influência dos substituintes	5
FIGURA 6: Estrutura do complexo bis (salicilaldimina) de cobre(II), sendo R=H	6
FIGURA 7: Estrutura do complexo de cobre(II) com uma base de Schiff β -cetoamina.	7
FIGURA 8: Estrutura geral do complexo N-N-bis (salicilideno) etilenodiamina de cobre(II).....	7
FIGURA 9: Complexo de Cu-salen utilizado em pesquisas com DNA	8
FIGURA 10: Caminho reação de oxigenação e oxidação catalisada pela Tirosinase e Catecol oxidase	10
FIGURA 11: Esfera de coordenação do centro dinuclear de cobre no estado met	12
Figura 12. Mecanismo proposto por Krebs e colaboradores na oxidação de catecóis pela ibCO	13
Figura 13. Mecanismo proposto por Solomon e colaboradores	14
FIGURA 14: Estrutura química dos ligantes tetradentados simétricos utilizados nesse trabalho.	16
FIGURA 15: Estruturas ligantes bases de Schiff, tipo ONNO: (a) salen; (b) 3,5-Br salen; (c) 3,5-Br 4MeOsalen.....	17

FIGURA 16: Estruturas dos complexos bases de Schiff tetradentados simétricos: (a) [Cu(salen)]; (b) [Cu(3,5Brsalen)]; (c) [Cu(3,5Br 4MeOsalen)].....	18
FIGURA 17: Estruturas dos complexos bases de Schiff tridentados: a)Cu(Hsalen)Im]ClO ₄ , (b) [Cu(3,5Brsalen)Im]ClO ₄ , (c) [Cu(3,5Br4MeOsalen)Im]ClO ₄	19
FIGURA18: Estruturas dos complexos bases de Schiff tetradentados assimétricos: (a) [Cu(3,5Brsalen)] _{ass} ; (b) [Cu(3,5Br4MeOsalen)] _{ass} ; (c) [Cu(3,5Br4MeO-3,5Br' salen)] _{ass}	20
FIGURA 19: Espectro vibracional ampliado na região do infravermelho para o ligante salen e seu respectivo complexo de cobre.	29
FIGURA 20: Sobreposição do espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o ligante salen e seu respectivo complexo de cobre, utilizando acetonitrila.....	31
FIGURA 21: Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexo [Cu (salen)] em duas concentrações diferentes utilizando acetonitrila.	31
FIGURA 22: Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante salen e seu respectivo complexo de cobre, utilizando DMSO.	32
FIGURA 23: Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexo [Cu (salen)] em duas concentrações diferentes utilizando DMSO.	32
FIGURA 24: Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante (3,5Br salen) e seu respectivo complexo de cobre.	34
FIGURA 25: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível, para o ligante 3,5-Br salen, medido em DMSO.....	37
FIGURA 26: Espectro eletrônico saturado na região do ultravioleta-visível, para o ligante (3,5-Br salen), medido em acetonitrila.	37

FIGURA 27: Espectro eletrônico saturado na região do ultravioleta-visível, para o complexo [Cu (3,5-Br salen)], medido em acetonitrila.....	38
FIGURA 28: Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante 3,5Br 4MeO salen e seu respectivo complexo de cobre.....	40
FIGURA 29: Sobreposição do espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o ligante 3,5Br4MeO salen e seu respectivo complexo de cobre.....	42
FIGURA 30: Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexo [Cu (3,5Br 4MeOsalen)] em duas concentrações diferentes.....	42
FIGURA 31: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o ligante (3,5Br 4MeOsalen), medidos em acetonitrila.	43
FIGURA 32: Espectro eletrônico saturado na região do ultravioleta-visível para o complexo [Cu (3,5Br 4MeOsalen)] medido em acetonitrila.	43
FIGURA 33: Espectro vibracional na região do infravermelho para complexo de cobre tridentado.	47
FIGURA 34: Espectro vibracional na região do infravermelho para complexo de cobre tridentado 3,5Br4MeO.	48
FIGURA 35: Espectro vibracional na região do infravermelho para complexo de cobre tridentado 3,5Br.....	48
FIGURA 36: Espectro eletrônico do complexo [Cu(Hsalen)Im]ClO ₄ e a sobreposição da banda dd.	51
FIGURA 37: Espectro eletrônico do complexo Cu(3,5Br4MeOsalen)Im]ClO ₄ e a sobreposição da banda dd.	51
FIGURA 38: Espectro eletrônico do complexo [Cu(3,5Brsalen)Im]ClO ₄ e a sobreposição da banda dd.	52
FIGURA 39: Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo assimétrico [Cu(3,5Br salen)] _{ass}	54

FIGURA 40: Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo assimétrico [Cu(3,5Br 4MeOsalen)] _{ass}	55
FIGURA 41: Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo assimétrico [Cu(3,5Br-3,5Br 4MeOsalen)] _{ass}	55
FIGURA 42: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível, para o complexo assimétrico [Cu (3,5Brsalen)], medido em DMSO.....	58
FIGURA 43: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível, para o complexo assimétrico [Cu (3,5Br4MeOsalen)], medido em DMSO.	58
FIGURA 44: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível, para o complexo assimétrico [Cu (3,5Br-3,5Br4MeOsalen)], medido em DMSO.	59
FIGURA 45: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível, para o complexo assimétrico [Cu (3,5Br4MeOsalen)], medido em acetonitrila.....	60
FIGURA 46: Espectro eletrônico saturado na região do ultravioleta-visível, para complexo assimétrico [Cu (3,5Br salen)], medido em acetonitrila.	60
FIGURA 47: Espectro eletrônico saturado na região do ultravioleta-visível, para complexo tetradentado assimétrico [Cu(3,5Br-3,5Br4MeOsalen)] medido em acetonitrila.....	61
FIGURA 48: Espectro de RMN ¹ H do ligante salen utilizando como solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.....	63
FIGURA 49: Espectro de RMN ¹ H do ligante 3,5Brsalen utilizando como solvente DMSO-d ₆ e como padrão interno TMS.....	64
FIGURA 50: Espectro de RMN ¹³ C do ligante salen utilizando como solvente CDCl ₃ e como padrão interno TMS.....	66
FIGURA 51: Espectro de RMN ¹³ C do ligante 3,5Brsalen utilizando como solvente DMSO-d ₆ e como padrão interno TMS.....	67

FIGURA 52: Esquema ilustrativo para a reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC	69
FIGURA 53: Gráfico da cinética de reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC.....	70
FIGURA 54: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo [Cu(salen)], mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4}$ M substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4}$ M substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3}$ M substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3}$ M substrato; [complexo] = $6,62 \times 10^{-6}$ M.....	71
Figura 55. Dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para os complexo [Cu(salen)] em solução a 25°C. Condições: [3,5-DTBC] = $4,97 \times 10^{-4}$ M substrato; $9,94 \times 10^{-4}$ M substrato; $1,49 \times 10^{-3}$ M substrato; $1,98 \times 10^{-3}$ M substrato; [complexo] = $6,62 \times 10^{-6}$ M.	73
FIGURA 56: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo [Cu(salen)], mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: [substrato] = $9,95 \times 10^{-3}$ M; [complexo] = (a) $1,66 \times 10^{-6}$ M; (b) $3,32 \times 10^{-6}$ M; (c) $4,98 \times 10^{-6}$ M; (d) $6,62 \times 10^{-6}$ M.	75
Figura 57. Dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para os complexo [Cu(salen)] em solução a 25°C. Condições: [substrato] = $9,95 \times 10^{-3}$ M; [complexo] = (a) $1,66 \times 10^{-6}$ M; (b) $3,32 \times 10^{-6}$ M; (c) $4,98 \times 10^{-6}$ M; (d) $6,62 \times 10^{-6}$ M.....	77
FIGURA 58: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo simétrico [Cu(3,5Br4Meosalen)], mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4}$ M substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4}$ M substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3}$ M substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3}$ M substrato; [complexo] = $6,62 \times 10^{-6}$ M.....	89
FIGURA 59: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico [Cu(3,5Brsalen)] _{ass} , mantendo constante sua concentração e variando a do	

substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{M}$90

FIGURA 60: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeOsalen})]_{\text{ass}}$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{M}$91

FIGURA 61: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeO}-3,5\text{Br}'\text{salen})]_{\text{ass}}$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{M}$92

FIGURA 62: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(\text{Hsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{M}$93

FIGURA 63: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{M}$94

FIGURA 64: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeOsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{M}$95

FIGURA 65: Gráfico da dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para os complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})]_{\text{ass}}$ em solução a 25°C . Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{M}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{M}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{M}$97

FIGURA 66: Gráfico da linearização de Lineweaver-Burk para o complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})]_{\text{ass}}$. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4}\text{M}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4}\text{M}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3}\text{M}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3}\text{M}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6}\text{M}$97

FIGURA 67: Gráfico da dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para os complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}4\text{MeO}-3,5\text{Br}'\text{salen})]_{\text{ass}}$ em solução a 25°C . Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4}\text{M}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4}\text{M}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3}\text{M}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3}\text{M}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6}\text{M}$98

FIGURA 68: Gráfico da linearização de Lineweaver-Burk para o complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}4\text{MeO}-3,5\text{Br}'\text{salen})]_{\text{ass}}$. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4}\text{M}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4}\text{M}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3}\text{M}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3}\text{M}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6}\text{M}$98

FIGURA 69: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo simétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}4\text{MeOsalen})]$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3}\text{M}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6}\text{M}$; (b) $3,32 \times 10^{-6}\text{M}$; (c) $4,98 \times 10^{-6}\text{M}$; (d) $6,62 \times 10^{-6}\text{M}$ 100

FIGURA 70: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})]_{\text{ass}}$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3}\text{M}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6}\text{M}$; (b) $3,32 \times 10^{-6}\text{M}$; (c) $4,98 \times 10^{-6}\text{M}$; (d) $6,62 \times 10^{-6}\text{M}$ 101

FIGURA 71: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}4\text{MeOsalen})]_{\text{ass}}$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3}\text{M}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6}\text{M}$; (b) $3,32 \times 10^{-6}\text{M}$; (c) $4,98 \times 10^{-6}\text{M}$; (d) $6,62 \times 10^{-6}\text{M}$ 102

FIGURA 72: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico $[\text{Cu}(\text{3,5Br}_4\text{MeO-3,5Br'salen})]_{\text{ass}}$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{M}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{M}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{M}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{M}$ 103

FIGURA 73: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(\text{Hsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{M}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{M}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{M}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{M}$ 104

FIGURA 74: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(\text{3,5Brsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{M}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{M}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{M}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{M}$ 105

FIGURA 75: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(\text{3,5Br}_4\text{MeOsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{M}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{M}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{M}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{M}$ 106

FIGURA 76: Gráfico da dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para o complexo assimétrico $[\text{Cu}(\text{3,5Brsalen})]_{\text{ass}}$ em solução a 25°C . Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{M}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{M}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{M}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{M}$ 108

FIGURA 77: Gráfico da linearização de Lineweaver-Burk para o complexo assimétrico $[\text{Cu}(\text{3,5Brsalen})]_{\text{ass}}$. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{M}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{M}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{M}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{M}$ 108

FIGURA 78: Gráfico da dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para o complexo tridentado $[\text{Cu}(\text{3,5Bralen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, em

solução a 25°C. Condições: [substrato] = $9,95 \times 10^{-3} \text{M}$; [complexo] = (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{M}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{M}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{M}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{M}$ 109

FIGURA 79: Gráfico da linearização de Lineweaver-Burk para o complexo tridentado [Cu(3,5Bralen)Im]ClO₄. Condições: [substrato] = $9,95 \times 10^{-3} \text{M}$; [complexo] = (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{M}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{M}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{M}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{M}$ 109

LISTA DE TABELA

TABELA 1: Resultados do Ponto de Fusão, Rendimento da Síntese e Análise Elementar para os ligantes e complexos tetradentados simétricos.....	27
TABELA 2. Condutividades Molares obtidas para soluções dos complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO a temperatura de 25°C	28
TABELA 3: Dados de solubilidade dos compostos tetradentados simétricos.	28
TABELA 4: Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo [Cu (salen)] com seu respectivo ligante.	30
TABELA 5. Atribuições para as bandas observadas no espectro de U.V-visível, em acetonitrila, do ligante salen e seu respectivo complexo de cobre de acordo com a literatura.	33
TABELA 6. Atribuições para as bandas observadas no espectro de U.V-visível, em DMSO, do ligante salen e seu respectivo complexo de cobre de acordo com a literatura.	33
TABELA 7. Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo [Cu (3,5Brsalen)] com seu respectivo ligante de acordo com a literatura.....	36
TABELA 8. Atribuições de acordo com a literatura, para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para o ligante e complexo, medidos em acetonitrila. ...	38
TABELA 9. Atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligantes, medidos em DMSO.....	39
TABELA 10. Picos observados nos espectros na região do infravermelho para o ligante 3,5Br4MeOsalen e seu respectivo complexo de cobre, e suas atribuições de acordo com a literatura.....	41

TABELA 11. Atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligantes e complexos, medidos em DMSO.....	43
TABELA 12. Atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligante e complexos medidos em acetonitrila. (.....)	44
Tabela 13: Resultados do Rendimento da Síntese e Análise Elementar para os complexos tridentados.	45
Tabela 14. Condutividades Molares obtidas para soluções dos complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO a temperatura de 25°C	46
Tabela 15: Dados de solubilidade dos complexos tridentados.....	46
TABELA 16. Alguns picos observados na região do infravermelho para os complexos tridentados, e as tentativas de atribuições destes picos com base na literatura	50
TABELA 17. Atribuições para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os complexos tridentados, utilizando acetonitrila como solvente	52
TABELA 18: Resultados do Ponto de Fusão, Rendimento da Síntese e Análise Elementar para os complexos tetradentados assimétricos.	53
TABELA 19. Condutividades Molares obtidas para soluções dos complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO a temperatura de 25°C	53
TABELA 20: Dados de solubilidade dos compostos tetradentados assimétricos.....	54
TABELA 21. Alguns picos observados na região do infravermelho para os complexos tetradentados assimétricos, e as tentativas de atribuições destes picos com base na literatura	57
TABELA 22. Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível, do complexo tetradentado assimétrico com o complexo simétrico sem substituição, medidos em DMSO.	59

TABELA 23. Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível, do complexo tetradentado assimétrico com o complexo simétrico de mesma substituição, medidos em DMSO.....	60
TABELA 24. Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível, do complexo tetradentado assimétrico com o complexo simétrico de mesma substituição, medidos em acetonitrila.....	61
TABELA 25: Atribuições para os espectros de ^1H RMN do ligante salen, utilizando como solvente CDCl_3 , com tetrametilsilano como padrão interno (deslocamentos químicos em ppm).....	63
TABELA 26: Atribuições para os espectros de ^1H RMN dos ligante 3,5Brsalen, utilizando como solvente DMSO-d_6 , com tetrametilsilano como padrão interno (deslocamentos químicos em ppm).....	64
TABELA 27: Atribuições para os espectros de ^{13}C RMN do ligante salen, utilizando como solvente CDCl_3 , com tetrametilsilano como padrão interno (deslocamentos químicos em ppm).....	66
TABELA 28: Atribuições para os espectros de ^{13}C RMN do ligante 3,5Brsalen, utilizando como solvente DMSO-d_6 , com tetrametilsilano como padrão interno (deslocamentos químicos em ppm).....	67
TABELA 29: Constantes de velocidade obtidas para os complexos, variando a concentração do substrato	72
TABELA 30: Parâmetros cinéticos para a reação de oxidação do 3,5-DTBC promovida pelos complexos a 25°C	73
TABELA 31: Constantes de velocidade obtidas para os complexos, mantendo constantes a concentração do substrato.	76
TABELA 32: Parâmetros cinéticos para a reação de oxidação do 3,5-DTBC promovida pelos complexos a 25°C	77

RESUMO

Complexos de Cobre (II) com Bases de Schiff Tridentadas, Tipo ONN e Tetrudentadas Simétricas e Assimétricas, Tipo ONNO: Síntese e Caracterização e Estudos como Catalisadores na Oxidação de Catecóis. Os complexos do tipo salen são uma classe importante dos compostos de coordenação e são utilizados como catalisadores em vários sistemas homogêneos e heterogêneos. Complexos de metais de transição têm participação em muitos processos químicos, o que torna o estudo desses muito interessantes. Pesquisas mostram que os complexos de salen [salen= N,N'-etilenobis(salicilidenoamina)] são catalisadores eficientes. Alguns compostos deste tipo foram investigados como catalisadores na oxidação de catecol. Foram sintetizados nesse trabalho três tipos de compostos, os ligantes e complexos tetrudentados simétricos; os complexos tridentados; e os complexos tetrudentados assimétricos. As séries apresentaram rendimentos satisfatórios. Os compostos sintetizados nesse trabalho foram caracterizados por ponto de fusão, análise elementar, espectroscopia vibracional na região do IV, espectroscopia de absorção na região do UV-vis, medidas de condutividade e solubilidade. Os ligantes foram caracterizados também por Ressonância Magnética Nuclear. A partir dessas caracterizações, foram feitas comparações com respeito aos efeitos dos substituintes no anel aromático dentro de uma mesma série de compostos e também foram comparados os resultados obtidos para as diferentes séries do trabalho. A cinética foi realizada em um espectrofotômetro, acompanhando-se a formação do produto derivado da oxidação do 3,5-di-*terc*-Butilcatecol em 400 nm. Dentre os complexos que apresentaram atividade catalítica estão o complexo simétrico [Cu(salen)], $k_{\text{cat}} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $V_{\text{max}} = 1,74 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e os complexos assimétricos, [Cu(3,5Brsalen)], $k_{\text{cat}} = 4,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $V_{\text{max}} = 2,72 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e [Cu(3,5Br4MeO-3,5Br'salen)], $k_{\text{cat}} = 5,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $V_{\text{max}} = 3,39 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

ABSTRACT

Complexes of Copper (II) with ONN type tridentate Schiff bases and type ONNO tetradentate symmetric and asymmetric: Synthesis and Characterization Studies and as catalysts in the oxidation of catechols. Salen-type complexes are an important class of coordination compounds and are used as catalysts in various homogeneous and heterogeneous systems. Complexes of transition metals participate in many chemical processes, which make the study of these complexes very interesting. Research shows that the complexes of salen [salen = N, N'-ethylenebis (salicylidenoamina)] are efficient catalysts. Some compounds of this type have been investigated as catalysts for the oxidation of catechol. In this work three types of compounds the tetradentate ligands and symmetrical complexes, tridentate complexes and the asymmetric tetradentate complex, were synthesized. The series provided satisfactory yields. The compounds synthesized in this work were characterized by melting point, elemental analysis, vibrational spectroscopy in the IR region, absorption spectra in the UV-vis, conductivity measurements and solubility. The ligands were also characterized by nuclear magnetic resonance. From these characterizations, comparisons were made with respect to the effects of the substituents on the aromatic ring within the same series of compounds and also compared the results obtained for different lines of work. The kinetics was performed using a spectrophotometer, following the formation of the product derived from oxidation of 3,5-di-*tert*-butylcatechol at 400 nm. Among the complexes showed catalytic activity are the symmetrical complex [Cu (salen)], $k_{\text{cat}} = 2.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $V_{\text{max}} = 1.74 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and the complex asymmetric [Cu (3.5 Brsalen)]_{ass}, $k_{\text{cat}} = 4.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $V_{\text{max}} = 2.72 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and [Cu (3.5 Br₄MeO-3, 5Br'salen)]_{ass}, $k_{\text{cat}} = 5.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $V_{\text{max}} = 3.39 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	I
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELA.....	XII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. BASES DE SCHIFF E SUAS APLICAÇÕES	1
1.2. COMPLEXOS DE BASES DE SCHIFF	4
1.3. ALGUNS ASPECTOS DO COBRE	5
1.4. COMPLEXOS BASES DE SCHIFF DE COBRE(II): HISTÓRICO E APLICAÇÕES	6
1.5. PROTEÍNAS.....	9
1.6. CATECOL	10
1.6.1. CATECOL OXIDASE.....	11
1.6.2. HISTÓRICO DO USO COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ATIVIDADE CATECOLASE.....	14
2. OBJETIVOS	16
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	17
3.1. SÍNTESE DOS LIGANTES TETRADENTADOS SIMÉTRICOS (BASES DE SCHIFF).....	17
3.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS TETRADENTADOS SIMÉTRIOS	17
3.3. SÍNTESE DOS COMPLEXOS TRIDENTADOS	18
3.4. SÍNTESE DOS COMPLEXOS TETRADENTADOS ASSIMÉTRICOS	19
3.5. INSTRUMENTAÇÃO	20
3.6. ESTUDOS CINÉTICOS	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. COMPOSTOS TETRADENTADOS SIMÉTRICOS	24
4.1.1. ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	24
4.1.2. ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL. 25	
4.1.3. DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO PARA OS COMPOSTOS TETRADENTADOS SIMÉTRICOS.....	27
4.1.4. LIGANTE SALEN E COMPLEXO COBRE SALEN	28
4.1.4.1. ESPECTROS VIBRACIONAIS NO I.V	29
4.1.4.2. ESPECTROS ELETRÔNICOS NO U.V	31
4.1.5. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE BROMO NAS POSIÇÕES 3,5 E SEU RESPECTIVO COMPLEXO DE COBRE. 34	
4.1.5.1. ESPECTROS VIBRACIONAIS NO I.V	34
4.1.5.2. ESPECTROS ELETRÔNICOS NO UV	36
4.1.6. LIGANTE SALEN COM SUBSTITUINTE BROMO NAS POSIÇÕES 3,5 E SUBSTITUINTE METOXI NA POSIÇÃO 4, E SEU RESPECTIVO COMPLEXO DE COBRE.	39
4.1.6.1. ESPECTROS VIBRACIONAIS NO I.V.	39

4.1.6.2.	ESPECTROS ELETRÔNICOS NO U.V.	42
4.2.	COMPOSTOS TRIDENTADOS.....	45
4.2.1.	DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO PARA OS COMPLEXOS TRIDENTADOS	45
4.2.2.	ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	46
4.2.3.	ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL. 51	
4.3.	COMPOSTOS TETRADENTADOS ASSIMÉTRICOS	53
4.3.1.	DADOS GERAIS DE CARACTERIZAÇÃO PARA OS COMPLEXOS TETRADENTADOS ASSIMÉTRICOS	53
4.3.2.	ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	54
4.3.3.	ANÁLISE GERAL DOS VALORES DE ABSORÇÃO ENCONTRADOS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL 58	
4.4.	ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	61
4.4.1.	ANÁLISES DOS ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H RMN)	62
4.4.2.	ANÁLISES DOS ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO (^{13}C RMN).....	65
4.5.	CINÉTICAS	68
4.5.1.	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO 3,5-DTBC	70
4.5.2.	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO COMPLEXO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO 3,5-DTBC	74
5.	CONCLUSÕES	78
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	79
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
	APÊNDICE A	88
	GRÁFICOS PONTOS COLETADOS NO ESTUDO CINÉTICO DOS COMPLEXOS MANTENDO CONSTANTE SUA CONCENTRAÇÃO E VARIANDO A DO SUBSTRATO	88
	APÊNDICE B	96
	GRÁFICOS TRATADOS COM O MODELO DE MICHAELIS-MENTEN, COM AJUSTE DOS DADOS PELO MÉTODO DA LINEARIZAÇÃO DE LINEWEAVER-BURK (VARIANDO A CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO)	96
	APÊNDICE C.....	99
	GRÁFICOS PONTOS COLETADOS NO ESTUDO CINÉTICO DOS COMPLEXOS VARIANDO SUA CONCENTRAÇÃO E MANTENDO CONSTANTE A DO SUBSTRATO	99
	APÊNDICE D	107
	GRÁFICOS TRATADOS COM O MODELO DE MICHAELIS-MENTEN, COM AJUSTE DOS DADOS PELO MÉTODO DA LINEARIZAÇÃO DE LINEWEAVER-BURK (VARIANDO A CONCENTRAÇÃO DO COMPLEXO)	107

1. INTRODUÇÃO

Bases de Schiff são compostos que apresentam em sua estrutura, um grupo imina ou azometano (-RC=N-). Essas bases são formadas pela condensação de uma amina primária com um composto que contenha um grupo carbonila ativo.

Devido à versatilidade de suas propriedades estéricas e eletrônicas, as quais podem ser modificadas escolhendo as aminas apropriadas e os substituintes no anel aromático carbonilado ou os substituintes na cadeia alifática de carbonilas ativas, os ligantes do tipo base de Schiff, apresentam aplicações nas mais diversas áreas.

1.1. Bases de Schiff e suas aplicações

Hugo Schiff, em 1864, descreveu a condensação entre um aldeído e uma amina, levando ao que ele denominou base de Schiff (Figura 1). Os ligantes de bases de Schiff são capazes de se coordenar com metais através do nitrogênio imínico e outros grupos, geralmente ligados ao aldeído. Os sítios de ligação mais comumente encontrados são os átomos de nitrogênio e oxigênio, mas também se pode encontrar o enxofre como fonte de elétrons livres. Esses ligantes são considerados “ligantes privilegiados”, devido à facilidade com que são sintetizados (Cozzi, 2004).

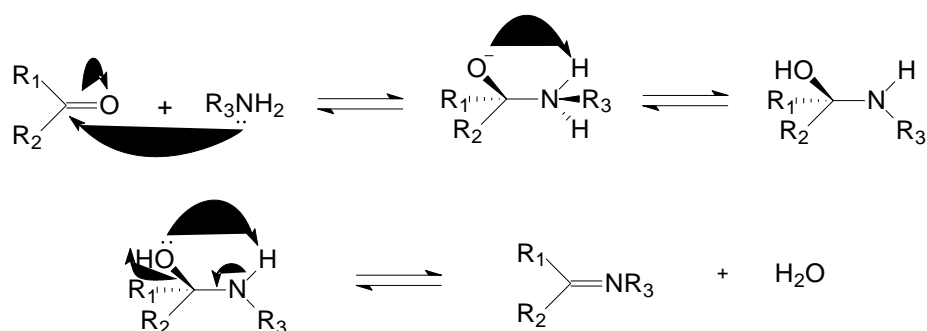


FIGURA 1: Esquema da reação para obtenção de bases de Schiff (Carey *et al*, 2000).

Estes ligantes são muito versáteis representando um importante papel na química de coordenação. Podem apresentar-se nas formas mono, bi, tri, tetra, penta, hexadentada entre outras, além disso, podem dar origem a complexos estáveis mono ou binucleares com a maioria dos metais de transição (Cozzi, 2004).

Uma característica desses ligantes é a capacidade de estabilizar diferentes metais em vários estados de oxidação, controlando o desempenho dos metais em várias transformações catalíticas. (Cozzi, 2004).

Uma classe de bases de Schiff bastante conhecida é a do salen (N,N etilenobissalicilidenoamina). Esse termo foi inicialmente utilizado para descrever as bases de Schiff tetradentadas derivadas de etilenodiamina, representada na Figura 2. Estes ligantes simétricos possuem grupos funcionais hidroxila na posição orto ao grupo imino, podendo formar, depois de metalados, anéis quelatos de cinco ou seis membros, os quais contêm dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio no sítio de coordenação, ONNO (Cozzi, 2004). Além de apresentar esses átomos como espécies doadoras de elétrons, as bases de Schiff podem ter em suas estruturas átomos de nitrogênio e enxofre conforme exemplo da Figura 3 (Martin *et al.*, 1991).

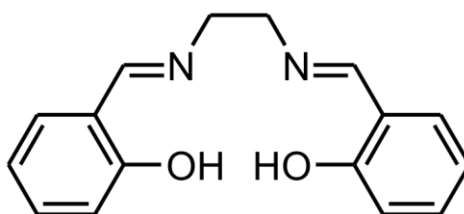


FIGURA 2: Estrutura do ligante simétrico tetradentado base de Schiff do tipo salen (Cozzi, 2004).

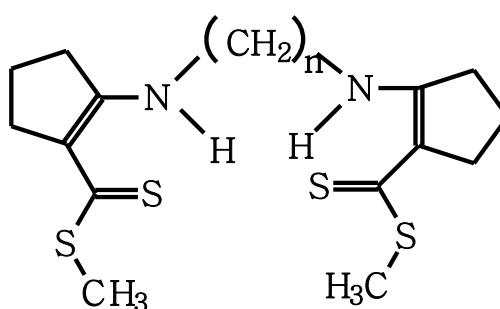


FIGURA 3: Exemplo de Base de Schiff contendo nitrogênio e enxofre como átomos doadores (Martin *et al.*, 1991).

Ueno & Martell (1955), através de estudos na região do infravermelho sugerem que compostos derivados de acetilacetona e etilenodiamina apresentam um equilíbrio tautomérico entre as formas enol-imina (I) e ceto-amina (II), ilustradas na Figura 4.

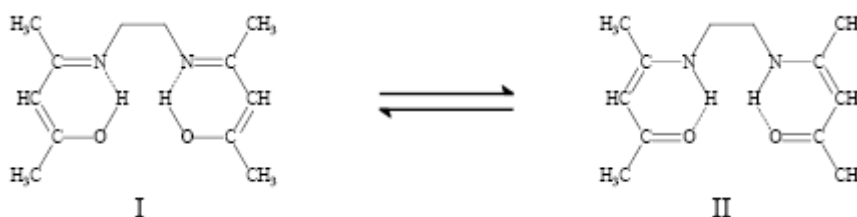


FIGURA 4: Possíveis estruturas adotadas pelos ligantes bases de Schiff (Ueno & Martell, 1955).

Segundo estudos mais recentes, as bases de Schiff podem exibir isomerismo entre as formas enol-imina e ceto-imina dependendo das ligações de hidrogênio intramolecular. Salicilaldiminas sempre se apresentam na forma enol-imina, em solução, com poucas exceções. O tautômero dominante depende do tipo de precursor carbonílico utilizado e não da estereoquímica da molécula ou do substituinte do nitrogênio imínico (Yildiz *et al*, 1998; Nazir *et al*, 2000).

A posição de equilíbrio tautomérico é fortemente afetada pelo solvente; solventes não polares favorecem a forma ceto-amina pela ausência de interações entre o ligante e o solvente; já em solventes polares ocorrem interações dos grupos polares do ligante com as moléculas do solvente, favorecendo assim a forma tautomérica enol-imina (Demirelli *et al*, 2006).

Os ligantes bases de Schiff tipo salen possuem diversas aplicações, dentre elas o fotocromismo e termocromismo. O fotocromismo ocorre nesses compostos por transferência do hidrogênio intramolecular (Ünver *et al*, 2005).

As bases de Schiff, são importantes intermediários na síntese de compostos bioativos como as β -Lactamas (Venturini *et al*, 2002; Taggi *et al*, 2002; Delpiccolo *et al*, 2002); possuem resultados significativos em testes de atividades biológicas como antibacteriana, antifúngica, antimicrobiana e antitumoral (Jarrahpour *et al*, 2004); apresentam atividade na inibição do adenovírus tipo 5 (AD 5) e frente ao vírus herpes simplex tipo 1 (HSV-1) (Das *et al*, 1999). São utilizados também como reagente cromogênico para determinação de níquel em alimentos. (Fakhari *et al*, 2005).

Wang *et al*, (2001), descobriram a indução de aldeídos para formação de bases de Schiff no DNA. Esses aldeídos são conhecidos como mutagênicos e são capazes de promover aberrações cromossômicas em células de mamíferos em meio de cultura. Também foram detectadas em células sanguíneas humanas a

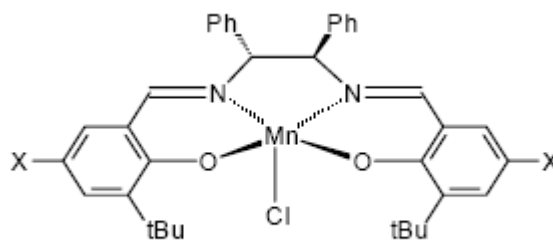
presença de adutos de acetaldeído de guanina com estrutura de base de Schiff, que pode estar relacionado com os efeitos carcinogênicos do álcool (Onuki *et al*, 2002).

1.2. Complexos de bases de Schiff

Complexos do tipo salen são uma classe fundamental de compostos da química de coordenação conhecidos desde 1931 (HOLM *et al*, 1966). A partir de 1990, quando os grupos de pesquisa de Jacobsen e Katsuki (Palucki *et al*, 1998; Katsuki, 1995) descobriram a epoxidação enantiosseletiva de olefinas utilizando complexos de Mn(salen) como catalisadores, o interesse por esses compostos se intensificou. Desde então, uma grande quantidade de complexos do tipo salen vem sendo estudados.

Os complexos de bases de Schiff são muito estáveis o que pode vir a ser um fator de diminuição na eficiência de processos catalíticos. Esse fator pode ser eliminado com a introdução de substituintes volumosos próximos ao sítio de coordenação, eliminando assim a estabilidade e aumentando o desempenho catalítico do complexo. Nas reações de oxidação, o volume dos substituintes pode influenciar na entrada do substrato no complexo. Além desse fator, o tamanho e o estado de oxidação do metal também são importantes (Cozzi, 2004).

Os estudos dos efeitos eletrônicos dos substituintes no ligante salicilideno na reatividade de complexos salen são apresentados desde a década de 80. Jacobsen *et al* (1991) e Palucki *et al* (1998), demonstraram que a natureza eletrônica do substituinte na posição C5 e C5' influencia fortemente a enantiosseletividade. Complexos com grupos substituintes doadores de elétrons mostram maior enantiosseletividade que complexos com grupos retiradores de elétrons. Complexos com grupos retiradores de elétrons, como exemplo NO₂, aumentam a reatividade do complexo, enquanto grupos doadores de elétrons como OMe, diminuem a reatividade (Figura 5).



X= OMe, Me, H, Cl, NO₂

FIGURA 5: Complexo de Mn-salen utilizado para investigar a influência dos substituintes (Palucki et al, 1998).

1.3. Alguns aspectos do Cobre

O cobre é conhecido como o terceiro metal mais abundante em humanos após o ferro e o zinco. Os íons de cobre em sistemas biológicos são versáteis e cruciais para muitos processos biológicos. A maioria das enzimas que dependem do cobre para suas atividades foram estudadas, e todas catalisam a conversão metabólica em um processo oxidativo (Smith, 1998).

O cobre está ligado às proteínas do organismo, como metaloproteínas ou como enzimas. Pode-se citar como exemplo a *amino oxidase*, encontrada em tecidos ao longo do corpo. Esta utiliza um único centro de cobre(II) no sítio ativo da proteína para catalisar a oxidação aeróbica de aminas primárias (Dooley *et al*, 1998; Kilnman, 1996); a *plastocianina* é uma proteína azul de cobre, responsável pelo transporte de elétrons (Solomon *et al*, 1996); *citocromo c oxidase*, presente na mitocôndria, permite a formação do ATP (adenosina trifosfato) na produção de energia mitocondrial. A atividade dessa enzima é elevada em tecidos do cérebro, fígado, rim e maior no coração; a ceruloplasmina, também conhecida como *ferroxidase 1*, atua no metabolismo do ferro (Daniel, *et al*, 2004); a *tirosinase*, catalisa a conversão da tirosina para dopamina e a oxidação da dopamina para dopaquinona, etapas da síntese de melanina, pigmento responsável pela pigmentação da pele (Koval, *et al*, 2006).

A maioria destas enzimas catalisa reações de oxi-redução às quais tem oxigênio molecular como co-substrato. Uma disfunção dos mecanismos que controlam a variabilidade de íons metálicos essenciais tais como cobre e zinco, pode levar a severos efeitos na saúde humana. Tais defeitos no metabolismo do cobre são o centro de uma variedade de desordens genéticas fatais em humanos,

incluindo as doenças de Menkes e Wilson (O'Halloran *et al*, 1997; Sarkar, 2000). De fato, a química do cobre faz dele um participante ideal destas reações redox, por sua facilidade em mudar do estado cuproso para o cúprico (Gaetke & Chow, 2003).

Os complexos de cobre tetracoordenados podem adotar diferentes configurações, quadrado-planar ou tetraédrica, que podem sofrer distorções, tornando-se assim tetraédrica comprimida ($<109^\circ$), quadrado-coplanar (tetraédrica torcida) especialmente quando existem ligantes quelatos envolvidos.

1.4. Complexos bases de Schiff de cobre(II): Histórico e aplicações

Para alguns metais de transição, a coordenação com um grupo específico de ligantes resulta em complexos com atividade em uma extensão de sistemas catalíticos. Neste contexto geral, enquadram-se os complexos de cobre(II) com bases de Schiff do tipo salen.

Conhecidos desde o século XIX, os complexos de metais com bases de Schiff, são uma classe fundamental de compostos da química de coordenação. Ettlign *et al*, citado por Holm e colaboradores (1966), isolaram em 1840 o complexo bis (saliciladiiminas) de cobre(II) na forma de um sólido cristalino de cor verde pela reação de acetato de cobre, salicilaldeído em solução aquosa de amônia. A estrutura do complexo pode ser observada na Figura 6.

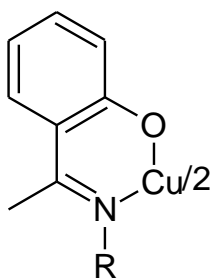


FIGURA 6: Estrutura do complexo bis (salicilaldiimina) de cobre(II), sendo R=H (Holm *et al*, 1966).

Utilizando os grupos fenil e aril como radicais R, em 1869, H. Schiff isolou compostos similares aos mostrados anteriormente na figura 6. Neste trabalho, o autor estabeleceu a rota sintética para a preparação desses complexos de saliciladiiminas através da reação do sal de metal, salicilaldeído e aminas primárias. Foram preparados também complexos pela condensação da uréia e do

salicilaldeído. Com isso, estabeleceram a estequiometria da reação metal ligante de 1:2 (Holm *et al*, 1966).

Em 1889, Combes sintetizou o primeiro complexo β -cetoamina, o qual foi isolado como um complexo de cobre extremamente estável (Figura 7). Delépine e colaboradores em 1899 prepararam complexos equivalentes aos sintetizados por Ettlíng (Figura 6), utilizando os grupos metil e benzil como radicais R pela reação de acetato metálico, salicilaldeído e aminas primárias em álcool, determinando também a estequiometria metal-ligante como sendo 1:2 (Holm *et al*, 1966).

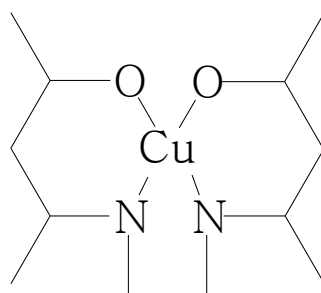


FIGURA 7: Estrutura do complexo de cobre(II) com uma base de Schiff β -cetoamina (Holm *et al*, 1966).

Pfeiffer e colaboradores (1931) reiniciaram, após um período de inatividade, o interesse por pesquisar e estudar a síntese de complexos bases de Schiff. Ainda no mesmo ano, Dubsy e Sokol isolaram o primeiro composto tipo salen de Cu(II) e Ni(II) e formularam suas estruturas. (Figura 8) (Holm *et al*, 1966).

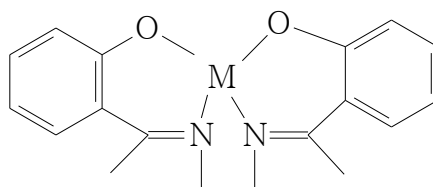


FIGURA 8: Estrutura geral do complexo N-N-bis (salicilideno) etilenodiamina de cobre(II) (Holm *et al*, 1966).

Os complexos de cobre com ligantes do tipo salen ou salen substituído têm sido amplamente estudados por sua habilidade em se ligar reversivelmente ao oxigênio, tendo aplicações que vão da catálise a atividades biológicas e industriais. Por isso, um estudo de suas propriedades e possíveis melhorias nos processos de síntese se fazem necessários (Danhesvar *et al*, 2003).

O estudo das propriedades, estrutura e reações dos complexos metal - salen tem sido foco de muitos pesquisadores, dando ênfase aos compostos de cobre(II). Outros têm dado uma grande atenção ao estudo da oxidação química de vários compostos com cobre - salen como catalisador (Samide *et al*, 1998).

Huang & Xi (1989), publicaram o uso de espécies de cobre(II), incluindo cobre(II)salen, para a oxidação catalítica de álcool para os correspondentes compostos carbonílicos. Em 1986, foi reportada a oxidação da hidroquinona a benzoquinona por complexos de cobre(II) com bases de Schiff. Em uma pesquisa a parte, Jiang & Xi (1991) empregaram cobre(II)salen e outros complexos, na presença de várias bases agindo como co-catalisadores, para a oxidação catalítica de ciclohexanol pelo oxigênio (Samide *et al*,1998)

Muitos grupos de pesquisa estudam a aplicação dos complexos de cobre(II)salen em reações bioquímicas. Routier *et al* (1996), investigaram a interação do complexo de Cu(II)-salen com o DNA e concluíram que este complexo pode induzir à quebra do DNA na presença de um agente redutor em ensaios realizados na clivagem de plasmídeos. Esses pesquisadores obtiveram 61% de eficiência. A Figura 9 mostra a estrutura do complexo utilizado nesse estudo.

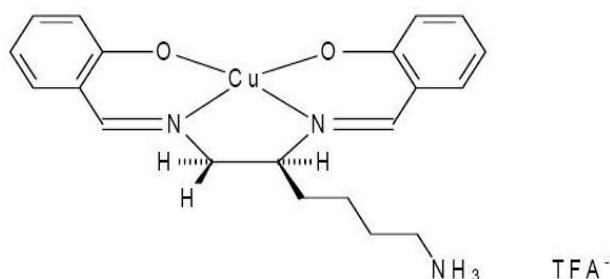


FIGURA 9: Complexo de Cu-salen utilizado em pesquisas com DNA (Routier *et al*, 1996).

Estes compostos têm sido utilizados como modelo para mimetizar a atividade biológica de metaloproteínas e enzimas, particularmente seus sítios ativos, por exemplo, a *galactose oxidase* (Routier *et al*, 1996).

O conhecimento de que os ligantes ao redor do íon metálico central nos sistemas naturais são não simétricos, despertou o interesse no design, síntese e caracterização de ligantes bases de Schiff dessimétricas que formam complexos com os metais de transição. É fato que os compostos assimétricos oferecem clara vantagem sobre os análogos simétricos na elucidação da geometria e composição

dos sítios ligantes nos íons metálicos em metaloproteínas e seletividade dos sistemas naturais com materiais sintéticos (Danhesvar *et al*, 2003).

Os compostos de cobre com bases de Schiff tridentadas são agentes quimioterápicos no combate a diversos tipos de câncer através da angiogênese (processo de formação de novos vasos sanguíneos) (Routier *et al*, 1996), o qual tem despertado interesse, por apresentar um grande potencial em termos de novas terapias no tratamento do câncer.

A oxidação de substratos orgânicos pelo oxigênio molecular sob condições brandas é de grande interesse industrial e de processos sintéticos do ponto de vista econômico e ambiental. A síntese e pesquisa dos complexos modelos funcionais de metaloenzimas com atividade de *catecol oxigenase* ou de *catecol oxidase* é conseqüentemente de grande promessa para o desenvolvimento de novos e eficientes catalisadores (Satcher *et al*, 1995). A maioria dos mimetizadores de *catecol oxidase* são complexos mono ou bi-nucleares de cobre(II) (Gentshev *et al*, 2000; Fernandes *et al*, 2001; Alvarez *et al*, 2003; Gullotti *et al*, 2005; Majumder *et al*, 2006; Midões *et al*, 2008).

1.5. Proteínas

Existem três tipos clássicos de centro de cobre de proteínas. Baseado nas suas características espectroscópicas, três tipos de sítio ativo são distinguidos em proteínas de cobre.

O sítio ativo tipo 1, conhecidos como “centro de cobre azul”, são encontrados em proteínas de transferência de elétrons como a plastocianina e azurin. Sua coloração azul intensa no estado oxidado é causada por uma forte absorção em 600nm correspondente a transição de transferência de carga ligante – metal do enxofre da cisteína para os íons de cobre(II). (Koval *et al*, 2006; Gerdemann *et al*, 2002).

O tipo 2, são proteínas de cobre denominadas “normais”, apresentam uma coloração azul claro originada da transição d-d dos íons de cobre(II) (Koval *et al*, 2006). São encontradas em oxidases, como a *galactose oxidase* e em oxigenases como a *dopamina-β-monooxigenase*. Essas proteínas são caracterizadas por uma geometria quadrado planar (Gerdemann *et al*, 2002).

Proteínas do tipo 3, podem ser utilizadas como enzimas oxidases/oxigenases ou como proteínas de transporte de oxigênio. Esta classe é representada por três proteínas: hemocianina, responsável pelo transporte de dióxigênio em certos moluscos e artrópodes; *tirosinase*, responsável pela oxidação de substrato fenólico a catecol (atividade cresolase) e depois a sua respectiva quinona; *catecol oxidase*, responsável pela oxidação do catecol a quinona (atividade catecolase). A Figura 10 representa o caminho de reação realizado pela tirosinase e pelo catecol oxidase (Koval *et al*, 2006; Gerdemann *et al*, 2002).

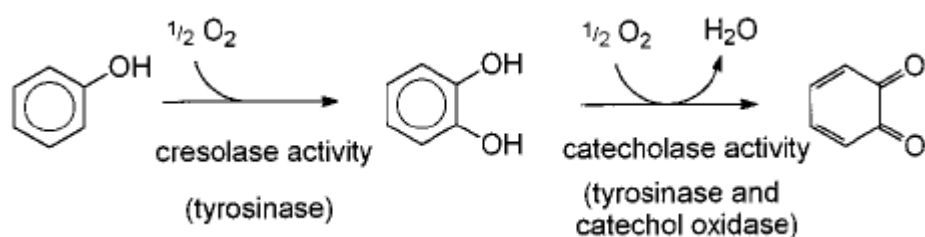


FIGURA10: Caminho da reação de oxigenação e oxidação de fenóis catalisada pela *tirosinase* e *catecol oxidase* (Gerdemann *et al*, 2002).

1.6. Catecol

Catecol (1,2-dihidroxibenzeno) possui uma grande variedade de aplicações. É utilizado como reagente para fotografia, produção de plástico e borracha e na indústria farmacêutica. Catecóis substituídos, especialmente com grupos cloro e metila, são subprodutos nas fábricas de papel e petróleo. Catecóis são produtos intermediários na degradação de produtos aromáticos e lignina por microorganismos. Em seres humanos e mamíferos, podem ocorrer como metabólitos na degradação do benzeno ou estrógenos ou como compostos endógenos, como neurotransmissores e seus precursores [adrenalina, noradrenalina, dopamina e LDOPA (L-3,4-Dihidroxifenilalanina)] (Schweigert *et al*, 2001). Apesar de estar presente em diversos sistemas biológicos, o catecol é tóxico. A causa dessa toxicidade não é bem compreendida, porém o modo de ação deste composto, é similar desde microorganismos até células de mamíferos. O catecol pode realizar várias reações no meio ambiente e em células.

Como a auto-oxidação do catecol não é espontânea em meio biológico, diversas enzimas em plantas, animais e bactérias desenvolveram a capacidade de catalisar a oxidação do catecol a benzoquinona. Deste modo, os químicos buscam novos compostos de coordenação que atuem como catalisadores da oxidação de catecóis a quinonas, já que esta é uma área que busca compreender o mecanismo de funcionamento de metaloenzimas como a *catecol oxidase* e entender melhor o seu papel *in vivo*.

1.6.1. Catecol oxidase

A *Catecol Oxidase* (CO) é uma enzima de cobre do tipo 3 que catalisa a oxidação de diversos *o*-difenois (catecóis), como o ácido cafeico, a suas correspondentes quinonas em um processo conhecido como atividade catecolase. Depois, estes compostos podem sofrer uma polimerização levando à formação de um pigmento polifenólico marrom denominado melanina, através de um processo para proteger tecidos atacados por agentes patogênicos ou insetos. CO são encontradas em tecidos de plantas e em crustáceos (Koval *et al*, 2006; Gerdemann *et al*, 2002).

Em 1998, Krebs e colaboradores reportaram as estruturas cristalinas do *catecol oxidase* isolada da *Ipomoea batatas* (ibCO), batata doce, em três estados catalíticos: o estado nativo *met* (Cu(II) Cu(II)), a forma reduzida *deoxi* (Cu(I) Cu(I)) e a forma com o inibidor feniltiouréia (Klabunde *et al*, 1998)

No estado nativo *met* (Cu(II) Cu(II)), os dois átomos de cobre estão separados por 2,9 Å, seis resíduos de histidina e uma molécula de solvente como ponte entre os centros metálicos. Para o estado *deoxi* (Cu(I) Cu(I)), ocorreu a redução dos átomos de cobre(II) para o estado de oxidação +1, e a distância entre os átomos aumenta para 4,4 Å, enquanto que nenhuma mudança significativa foi observada para a histidina e os outros resíduos da proteína. Para entender o modo de coordenação do substrato na enzima, obteve-se a estrutura com um inibidor análogo ao substrato feniltiouréia, que se liga a CO substituindo a ponte hidróxido, presente na forma *met*. O átomo de enxofre da feniltiouréia está coordenado a ambos átomos do centro de Cu(II), aumentando a distância de ligação entre eles

para 4,2 Å (Klabunde et al, 1998). A estrutura da esfera de coordenação da catecol oxidase no estado met está representada na Figura 11.

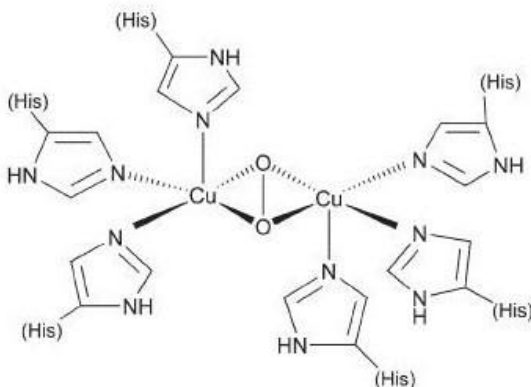


FIGURA 11: Esfera de coordenação do centro dinuclear de cobre no estado met (Koval et al, 2006).

A enzima teve também sua atividade investigada. Para a *Ipomoea batatas* (ibCO) foi observada uma cinética de saturação do tipo Michaelis-Menten e pela linearização de Lineweaver-Burk, foi possível obter os parâmetros cinéticos K_M e k_{cat} , revelando que a enzima catalisa especificamente a oxidação de substratos *o*-difenílicos com K_M na faixa de mmol L^{-1} . Com base nos dados bioquímicos, espectroscópicos e estruturais, Krebs e colaboradores (Eicken *et al*, 1998), propuseram um mecanismo para o processo catalítico (Figura 12). O ciclo catalítico começa com a forma *met* da CO, a qual é a forma de repouso da enzima. Uma vez que o estado *oxi* da CO pode ser obtido somente através da adição de H_2O_2 , esta forma foi excluída como a inicial. O centro dinuclear de cobre(II) na forma *met* reage com um equivalente de catecol, levando a formação da quinona e ao estado reduzido Cu(I) *deoxi*. Esta etapa é sustentada pela observação que quantidades estequiométricas são formadas imediatamente após a adição do catecol mesmo na ausência de oxigênio (Klabunde *et al*, 1998; Eicken *et al*, 1999). Baseado na estrutura da CO com o inibidor feniltiouréia, a coordenação de maneira monodentada do substrato ao Cu foi proposta. Posteriormente, o oxigênio molecular se liga ao sítio ativo de cobre(I) substituindo a molécula de solvente ligada ao Cu na forma reduzida da enzima.

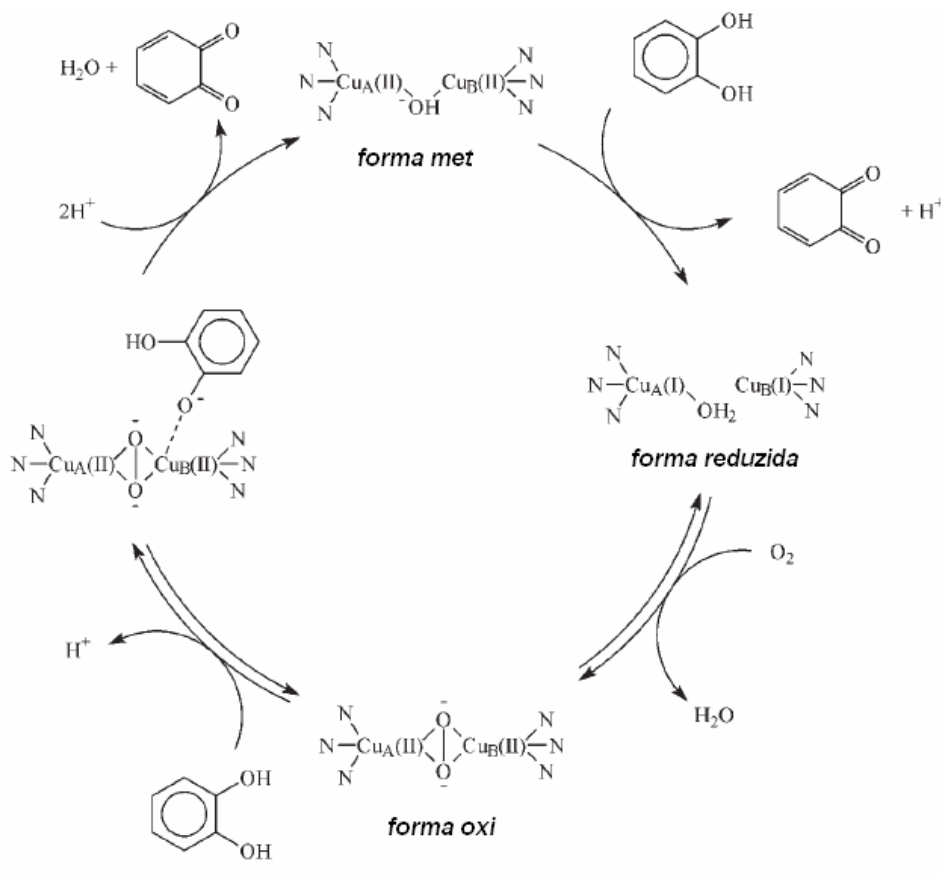


Figura 12. Mecanismo proposto por Krebs e colaboradores na oxidação de catecóis pela ibCO (Gerdemann *et al*, 2002).

Outro mecanismo do ciclo catalítico foi proposto por Solomon e colaboradores (Figura 13) antes da resolução da estrutura da enzima e difere no modo de coordenação do substrato. Este propõe que o mecanismo se inicia nas formas *oxi* e *met* da enzima. O substrato difenol liga-se de maneira bidentada, por exemplo, na forma *met*, seguido da oxidação do substrato à sua quinona e a formação da forma reduzida da enzima. A ligação do oxigênio molecular leva a forma *oxi*, a qual sofre um ataque de uma segunda molécula de substrato. A oxidação para a formação da segunda molécula de quinona forma novamente a forma *met* e o ciclo catalítico é reiniciado. Dessa forma, as propostas para o mecanismo da enzima diferem no modo de coordenação do substrato, que ocorreria de forma mono ou bidentada (Solomon *et al*, 1996).

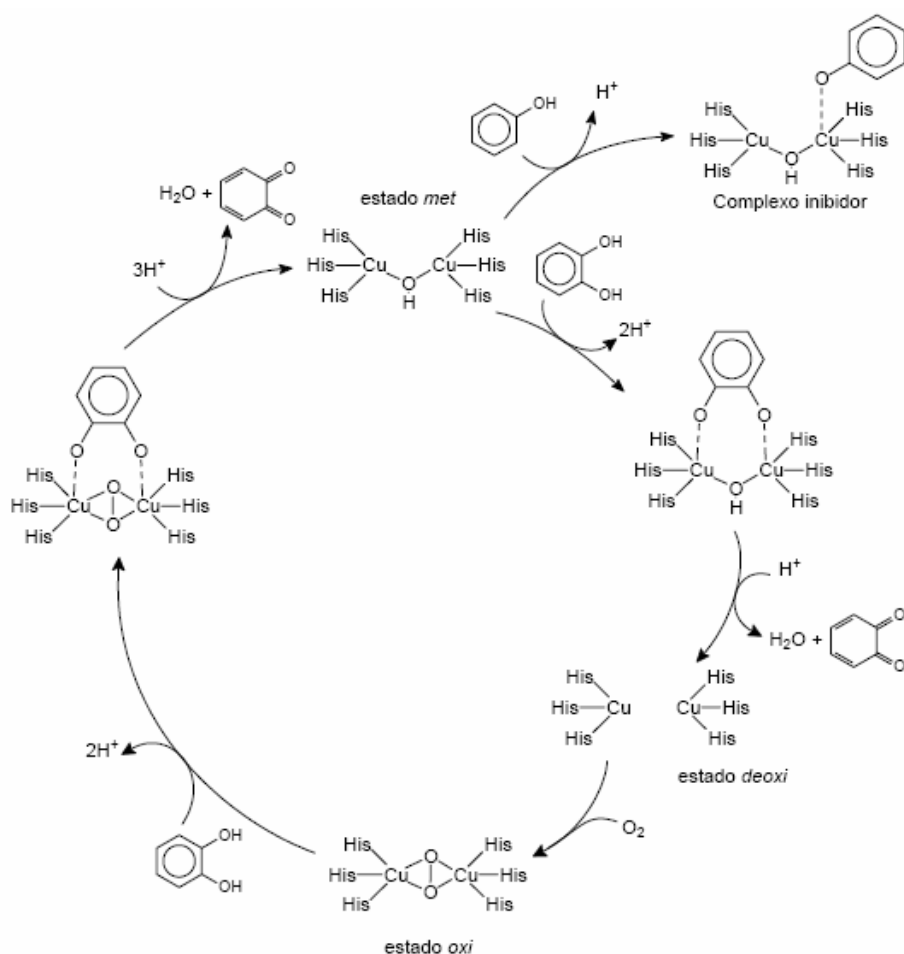


Figura 13. Mecanismo proposto por Solomon e colaboradores (Gerdemann *et al*, 2002).

1.6.2. Histórico do uso compostos de coordenação com atividade catecolase

Em 1964, Grinstead, citado por Koval *et al* (2006), reportou a oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol (3,5-DTBC) a sua respectiva 3,5-di-*terc*-butil-*o*-benzoquinona com rendimento de 55% (75% de metanol em água na presença de 1% de cloreto de cobre(II)). Em 1974, Tsuji e Takayanagi reportaram a clivagem oxidativa do catecol, levando a formação do ácido *cis,cis*-mucônico, por oxigênio molecular e cloreto de cobre(I) em solução aquosa (Tsuji & Takayanagi, 1974).

Um dos trabalhos pioneiros nos estudos mecanísticos da oxidação de catecóis catalisada por complexos de cobre(II) foi apresentado por Lintvedt e Thuruya, citado por Koval *et al* (2006). Nos estudos da cinética de oxidação do 3,5-DTBC com dioxigênio catalisada pelo complexo bis (1-fenil-1,3,5-

hexanetrionato)dicobre(II), os autores mostraram que a reação é de primeira ordem em relação ao substrato e de segunda ordem em relação ao cobre(II), sugerindo assim que o intermediário ativo envolvido na etapa determinante da reação é uma espécie dicobre-catecolato. Outro interessante estudo mecanístico é o trabalho de Demmin, Swerdloff e Rógic (Demmin *et al*, 1981) que enfatizaram os principais passos no processo catalítico: (i) formação de um intermediário dicobre(II)-catecolato; (ii) transferência de elétrons do anel aromático para os dois centros de cobre(II), resultando na formação da *o*-benzoquinona e de dois centros de cobre(I); (iii) reação irreversível das espécies de cobre(I) geradas com dioxigênio, resultando na formação do aduto cobre(II)-dioxigênio; e (iv) a reação deste aduto com catecol levando a regeneração da espécie intermediária dicobre(II) - catecolato e formação de água como subproduto.

Oishi e colaboradores (Oishi *et al*, 1980), reportaram maiores atividades de complexos dinucleares de cobre(II) na oxidação do 3,5-DTBC em comparação aos análogos mononucleares, confirmando assim a hipótese anterior de Lintvedt e Thuruya (Koval *et al*, 2006) sobre a formação de um intermediário dicobre-catecolato no processo catalítico. Estes autores reportaram também a oxidação estequiométrica do 3,5-DTBC em condições anaeróbicas para a respectiva quinona por complexos mono e binucleares de cobre(II), os quais são consistentes com a primeira etapa do mecanismo proposto por Demmin, Swerdloff e Rógic (Demmin *et al*, 1981). Eles também fizeram uma importante observação que complexos mononucleares de cobre(II) planares não podiam ser reduzidos pelo 3,5-DTBC e apresentaram uma atividade de catecolase muito pequena em comparação com os complexos que são facilmente reduzidos. Assim, a atividade catalítica dos complexos está correlacionada com seus respectivos potenciais de redução. Outra importante conclusão feita por estes autores foi, que a atividade de catecolase de complexos dinucleares de cobre(II) demonstrou ser dependente da distância metal-metal; assim, para complexos nos quais a distância cobre-cobre foi estimada em mais de 5 Å, uma pequena atividade catalítica é observada. Portanto, os autores sugeriram que a atividade de catecolase é regulada por um fator estérico (encaixe) entre o centro de dicobre(II) e o substrato.

2. OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho foram:

- Sintetizar ligantes do tipo bases de Schiff tetradentados simétricos derivados de um salicilaldeído substituído e etilenodiamina na proporção de 2:1. Modificar sistematicamente a substituição no anel fenólico utilizando grupos doadores e retiradores de elétrons (Figura14).

Substituinte (Y)

H

3,5-bromo

3,5-bromo 4-metoxi

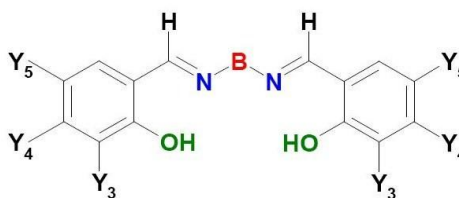


FIGURA 14: Estrutura química dos ligantes tetradentados simétricos utilizados nesse trabalho.

- A partir dos ligantes sintetizar os complexos de cobre(II) tetradentados simétricos.
- Sintetizar complexos tetradentados assimétricos derivados da reação de dois salicilaldeídos substituídos diferentes e etilenodiamina, na proporção de 1:1:1.
- Sintetizar complexos tridentados
- Caracterizar ligantes e complexos pelas técnicas:
Infravermelho; Ultravioleta-visível; ponto de fusão; condutância; solubilidade; análise elementar; ^1H RMN - ^{13}C RMN.
- Estudar a atividade catalítica dos complexos Cu(II)-salen utilizando a reação de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol à quinona, para observar o efeito dos diferentes substituintes, almejando ampliar os conhecimentos sobre o papel dos íons metálicos no mecanismo de oxidação de catecóis.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESE DOS LIGANTES TETRADENTADOS SIMÉTRICOS (BASES DE SCHIFF)

A síntese dos ligantes tetradentados simétricos do tipo salen é de fácil execução para a maioria dos compostos apresentados, e foi feita com base em procedimentos já publicados (Aranha *et al*, 2007; Zamian & Dockal, 1996; Felício *et al*, 1999; Felício, 1998). Inicialmente foram dissolvidos 10 mmol do aldeído de interesse em cerca de 30 mL de etanol, esta solução foi mantida sob aquecimento a 60°C e agitação constantes. Adicionou-se então 5 mmol de etilenodiamina e após cerca de 30 minutos o aquecimento foi desligado e a solução foi mantida sob agitação até que atingisse a temperatura ambiente. A mistura obtida foi resfriada em geladeira por cerca de 12 horas. O sólido foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com etanol gelado, seco em dessecador e em seguida devidamente caracterizado (Figura 15).

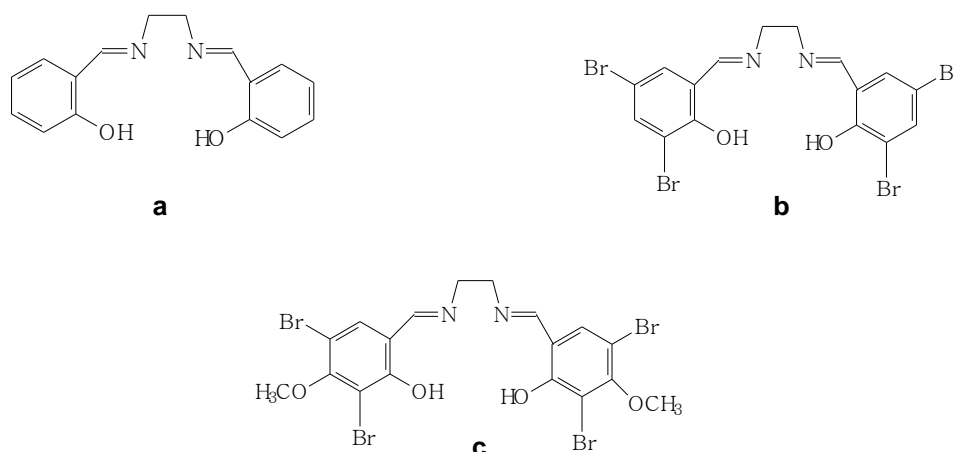


FIGURA 15: Estruturas ligantes bases de Schiff, tipo ONNO: (a) salen; (b) 3,5Brsalen; (c)3,5Br 4MeOsalen.

3.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS TETRADENTADOS SIMÉTRICOS

Todos os complexos foram sintetizados pelo mesmo procedimento experimental já descrito na literatura (Felício *et al*, 1999; Zolezzi *et al*, 1999; Felício, 1998), havendo modificação apenas no salicilaldeído utilizado.

Em um Becker de 100 mL contendo aproximadamente 30 mL de etanol, adicionou-se 2 mmol do salicilaldeído apropriado e deixou-se a solução sob aquecimento a 60°C e agitação até sua completa dissolução. Adicionou-se 1 mmol

de etilenodiamina e observou-se a formação de um precipitado. Aumentou-se o aquecimento até a completa dissolução deste.

Em um Becker de 10 mL adicionou-se 1 mmol de acetato de cobre(II), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que foi dissolvido em água destilada. Esta solução foi adicionada lentamente à solução anterior, observando-se a formação de um precipitado. Deixou-se sob aquecimento e agitação por 1 hora. Desligou-se o aquecimento e manteve sob agitação até a solução atingir a temperatura ambiente. Filtrou-se o precipitado a vácuo em um funil de placa sinterizada, lavando-o com etanol gelado, e depois foi colocado em um dessecador (Figura 16)

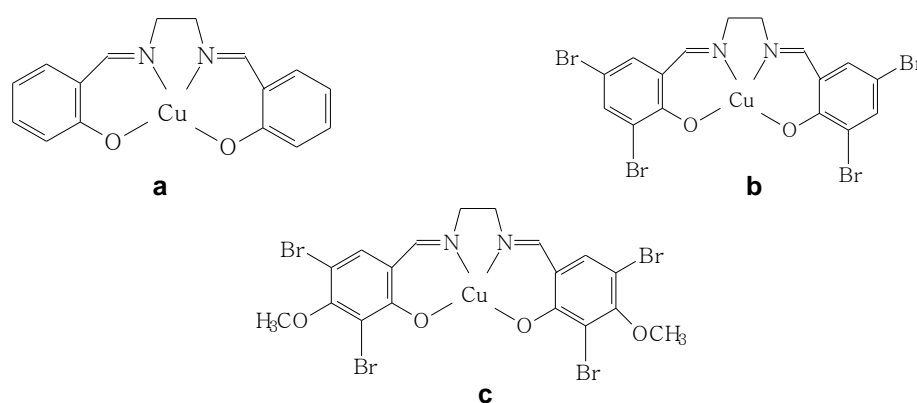


FIGURA 16: Estruturas dos complexos bases de Schiff tetradentados simétricos: (a) $[\text{Cu}(\text{salen})]$; (b) $[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})]$; (c) $[\text{Cu}(3,5\text{Br } 4\text{MeOsalen})]$.

3.3. SÍNTESE DOS COMPLEXOS TRIDENTADOS

Os reagentes foram utilizados sem prévia purificação. O procedimento foi adotado com base em métodos já publicados, aos quais foram feitas as devidas adaptações (Costes, *et al*, 1998).

Em um Becker de 100 mL contendo 50 mL de metanol, adicionou-se 10 mmol de salicilaldeído (o primeiro complexo utilizou o salicilaldeído e os outros dois complexos seguintes, utilizou-se o salicilaldeído devidamente substituído) e deixou-se a solução sob agitação magnética e sem aquecimento. Em um Becker de 50 mL, adicionou-se 10 mmol de perclorato de cobre que foi dissolvido em 10 mL de água destilada e em seguida, adicionado à solução anterior.

Posteriormente, adicionou-se também 20 mmol de imidazol e manteve-se a agitação. Após cerca de 10 minutos adicionou-se 10 mmol de etilenodiamina, dissolvida em 10 mL de metanol. Deixou-se sob agitação magnética por 2 horas e filtrou-se o precipitado a vácuo em um funil de placa sintetizada. Lavou-se o

precipitado com água e metanol gelado (aproximadamente 10 mL) e em seguida foi colocado no dessecador (figura 17).

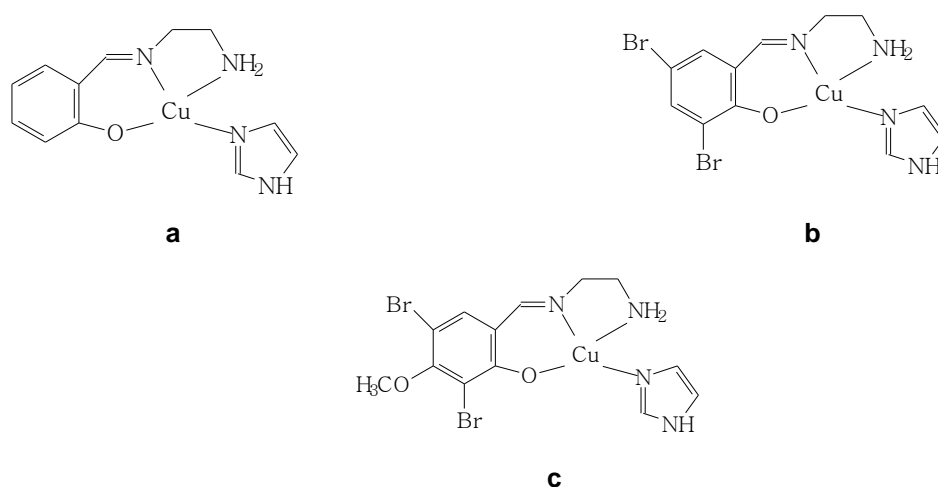


FIGURA 17: Estruturas dos complexos bases de Schiff tridentados: a) $\text{Cu}(\text{Hsalen})\text{Im}[\text{ClO}_4]$, (b) $[\text{Cu}(3,5\text{BrSalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, (c) $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeOsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$.

3.4. SÍNTESE DOS COMPLEXOS TETRADENTADOS ASSIMÉTRICOS

Para a síntese dos complexos tetradentados assimétricos (Figura 18), foram utilizados os complexos tridentados sintetizados anteriormente. O procedimento foi adotado com base em métodos já publicados, aos quais foram feitas as devidas adaptações (Costes *et al*, 1998).

Em um copo de Becker de 50 mL, colocou-se 15 mL de etanol, em seguida adicionou-se 1,23 mmol do complexo tridentado sintetizado e 1,56 mmol do salicilaldeído devidamente substituído. A essa solução, adicionou-se solução de NaOH previamente preparada (2,5 mmol de NaOH em 5 mL de água). A mistura foi agitada e aquecida em banho-maria durante 1 hora, com o Becker tampado com placa de vidro.

Em seguida, após desligar o aquecimento, deixou-se o volume da solução reduzir à metade, ou seja, 10 mL. Filtrou-se o precipitado a vácuo em um funil de placa sinterizada. Lavou-se o precipitado com água gelada e com acetona e em seguida foi colocado no dessecador.

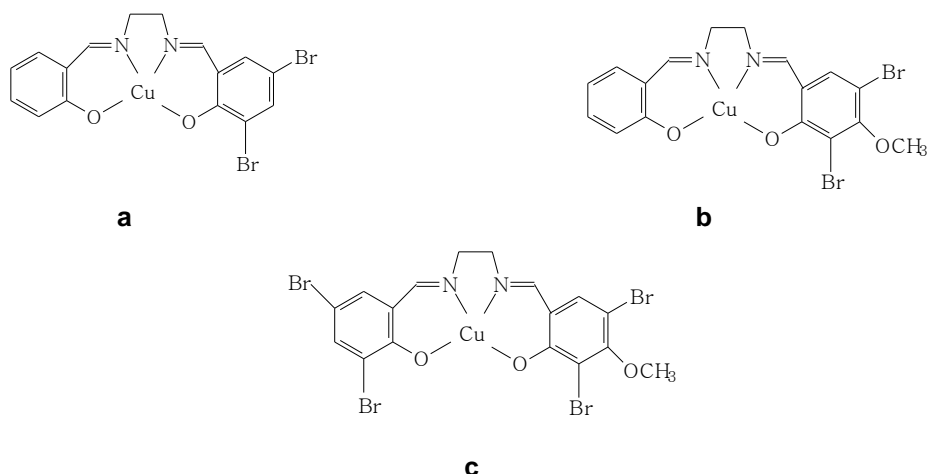


FIGURA18: Estruturas dos complexos bases de Schiff tetradentados assimétricos: (a) $[Cu(3,5Br_2salen)]_{ass}$; (b) $[Cu(3,5Br_4MeOsalen)]_{ass}$; (c) $[Cu(3,5Br_4MeO-3,5Br'salen)]_{ass}$.

3.5. INSTRUMENTAÇÃO

3.5.1. Teste de solubilidade

Determinou-se a solubilidade dos ligantes e complexos utilizando uma série de solventes orgânicos polares e apolares (água, etanol, acetonitrila, acetona, tolueno, dimetilsulfóxido, metanol e clorofórmio). Utilizou-se 1 mg de amostra para 1 mL de solvente. Os testes foram realizados em temperatura ambiente (25 °C) e a quente.

3.5.2. Medidas de ponto de fusão

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

3.5.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro BOMEM MICHELSON FTIR MB 102 do Departamento de Química da UFSCar. As medidas foram realizadas na região de 4000 a 350 cm^{-1} ,

com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr, seguindo a proporção 1:100. O sal foi mantido em estufa a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e triturado antes de ser utilizado.

3.5.4. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC. Os compostos foram preparados em soluções de DMSO e acetonitrila, dependendo da solubilidade, com concentração de $1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, sendo posteriormente diluídas para $1 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram feitas em cubetas com caminho óptico de 1 cm na faixa de 260 a 1100 nm; quando foi utilizado DMSO como solvente e na faixa de 190-1100 nm quando utilizado acetonitrila.

3.5.5. Medidas de condutância

As medidas de condutâncias foram obtidas pelo condutivímetro Conductivity Meter 1481-90 Cole-Parmer, utilizando soluções dos complexos em DMSO de concentração de $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$.

3.5.6. Espectros de ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro BRUKER ARX 400 MHz, 9,4T do Departamento de Química da UFSCar. O solvente utilizado dependeu da solubilidade dos compostos.

3.5.7. Análises elementares

As medidas de análise elementar foram realizadas no laboratório de microanálise do Departamento de Química da UFSCar, em um aparelho Fisons EA 1108, acoplado a um computador Venturis 575.

3.6. ESTUDOS CINÉTICOS

Foram realizados em um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC, acompanhando-se a formação do produto derivado da oxidação do 3,5-di-*terc*-Butilcatecol em 400 nm.

3.6.1. Teste da atividade oxidativa do DMSO oxigenado

Preparou-se uma solução de 10 mL (10^{-2} mol L⁻¹) do substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol e oxigenou-a durante 2 min. Em seguida mediu-se o branco (410-390 nm) com 3 mL de DMSO em ambas cubetas, e após, em uma das celas substituiu-se o DMSO pela solução preparada anteriormente. Mediram-se então as absorvâncias a cada 5 min durante 395 min, a 400 nm.

3.6.2. Teste preliminar da atividade do complexo em estudo

Novamente preparou-se uma solução de 10 mL (10^{-2} mol L⁻¹) do substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol e oxigenou-a durante 2 min. Em seguida mediu-se o branco (410-390 nm) com 1 mL de solução preparada do complexo (10^{-3} mol L⁻¹) e mais 2 mL de DMSO em ambas cubetas, e após, em uma das celas substituiu-se o conteúdo por 1 mL de solução preparada do complexo (10^{-3} mol L⁻¹) e mais 2 mL da solução preparada anteriormente do 3,5-di-*terc*-butilcatecol. Mediram-se então as absorvâncias a cada 20 s durante 4660 s, a 400 nm.

3.6.3. Testes da atividade do complexo em estudo sob condições de pseudo-primeira ordem

Da mesma maneira, preparou-se uma solução de 10 mL (10^{-2} mol L⁻¹) do substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol e oxigenou-a durante 2 min. Em seguida mediu-se o branco (410-390 nm) com 3 mL de DMSO e mais 5 µL de solução preparada do complexo (10^{-3} mol L⁻¹) em ambas cubetas, e após, em uma das celas substituiu-se o conteúdo por 3 mL da solução preparada anteriormente do 3,5-di-*terc*-butilcatecol e mais 5 µL de solução preparada do complexo (10^{-3} mol L⁻¹). Mediram-se então as absorvâncias a cada 20 s durante 21580 s, a 400 nm.

Assim como descrito acima, neste mesmo sub-item, variou-se a concentração do complexo em estudo adicionando um volume de 10, 15 e 20 μL .

3.6.4. Testes da atividade do substrato em estudo sob condições de pseudo-primeira ordem

Da mesma maneira, preparou-se uma solução de 10 mL (10^{-2} mol L^{-1}) do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol e oxigenou-a durante 2 min. Em seguida mediu-se o branco (410-390 nm) com 3 mL de DMSO e mais 20 μL de solução preparada do complexo (10^{-3} mol L^{-1}) em ambas cubetas. Posteriormente se fez adições de 20 μL de uma solução (10^{-3} mol L^{-1}), em DMSO, do complexo, em 3,0 mL de solução 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mmol L^{-1} do 3,5-di-*tert*-butilcatecol.

Mediram-se então as absorbâncias a cada 20 s durante 21580 s, a 400 nm.

3.6.5. Medida da velocidade inicial da reação

Inicialmente foram feitas adições de 5, 10, 15 e 20 μL de uma solução 1,0 mmol L^{-1} , em DMSO, do complexo, em 3,0 mL de solução 1,0 mmol L^{-1} do 3,5-di-*tert*-Butilcatecol (a qual foi preparada a partir de DMSO saturado de oxigênio). Posteriormente se fez adições de 20 μL de uma solução 1,0 mmol L^{-1} , em DMSO, do complexo, em 3,0 mL de solução 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mmol L^{-1} do 3,5-di-*tert*-Butilcatecol (preparados como descrito acima). O branco utilizado nas medidas no espectrofotômetro foram 3,0 mL de DMSO + a quantidade em μL da solução do complexo presente no meio reacional da oxidação. Neste caso a temperatura também foi mantida estabilizada em torno de 25 °C, realizando-se medidas a cada segundo, durante dois minutos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. COMPOSTOS TETRADENTADOS SIMÉTRICOS

4.1.1. Análise geral dos valores de absorção encontrados na região do Infravermelho

Os espectros obtidos para os ligantes e complexos exibiram variações de bandas na região entre 350-4000 cm^{-1} . De acordo com a literatura (Felício *et al*, 1999; Midões *et al*, 2007; Aranha *et al*, 2007), os ligantes bases de Schiff tipo salen, apresentam os estiramentos referentes à ligação O-H na região de 3300-3800 cm^{-1} . Observando essa região no espectro, nota-se a ausência dessa banda. Essa ausência pode ser justificada devido ao deslocamento de frequência para região de 2554-2603 cm^{-1} , referente à interação OH----N=C. A relativa planaridade desses ligantes, somadas com a distância intramolecular adequada favorecem a ligação de hidrogênio (Tozzo *et al*, 2007). Essas bandas características da ligação O-H são ausentes nos espectros dos complexos.

Os estiramentos referentes às ligações C=N para compostos similares aparecem na região de 1592-1640 cm^{-1} . Os ligantes exibem características de bandas na região de 1630-1646 cm^{-1} . Devido ao processo de coordenação, os complexos apresentam um deslocamento desses valores para regiões de menor frequência, compreendendo a região de 1628-1638 cm^{-1} . Essa variação se deve à forte atração eletrônica entre o grupo imínico e o metal (Teyssie & Charette, 1964). Alguns complexos fogem a essa tendência de deslocamento de banda para regiões de menor frequência. Nour *et al* (1988), afirmam que o deslocamento para frequências mais altas pode indicar que a ordem da ligação C=N é aumentada pelo processo de coordenação.

Outro fato a ser destacado é que a banda correspondente à vibração da ligação C=N para alguns complexos aparece na forma de dubletes, ou com um ombro, os quais são atribuídos às deformações assimétricas e simétricas da ligação C=N (Sahu *et al*, 1990).

De acordo com Teyssie e Charette (1964), as vibrações da ligação C=C, que ocorre na região de 1600 cm^{-1} , podem apresentar três bandas altamente características de anéis aromáticos conjugados com dupla ligação em 1600, 1580 e 1500 cm^{-1} .

O estiramento na ligação C-N é observado na região entre 1350-1410 cm^{-1} (Zamian & Dockal, 1996). Para os ligantes, as bandas ocorrem na região de 1290-1310 cm^{-1} e para os complexos essa região varia entre 1350-1390 cm^{-1} . A frequência de estiramento da ligação C-O aparece na região de 1290-1340 cm^{-1} em plena concordância com os valores encontrados para compostos semelhantes. A região de ocorrência de bandas para ligantes e complexos são 1280-1300 cm^{-1} e 1290-1310 cm^{-1} respectivamente (Felício *et al*, 1999; Midões *et al*, 2007; Aranha *et al*, 2007; Zamian & Dockal, 1996).

A última região do espectro entre 350-900 cm^{-1} evidencia os estiramentos referentes à ligação entre o metal cobre e o átomo de nitrogênio e/ou oxigênio da base de Schiff. Na ligação entre Cu-N os valores encontrados para as vibrações são 520-530 cm^{-1} , 375-385 cm^{-1} (Felício *et al*, 1999), 610-625 cm^{-1} (Behera & Pradhan, 1989), 421-320 cm^{-1} (Lever & Mantovani, 1971), e para a ligação Cu-O foram encontradas as regiões de 450-485 cm^{-1} (Felício *et al*, 1999), 440-455 cm^{-1} (Nakamoto, 1986), 275-316 cm^{-1} (Szlyk *et al*, 2002). As atribuições tentativas foram feitas de maneira comparativa com dados da literatura.

4.1.2. Análise geral dos valores de absorção encontrados na região do Ultravioleta-visível.

Os espectros eletrônicos dos ligantes e dos complexos foram obtidos em solução de DMSO, registrados na região de 270-1100 nm e em solução de acetonitrila, registrados na região de 190-1100 nm, devido à diferença de solubilidade apresentada pelos compostos. Os espectros foram comparados quando medidos no mesmo solvente.

As transições $n \rightarrow \pi^*$ são observadas nos espectros eletrônicos de compostos que contém elétrons não ligantes em átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre ou halogênio. As transições para orbitais antiligantes π^* estão associadas somente a centros insaturados nas moléculas. Requerem energias menores e aparecem em comprimentos de onda maiores (Dyer, 1969).

Solventes polares deslocam as bandas $n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ para comprimentos de onda menores e, $\pi \rightarrow \pi^*$ para comprimentos de onda maiores. Bandas $\sigma \rightarrow \sigma^*$, não puderam ser observadas, pois aparecem em comprimentos de

ondas menores que 180 nm, limite este menor que o limite de detecção dos solventes utilizados, acetonitrila (190nm) e o DMSO (270nm) (Dyer, 1969).

Em um espectro na região do ultravioleta-visível para os ligantes do tipo salen, são esperadas pelo menos duas bandas referentes às transições $\pi\text{-}\pi^*$ dos cromóforos C=C e C=N, e uma banda referente à transição $n\text{-}\pi^*$ do par de elétrons livres do nitrogênio. As bandas referentes à transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo (C=N) foram observadas em uma região entre 400 e 430nm. Devido à coordenação do centro metálico Cu(II) com o par de elétrons do N do grupo imina essa banda não pode ser observada nos complexos.

O anel benzênico quando isolado, apresenta três bandas características em 184, 204, 256 nm atribuídas às transições tipo $\pi\text{-}\pi^*$, referentes ao cromóforo C=C (Zamian & Dockal, 1996). No entanto as bases de Schiff apresentam o grupo OH ligado no anel benzênico. A ligação de um auxocromo a um grupo cromóforo ocasiona uma alteração tanto no comprimento de onda, quanto na intensidade da absorção, chamado deslocamento batocrômico (Silverstein, 1979).

As iminas não apresentam absorção no ultravioleta próximo, a menos que o grupo C=N esteja em conjugação (Silverstein, 1979). Quando isto acontece, por exemplo, nas bases de Schiff é atribuída a esta transição a banda que aparece entre 317 e 370 nm (Aranha *et al*, 2007) ou entre 357-417 nm e ainda entre 320-410 nm (Szlyk *et al*, 2002).

Para alguns ligantes, a comparação das transições $\pi\text{-}\pi^*$ e $n\text{-}\pi^*$ mostraram que a primeira apresentou valores de absorvidade molar muito maior que a segunda. Encontramos na literatura valores para compostos semelhantes que ocorre a mesma situação (Aranha *et al*, 2007).

No caso dos complexos, é esperada além destas, a banda referente às transições dos elétrons d do metal. Bandas d-d foram observadas nos complexos na região entre 570 e 600nm e na região entre 540 e 670nm quando medidas em solução de DMSO e acetonitrila respectivamente. Observou-se apenas uma banda d-d para cada complexo, que é o esperado para centros metálicos d^9 , como é o caso do Cu(II). Nessa configuração não há diferença de campo fraco e forte, e temos somente uma transição permitida, sendo que a energia associada ao $\lambda_{\text{máx}}$ corresponderá aproximadamente ao Δ_0 , devido à distorção de Jahn-Teller que ocorre em complexos com essa configuração eletrônica.

4.1.3. Dados gerais de caracterização para os compostos tetradentados simétricos

Dentre os três ligantes simétricos e seus respectivos complexos de cobre(II), observou-se variações nos valores obtidos para os rendimentos de cada sólido, devido à diferença de solubilidade dos compostos.

A fim de analisar a pureza dos compostos sintetizados, foram realizadas medidas de análise elementar. Medidas de condutância para os ligantes e seus respectivos complexos foram obtidas em concentrações de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura de 25°C . Os valores encontrados para os compostos se encontraram dentro de uma faixa próxima à do solvente puro, demonstrando assim que os compostos são neutros. O valor encontrado para DMSO puro variou entre 1 e $4 \mu\text{S}$.

A Tabela 1 mostra os dados obtidos para os rendimentos, coloração, ponto de fusão e análise elementar dos ligantes e seus respectivos complexos. Os valores encontrados para as condutâncias dos ligantes e dos complexos estão demonstrados na Tabela 2. As solubilidades para os diversos compostos estão representadas na Tabela 3.

TABELA 1: Resultados do Ponto de Fusão, Rendimento da Síntese e Análise Elementar para os ligantes e complexos tetradentados simétricos.

Compostos	M.M (g mol ⁻¹)	Cor	P. F./°C	Rend./ %	Análise Elementar Calculado (exp.)/ %		
					C	H	N
Salen C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	268,32	Amarelo	128 -129	91	71,21 (71,62)	5,75 (6,01)	10,62 (10,44)
[Cu(salen)] CuC ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	329,87	Verde	315-316	86	58,98 (58,26)	4,21 (4,28)	8,75 (8,49)
(3,5Br salen) C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ Br ₄	583,9	Amarelo	239-241	88	33,70 (33,00)	3,16 (3,07)	4,96 (4,80)
[Cu(3,5Brsalen)] CuC ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂ Br ₄	645,41	Marrom	302-304	91	36,13 (36,77)	2,39 (2,56)	4,22 (4,34)
(3,5Br4MeO salen) C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ Br ₄	643,96	Amarelo	254-255	78	33,81 (33,57)	2,57 (2,50)	4,47 (4,35)
[Cu(3,5Br4Meosalen)] CuC ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ Br ₄	705,5	Marrom	287-290	74	31,29 (30,64)	3,14 (3,00)	4,15 (3,97)

TABELA 2. Condutâncias obtidas para soluções dos complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO a temperatura de 25°C

Composto	Condutância (μS)
Salen	2
[Cu (salen)]	3
(3,5Br salen)	4
[Cu (3,5Br salen)]	7
(3,5Br4MeO salen)	3
[Cu (3,5Br4MeOsalen)]	2

TABELA 3: Dados de solubilidade dos compostos tetradentados simétricos.

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
Salen	I	S	S	S	S	S	PS	S
[Cu (salen)]	I	PS	PS	S	I	S	PS	PS
(3,5Br salen)	I	PS	S	PS	PS	S	PS	S
[Cu (3,5Br salen)]	I	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS
(3,5Br4MeO salen)	I	PS	PS	S	S	S	PS	PS
[Cu 3,5Br4MeOsalen]	I	PS	PS	PS	PS	S	PS	S

* PS – parcialmente solúvel; S – solúvel; I – Insolúvel.

4.1.4. Ligante salen e complexo cobre salen

As sínteses foram realizadas sem maiores problemas com rendimentos satisfatórios para o ligante e complexo. Os testes de solubilidade mostraram que o ligante foi solúvel em acetona, acetonitrila, tolueno, dimetilsulfóxido e clorofórmio. O complexo foi solúvel em acetonitrila e dimetilsulfóxido.

4.1.4.1. Espectros vibracionais no I.V

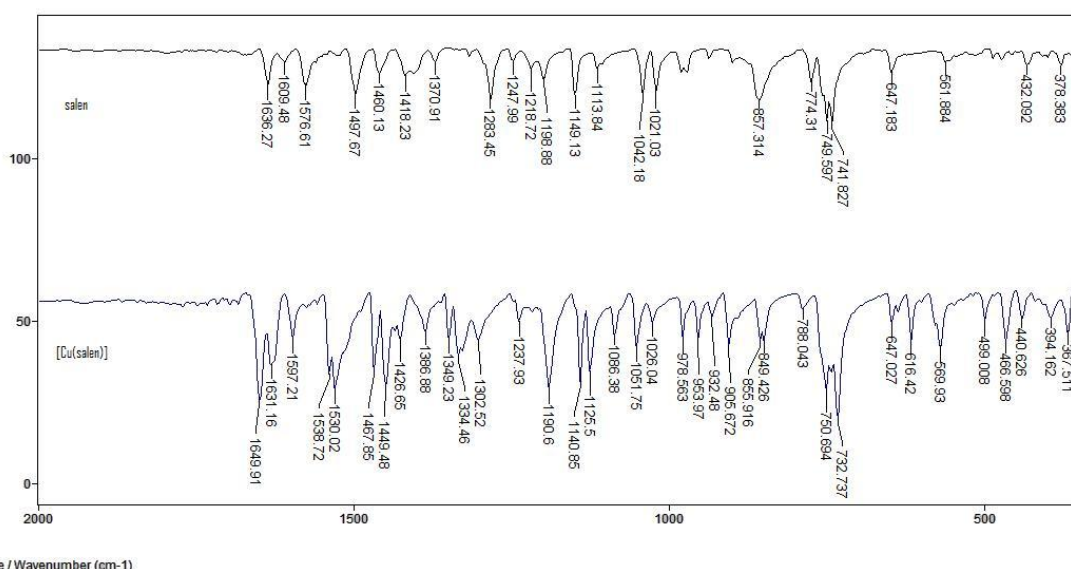


FIGURA 19: Espectro vibracional ampliado na região do infravermelho para o ligante salen e seu respectivo complexo de cobre.

Através da comparação dos espectros vibracionais do ligante salen e seu respectivo complexo, podem-se determinar algumas mudanças notáveis. Houve um desdobramento dos picos e um deslocamento da banda referente à ligação C=N de uma região de menor frequência no ligante ($1634\text{-}1607\text{cm}^{-1}$) para uma de maior frequência no complexo ($1649\text{-}1631\text{cm}^{-1}$). Outra característica dos espectros é o desaparecimento das bandas referentes à ligação O-H (1418cm^{-1}) no complexo, devido à coordenação com o metal. Outras duas mudanças podem ser registradas, o deslocamento da banda de C-O em virtude da coordenação do oxigênio e o aparecimento das bandas na região de menor frequência do espectro ($600\text{-}400\text{cm}^{-1}$), referentes à ligação Cu-N e Cu-O. Todas essas modificações no posicionamento das bandas é resultado do efeito da quelação do ligante e estão representadas na Tabela 4.

TABELA 4: Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo [Cu (salen)] com seu respectivo ligante (Felício et al, 1999; Aranha et al, 2007; Teyssie & Charette, 1964; Nakamoto, 1986; Szlyk et al, 2002; Silverstein, 1979; Signorini et al, 1996).

salen	[Cu(salen)]	Atribuições tentativas
3437	3430	$\nu(\text{O-H}) \text{H}_2\text{O}$
3050	3075 3049	$\nu(\text{C-H})_{\text{arm}}$
3007	3022	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}} =\text{CH}-$
2954	2954	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
2899	2913	e
2866	2845	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ $-(\text{CH}_2)-$
1636	1649 1631	$\nu\text{C}=\text{N}$
1576 1497	1597 1530	$\nu\text{C}=\text{C}$
1460	1467 1449	$\delta-(\text{CH}_2)-$
1418	-	$\delta\text{O-H}$
1370	1386	$\nu\text{C-N}$
-	1350 1335	$\delta-(\text{CH}_2)-$
1283	1302	$\nu\text{C-O}$
1249	1237	$\nu(\text{C-C}),$
1198	1190	$\nu(\text{C-O})$
1149	1140	e
1113	1125	$\nu(\text{C-N})$
1042	1086 1051	$\delta\text{C-H}_{\text{arm}}$
899	905	$\delta-(\text{CH}_2)-$
857	850	$\gamma\text{O-H}$
774	788	
749	750	$\gamma\text{C-H}_{\text{arm}}$
740	732	
647	647	$\delta\text{C-C}$
561	499	$\gamma\text{C-C}$
472		
432	-	$\tau(\text{C-C})$
378		
-	616 569	Cu-N
-	466 440	Cu-O

v deformação axial; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C.

4.1.4.2. Espectros eletrônicos no U.V

Devido à solubilidade apresentada pelo complexo foram obtidos espectros eletrônicos em acetonitrila, Figura 20 e 21 e em DMSO Figura 22 e 23 para possíveis comparações com outras séries de complexos realizados nesse trabalho. Os espectros em cada solvente foram feitos de acordo com a faixa de transparência de cada um, 190-1100nm e 270-1100nm para acetonitrila e DMSO respectivamente.

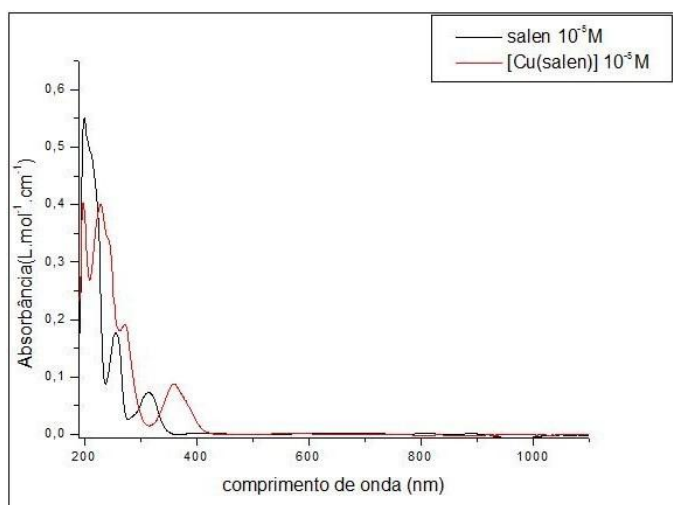


FIGURA 20: Sobreposição do espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o ligante salen e seu respectivo complexo de cobre, utilizando acetonitrila.

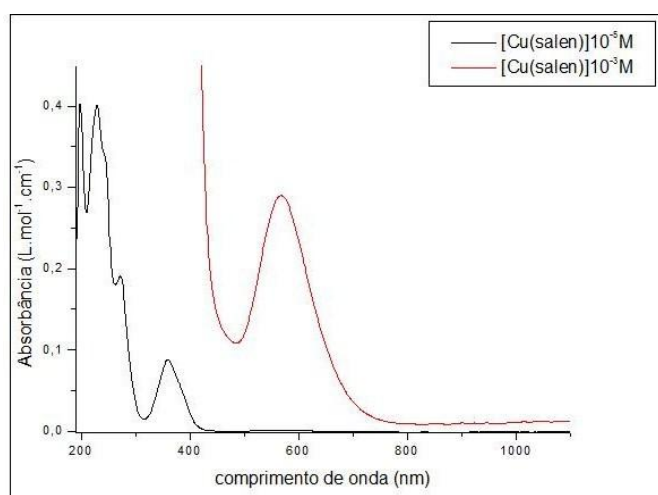


FIGURA 21: Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexo $[Cu(salen)]$ em duas concentrações diferentes utilizando acetonitrila.

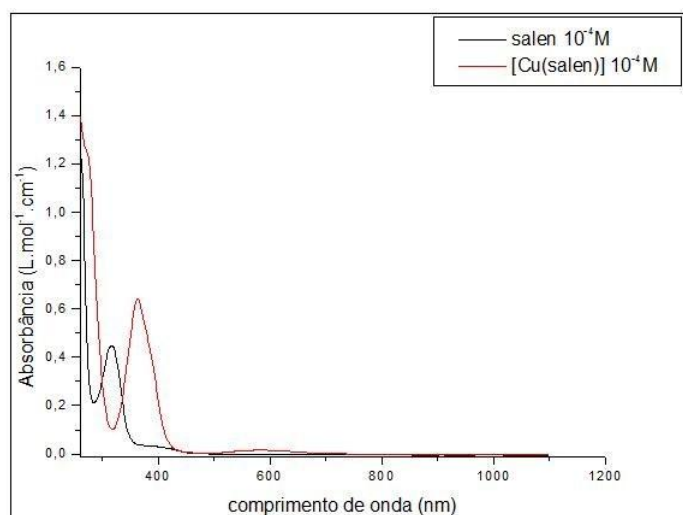


FIGURA 22: Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante salen e seu respectivo complexo de cobre, utilizando DMSO.

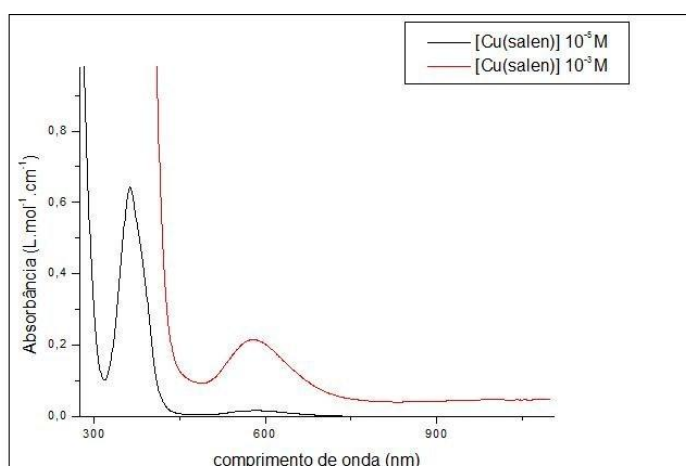


FIGURA 23: Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexo [Cu (salen)] em duas concentrações diferentes utilizando DMSO.

As Tabelas 5 e 6 mostram as tentativas de atribuições de bandas de absorção na região do UV-vis para os ligantes e complexos obtidos em soluções de acetonitrila e DMSO respectivamente, e também, seus respectivos valores de absorvidades molares máximos (ϵ_{\max}). Tem-se, no entanto, que quanto maior for o valor de absorvidade molar, mais permitida é a transição (maior é a absorbância), pois $\epsilon_{\max} = A/b.c$. Vale ressaltar que para as transições d-d, os valores de absorvidade foram calculados em concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, enquanto das demais transições foram em $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

TABELA 5. Atribuições para as bandas observadas no espectro de U.V-visível, em acetonitrila, do ligante salen e seu respectivo complexo de cobre de acordo com a literatura. (Felício et al 1999; Aranha et al, 2007; Teyssie & Charette, 1964; Cavalheiro et al, 2001; Zolezzi et al, 1999; Marvel et al, 1956; Kato et al, 1964; Güner & Bayari, 2002).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	d-d
	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$
Salen	200(54900)	-	255(17000)	315(6900)	407(190)	-
[Cu(salen)]	198(39900)	230(40100)	271(19000)	359(8600)	-	567(290)

$\lambda(\text{nm}); \epsilon_{\max} (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$

Pela comparação dos espectros pode-se observar que a banda referente ao cromóforo C=N (transição $\pi \rightarrow \pi^*$), desloca-se para uma região de menor energia na complexação (Felício *et al* 1999). Isso ocorre devido à coordenação do nitrogênio na formação do complexo.

Nota-se também o desaparecimento no complexo da banda referente à transição $n \rightarrow \pi^*$. Outro fator a ser observado é o surgimento da banda no complexo de cobre referente às transições d-d, de baixa absorvidade molar, sendo transições proibidas por Laporte (Zamian & Dockal, 1996).

TABELA 6. Atribuições para as bandas observadas no espectro de U.V-visível, em DMSO, do ligante salen e seu respectivo complexo de cobre de acordo com a literatura. (Felício et al 1999; Aranha et al, 2007)

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	d-d
	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$
Salen	316(4400)	406(300)	-
[Cu(salen)]	363(6500)	-	578(230)

$\lambda(\text{nm}); \epsilon_{\max} (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$

Comparando os espectros eletrônicos medidos nos dois solventes, não foi observado deslocamentos significativos. Apenas para banda d-d houve modificação da banda para uma região de menor energia quando medida em DMSO.

Deve-se ressaltar que não foi possível identificar no espectro em DMSO, as três bandas correspondentes às transições referentes ao cromóforo C=C do anel aromático, devido ao limite do solvente.

4.1.5. Ligante salen com substituinte bromo nas posições 3,5 e seu respectivo complexo de cobre.

Os testes de solubilidade mostraram que o ligante é insolúvel em água, parcialmente solúvel nos outros solventes e solúvel em DMSO e acetona. O complexo não foi solúvel em nenhum dos solventes utilizados.

4.1.5.1. Espectros vibracionais no I.V

Ao analisar os substituintes nas posições 3 e 5, pode-se observar que ambos direcionam os efeitos para a mesma ligação C–O que deve sofrer um deslocamento considerável para uma região de maior frequência, em virtude da grande deficiência eletrônica no carbono desta ligação. Na Figura 24 estão os espectros vibracionais do ligante (3,5Brsalen) e seu complexo de cobre respectivamente.

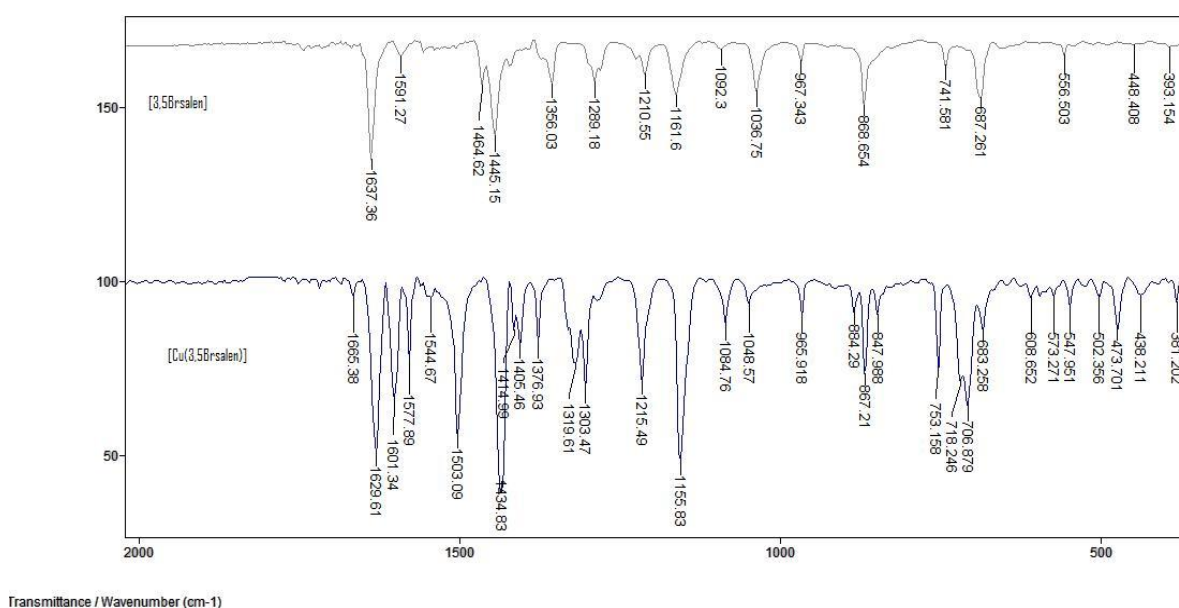


FIGURA 24: Espectro vibracional ampliado na região do infravermelho para o ligante (3,5Br salen) e seu respectivo complexo de cobre.

Por meio de comparação entre os espectros, pode-se notar um deslocamento na banda referente à ligação C=N no ligante (1637 cm^{-1}), para uma região de menor frequência no complexo (1630 cm^{-1}), como consequência da

coordenação do nitrogênio. Outra característica é o aparecimento da banda em 474 cm^{-1} , indicando a coordenação do oxigênio.

Foi observado ainda, um deslocamento da ligação C–O para uma região de menor energia no complexo. Não houve um deslocamento das bandas referentes à ligação C–Br.

Outra modificação a ser destacada é o aparecimento das bandas que indicam a coordenação do nitrogênio do grupo imínico em 548 cm^{-1} e 594 cm^{-1} . Na Tabela 6 estão algumas atribuições tentativas para os picos observados na região do infravermelho, para o ligante e seu respectivo complexo.

Comparando os valores encontrados para as bandas do ligante salen (1283 cm^{-1}) e do ligante 3,5Brsalen (1356 cm^{-1}), podemos notar que com a substituição na posição 3 e 5, houve um deslocamento da ligação C–O para uma região de maior energia, em virtude da grande deficiência eletrônica no carbono dessa ligação. Quando comparamos a ligação C=N do ligante salen (1634 cm^{-1}) e do ligante 3,5Brsalen (1637 cm^{-1}), notamos um pequeno deslocamento para uma região de maior energia, devido ao menor efeito desses substituintes nessa ligação específica. Esses dados estão representados na Tabela 7.

TABELA 7. Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo [Cu (3,5Brsalen)] com seu respectivo ligante de acordo com a literatura (Felício et al, 1999; Aranha et al, 2007; Teyssie & Charette, 1964; Nakamoto, 1986; Szlyk, et al, 2002; Silverstein, 1979; Signorini et al, 1996).

3,5-Brsalen	[Cu(3,5-Brsalen)]	Atribuições tentativas
-	3467	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3070	3063	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
2888	2918	$\nu_s(\text{C-H})$ e
2855	2851	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H}); -(\text{CH}_2)-$
-	-	$\nu\text{OH}\dots\text{N}$
1637	1630	$\nu\text{C}=\text{N}$
1591	1601	
1556	1578	$\nu\text{C}=\text{C}$
1507	1503	
1445	1435	$\delta_s-(\text{CH}_2)-$
No	1377	$\nu\text{C}-\text{N}$
1356	1330	$\nu\text{C}-\text{O}$
1289	-	$\delta\text{O}-\text{H}$
1210	1215	$\nu(\text{C}-\text{C}); \nu(\text{C}-\text{O})$
1161	1156	e $\nu(\text{C}-\text{N});$
1093	1085	$\text{Br}-\text{Ph}$
1037	1048	$\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arm}}$
967	966	$\gamma\text{C}-\text{H}_{\text{im}}$
869	867	$\delta-(\text{CH}_2)-$
741	753	$\gamma\text{C}-\text{H}_{\text{arm}}$
687	683	$\nu \text{C}-\text{Br}$
556	555	$\delta\text{C}-\text{C}$
449	-	$\gamma\text{C}-\text{C}$
394	381	$\tau(\text{C}-\text{C})$
-	594	$\text{Cu}-\text{N}$
-	548	
-	502	$\text{Cu}-\text{O}$
-	474	

ν deformação axial; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C.

4.1.5.2. Espectros eletrônicos no UV

O espectro eletrônico do ligante, medido em DMSO, está representado na Figura 25. Devido à pouca solubilidade apresentada pelo complexo, fez-se o espectro em acetonitrila da solução saturada desse composto a fim de atribuir as bandas para possíveis comparações. Devido a essa baixa solubilidade do complexo,

obteve-se o espectro do ligante no mesmo solvente sob as mesmas condições. Os espectros estão representados nas Figuras 25, 26 e 27.

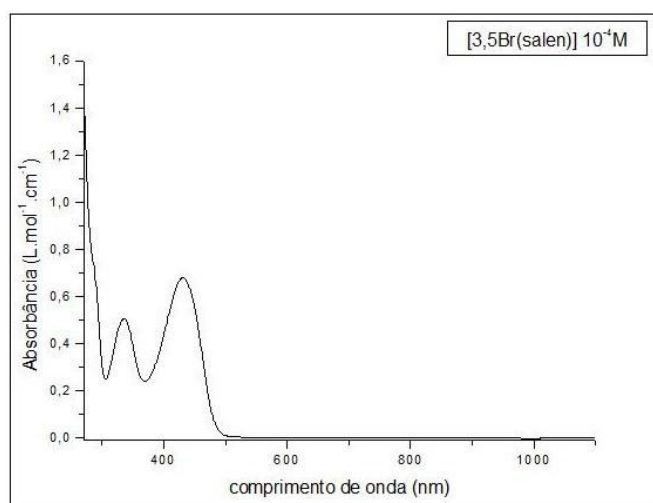


FIGURA 25: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível, para o ligante (3,5-Br salen), medido em DMSO.

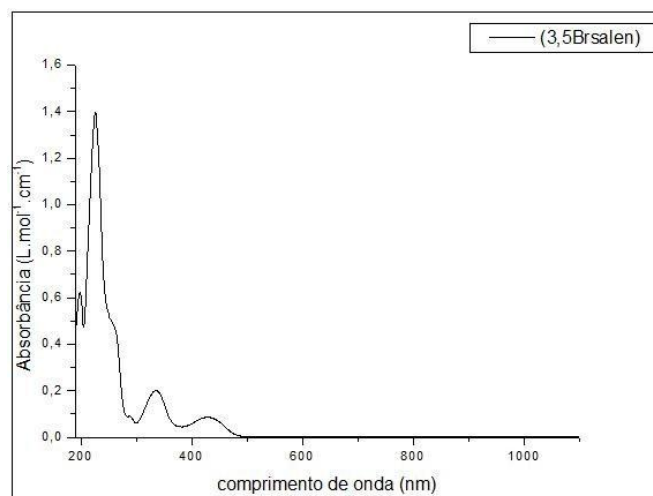


FIGURA 26: Espectro eletrônico saturado na região do ultravioleta-visível, para o ligante (3,5-Br salen), medido em acetonitrila.

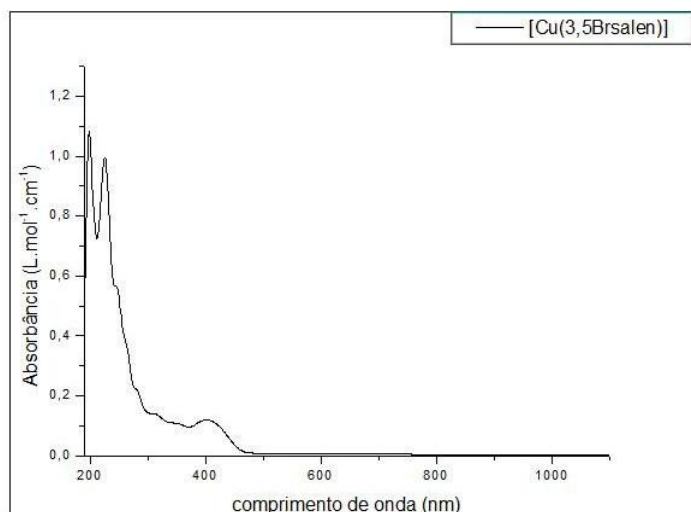


FIGURA 27: Espectro eletrônico saturado na região do ultravioleta-visível, para o complexo [Cu (3,5Brsalen)], medido em acetonitrila.

Nas Tabelas 8 e 9, estão algumas atribuições tentativas para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível, para os espectros medidos em acetonitrila e em DMSO respectivamente.

TABELA 8. Atribuições de acordo com a literatura (Aranha et al, 2007; Cavalheiro et al, 2001; Zolezzi et al, 1999; Marvel et al, 1956), para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para o ligante e complexo, medidos em acetonitrila.

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	d-d
	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$	$\lambda (\epsilon_{\max})$
3,5-Brsalen	198	225	259	336	429	-
[Cu(3,5Brsalen)]	200	225	246	400	-	-

$\lambda(\text{nm}); \epsilon_{\max} (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$

O ligante e seu respectivo complexo foram analisados comparando-se as bandas encontradas, referentes a cada tipo de transição, com o ligante salen e seu respectivo complexo de cobre. Essa comparação foi feita mediante espectros realizados no mesmo solvente. Cabe ressaltar que não foi possível calcular a absorvidade molar, devido à concentração desconhecida da solução.

Para o ligante e complexo, foram observadas três transições referentes ao cromóforo C=C do anel aromático, aos quais são correspondentes às três transições observadas para o benzeno. Comparando-se esses valores com o ligante salen e seu respectivo complexo de cobre, no mesmo solvente, pode-se observar pequenas variações nessas transições.

O ligante substituído nas posições 3 e 5 apresentou um deslocamento batocrômico na transição referente ao cromóforo C=N ($\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$) quando comparado com o ligante salen e seu complexo. Não foi possível observar a banda referente à transição d-d no complexo substituído com bromo.

TABELA 9. Atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligantes, medidos em DMSO.

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$
	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})
Salen	316(4420)	406(320)
3,5Br salen	335(5020)	430(6810)

$\lambda(\text{nm}); \epsilon_{\max} (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$

Comparando o ligante substituído com o ligante salen, pode-se observar um deslocamento das bandas que envolvem o grupo imínico, $\pi-\pi^*$ do cromóforo C=N e $n-\pi^*$ do par de elétrons não ligantes do nitrogênio para uma região de menor energia.

4.1.6. Ligante salen com substituinte bromo nas posições 3,5 e substituinte metoxi na posição 4, e seu respectivo complexo de cobre.

Os testes de solubilidade mostraram que o ligante é solúvel em acetonitrila, tolueno e DMSO. O complexo apresentou solubilidade apenas em DMSO.

4.1.6.1. Espectros vibracionais no I.V.

Os espectros vibracionais foram interpretados com base em estudos de compostos semelhantes disponíveis na literatura. Na Figura 28 podem ser vistos os espectros, bem como as atribuições dos principais picos observados para os ligantes e seus respectivos complexos.

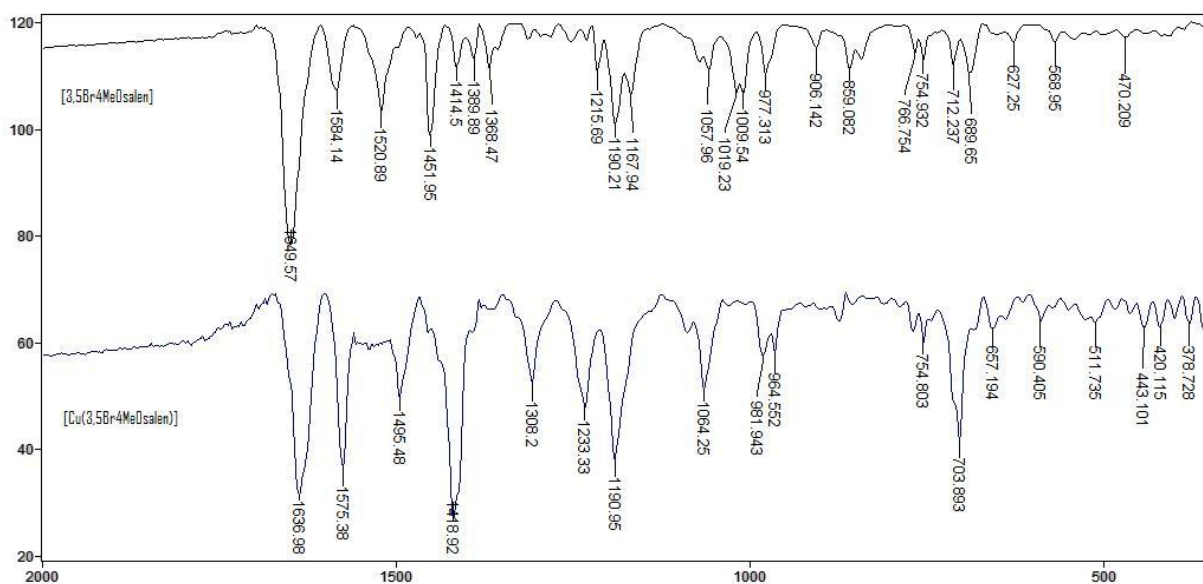


FIGURA 28: Espectro vibracional ampliado na região do infravermelho para o ligante (3,5Br 4MeO salen) e seu respectivo complexo de cobre.

Nos espectros dos ligantes com substituintes metoxi, pode ser observado o aparecimento de uma banda em 1230 cm^{-1} para o substituinte na posição 4, referente a deformação axial assimétrica do grupo C–O–C e outra em 1019 cm^{-1} , referente a deformação axial simétrica do mesmo grupo. Nos espectros dos complexos a banda de deformação axial assimétrica aparece em 1234 cm^{-1} e a deformação simétrica não foi observada.

Outra característica importante é o aparecimento das bandas referentes à ligação metal-ligante no complexo. A ligação Cu-N possui uma banda na região de 510 cm^{-1} e a ligação Cu-O na região de 437 cm^{-1} .

Avaliando os substituintes bromo nas posições 3 e 5 e o substituinte metoxi na posição 4, podemos identificar alguns deslocamentos das ligações C-O e C=N. A Tabela 10 mostra as atribuições tentativas de bandas de absorção na região do infravermelho para os ligantes e complexos obtidos.

TABELA 10. Picos observados nos espectros na região do infravermelho para o ligante 3,5Br4MeOsalen e seu respectivo complexo de cobre, e suas atribuições de acordo com a literatura (Aranha et al, 2007; Behera & Pradhan, 1989; Lever & Mantovani, 1971; Nakamoto, 1986; Szlyk et al, 2002; Silverstein, 1979; Dyer, 1969; Tozzo et al, 2007)

3,5Br 4MeOsalen	[Cu(3,5Br 4MeOsalen)]	Atribuições tentativas
3443	-	$\nu(\text{O-H}); \text{H}_2\text{O}$
3111	3002	$\nu(\text{C-H})_{\text{arm}}$
2982	2934	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e
2939	2882	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H}); -(\text{CH}_2)-$
2885		
2353	-	$\nu\text{O-CO} (\text{CO}_2)$
1649	1637	$\nu\text{C=N}$
1584	1576	$\nu\text{C=C}$
1521		
1452	-	$\delta_{\text{s}}-(\text{CH}_2)-$
1390	1419	$\nu\text{C-N}$
1368		
1313	-	$\delta\text{O-H}$
1283	1308	$\nu\text{C-O}$
1230	1233	$\nu_{\text{as}} \text{C-O-C}$
1019	-	$\nu_{\text{s}} \text{C-O-C}$
1215		
1190	1190	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-N});$
1168		
1058	-	$\delta\text{C-H}_{\text{arm}}$
1071	1064	Br-Ph
977	980	$\gamma\text{C-Him}$
859		
842	-	$\delta-(\text{CH}_2)-$
755	704	$\gamma\text{C-H}_{\text{arm}}$
689	646	$\nu \text{C-Br}$
651		
628	583	$\delta\text{C-C}$
568		
741	-	$\gamma\text{C-C}$
731		
408	381	$\tau(\text{C-C})$
387		
-	510	Cu-N
-	437	Cu-O

ν deformação axial; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C

4.1.6.2. Espectros eletrônicos no U.V.

As Figuras 29 e 30 mostram os espectros medidos em DMSO, e as Figuras 31 e 32 mostram os espectros medidos em acetonitrila, referentes ao ligante (3,5Br 4MeOsalen) e seu respectivo complexo de cobre. As tentativas de atribuições das bandas características estão representadas nas Tabelas 11 e 12.

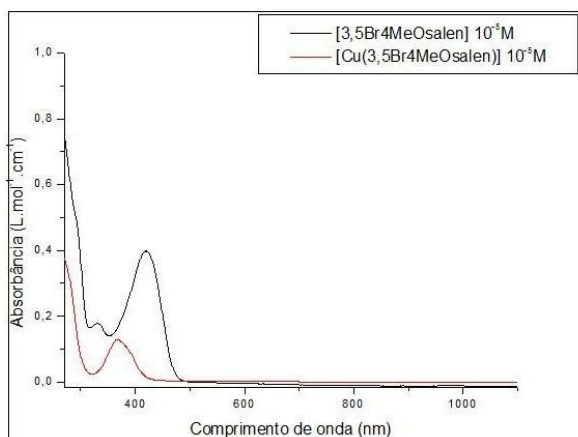


FIGURA 29: Sobreposição do espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o ligante (3,5Br4MeO salen) e seu respectivo complexo de cobre, medidos em DMSO.

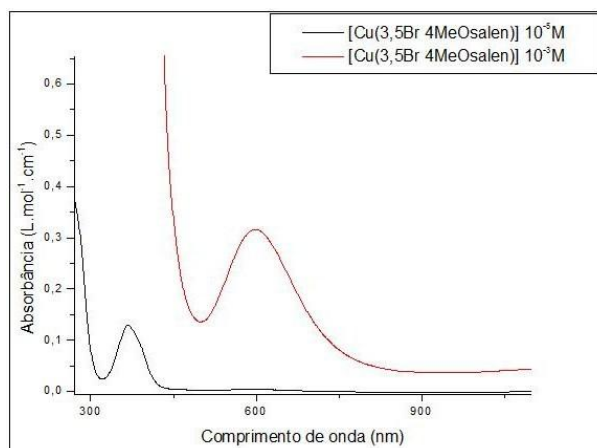


FIGURA 30: Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexo [Cu (3,5Br4MeOsalen)] em duas concentrações diferentes, medidos em DMSO.

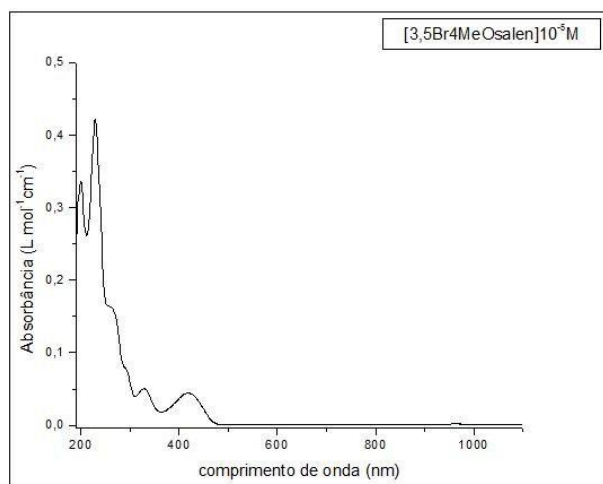


FIGURA 31: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o ligante (3,5Br 4MeOsalen), medidos em acetonitrila.

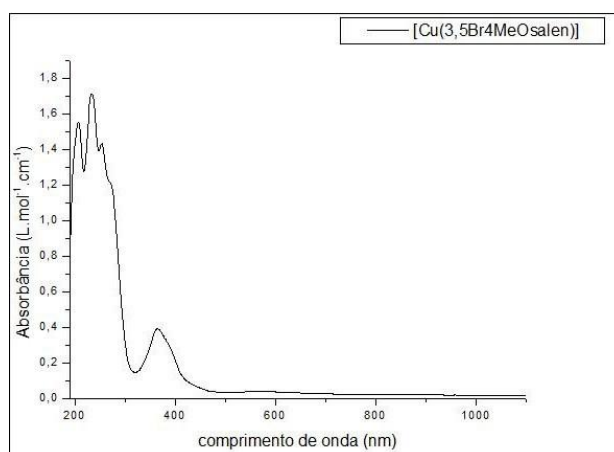


FIGURA 32: Espectro eletrônico saturado na região do ultravioleta-visível para o complexo [Cu (3,5Br 4MeOsalen)] medido em acetonitrila.

TABELA 11. Atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligantes e complexos, medidos em DMSO.

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$d \rightarrow d$
	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})
3,5Br 4MeOsalen	330(3600)	418(7900)	-
[Cu(3,5Br 4MeOsalen)]	367(2500)	-	600(320)

λ (nm); ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 11, pode-se observar uma variação para maiores comprimentos de onda referente à transição do grupo imino $\pi \rightarrow \pi^*$, decorrente da formação do complexo. Nota-se também o desaparecimento no complexo da banda referente à transição $n \rightarrow \pi^*$.

Outra característica identificada foi referente à transição d-d do metal que ocorreu em 600 nm.

Quando se compara o ligante 3,5Br4MeOsalen com o ligante salen, observa-se um deslocamento para maiores comprimentos de onda das bandas referentes ao grupo imínico, $\pi\text{-}\pi^*$ do cromóforo C=N e $n\text{-}\pi^*$ do par de elétrons não ligantes do nitrogênio.

Comparando o complexo [Cu(3,5Br-4MeOsalen)] com o complexo [Cu(salen)], notou-se uma variação da banda referente à transição d-d para um comprimento de onda maior (600nm) e (578nm), devido aos substituintes Br e OCH₃.

Pelo fato de apenas o ligante ser solúvel em acetonitrila, obteve-se o espectro do ligante nesse solvente e concentrou a solução para fazer o espectro do complexo.

TABELA 12. Atribuições para as bandas observadas na região do ultravioleta-visível para ligante e complexos medidos em acetonitrila. (Aranha et al, 2007; Behera & Pradhan, 1989; Lever & Mantovani, 1971; Nakamoto, 1986; Szlyk et al, 2002; Silverstein, 1979; Dyer, 1969; Tozzo et al, 2007)

Composto	$\pi\text{-}\pi^*_{(C=C)}$ $\lambda (\epsilon_{\max})$	$\pi\text{-}\pi^*_{(C=C)}$ $\lambda (\epsilon_{\max})$	$\pi\text{-}\pi^*_{(C=C)}$ $\lambda (\epsilon_{\max})$	$\pi\text{-}\pi^*_{(C=N)}$ $\lambda (\epsilon_{\max})$	$n\text{-}\pi^*_{(C=N)}$ $\lambda (\epsilon_{\max})$	d-d $\lambda (\epsilon_{\max})$
3,5Br 4MeOsalen	199(33400)	229(42100)	263(16000)	327(4900)	420(4500)	-
[Cu(3,5Br 4MeOsalen)]	207	234	255	365	-	590

De acordo com a Tabela 12 pode-se identificar as três bandas referentes ao cromóforo C=C do anel benzênico. Tendo como referência o ligante não substituído salen (200 e 255nm), podemos observar que houve um deslocamento das bandas para uma região de menor comprimento de onda no ligante 3,5Br4MeO salen. Outro fator a ser analisado ainda comparando os dois ligantes é o surgimento da terceira banda referente a essas transições do cromóforo até então ausente no salen.

Outro fator a ser observado é o deslocamento da banda referente à transição $\pi\text{-}\pi^*$ do cromóforo C=N no complexo para maiores comprimentos de onda, devido à coordenação do nitrogênio na complexação. Notou-se também o desaparecimento no complexo da banda referente à transição $n\text{-}\pi^*$ do cromóforo C=N.

Outra modificação observada foi o aparecimento da banda d-d na região de 590nm depois da complexação com o metal. Comparando esse valor com a banda d-d (600nm) encontrada para o complexo [Cu(salen)], notou-se um pequeno deslocamento dessa banda para comprimentos de onda menor, ou seja a banda deslocou-se para uma região de maior energia com a substituição do complexo.

4.2. COMPOSTOS TRIDENTADOS

4.2.1. Dados gerais de caracterização para os complexos tridentados

Foram sintetizados três complexos tridentados do tipo ONN. Os compostos apresentaram variações nos valores obtidos para os rendimentos e solubilidades similares nos solventes testados. Não foi possível medir o ponto de fusão dos complexos, devido à presença do íon perclorato, que apresenta um elevado poder oxidante.

Os valores de condutância dos complexos foram medidos à temperatura ambiente, 25°C e em uma concentração de 1×10^{-3} mol L⁻¹, utilizando como branco o solvente dimetilsulfóxido. Essa notável diferença nos valores encontrados para os complexos quando comparado com o solvente puro demonstra que esses possuem carga e são eletrólitos do tipo 1:1 (Velho,2006).

A Tabela 13 mostra os dados obtidos para os rendimentos, coloração e análise elementar complexos tridentados. Os valores encontrados para as medidas de condutâncias dos complexos estão demonstrados na Tabela 14 e as solubilidades para os compostos estão representadas na Tabela 15.

Tabela 13: Resultados do Rendimento da Síntese e Análise Elementar para os complexos tridentados.

Compostos	MM (g mol ⁻¹)	Cor	Rend./%	Análise Elementar Calculado (exp.)/%		
				C	H	N
[Cu(Hsalen)Im]ClO ₄ CuC ₁₂ H ₁₅ Cl N ₄ O ₅	324,27	Preto	67,5	36,69 (36,56)	4,14 (3,83)	14,29 (14,21)
[Cu(3,5Br4MeOsalen)Im]ClO ₄ CuC ₁₂ H ₁₃ Cl N ₄ O ₅ Br ₂	581,07	Verde	55,4	26,54 (26,82)	3,57 (3,60)	10,47 (10,63)
[Cu(3,5Br salen)Im]ClO ₄ CuC ₁₃ H ₁₅ Cl N ₄ O ₆ Br ₂	552,06	Marrom	76	30,87 (30,11)	2,56 (2,37)	12,03 (12,15)

Tabela 14. Condutâncias obtidas para soluções dos complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO a temperatura de 25°C .

Composto	Condutância (μS)
DMSO	1-2
[Cu(Hsalen)Im]ClO ₄	27
[Cu(3,5Br4MeOsalen)Im]ClO ₄	39
[Cu(3,5Br salen)Im]ClO ₄	59

Tabela 15: Dados de solubilidade dos complexos tridentados.

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	Etanol	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
[Cu(Hsalen)Im]ClO ₄	PS	I	S	S	I	S	S	I
[Cu(3,5Br4MeOsalen)Im]ClO ₄	PS	S	S	S	I	S	S	I
[Cu(3,5Br salen)Im]ClO ₄	PS	S	S	PS	I	S	S	I

* PS – parcialmente solúvel; S – solúvel; I – Insolúvel.

4.2.2. Análise geral dos valores de absorção encontrados na região do infravermelho

Algumas diferenças podem ser vistas quando se comparam os complexos tetracoordenados simétricos e os tricoordenados.

A primeira modificação notável comparada aos complexos tetradentados simétricos é a presença do contra-íon perclorato (ClO₄⁻). Este apresenta uma banda alargada correspondente à deformação axial que ocorre na região de 1090 cm^{-1} acompanhada de uma segunda banda na região 620 cm^{-1} que também foi observada (Nakamoto, 1986).

Outro aspecto a ser observado é a ocupação do quarto sítio de coordenação no átomo de cobre pelo composto imidazol. Entretanto, suas bandas características (C–H aromático, C–H angular e C–C e C–N do esqueleto do anel), podem estar acopladas e superpostas com outras bandas que ocorrem na mesma região ficando difícil atribuí-las exclusivamente às deformações do imidazol (Silverstein, 1979).

As ligações C–N, C–O e C–C são identificadas por um conjunto de bandas que ocorrem entre 1240 e 1020 cm^{-1} .

Na região de 3400-3000 os complexos desta classe de compostos apresentam duas bandas geralmente finas, decorrentes dos estiramentos da ligação livre N–H (Silverstein, 1979).

Em alguns casos é possível observar uma banda larga centrada em torno de 3440 cm^{-1} , esta banda pode ser atribuída às vibrações de deformação axial das hidroxilas (ν_{OH}) que ocorrem normalmente na região de 3650-3200 cm^{-1} (Silverstein, 1979).

Todas essas modificações no posicionamento das bandas é resultado do efeito da quelação do ligante e estão representadas nas Figuras 33, 34 e 35.

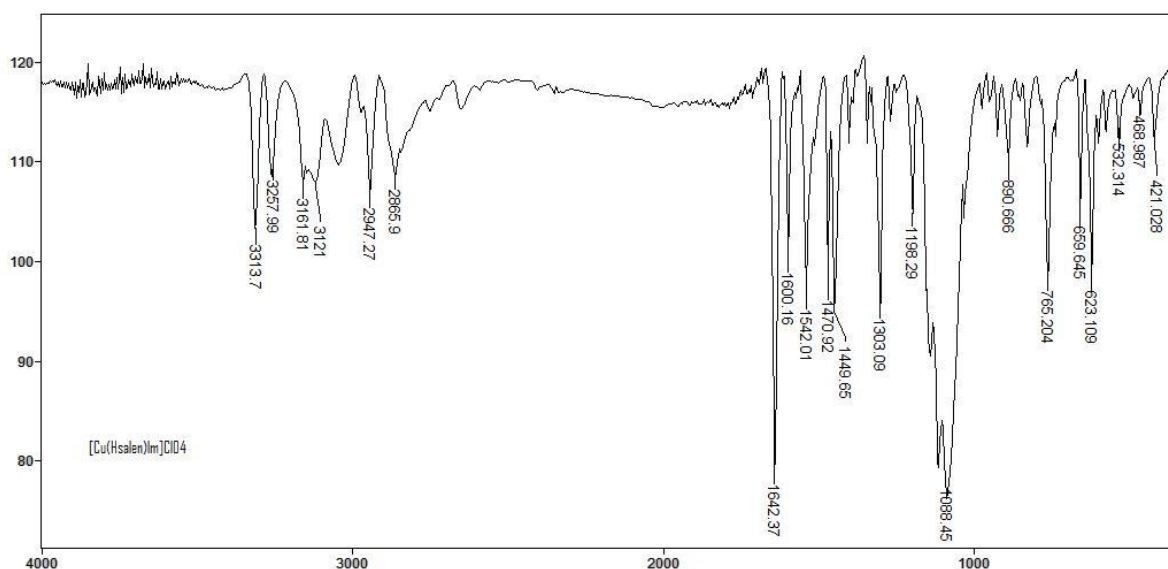


FIGURA 33: Espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo tridentado $[\text{Cu}(\text{Hsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$

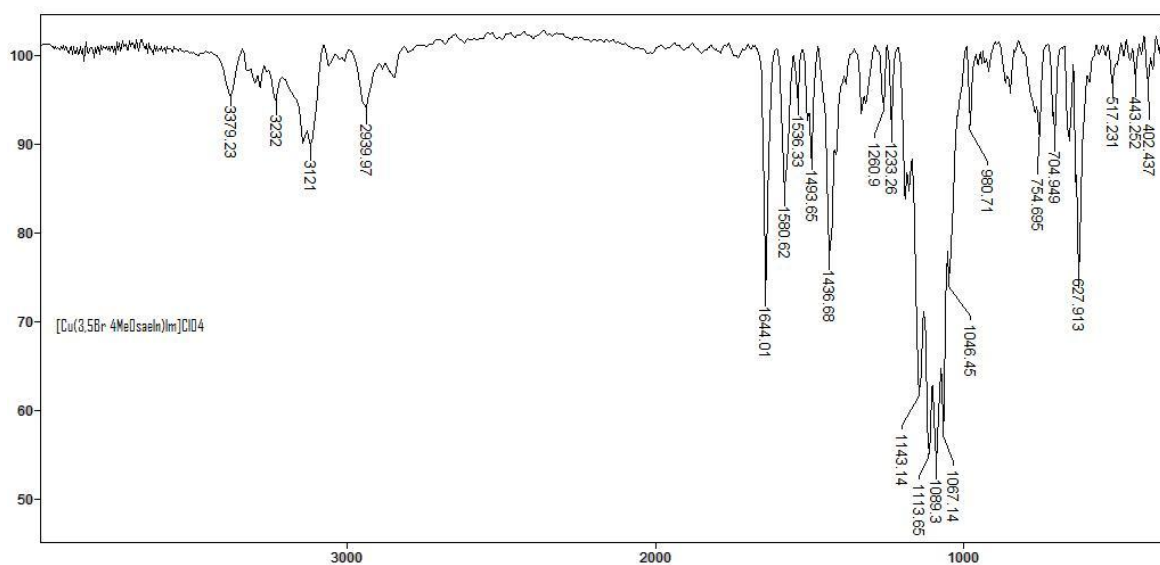


FIGURA 34: Espectro vibracional na região do infravermelho para complexo tridentado $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeOsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$

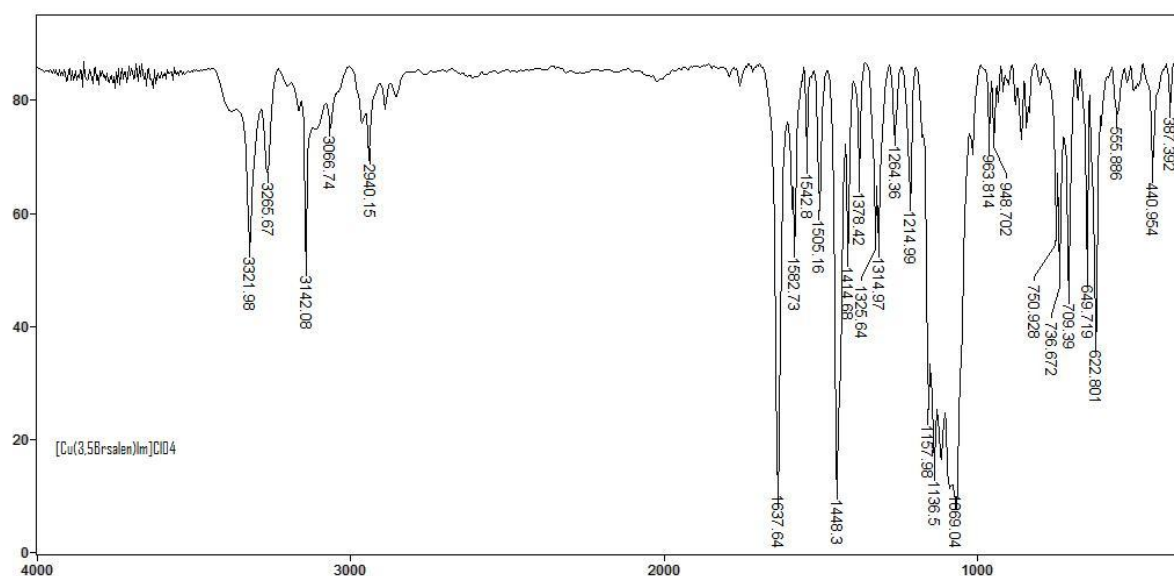


FIGURA 35: Espectro vibracional na região do infravermelho para complexo tridentado $[\text{Cu}(3,5\text{Br salen})\text{Im}]\text{ClO}_4$

Por meio dos espectros apresentados acima, pode-se identificar algumas bandas principais, devendo ressaltar que houve pequenas variações das bandas para regiões de maior ou menor frequência, devido à diferente substituição desses compostos. Em torno de 1640 cm^{-1} pode-se observar uma banda intensa e fina que caracteriza a presença do grupo imino. Na região entre $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ estão às vibrações que caracterizam a ligação C-N. A banda que caracteriza a

ligação C-O aparece na região de 1300-1260 cm^{-1} . Outro aspecto característico de formação de complexo são as bandas na região de menor energia, características das ligações Cu-N e Cu-O. Pode-se observar também, as deformações axiais simétricas e assimétricas do grupo C–O–C.

As bandas alargadas na região de 1090 cm^{-1} acompanhadas de outra na região de 620 cm^{-1} são características do perclorato. Observou-se um deslocamento para uma região de menor frequência no complexo tridentado [Cu(3,5Brsalen)Im]ClO₄ quando comparado com os outros dois complexos tridentados da série. Outra característica observada nos espectros foram as deformações axiais típicas das ligações N–H.

As deformações para as ligações do cobre com os nitrogênios são encontradas na faixa entre 625-575 cm^{-1} e com os oxigênios na faixa entre 485-460 cm^{-1} (Pavia *et al*, 2001). Todos esses valores encontrados com base na literatura para compostos semelhantes estão atribuídos na Tabela 16.

TABELA 16. Alguns picos observados na região do infravermelho para os complexos tridentados, e as tentativas de atribuições destes picos com base na literatura (Danhesvar et al, 2003; Linder, 2001; Ueno & Martel, 1956; Cavalheiro et al, 2001; Marvel et al, 1956; Güner & Bayari, 2002; Abu-el-wafa et al, 1985; Fernandes et al, 2001)

[Cu(Hsalen)Im]	[Cu(3,5Brsalen)Im]	[Cu(3,5Br 4MeOsalen)Im]	Atribuições tentativas
ClO ₄	ClO ₄	ClO ₄	
3313	3321	3379	v(O-H) H ₂ O
3260	3265	3232	vN-H
3158	3142	3145	
3043	3064	3058	v(C-H) _{arm}
2946	2941	2939	v _s (C-H) e
2864	2855	2847	v _{as} (C-H) -(CH ₂)-
-	-	-	vO-CO (CO ₂)
1642	1637	1644	vC=N
1596	1582	1580	vC=C
1539	1542	1536	
1449	1448	1436	δ-(CH ₂)-
-	1505	1493	
1402	1378	1381	vC-N
-	1314	1333	
-	-	-	δ-(CH ₂)-
1303	1264	1260	vC-O
1143	1136	1143	v _{as} C-O-C
1033	1017	1067	v _s C-O-C
1268	1264	1260	v(C-C); v(C-O)
1198	1214	1233	e v(C-N);
1088	1069	1089	vClO ₄
978	963	980	γC-Him
926	948	919	γC-H _{arm}
891	861	-	
829	845	848	δ-(CH ₂)-
765	736	755	γC-H _{arm}
659	649	656	δC-C
577	552	-	
623	622	626	vClO ₄
-	-	-	γC-C
421	386	403	τ(C-C)
536	552	518	Cu-N
469	440	442	Cu-O

v deformação axial; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C.

4.2.3. Análise geral dos valores de absorção encontrados na região do Ultravioleta-visível.

Os espectros eletrônicos dos complexos foram obtidos utilizando-se como solvente acetonitrila. Dessa forma a região de alcance do espectro foi entre 190-1100nm. Os espectros estão demonstrados nas Figuras 36, 37 e 38.

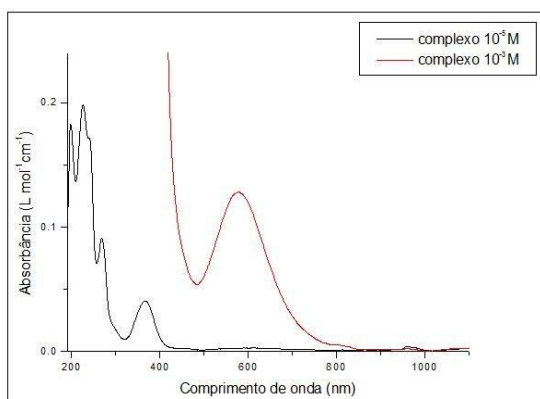


FIGURA 36: Espectro eletrônico do complexo [Cu(Hsalen)Im]ClO₄ e a sobreposição da banda dd.

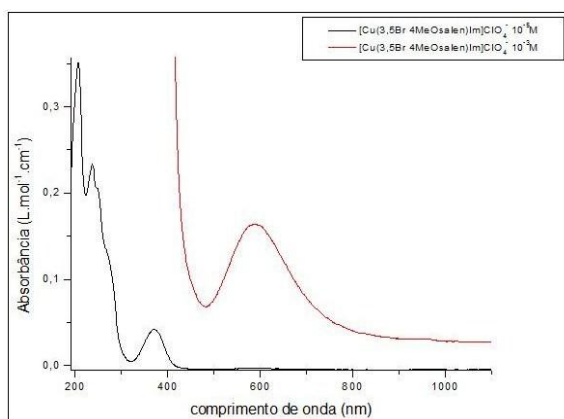


FIGURA 37: Espectro eletrônico do complexo Cu(3,5Br₄MeOsalen)Im]ClO₄ e a sobreposição da banda dd.

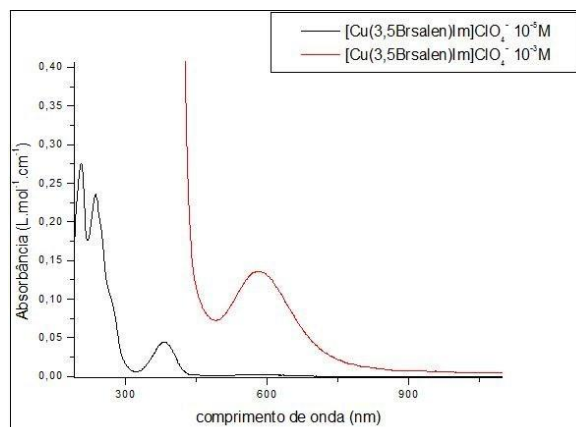


FIGURA 38: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(3,5\text{BrSalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$ e a sobreposição da banda dd.

TABELA 17. Atribuições para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os complexos tridentados, utilizando acetonitrila como solvente (Aranha et al, 2007; Zolezzi et al, 1999; Batley & Graddo, 1968; Gullotti et al, 1972)

Compostos	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{N})}$	d-d
	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$
$[\text{Cu}(\text{Hsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$	199(18200)	227(19900)	268(9200)	367(4000)	576(130)
$[\text{Cu}(3,5\text{Br salen})\text{Im}]\text{ClO}_4$	207(27500)	236(23800)	-	382(4300)	582(140)
$[\text{Cu}(3,5\text{Br}4\text{MeOsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$	207(35000)	238(23400)	-	372(4200)	589(160)

Observando os dados da Tabela 17, referentes aos espectros na região do ultravioleta-visível, pode-se identificar as três bandas correspondentes às transições referentes ao cromóforo C=C do anel aromático apenas para o complexo tridentado $[\text{Cu}(\text{Hsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$. Outro fator observado foi um ligeiro deslocamento batocrômico na banda característica da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do cromóforo C=N dos complexos tridentados substituídos, quando comparados com o complexo tridentado sem substituição. Comportamento semelhante ocorreu para as bandas referentes às transições d-d. De acordo com a literatura, as transições dos elétrons d do metal, são caracterizadas pelas bandas de baixa absorvidade cujo valor próximo de 600 nm indica uma geometria quadrado planar no centro de coordenação.

4.3. COMPOSTOS TETRADENTADOS ASSIMÉTRICOS

4.3.1. Dados gerais de caracterização para os complexos tetradentados assimétricos

Nessa série de compostos foram sintetizados três complexos substituídos assimetricamente. Os complexos apresentaram rendimentos satisfatórios com pequenas variações devido aos diferentes tipos de substituição. A Tabela 18 mostra os dados obtidos para os rendimentos, coloração, ponto de fusão e análise elementar dos complexos. Os valores encontrados para as medidas de condutância dos complexos estão demonstrados na Tabela 19. As solubilidades para os diversos compostos estão representadas na Tabela 20.

TABELA 18: Resultados do Ponto de Fusão, Rendimento da Síntese e Análise Elementar para os complexos tetradentados assimétricos.

Compostos	F.W. (g mol ⁻¹)	Cor	P.F./°C	Rend./ %	Análise Elementar Calculado (exp.)/ %		
					C	H	N
[Cu (3,5Br salen)] _{ass}	487,63	Marrom	288-290	79	38,69 (39,41)	2,67 (2,48)	5,76 (5,74)
[Cu(3,5Br4MeOsalen)] _{ass}	517,65	Verde	265-268	80	36,46 (36,44)	2,67 (2,73)	5,09 (5,41)
[Cu(3,5Br4MeO- 3,5Br'salen)] _{ass}	675,45	Marrom	266-268	76	34,11 (34,23)	2,39 (2,79)	7,65 (7,15)

TABELA 19. Condutâncias obtidas para soluções dos complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO a temperatura de 25°C

Composto	Condutância (µS)
DMSO	3
[Cu (3,5Br salen)] _{ass}	2
[Cu (3,5Br4MeOsalen)] _{ass}	2
[Cu(3,5Br4MeO- 3,5Br'salen)] _{ass}	2

TABELA 20: Dados de solubilidade dos compostos tetradentados assimétricos.

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
[Cu (3,5Br salen)] _{ass}	I	PS	PS	I	PS	S	PS	PS
[Cu (3,5Br4MeOsalen)] _{ass}	I	PS	PS	PS	PS	S	PS	PS
[Cu(3,5Br4MeO-3,5Br'salen)] _{ass}	I	PS	PS	I	PS	S	PS	PS

* PS – parcialmente solúvel; S – solúvel; I – Insolúvel

4.3.2. Análise geral dos valores de absorção encontrados na região do infravermelho

Os espectros dessa série de compostos foram obtidos na região de 350-4000 cm⁻¹. Algumas modificações puderam ser observadas quando se compara com os espectros dos compostos simétricos. Dessa forma toda discussão será baseada nessa série de complexos. Nas Figuras 39, 40 e 41 estão representados os espectros dos complexos tetradentados assimétricos.

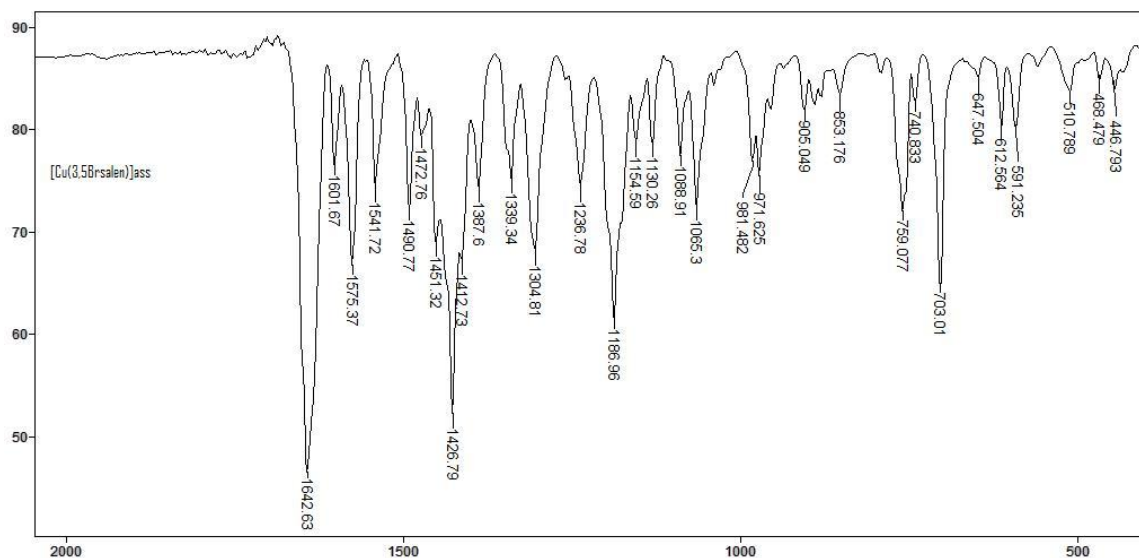


FIGURA 39: Espectro vibracional ampliado na região do infravermelho para o complexo assimétrico [Cu(3,5Br salen)]_{ass}.

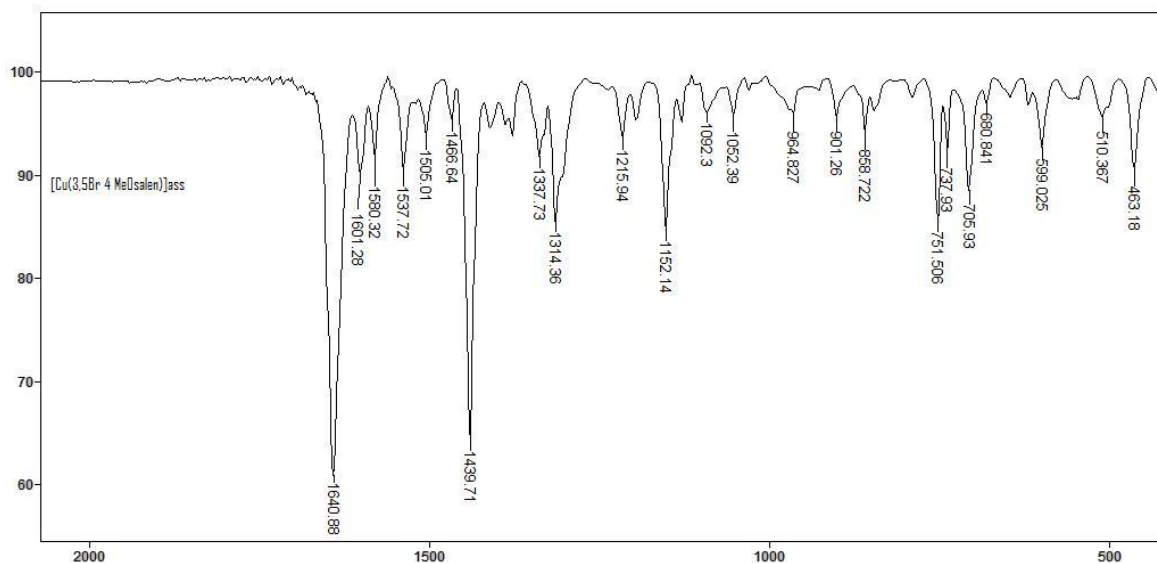


FIGURA 40: Espectro vibracional ampliado na região do infravermelho para o complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}-4\text{MeOsalen})]_{\text{ass}}$.

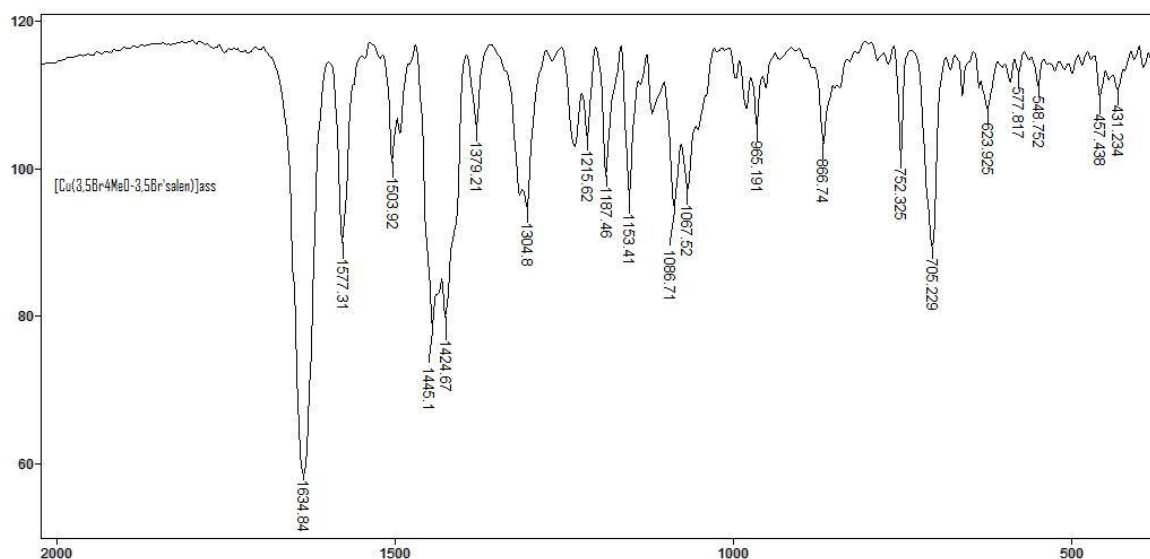


FIGURA 41: Espectro vibracional ampliado na região do infravermelho para o complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}-4\text{MeO}-3,5\text{Br}'\text{salen})]_{\text{ass}}$.

Devido à substituição assimétrica em um dos anéis aromáticos, observaram-se efeitos intensos do substituinte nesse anel. Observando os espectros representados acima e comparando-os com os complexos tetradentados simétricos, pode-se observar deslocamentos de algumas bandas. No complexo tetradentado assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})]_{\text{ass}}$, a banda referente à ligação C-O (1339cm^{-1}) deslocou-se para uma região de maior frequência quando comparada com o

complexo tetradentado simétrico substituído com bromo (1330cm^{-1}). Observou-se também um deslocamento da frequência vibracional da ligação C=N (1642 cm^{-1}) para uma região maior no complexo assimétrico quando comparada ao complexo simétrico (1630 cm^{-1}), isso ocorre, pois os grupos imino deixam de ser equivalentes com a substituição assimétrica. A frequência de vibração da ligação C=C apresentou comportamento semelhante e deslocou-se para uma maior região no complexo assimétrico, que apresentou duas bandas uma em 1505cm^{-1} e outra em 1580cm^{-1} , quando comparado ao complexo simétrico que também apresentou duas bandas em 1503 e em 1575cm^{-1} . Comparando-se as ligações metal-ligante do complexo assimétrico, houve um deslocamento para uma região de menor frequência para a ligação Cu-N (591cm^{-1}) e um deslocamento para uma menor região das duas bandas observadas referente a ligação Cu-O ($470,449\text{cm}^{-1}$). No complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}4\text{MeOsalen})]_{\text{ass}}$, observou-se um pequeno deslocamento da banda referente à ligação C=N (1641cm^{-1}) para uma maior região (1637cm^{-1}) quando comparada ao complexo simétrico substituído com bromo e metoxi. Não foi possível comparar a banda obtida no complexo assimétrico referente à ligação C-O, pois não foi observada essa banda no complexo simétrico. A ligação C=C foi observada em 1577 cm^{-1} , e para o complexo simétrico, esta mesma ligação foi observada em 1576 cm^{-1} . A banda referente à ligação Cu-O (463cm^{-1}) e Cu-N (512cm^{-1}) deslocaram-se para uma maior frequência.

No complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}4\text{MeO}-3,5\text{Br}'\text{salen})]_{\text{ass}}$, as bandas obtidas na região do infravermelho, foram comparadas com as bandas do complexo simétrico sem substituição $[\text{Cu}(\text{salen})]$. A banda observada em 1635 cm^{-1} referente à ligação C=N, sofreu um pequeno deslocamento para uma maior frequência quando comparada ao complexo simétrico, onde essa mesma ligação ocorreu em 1631cm^{-1} . Não se observou nesse complexo a banda referente à ligação C-O. A banda referente à ligação C=C deslocou-se para uma maior região ($1577-1503\text{cm}^{-1}$) quando comparada com o complexo simétrico, onde esta mesma ligação foi observada em $1597-1529\text{cm}^{-1}$. As bandas referentes à ligação metal-ligante no complexo tetradentado assimétrico sofreram um deslocamento para uma região de maior frequência quando comparadas com o complexo simétrico. As bandas referentes à ligação Cu-N foram observadas na região de $623-577\text{cm}^{-1}$ no complexo assimétrico, e essa mesma ligação foi observada na região entre $614-568\text{cm}^{-1}$ no complexo simétrico. As bandas referentes à ligação Cu-O, observadas em 457 e

431cm⁻¹ no complexo assimétrico, foram observadas em 464 e 438cm⁻¹ no complexo simétrico. Todos esses valores encontrados com base na literatura para compostos semelhantes estão atribuídos na Tabela 21.

TABELA 21. Alguns picos observados na região do infravermelho para os complexos tetradentados assimétricos, e as tentativas de atribuições destes picos com base na literatura (Felício et al 1999; Aranha et al, 2007; Teyssie & Charette, 1964; Behera & Pradhan, 1989; Signorini et al 1996).

[Cu(3,5-Brsalen)] _{ass}	[Cu(3,5Br 4MeOsalen)] _{ass}	[Cu(3,5Br4MeO - 3,5Br'salen)] _{ass}	Atribuições tentativas
3417	3226	3325	v(O-H) H ₂ O
3051	3055	3064	v(C-H) _{arm}
3017	-	-	v(C-H) _{im}
2926	2913	2917	v _s (C-H) e
2855	2852	2852	v _{as} (C-H) -(CH ₂)-
1642	1641	1635	vC=N
1575	1601	1575	vC=C
1541	1580	1505	
1490	1505		
1449	1439	1441 1425	δ-(CH ₂)-
1387	1387	1379	vC-N
1339	1338	1330	vC-O
-	-	-	δO-H
1236	1314	1235	v(C-C);
1186	1216	1187	v(C-O)
1154	1152	1151	e v(C-N);
1089	1093	1086	Br-Ph
1066	1051	1063	δC-H _{arm}
971	961	961	γC-H _{im}
905	859	867	δ-(CH ₂)-
852			
759	751	751	γC-H _{arm}
703	706	706	v C-Br
591	599	-	δC-C
-	-	-	γC-C
388	372	-	τ(C-C)
612	543	623	Cu-N
591	512	577	
		548	
470	463	463	Cu-O
449	417	417	

v deformação axial; δ deformação angular no plano; γ deformação angular fora do plano; τ torção das ligações C-C.

4.3.3. Análise geral dos valores de absorção encontrados na região do Ultravioleta-visível

Os complexos dessa série apresentaram solubilidade em diferentes solventes, dessa forma para tornar possível uma comparação com outra série de complexos desse trabalho, fez-se necessário em alguns casos, saturar a solução para poder prever o comportamento das transições. Nas Figuras 42, 43 e 44 estão os espectros medidos em DMSO e nas Figuras 45, 46 e 47, os espectros dos complexos medidos em acetonitrila.

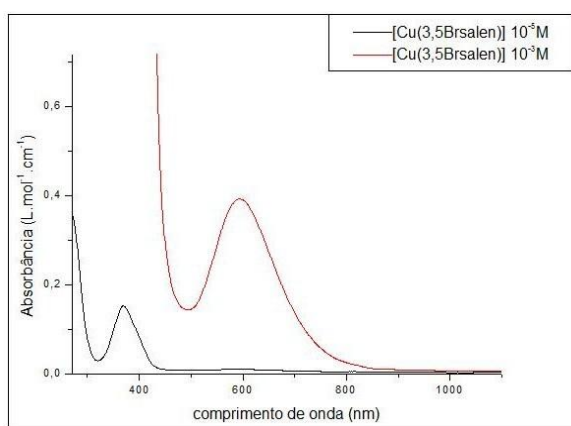


FIGURA 42: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível, para o complexo assimétrico $[Cu(3,5Brsalen)]_{ass}$, medido em DMSO.

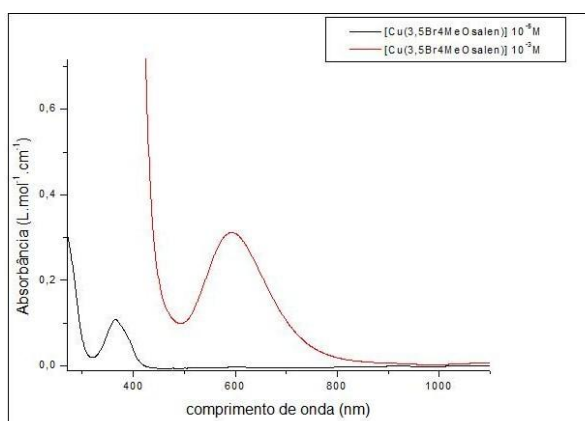


FIGURA 43: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível, para o complexo assimétrico $[Cu(3,5Br4MeOsalen)]_{ass}$, medido em DMSO.

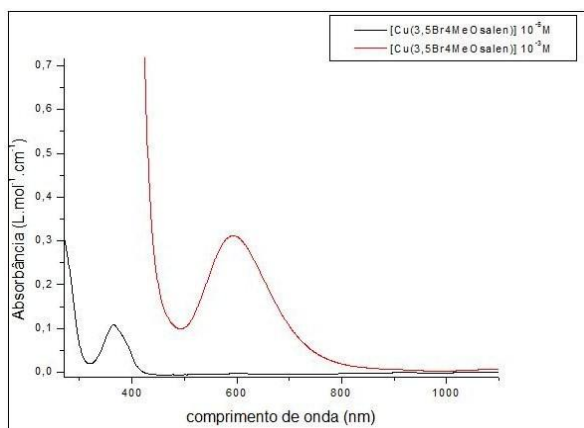


FIGURA 44: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível, para o complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeO}-3,5\text{Br}'\text{salen})]_{\text{ass}}$, medido em DMSO.

O complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})]_{\text{ass}}$ foi comparado com o complexo simétrico sem substituição, $[\text{Cu}(\text{salen})]$, devido a baixa solubilidade do mesmo complexo simétrico em DMSO.

Comparando-se os gráficos notou-se um deslocamento da banda referente ao cromóforo C=N ($\pi \rightarrow \pi^*$) no complexo assimétrico, para uma região de menor energia, quando comparado com o complexo simétrico sem substituição. Outra mudança notável foi para a banda referente à transição d-d. Esses valores das transições estão representados na Tabela 22.

TABELA 22. Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível, do complexo tetradentado assimétrico com o complexo simétrico sem substituição, medidos em DMSO. (Felício et al, 1999; Aranha et al, 2007; Teyssie & Charette, 1964; Cavalheiro et al, 2001; Zolezzi et al, 1999; Marvel et al, 1956; Nakamoto, 1986; Silverstein, 1979; Signorini et al, 1996; Szlyk et al, 2002)

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{N})}$ λ (ϵ_{max})	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{N})}$ λ (ϵ_{max})	d-d λ (ϵ_{max})
$[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})]_{\text{ass}}$	369 (15000)	-	597(390)
$[\text{Cu}(\text{salen})]$	363(6500)	-	578(230)

Comparando os espectros, medidos em DMSO do complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeOsalen})]_{\text{ass}}$ com o complexo simétrico com os mesmos substituintes, foi possível observar um deslocamento hipsocrômico da banda referente ao cromóforo C=N ($\pi \rightarrow \pi^*$) e da banda referente a transição d-d no complexo assimétrico. Esses valores comparativos estão representados na Tabela 23.

TABELA 23. Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível, do complexo tetradentado assimétrico com o complexo simétrico de mesma substituição, medidos em DMSO. (Felício et al, 1999; Nakamoto, 1986; Silverstein, 1979; Tozzo et al, 2007; Szlyk et al, 2002; Behera & Pradhan, 1989; Lever & Mantovani, 1971; Dyer, 1969)

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ $\lambda (\epsilon_{max})$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ $\lambda (\epsilon_{max})$	d-d $\lambda (\epsilon_{max})$
$[Cu(3,5Br_4MeOsalen)]_{ass.}$	365(10700)	-	593(310)
$[Cu(3,5Br_4MeOsalen)]$	367(2500)	-	600(320)

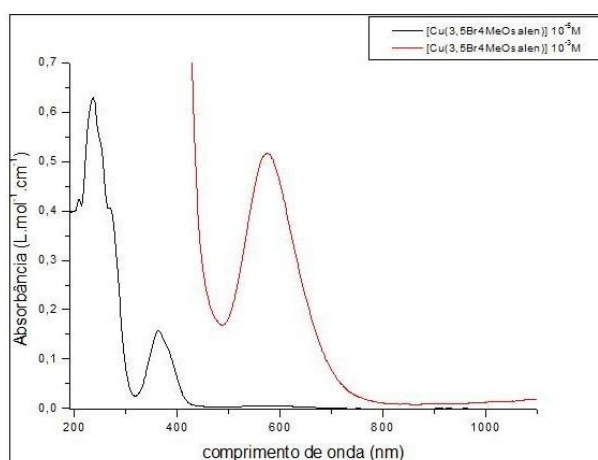


FIGURA 45: Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível, para o complexo assimétrico $[Cu(3,5Br_4MeOsalen)]_{ass.}$, medido em acetone nitrila.

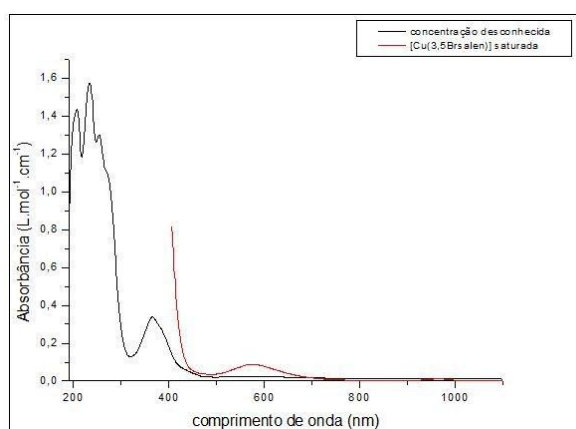


FIGURA 46: Espectro eletrônico saturado na região do ultravioleta-visível, para complexo assimétrico $[Cu(3,5Br salen)]_{ass.}$, medido em acetone nitrila.

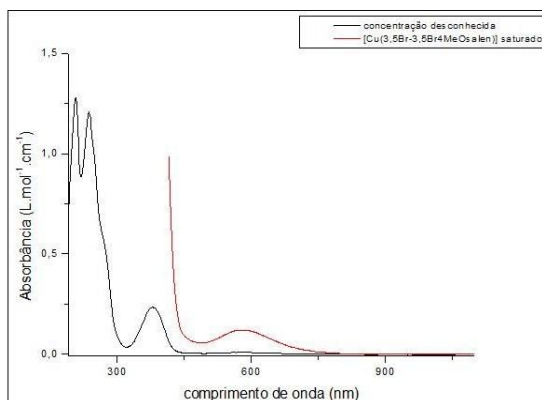


FIGURA 47: Espectro eletrônico saturado na região do ultravioleta-visível, para complexo tetradentado assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeO}-3,5\text{Br}'\text{salen})]_{\text{ass}}$ medido em acetonitrila.

Observando os espectros dos complexos tetradentados assimétricos medidos em acetonitrila e comparando-os com o complexo simétrico sem substituição, podemos observar que o complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeO}-3,5\text{Br}'\text{salen})]_{\text{ass}}$ apresentou apenas duas das bandas referentes às três transições do cromóforo C=C do anel aromático, aos quais são correspondentes às três transições observadas para o benzeno.

Outra característica observada foi o deslocamento batocrômico nos complexos assimétricos das bandas referentes às transições dos cromóforos C=C($\pi \rightarrow \pi^*$) e C=N ($\pi \rightarrow \pi^*$) e da transição dd. Essas comparações estão representadas na Tabela 24.

TABELA 24. Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível, do complexo tetradentado assimétrico com o complexo simétrico de mesma substituição, medidos em acetonitrila. (Felício et al, 1999; Aranha et al, 2007; Teysse & Charette, 1964; Kato et al, 1964; Güner & Bayari, 2002; Nakamoto, 1986; Silverstein, 1979; Tozzo et al, 2007)

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{C})}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{N})}$	d-d
	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$	$\lambda (\epsilon_{\text{max}})$
$[\text{Cu}(3,5\text{Br}\text{salen})]_{\text{ass}}$	209	234	255	366	578
$[\text{Cu}(3,5\text{Br}4\text{MeOsalen})]_{\text{ass}}$	208(42753)	238(62689)	275(40180)	364(15303)	575(515)
$[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeO}-3,5\text{Br}'\text{salen})]_{\text{ass}}$	207	236	-	380	580
$[\text{Cu}(\text{salen})]$	198(39940)	230(40080)	271(18980)	359(8630)	567(290)

4.4. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A correlação da espectroscopia RMN baseia-se, essencialmente, na correlação empírica das estruturas com os deslocamentos químicos observados e

constantes de acoplamento (Pavia, *et al*, 2001). Os espectros de RMN podem ser interpretados de maneira comparativa com compostos que apresentam estruturas similares na literatura, e também atribuindo os deslocamentos químicos de acordo com a vizinhança.

Devido ao paramagnetismo do íon metálico Cu(II), não foi possível o estudo dos complexos por RMN ^1H e ^{13}C , porém estes estudos foram realizados para todos os ligantes livres. Devido à baixa solubilidade apresentada pelo ligante [3,5Br4MeOsalen] nos solventes testados, não foi possível obter os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono correspondentes a esse ligante.

4.4.1. Análises dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN)

Os espectros dos ligantes foram obtidos em CDCl_3 e $\text{DMSO-}d_6$, dependendo da solubilidade desses compostos nos solventes, sendo analisados de maneira comparativa com dados publicados (Aranha *et al*, 2007; Signorini *et al*, 1996; Felício *et al*, 2001)

De acordo com a literatura (Signorini *et al*, 1996), atribui-se ao hidrogênio ligado ao grupo imina $-\text{N}=\text{C}(\text{H})-$ a região entre 8,4 e 8,2 ppm, nos espectros de ^1H RMN do ligante salen e do ligante 3,5Brsalen, observou-se um singlete em 8,28 e 8,5 ppm respectivamente. Na região de 7,3 a 6,7 ppm foram atribuídos os deslocamentos químicos para os hidrogênios do anel aromático sendo condizente com os dados da literatura que atribui a faixa de 6,5 a 8,0 ppm à região dos aromáticos (Pavia *et al*, 2010). Observou-se também um singlete entre 4,0 a 3,8 ppm e atribui-se aos hidrogênios ligados ao carbono na ponte que, de acordo com a literatura, estão na região de 4,2 a 3,9 ppm. Abaixo estão representados os espectros de ^1H RMN do ligante salen (Figura 48) e do ligante [3,5Brsalen] (Figura 49). Após cada espectro, os dados do ligante salen e do ligante [3,5Brsalen] estão representados nas tabelas 25 e 26 respectivamente.

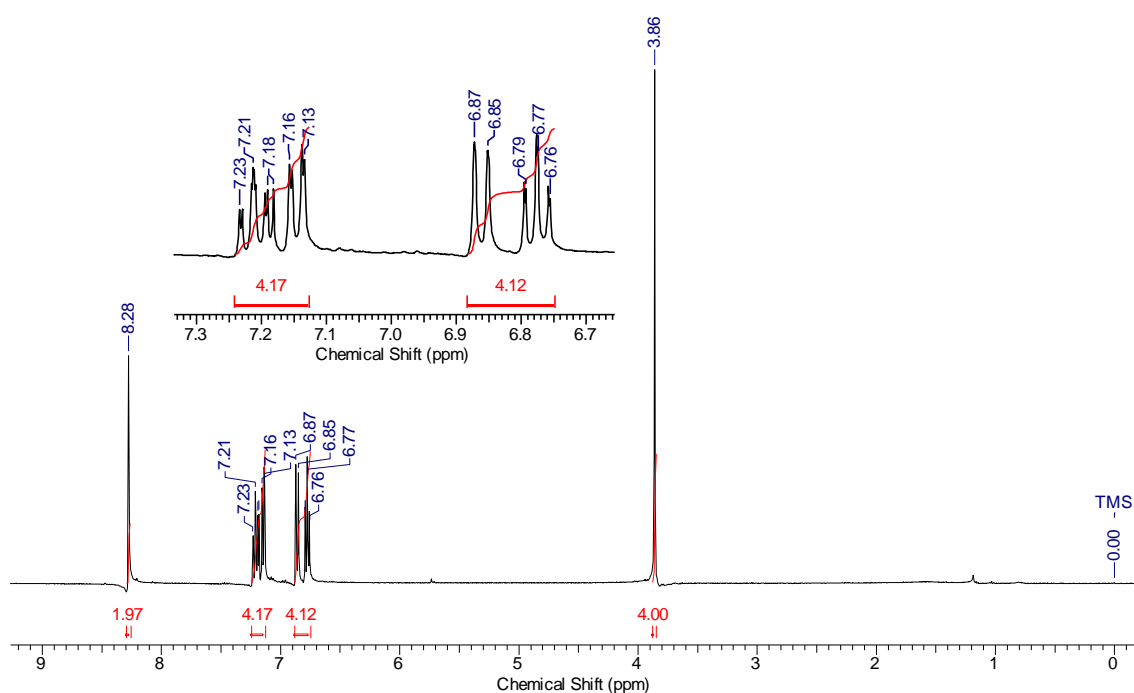
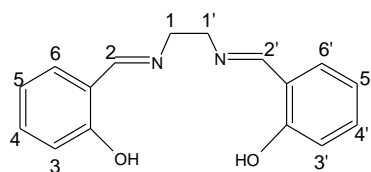


FIGURA 48: Espectro de RMN ^1H do ligante salen utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

TABELA 25: Atribuições para os espectros de ^1H RMN do ligante salen, utilizando como solvente CDCl_3 , com tetrametilsilano como padrão interno (deslocamentos químicos em ppm)

H	δ
1,1'	3,86 (s, 4H)
2,2'	8,28 (s, 2H)
Ar-H(3,3',5,5')	6,76-6,87 (m)
Ar-H(4,4',6,6')	7,14-7,23 (m)

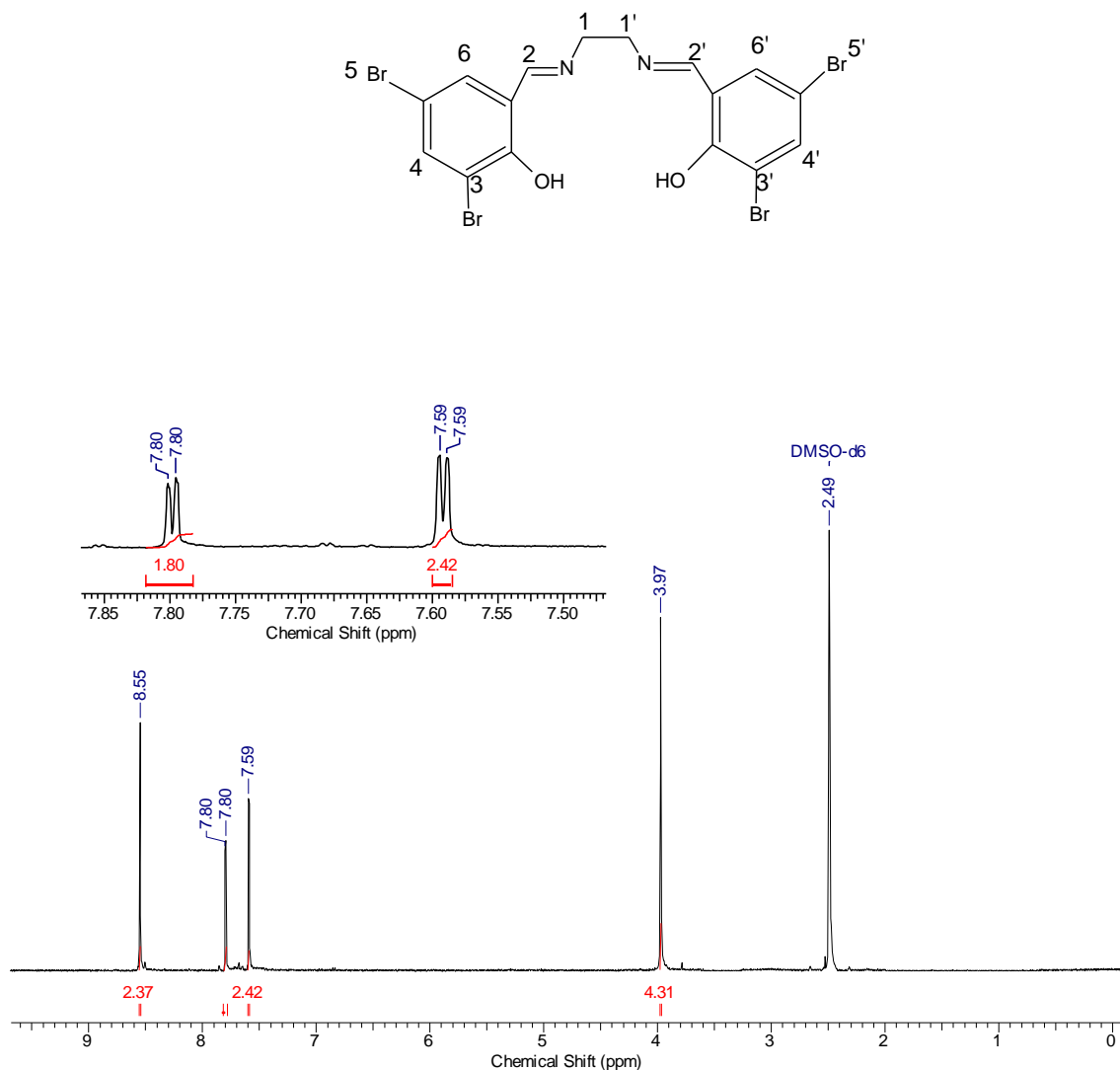


FIGURA 49: Espectro de RMN ^1H do ligante 3,5Brsalen utilizando como solvente DMSO- d_6 e como padrão interno TMS.

TABELA 26: Atribuições para os espectros de ^1H RMN dos ligante 3,5Brsalen, utilizando como solvente DMSO- d_6 , com tetrametilsilano como padrão interno (deslocamentos químicos em ppm)

H	δ
1,1'	3,97 (s, 4H)
2,2'	8,55 (s, 2H)
4,4'	7,59 (d, J=2,48 Hz, 2H)
6,6'	7,80 (d, J=2,48 Hz, 2H)

Para o ligante com substituinte bromo, foi observado um acoplamento meta dos hidrogênios 4 e 6, havendo a formação de um dubleto com $J = 2,48$ Hz. O sinal intenso em 2,49 ppm no espectro do ligante com o substituinte bromo, foi atribuído como sendo do solvente utilizado DMSO- d_6 .

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 DMSO- d_6 , esses foram analisados de maneira comparativa com dados publicados (Aranha *et al*, 2007; Ueno & Martel, 1956; Silverstein, 1979; Bottino *et al*, 1988; Brown & Nonhebel, 1968; Murray, 1975).

Abaixo, estão representados nas Figuras 50 e 51, os espectros de ^{13}C referentes ao ligante salen e [3,5Brsalen] respectivamente. Após cada espectro, os dados do ligante salen e do ligante [3,5Brsalen] estão representados nas Tabelas 27 e 28 respectivamente.

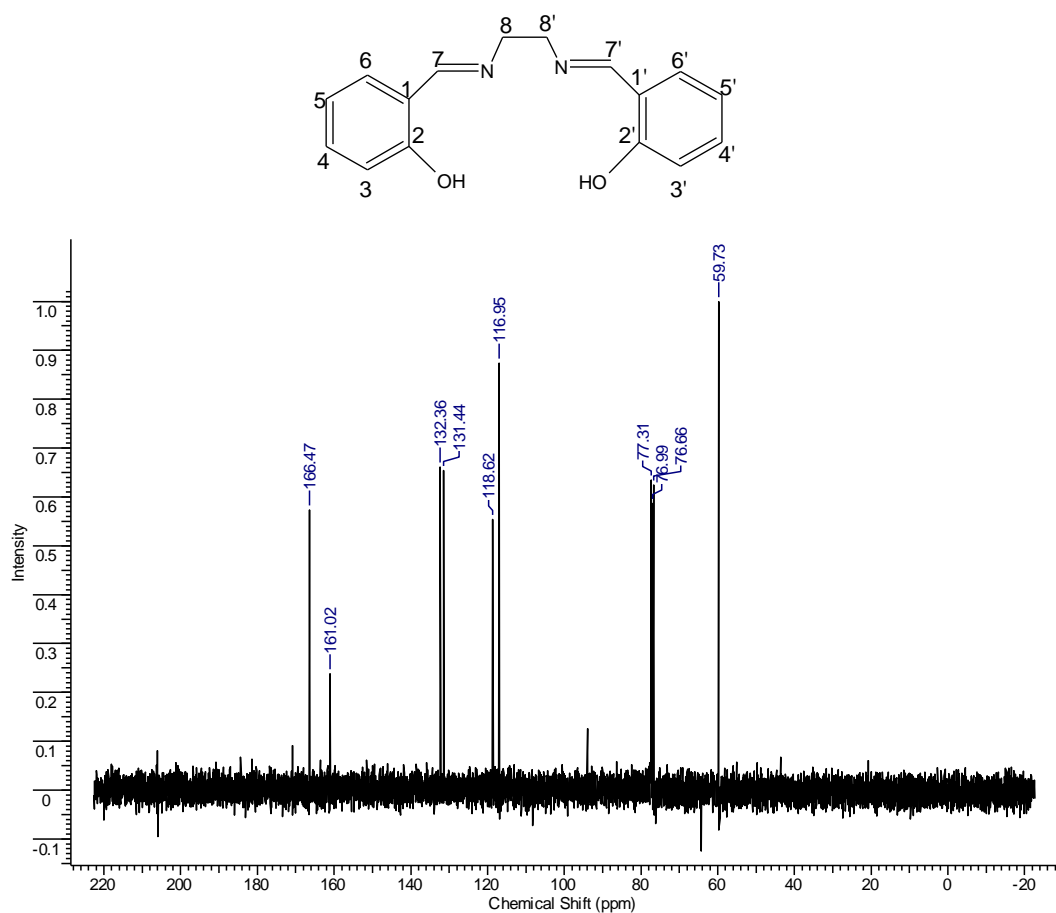


FIGURA 50: Espectro de RMN ^{13}C do ligante salen utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

TABELA 27: Atribuições para os espectros de ^{13}C RMN do ligante salen, utilizando como solvente CDCl_3 , com tetrametilsilano como padrão interno (deslocamentos químicos em ppm)

H	δ (ppm)
8,8'	59,73
7,7'	166,47
1,1'	118,62
2,2'	161,02
3,3'	116,95
4,4'	132,36
5,5'	118,62
6,6'	131,4

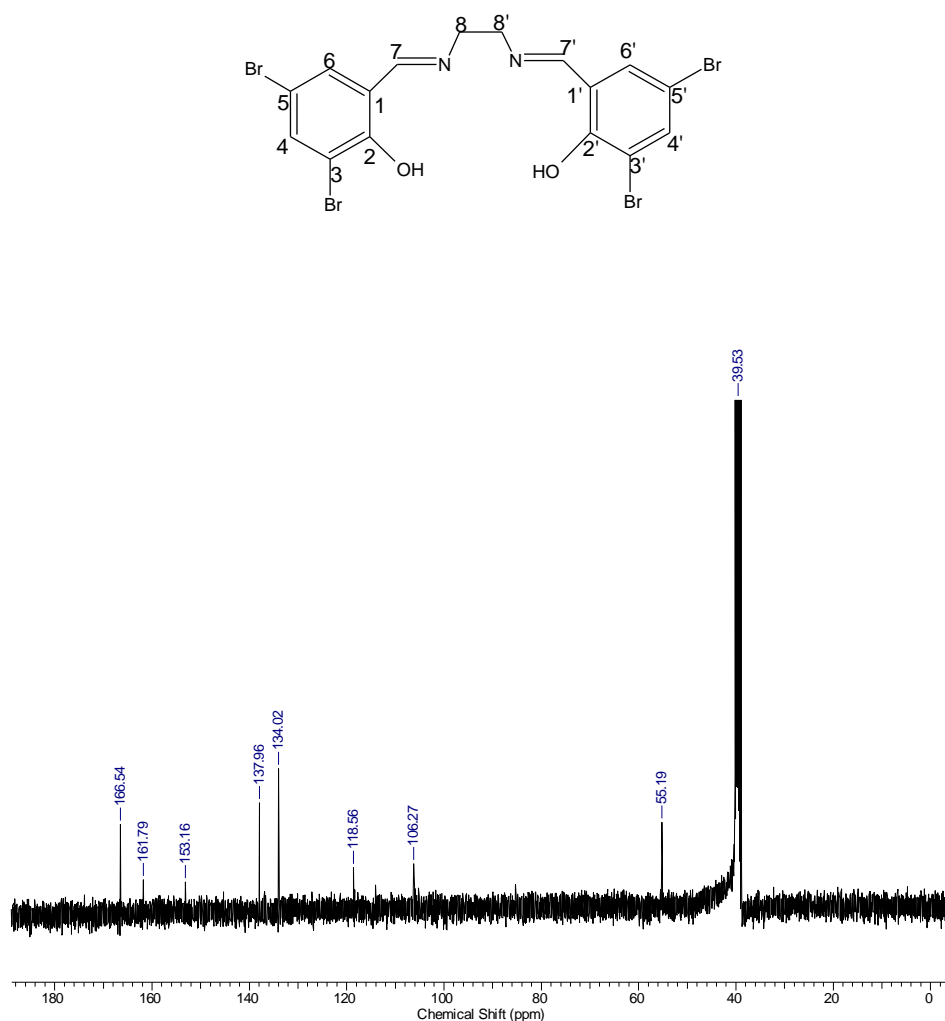


FIGURA 51: Espectro de RMN ^{13}C do ligante 3,5Brsalen utilizando como solvente DMSO- d_6 e como padrão interno TMS.

TABELA 28: Atribuições para os espectros de ^{13}C RMN do ligante 3,5Brsalen, utilizando como solvente DMSO- d_6 , com tetrametilsilano como padrão interno (deslocamentos químicos em ppm).

H	δ (ppm)
8,8'	55,19
7,7'	166,54
1,1'	134,02
2,2'	161,79
3,3'	118,56
4,4'	153,16
5,5'	106,27
6,6'	137,96

As atribuições para os espectros de ^{13}C foram baseadas nos deslocamentos de complexos de bases de Schiff tetradentadas semelhantes. Os deslocamentos químicos para o carbono C(8) do grupo $=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$, foi observado para o ligante salen em 59,7 e para o ligante com o substituinte bromo, em 55,2 ppm. O sinal para o carbono C(7) do grupo imina $-\text{N}=\text{C}(\text{H})-$ foi observado na região de 166 ppm. 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, quando se tem o substituinte bromo ocorre um deslocamento desse sinal para 134 ppm. Os deslocamentos para o carbono C(2) ligado ao oxigênio do grupo fenólico para o ligante salen, foi observado um sinal em 161,02 ppm. Com o substituinte bromo, não houve deslocamento significativo no sinal que foi em 161,79 ppm quando comparado ao ligante (salen) que contém hidrogênio como substituinte.

O sinal do carbono C(3), quando comparado ao ligante salen, o substituinte bromo desloca em 1,61 ppm o sinal. 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) está *orto* a dois bromos nas posições 3 e 5, o sinal sofre um aumento no valor do deslocamento de 20,8 ppm.

Os deslocamentos químicos do carbono C(5) sofrem variações. Para o substituinte bromo esse sinal aparece em 106,27 ppm e para o ligante sem substituição (salen), em 118,62 ppm. O sinal do carbono C(6) não é tão afetado pelo grupo bromo.

4.5. CINÉTICAS

A cinética química estuda a velocidade das reações químicas com todos os fatores que a influenciam. Entre esses fatores que afetam a velocidade de uma reação química estão a temperatura, pressão e composição do sistema, as propriedades do catalisador se estiver presente. Ao contrário da termodinâmica, interessada apenas nos estados inicial e final de um processo, a cinética química esta interessada nos detalhes da transformação do sistema de um estado a outro, bem como, no tempo necessário para essa transformação (Silveira, 1996).

Um dos diferentes catecóis utilizados nos estudos de modelos para a atividade de catecolase, o 3,5-di-*terc*-butilcatecol (3,5-DTBC) é o substrato mais utilizado devido ao seu baixo potencial redox para o par catecol-quinona, o que o torna fácil de oxidar a sua correspondente quinona, a 3,5-di-*terc*-butil-o-benzoquinona (3,5-DTBQ), conforme ilustrado na Figura 52. Além disso, os grupos substituintes *terc*-butil tornam outras reações de oxidação, como a abertura do anel, mais lentas (Neves *et al*, 2002; Belle *et al*, 2000; Monzani *et al*, 1998). A 3,5-DTBQ é considerada estável e apresenta uma forte absorção em 400 nm ($\epsilon = 1900 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Neves *et al*, 2002; Belle *et al*, 2000; Monzani *et al*, 1998; Rossi *et al*, 2001; Fernandes *et al*, 2001; Peralta *et al*, 2006; Torelli *et al*, 2002; Belle *et al*, 2000; Belle *et al*, 2002).

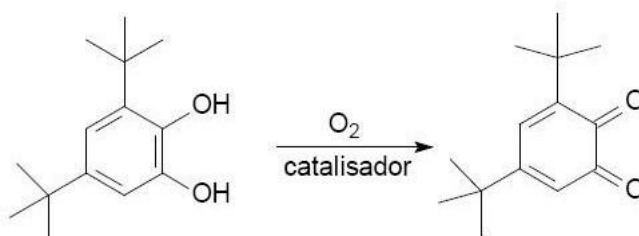


FIGURA 52: Esquema ilustrativo para a reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC (Selmeczi, *et al*, 2003).

A presença de sítios lábeis nos complexos faz com que estes sejam candidatos para testes de suas propriedades oxidativas. Desta maneira, a atividade de catecolase dos complexos de cobre(II) foi então avaliada frente ao substrato 3,5-DTBC devido às suas propriedades anteriormente mencionadas e por ser o mais utilizado da literatura, facilitando a comparação com outros sistemas catalíticos.

As cinéticas foram realizadas, considerando uma reação de pseudo-primeira ordem, onde primeiro se manteve constante a concentração do complexo ($6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e variou-se a concentração do substrato em $4,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $9,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $1,49 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dentro da cubeta. Depois manteve-se constante a concentração do substrato ($9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e variou-se a concentração do complexo em $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$;

Inicialmente mediu-se a velocidade de reação apenas do substrato catecol, para que fosse possível, posteriormente, a comparação entre esse dado

com os dados cinéticos obtidos na presença do catalisador, sendo possível então avaliar se os complexos em estudo nesse trabalho se comportam como catalisadores ou inibidores. A Figura 53 mostra a cinética do substrato catecol.

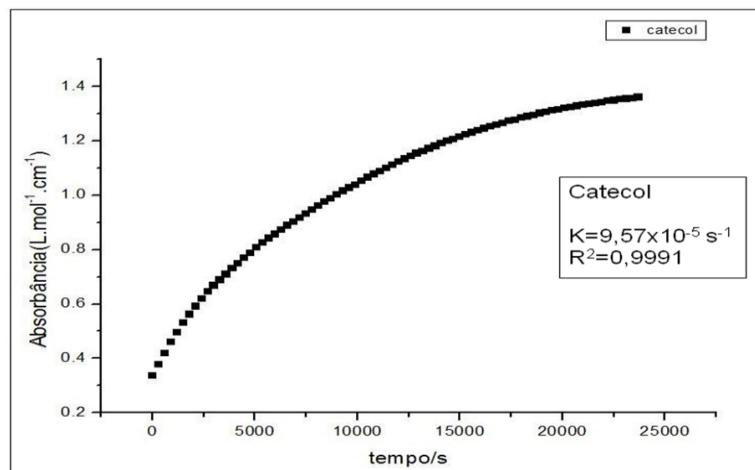
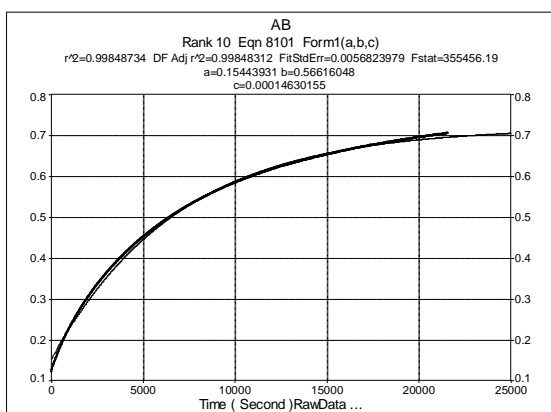


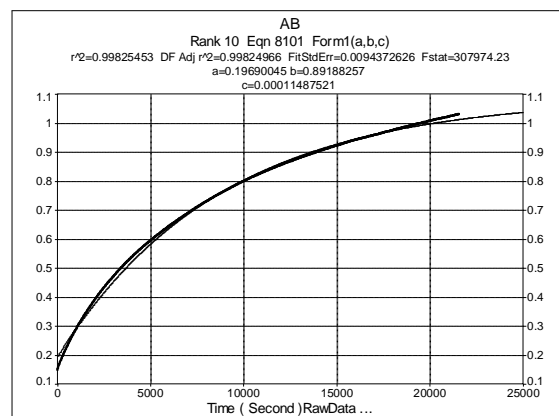
FIGURA 53: Gráfico da cinética de reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC.

4.5.1. Efeito da concentração do substrato na reação de oxidação do 3,5-DTBC

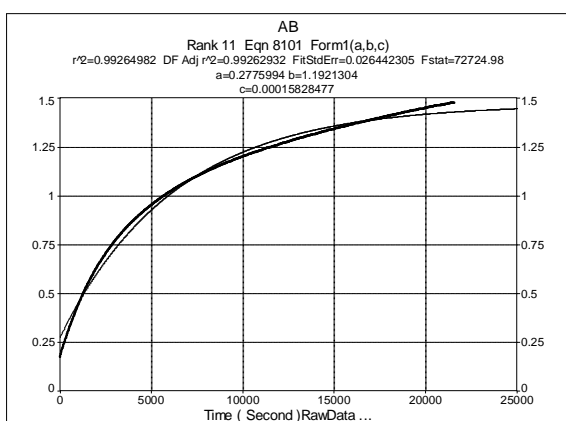
O efeito da concentração do substrato 3,5-DTBC foi avaliado para todos os complexos sintetizados nesse trabalho. Mediu-se a cinética de reação de cada complexo, variando-se a concentração do substrato e mantendo constante a concentração do complexo. A partir desses estudos obteve-se a velocidade de reação. A Figura 54 apresenta o gráfico de absorbância em função do tempo para o complexo simétrico [Cu(salen)]. Os gráficos das cinéticas dos outros complexos estão apresentados no apêndice A.



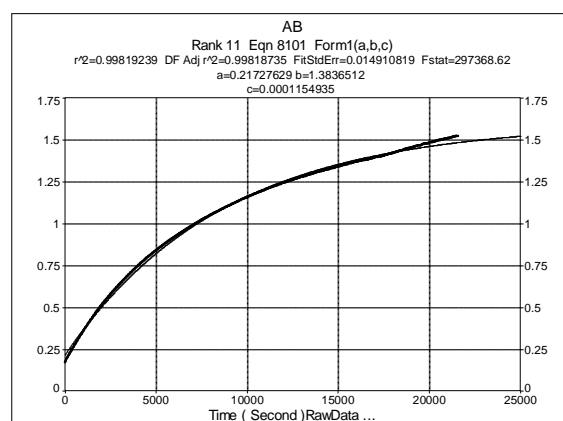
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 54: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo $[\text{Cu}(\text{salen})]$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Considerando que a reação ocorre em uma única etapa, obtivemos pela equação da reta, $y = a + b(1 - e^{-cx})$, os resultados das constantes de velocidade (k) para cada concentração utilizada do substrato. Esses dados foram obtidos através do programa computacional Jandel Table Curve 2D e os resultados estão expostos na Tabela 29.

TABELA 29: Constantes de velocidade obtidas para os complexos, variando a concentração do substrato

Compostos	k (s ⁻¹)			
	0,5mM (4,97x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	1,0mM (9,94x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	1,5mM (1,49x10 ⁻³ mol L ⁻¹)	2,0mM (1,98x10 ⁻³ mol L ⁻¹)
[Cu(salen)]	1,4x10 ⁻⁴	1,14x10 ⁻⁴	1,58x10 ⁻⁴	1,15x10 ⁻⁴
[Cu(3,5Br4MeOsalen)]	1,63x10 ⁻⁴	7,53x10 ⁻⁵	6,79x10 ⁻⁵	1,32x10 ⁻⁴
[Cu(Hsalen)Im]ClO ₄	4,49x10 ⁻⁵	5,54x10 ⁻⁵	5,24x10 ⁻⁵	4,64x10 ⁻⁵
[Cu(3,5Brsalen)Im]ClO ₄	6,59x10 ⁻⁵	7,95x10 ⁻⁵	8,91x10 ⁻⁵	8,62x10 ⁻⁵
[Cu(3,5Br4MeO salen)Im]ClO ₄	5,43x10 ⁻⁵	6,03x10 ⁻⁵	5,97x10 ⁻⁵	5,51x10 ⁻⁵
[Cu(3,5Brsalen)] _{ass}	1,47x10 ⁻⁴	1,60x10 ⁻⁴	1,04x10 ⁻⁴	1,16x10 ⁻⁴
[Cu(3,5Br4MeOsalen)] _{ass}	8,15x10 ⁻⁵	6,72x10 ⁻⁵	3,04x10 ⁻⁵	2,36x10 ⁻⁵
[Cu(3,5Br4MeO-3,5Br'salen)] _{ass}	1,14x10 ⁻⁴	1,04x10 ⁻⁴	1,29x10 ⁻⁴	1,87x10 ⁻⁴

Por meio da análise da tabela anteriormente mostrada, pode-se observar que quando comparamos os valores obtidos da constante de velocidade para os complexos com o valor obtido dessa mesma constante apenas para o substrato catecol, observamos que apenas os complexos que apresentaram valores de constante maior que a do substrato sozinho, são considerados catalisadores. Dentre esses complexos estão o complexo simétrico [Cu(salen)], e os complexos assimétricos [Cu(3,5Brsalen)]_{ass} e [Cu(3,5Br4MeO-3,5Br'salen)]_{ass}. A partir desses dados, foram medidas então as velocidades iniciais para esses complexos que apresentaram atividade catalítica.

Quando ocorre um aumento da concentração do substrato, ocorre uma tendência a um perfil de saturação. Esta dependência da velocidade com a concentração do substrato sugere que a reação de oxidação ocorre com a formação de um intermediário complexo-substrato. Estes sistemas podem então ser tratados com o modelo de Michaelis-Menten (Koval *et al*,2006) com o ajuste dos dados pelo método da linearização de Lineweaver-Burk, obtendo os parâmetros cinéticos listados na Tabela 30. O gráfico duplo recíproco (1/[3,5-DtBC] vs 1/V₀) está apresentado na Figura 55 (inserido). A figura mostra os dados para complexo [Cu(salen)], os gráficos para os dois outros complexos estão apresentados no apêndice B.

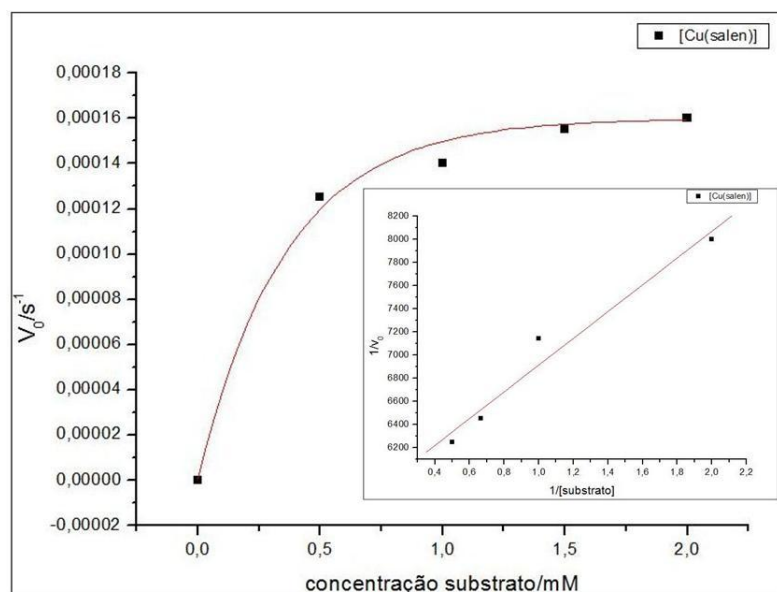


Figura 55. Dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para os complexo [Cu(salen)] em solução a 25°C. Condições: [3,5-DTBC] = $4,97 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; $9,94 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; $1,49 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; $1,98 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; [complexo] = $6,62 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

TABELA 30: Parâmetros cinéticos para a reação de oxidação do 3,5-DTBC promovida pelos complexos a 25°C.

Complexo	$V_{\text{máx}}$ (mol L ⁻¹ . s ⁻¹)	K_m (mol L ⁻¹)	k_{cat} (s ⁻¹)	k_{cat}/K_m (mol L s ⁻¹)
[Cu(salen)]	$1,74 \times 10^{-7}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-2}$	130
[Cu(3,5Brsalen)] _{ass.}	$2,72 \times 10^{-7}$	$1,91 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-2}$	215
[Cu(3,5Br4Meo-3,5Br'salen)] _{ass.}	$3,39 \times 10^{-7}$	$9,98 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-2}$	52

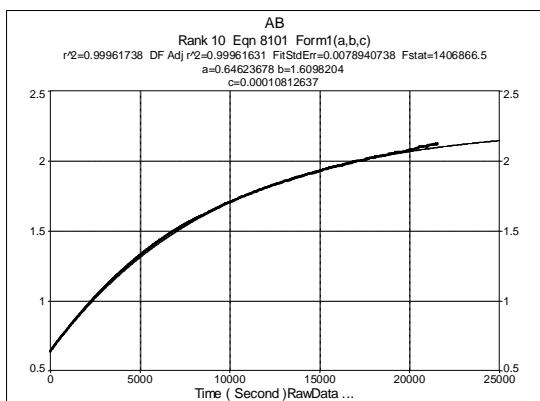
Dentre os complexos testados, o complexo assimétrico, [Cu(3,5Brsalen)], é o mais efetivo na oxidação do substrato 3,5-DTBC, apresentando eficiência catalítica 215. Este comportamento concorda com o que foi reportado por Belle e colaboradores (2007), ou seja, modificações no substituinte induz um drástico efeito na atividade catecolase: a presença de grupos doadores de elétrons no complexo diminui essa atividade, o efeito contrário é observado na presença de grupos retiradores de elétrons.

Neves *et al* (2002), reportaram a eficiência catalítica de três complexos binucleares de cobre(II) com diferentes substituintes. Os valores encontrados, 3,3 L mol s⁻¹; 8,1 L mol s⁻¹ e 10 L mol s⁻¹, são inferiores aos valores encontrados para os complexos mononucleares de cobre(II) sintetizados, demonstrados na Tabela 30.

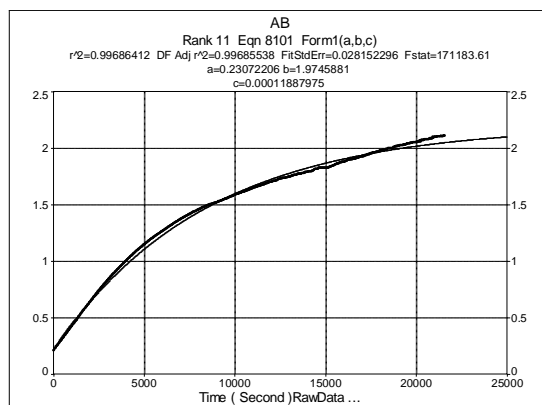
Esses resultados demonstram que complexos estruturalmente mais simples e com apenas um centro metálico podem apresentar melhor atividade catalítica. Os valores obtidos para a constante de Michaelis-Menten, K_m , estão associados com a habilidade do complexo em formar o aduto com o substrato catecol e também com os efeitos eletrônicos dos substituintes no anel aromático.

4.5.2. Efeito da concentração do complexo na reação de oxidação do 3,5-DTBC

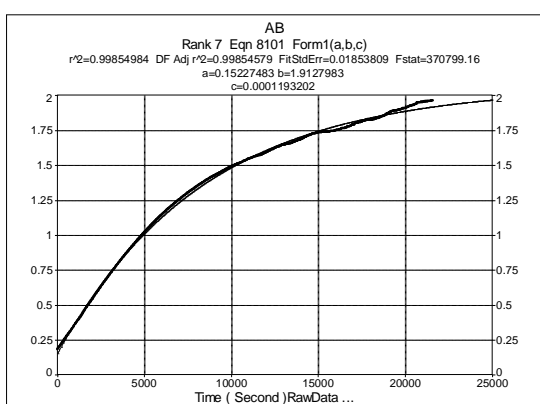
O efeito da concentração do complexo na reação de oxidação do substrato catecol, foi avaliado para todos os complexos sintetizados nesse trabalho. Mediu-se a cinética de reação de cada complexo, variando-se a concentração deste e mantendo constante a concentração do substrato. A partir desses estudos obteve-se a velocidade de reação. A Figura 56 apresenta os gráficos de absorvância em função do tempo para o complexo simétrico [Cu(salen)]. Os gráficos das cinéticas dos outros complexos estão no apêndice C.



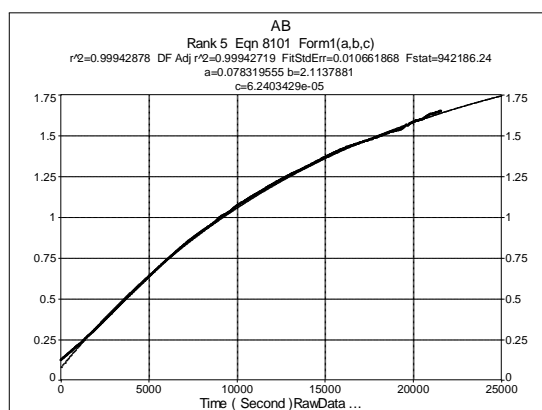
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 56: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo $[\text{Cu}(\text{salen})]$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Considerando que a reação ocorre em uma única etapa, obtivemos pela equação da reta, $y = a + b(1 - e^{-cx})$, os resultados das constantes de velocidade (k) para cada concentração utilizada do complexo. Esses dados foram obtidos através do programa computacional Jandel Table Curve 2D e os resultados estão expostos na Tabela 31.

TABELA 31: Constantes de velocidade obtidas para os complexos, mantendo constantes a concentração do substrato.

Compostos	k (s ⁻¹)			
	5µL (1,66x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹)	10µL (3,32x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹)	15µL (4,98x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹)	20µL (6,62x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹)
[Cu(salen)]	1,08x10 ⁻⁴	1,18x10 ⁻⁴	1,19x10 ⁻⁴	6,24x10 ⁻⁵
[Cu(3,5Br4MeOsalen)]	1,4x10 ⁻⁶	1,11x10 ⁻⁵	4,68x10 ⁻⁶	1,52x10 ⁻⁶
[Cu(Hsalen)Im]ClO ₄	1,03x10 ⁻⁵	2,95x10 ⁻⁵	5,60x10 ⁻⁵	7,5x10 ⁻⁶
[Cu(3,5Brsalen)Im]ClO ₄	1,22x10 ⁻⁴	1,61x10 ⁻⁴	1,05x10 ⁻⁴	1,33x10 ⁻⁴
[Cu(3,5Br4MeOsalen)Im]ClO ₄	5,21x10 ⁻⁵	6,45x10 ⁻⁵	8,01x10 ⁻⁵	5,71x10 ⁻⁵
[Cu(3,5Brsalen)] _{ass}	1,05x10 ⁻⁴	1,12x10 ⁻⁴	1,15x10 ⁻⁴	7,15x10 ⁻⁵
[Cu(3,5Br4MeOsalen)] _{ass}	1,4x10 ⁻⁵	2,04x10 ⁻⁶	1,48x10 ⁻⁶	1,40x10 ⁻⁶
[Cu(3,5Br4MeO- 3,5Br'salen)] _{ass}	1,66x10 ⁻⁶	4,36x10 ⁻⁵	6,86x10 ⁻⁵	9,75x10 ⁻⁵

Por meio da análise dos dados acima, pode-se observar que quando comparamos os valores obtidos da constante de velocidade para os complexos com o valor obtido dessa mesma constante apenas para o substrato catecol, observamos que apenas os complexos que apresentaram valores de constante maior que a do substrato sozinho, são considerados catalisadores. Dentre esses complexos estão o complexo simétrico [Cu(salen)], o complexo assimétrico [Cu(3,5Brsalen)]_{ass} e o complexo tridentado [Cu(3,5Brsalen)Im]ClO₄. A partir desses dados, foram medidas então, as velocidades iniciais para esses complexos que apresentaram atividade catalítica.

Esses dados então, foram tratados com o modelo de Michaelis-Menten (Koval *et al*,2006) com o ajuste dos dados pelo método da linearização de Lineweaver-Burk, obtendo os parâmetros cinéticos listados na Tabela 32. O gráfico duplo recíproco (1/[3,5-DtBC] vs 1/V₀) está apresentado na Figura 57 (inserido). A figura mostra os dados para complexo [Cu(salen)], os gráficos para os dois outros complexos estão apresentados no apêndice D.

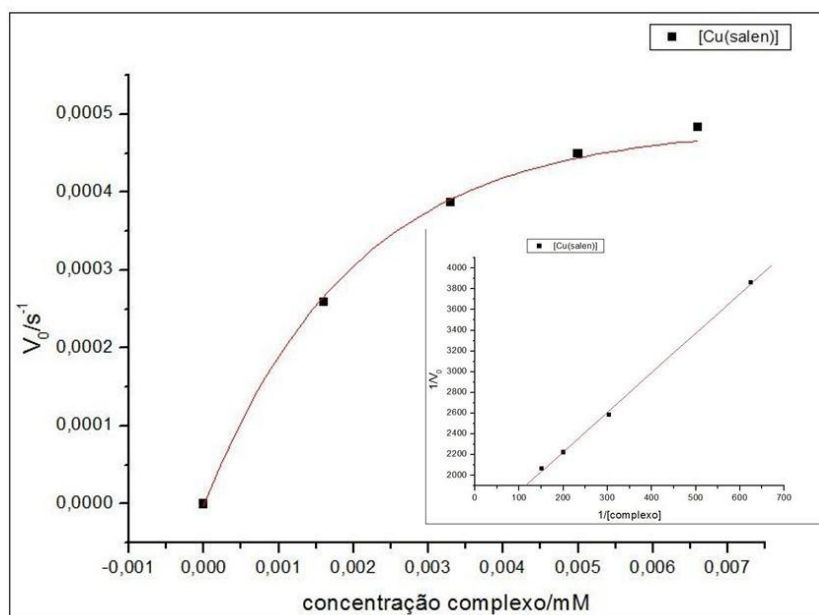


Figura 57. Dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para os complexo [Cu(salen)] em solução a 25°C. Condições: [substrato] = $9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; [complexo] = (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

TABELA 32: Parâmetros cinéticos para a reação de oxidação do 3,5-DTBC promovida pelos complexos a 25°C.

Complexo	$V_{\text{máx}}^{-1}$ ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	K_m^{-1} (mol L^{-1})
[Cu(salen)]	$6,85 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-3}$
[Cu(3,5Brsalen)] _{ass.}	$3,78 \times 10^{-7}$	$3,13 \times 10^{-4}$
[Cu(3,5Brsalen)Im]ClO ₄	$1,85 \times 10^{-7}$	$6,26 \times 10^{-4}$

Devido ao fato de termos mantido constante a concentração do substrato e variado a concentração do complexo, não foi possível calcular a constante catalítica para esses complexos e nem sua eficiência catalítica.

5. CONCLUSÕES

As três séries de compostos obtidas nesse trabalho apresentaram rendimentos satisfatórios na faixa de 56 - 90%. Conclui-se então que as sínteses dos compostos, muito utilizadas na literatura, indicaram novamente o sucesso das bases de Schiff. Os ligantes e complexos sintetizados se apresentam na forma sólida e são estáveis ao ar tanto em solução como na forma cristalina.

As técnicas complementares utilizadas na caracterização (I.V; UV-vis; RMN de ^1H e ^{13}C), foram importantes para ajudar no entendimento do comportamento químico dos compostos sintetizados e também para comprovar a estrutura. A caracterização dos complexos por meio das técnicas de infravermelho e ultravioleta - visível, confirmam a inserção do metal na estrutura dos ligantes livres por meio da existência das bandas características metal-ligante nos espectros.

Com base na análise dos espectros observou-se que a substituição no anel aromático influencia fortemente as frequências vibracionais e eletrônicas modificando o posicionamento das bandas características das ligações C=N e C-O. Na maioria dos compostos a inclusão de substituintes nas diversas posições dos anéis aromáticos, revela a existência de uma competição entre o efeito indutivo, mesomérico e estérico, este fato é observado mais nitidamente nos espectros dos ligantes simétricos, todavia não foi possível estabelecer parâmetros para a predominância de um em relação aos outros.

Para as reações de catálise frente ao substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol, foi observado que os complexos contendo grupos substituintes retiradores de elétrons apresentaram atividade catalítica, enquanto os complexos com grupos substituintes doadores de elétrons não apresentaram esta atividade. Comparando com os dados obtidos da literatura para compostos semelhantes, os compostos sintetizados nesse trabalho demonstraram bons resultados de atividade catalítica e eficiência catalítica.

A dependência da velocidade com a concentração do substrato, sugere que a reação de oxidação ocorre com a formação de um intermediário complexo-substrato.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Na parte experimental, ficam como sugestões a deconvolução dos espectros na região do ultravioleta-visível para uma atribuição mais precisa das frequências das transições eletrônicas; a aplicação de outras técnicas de caracterização como EPR para que com um maior número de informações possam ser melhor esclarecidas as influências dos substituintes no anel aromático e a aplicação de técnicas eletroquímicas, para um melhor entendimento da estrutura dos compostos apresentados neste trabalho. A análise térmica seria uma boa técnica a ser estudada para complementar o trabalho.

Na catálise, a resolução da estrutura cristalina dos compostos, forneceria muitas informações acerca do modo de coordenação do substrato ao complexo, possibilitando um melhor entendimento do modo de ação de reações catalisadas por espécies de cobre. A eletroquímica desses compostos é de grande importância, pois a determinação do potencial de redução do centro metálico nos forneceria a relação de atividade desse composto. Outra sugestão seria o estudo da influência da temperatura frente oxidação do substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol e também o estudo da oxidação de catecóis com diferentes substituintes como o 4-metilcatecol; 4-*terc*-butilcatecol.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-EL-WAFA, S.M.; ISSA, R.M.; McAULIFFE, C.A. "Unusual Cu(III)-Schiff base complexes" *Inorg. Chim. Acta*, **99**: 103-106, 1985.

ALVAREZ, M.G.; ALZUET, G.; BORRAS, J.; GRANDA, S.G.; BERNARDO, J.M.M. "Structural and functional models for the dinuclear copper active site in catechol oxidases Synthesis, X-ray crystal structures, magnetic and spectroscopic properties of m-methoxy-bridged dinuclear copper(II) complexes with N-substituted sulfonamide ligands" *J. Inorg. Biochem.*, **96**: 443, 2003.

ARANHA, P. E.; SANTOS, M. P. dos; ROMERA, S.; DOCKAL, E.R "Synthesis characterization and spectroscopic studies of Tetradentate Schiff base chromium(III) complexes" *Polyhedron*, **26**: 1373-1382, 2007.

BATLEY, G. E.; GRADDON, D. P. "Binuclear complexes of copper(II) and zinc(II) halides with bidentate and quadridentate Schiff base complexes", *Aust. J. Chem.*, **21**(6): 1473-1485, 1968.

BEHERA, S.; PRADHAN, B. "Nickel(II), copper(II) and manganese(II) complexes with tetradentate Schiff base and neutral ligands" *J. Indian. Chem. Soc.*, **66**: 470-472, 1989.

BELLE, C.; BEGUIN, C.; GAUTIER-LUNAEU, I.; HAMMAN, S.; PHILOUZE, C.; PIERRE, J. L., THOMAS, F.; TORELLI, S.; SAINT-AMAN, E.; BONIN, M. "Dicopper(II) Complexes of H-BPMP-Type Ligands: pH-Induced Changes of Redox, Spectroscopic (¹⁹F NMR Studies of Fluorinated Complexes), Structural Properties, and Catecholase Activities", *Inorg. Chem.*, **41**: 479-491, 2002.

BELLE, C.; PIERRE, J-L.; TORELLI, S.; SAINT-AMAN, E.; LATOUR, J. M.; LE PAPE; LUNEAU, D. "pH-Controlled Change of the Metal Coordination in a Dicopper Complex of the Ligand H-BPMP: Crystal Structures, Magnetic Properties, and Catecholase Activity", *Inorg. Chem.*, **39**: 3526-3536, 2000.

BELLE, C.; SELMECZI, K.; TORELLI, S.; PIERRE, J. L. "Chemical tools for mechanistic studies related to catechol oxidase activity" *C. R. Chimie*, **10**: 271-283, 2007.

BOTTINO, F. A.; FINOCCHIARO, P.; LIBERTINI, E. "Synthesis and characterization of schiff base complexes with zinc halides" *J. Coord. Chem.*, **16**: 341, 1988.

BROWN, N.M.D.; NONHEBEL, D.C. "NMR spectra of intramolecularly hydrogen-bonded compounds Schiff bases of β -diketones and ohydroxycarbonyl compounds" *Tetrahedron*, **24**: 5655, 1968.

CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. "Advanced Organic Chemistry", 4^a.ed. New York: Plenum Press, 2000.

CAVALHEIRO, E.T.G.; LEMOS, F.C.D.; ZUKERMAN, S.J.; DOCKAL, E.R. "The thermal behavior of nickel, copper and zinc complexes with the Schiff bases cis-and trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-ciclohexadiazine(Salcn)" *Thermochim. Acta*, **370**: 129-133, 2001.

COZZI, P. G. "Metal salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects" *Chem. Soc. Rev.*, **33**: 410-421, 2004.

DANHESVAR, N.; ENTEZAMI, A. A.; KHANDAR, A. A.; SAGHATFOROUSH, L. A. "Synthesis and characterization of copper(II) complexes with dissymmetric tetradentate Schiff base ligands derived from aminothioether pyridine. Crystal structures of [Cu(pytlSal)]ClO₄· 0.5CH₃OH and [Cu(pyAzosal)]ClO₄" *Polyhedron*, **22**: 1437-1445, 2003.

DANIEL, K.G.; HARBACH, R.H.; GUIDA, W.C.; DOU, P.Q. "Copper storage diseases: Menkes, Wilson's, and Cancer" *Frontiers in Bioscience* **9**: 2652-2662, 2004.

DAS, A.; TROUSDALE, M. D.; REN, S.; LIEN, E. "Inhibition of herpes simplex virus type 1 and adenovirus type 5 by heterocyclic Schiff bases of aminohydroxyguanidine tosylate", *J. Antiviral Res.*, **44**: 201-208, 1999.

DELPICCOLO, C. M. L.; MATA, E. G. "Stereoselective solid-phase synthesis of 3,4-substituted azetidinones as key intermediates for mono- and multicyclic β -lactam antibiotics and enzyme inhibitors" *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**: 905-910, 2002.

DEMIRELLI, H.; TÜMER, M.; GÖLCÜ, A. "Synthesis and characterization of polydentate Schiff base ligands and their complexes" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**(6): 867-875, 2006.

DEMMIN, T. R.; SWERDLOFF, M. D.; ROGIC, M. M. "Copper(II)-induced oxidations of aromatic substrates: catalytic conversion of catechols to o-benzoquinones. Copper phenoxides as intermediates in the oxidation of phenol, and a single-step conversion of phenol, ammonia, and oxygen into muconic acid mononitrile", *J. Am. Chem. Soc.*, **103**: 5795-5804, 1981.

DOOLEY, D. M.; SCOTT, R. A.; KNOWLES, P. F.; COLANGELO, C. M.; MCGUIRL, M. A., AND BROWN, D. E. "Structures of the Cu(I) and Cu(II) Forms of Amine Oxidases from X-ray Absorption Spectroscopy" *J. Am. Chem. Soc.*, **120**: 2599-2605, 1998.

DYER, J. R. "Aplicações da Espectroscopia de absorção aos Compostos Orgânicos"; Trad. Aldanese, A. G.; Edgard Blucher Ltda, 1ª ed., São Paulo, 1969.

EICKEN, C.; KREBS, B.; SACCHETTINI, J. C. "Catechol oxidase – structure and activity", *Current Opinion in Structural Biology*, **9**: 677-683, 1999.

EICKEN, C.; ZIPPEL, F.; BÜLDT-KARENTZOPOULOS, K.; KREBS, B. "Biochemical and spectroscopic characterization of catechol oxidase from sweet potatoes (*Ipomoea batatas*) containing a type-3 dicopper center", *FEBS Letters*, **436**: 293-299, 1998.

FAKHARI, A. R.; KHORRAMI, A. R.; NAEIMI, H. "Synthesis and analytical application of a novel tetradentate N₂O₂ Schiff base as a chromogenic reagent for determination of nickel in some natural food samples" *Talanta*, **66**: 813-817, 2005.

FELICIO, R. C. "Síntese, Caracterização e Aplicação de Complexos de Cobalto(II) com Bases de Schiff na Reação de Oxidação por Oxigênio Molecular". Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química Instituto de Química, UNESP. 1998. Tese de doutorado.

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-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II)" *Polyhedron*, **20**: 261, 2001.

FELICIO, R. C.; SILVA, G. A.; CERIDÓRIO, L. F.; DOCKAL, E. R. "Tetradentate Schiff base copper(II) complexes" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* , **29**:171-192, 1999.

FERNANDES, C.; NEVES, A.; BORTOLUZZI, A. J.; MANGRICH, A. S., RENTSCHLER, E., SZPOGANICZ, B., SCHWINGEL, E. "A new dinuclear unsymmetric copper(II) complex as model for the active site of catechol oxidase" *Inorg. Chim. Acta*, **320**: 12-21, 2001.

GAETKE, L. M.; CHOW, C. K. "Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients" *Toxicol.*, **189**: 147-163, 2003.

GENTSCHEV, P.; MOLLER, N.; KREBS, B. "New functional models for catechol oxidases" *Inorg. Chim. Acta*, **442**, 2000, 300–302.

GERDEMAN, C.; EICKEN, C.; KREBS, B. "The Crystal Structure of Catechol Oxidase: New Insight into the Function of Type-3 Copper Proteins" *Acc. Chem. Res.* **35**: 183-191, 2002.

GÜNER, V.; BAYARI, S. "Infrared spectra and AM1 calculations of n-benzylideneanilines" *Spectrosc. Lett.*, **35**(1): 83-98, 2002.

GULLOTTI, M., SANTAGOSTINI, L., PAGLIARIN, R., GRANATA, A., CASELLA, L. "Synthesis and characterization of new chiral octadentate nitrogen ligands and related copper(II) complexes as catalysts for stereoselective oxidation of catechols" *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **235**: 271, 2005.

HOLM, R.W.; EVERETT Jr. G.W.; CKAKRAVORTY, A. "Metal complexes of Schiff Bases and β- Ketoamines" *Prog. Inorg. Chem.* **7**:83, 1966.

JACOBSEN, E. N.; ZHANG, W.; GILLER, M. L. "Electronic Tuning of Asymmetric Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.* **113**: 6703, 1991.

JARRAHPOUR, A. A.; MOTAMEDIFAR, M.; PAKSHIR, K.; HADI, N.; ZAREI, M. "Synthesis of novel azo Schiff Bases and their antibacterial and antifungal activities", *Molecules*, **9**:815-824, 2004.

KATO, M.; JONASSEN, H. B.; FANNING, J. C. "Copper(II) complexes with subnormal magnetic moments" *Chem. Rev.*, **64**: 99-128, 1964.

KATSUKI, T. "Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)manganese(III) complexes as catalysts" *Coord. Chem. Rev.* **140**: 189-214, 1995.

KLABUNDE, T.; EICKEN, C.; SACCHETTINI, J.; KREBS, B. "Crystal structure of a plant catechol oxidase containing a dicopper center", *Nature Structure Biology*, **5**(12): 1084-1090, 1998.

KLINMAN, J. P. "Mechanisms Whereby Mononuclear Copper Proteins Functionalize Organic Substrates" *Chem. Rev.*, **96**: 2541-2561, 1996.

KOVAL, I.A.; GAMEZ, P.; BELLE, C.; SELMECZI, K.; REEDIJK, J. "Synthetic models of the active site of catechol oxidase: mechanistic studies" *Chem. Soc. Rev.*, **35**: 814-840, 2006.

LEVER, B. P.; MANTOVANI, E. "The far infrared and electronic spectra of some bisethylenediamine and related complexes of copper(II) and relevance of these data to tetragonal distortion and bond strengths" *Inorg. Chem.*, **10**(4): 817-826, 1971.

LINDER, M.C. "Copper and genomic stability in mammals", *Mutat. Res.*, **475**:141-152, 2001.

MAJUMDER, A. GOSWAMI, S.; BATTEN, S. R.; EL FALLAH, M. S.; RIBAS, J.; MITRA, S. "Catalytic oxidation of 3,5-di-*tert*-butylcatechol by a manganese(III) 18-azametallacrown-6 compound: Synthesis, crystal structure, fluorescence, magnetic and kinetic investigation" *Inorg. Chim. Acta*, **359**: 2375, 2006.

MARTIN, E.M.; BEREMAN, R.D.; SINGH, P. "X-ray Crystallographic Studies of Nickel(II) Complexes of Tetradentate $[N_2S_2]^{2-}$ Ligands. 3. A Stepwise Distortion from Square-Planar to Pseudotetrahedral Geometries" *Inorg. Chem.*, **30**: 957-962, 1991.

MARVEL, C.S.; ASPEY, S.A.; DUDLEY, E.A. "Quadridentate and sexadentate chelates. Some preliminary studies in their preparation and thermal stability" *J. Am. Chem. Soc.*, **78**(19), 1956, 4905-4909.

MIDOES, A. C. D.; ARANHA, P. E.; DOS SANTOS, M. P.; TOZZO, E.; ROMERA S.; DE A.SANTOS, R. H.; DOCKAL, E. R. "Synthesis, characterization, crystal structure and catalytic property of $[Cu(SalAHE)_2]$ (SalAHE = salicylaldehydeimine-1-hydroxyethane) complex for the oxidation of 3,5-di-*tert*-butylcatechol" *Polyhedron*, **27**: 59-64, 2008.

MONZANI, E.; QUINTI, L.; PEROTTI, A.; CASELLA, L. "Tyrosinase Models. Synthesis, Structure, Catechol Oxidase Activity, and Phenol Monooxygenase Activity of a Dinuclear Copper Complex Derived from a Triamino Pentabenzimidazole Ligand", *Inorg. Chem.*, **37**, 1998, 553-562.

MURRAY, K. S. "Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of μ -oxobis(disalicylideneiminatoiron) complexes" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1538 - 1572, 1975.

NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 4th ed., New York, John Wiley e Sons, 1986.

NAZIR, H.; YILDIZ, M.; YILMAZ, H.; TAHIR, M.N.; ÜLKÜ D. "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine" *J. Mol. Struct.*, **524**: 241–250, 2000.

NEVES, A.; ROSSI, L. M.; BORTOLUZZI, A. J.; MANGRICH, A. S.; HAASE, W.; WERNER, R. "Synthesis, Structure, Physicochemical Properties and Catecholase-Like Activity of a New Dicopper(II) complex", *J. Braz. Chem. Soc.*, **12**: 747-754, 2001.

NEVES, A.; ROSSI, L. M.; BORTOLUZZI, A. J.; SZPOGANICZ, B.; WIEZBICKI, C.; SCHWINGEL, E. "Catecholase Activity of a Series of Dicopper(II) Complexes with Variable Cu-OH(phenol) Moieties", *Inorg. Chem.*, **41**: 1788-1794, 2002.

NOUR, E. M.; TAHA, A. A.; ALNAIMI I. S. "Infrared and Raman studies of [UO₂(salen)(L)] (L=H₂O and CH₃COH)" *Inorg. Chim. Acta*, **141**: 139-144, 1998.

O'HALLORAN, T.; PUFAHL, R.; SINGER, C.; HUFFMAN, D.; MUNSON, G.; "W.Menkes and Wilson disease: Coordination chemistry of copper chaperone domains" *J. Inorg. Biochem.*, **67**: 142, 1997.

OISHI, N.; NISHIDA, Y.; IDA, K.; KIDA, S. "Reaction between various copper(II) complexes and ascorbic or 3,5-di-*tert*-butylcatechol", *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **53**(10), 2847-2850, 1980.

ONUJI, J.; TEIXEIRA, P.C.; MEDEIROS, M.H.G.; DI MASCIO, P. "Danos ao DNA promovidos por ácido 5-aminolevulínico: possível associação com o desenvolvimento de carcinoma hepatocelular em portadores de porfiria aguda Intermitente" *Quim. Nova*, **25**: 594, 2002.

PALUCKI, M.; FINNEY, N. S.; POSPISIL, P. J.; GULLER, M. L.; ISHIDA, T.; JACOBSEN, E. N. "The Mechanistic Basis for Electronic Effects on Enantioselectivity in the (salen)Mn(III)-Catalyzed Epoxidation Reaction" *J. Am. Chem. Soc.*, **120**: 948-954, 1998.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. *Introdução à Espectroscopia – Tradução da 4^a.ed. norte-americana*, São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PERALTA, R. A.; NEVES, A.; BORTOLUZZI, A. J.; ANJOS, A.; XAVIER, F. R.; SZPOGANICZ, B.; TERENCEZI, H.; OLIVEIRA, M. C. B.; CATELLANO, E.; FRIEDERMANN, G. R.; MANGRICH, A. S.; NOVAK, M. A. "New Unsymmetric Dinuclear CuII CuII complexes and their Relevance to Copper(II) containing metalloenzymes and DNA cleavage", *J. Inorg. Biochem.*, **100**: 992-1004, 2006.

ROUTIER, S.; BERNIER, J. L.; WARING, M. J.; COLSON, P.; HOUSSIER, C.; BAILLY, C. "Synthesis of a Functionalized Salen-Copper Complex and Its Interaction with DNA" *J. Org. Chem.*, **61**: 2326-2331, 1996.

ROUTIER, S.; COTELLE, N.; CATTEAU; JEAN-PIERRE; BERNIER; JEAN-LUC; MICHAEL J. W.; RIOU; JEAN-FRANCOIS; BAILLY, C. "Salen-Anthraquinone Conjugates. Synthesis, DNA-Binding and Cleaving Properties, Effects on Topoisomerases and Cytotoxicity" *Bioorg. Med. Chem.*, **4(8)**: 1185-1196, 1996.

SAHU, K.L.; PRASAD, P.K.; PANDA, A.K.; GURU, S. "Complexes of cobalt(II), nickel(II), copper(II), cadmium(II) and mercury(II) with tetradentate Schiff base ligands" *Transition Met. Chem.*, **15**: 270-272, 1990.

SAMIDE, M.; PETERS, D. G. "Electrochemical reduction of copper(II) salen at carbon cathodes in dimethylformamide" *J. Electroanal. Chem.*, **443**: 95-102, 1998.

SARKAR, B. "Copper transport and its defect in Wilson disease: characterization of the copperbinding domain of Wilson disease ATPase" *J. Inorg. Biochem.*, **79**: 187-191, 2000.

SATCHER, J.H.; DROEGE, M.W.; WEAKLEAY, T.J.R.; TAYLOR, R.T. "Use of Ligand Design To Provide Coordination Asymmetry in a Binuclear Metalloprotein Model System: Ligand Synthesis, Coordination Chemistry with Copper, and Demonstration of Site-Directed Reactivity." *Inorg. Chem.*, **34**: 3317-3328, 1995.

SCHWEIGERT, N.; ZEHNDER, A. J. B.; EGGEN, R. I. L. "Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals". *Envir. Microb.*, **3**: 81-91, 2001.

SELMECZI, K.; REGLIER, M.; GIORGI, M.; SPEIER, G. "Catechol oxidase activity of dicopper complexes with N-donor ligands" *Coord. Chem. Rev.*, **245**: 191-201, 2003.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C.H. *Inorganic Chemistry*, 2ed. Oxford, Oxford University Press, 1994.

SIGNORINI, O.; DOCKAL, E.R.; CASTELLANO, G.; OLIVA, G. "Synthesis and characterization of Aquo[N,N'-ethylenebis(3-ethoxysalicylideneaminato)] dioxouranium(VI)" *Polyhedron*, **15**: 245-255, 1996.

SILVEIRA, B.I. "Cinética química das reações homogêneas" Ed. Edgard Blücher Ltda, 1ª ed., São Paulo, 1996.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C., MORRIL, T. C. "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 3.ed., Ed. Guanabara Dois, 1979.

SMITH, D.R. "Copper1996", *Coord. Chem. Rev.*, **172**: 457, 1998.

SOLOMON, E.I.; SUNDARAM, M. U.; MACHONKIN, E. T. "Multicopper Oxidases and Oxygenases" *Chem. Rev.*, **96**: 2563-2605, 1996.

SZLYK, E.; SURDYKOWSKI, A.; BARWIOLEK, M.; LARSEN, E. "Spectroscopy and stereochemistry of the optically active copper(II),cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases N,N?-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(3-ethylbenzylideneiminato) and N,N?-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(5-methylbenzylideneiminato)" *Polyhedron*, **21**: 2711-2717, 2002.

TAGGI, A. E.; HAFEZ, A. M.; WACK, H.; YOUNG, B.; FERRARIS, D.; LECTKA, T. "The Development of the First Catalyzed Reaction of Ketenes and Imines: Catalytic, Asymmetric Synthesis of α -Lactams" *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 6626-6635, 2002.

TEYSSIE, P.; CHARETTE, J.J. "Physico-chemical properties of coordinating compounds-IV. Solvation equilibria of Schiff Bases" *Spectrochim. Acta*, **20**: 597-618, 1964.

TORELLI, S.; BELLE, C.; PIERRE, J-L; HAMMAN, S. "Substrate binding in Catechol Oxidase Activity: Biomimetic Approach", *Inorg. Chem.*, **41**: 3983-3989, 2002.

TOZZO, E.; ROMERA, S.; SANTOS, M. P. dos; MURARO, M.; SANTOS, R. H. de A.; LIÃO, L. M.; VIZZOTTO, L.; DOCKAL, E. R. "Synthesis, spectral studies and X-ray crystal structure of N,N'-(\pm)-trans-1,2cyclohexylenebis(3-ethoxysalicylideneamine)H₂(t-3-EtOsalcxh)" *J. Mol. Struct.*, **876**: 110-120, 2008.

TSUJI, J.; TAKAYANAGI, H. "Organic Synthesis by Means of Metal Complexes. XIII. Efficient, Nonenzymatic Oxidation of Catechol with Molecular Oxygen Activated by Cuprous Chloride to cis,cis-Muconate as the Model Reaction for Pyrocatechase", *Journal of American Chemical Society*, **96**: 7349-7350, 1974.

UENO, K.; MARTEL, A.E. "Infrared Studies on Synthetic Oxygen Carriers." *J.Phys. Chem.*, **60**: 1270, 1956.

UENO, K.; MARTELL, A. E. "Infrared study of metal chelates of bisacetylacetonediiminediimine and related compounds" *J. Phys. Chem.*, **59**: 998-1004, 1955.

UNVER, H.; YILDIZ, M.; DULGER, B.; OZGEN, O.; KENDI, E.; DURLU, T. N. "Spectroscopic studies, antimicrobial activities and crystal structures of N-(2-hydroxy-3-methoxybenzalidene)1-aminonaphthalene" *Journal of Molecular Structure* **737**: 159-164, 2005.

VELHO, R. G. *Medidas de Condutividade na Caracterização de Complexos Inorgânicos: um levantamento bibliográfico*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2006. Dissertação de mestrado, 170 p.

VENTURINI, A.; GONZALEZ, J. "A CASPT2 and CASSCF Approach to the Cycloaddition of Ketene and Imine: A New Mechanistic Scheme of the Staudinger Reaction" *J. Org. Chem.*, **67**: 9089-9092, 2002.

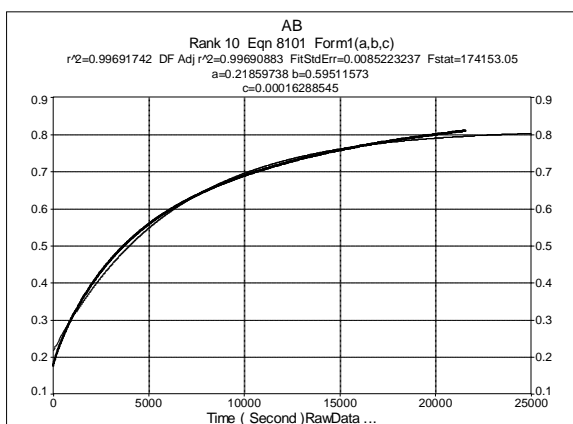
WANG, M.; McINTEE, J.E.; CHENG, G.; SHI, Y.; VILLATA, W.P.; HECHT, S.S. "A Schiff Base is a major DNA adduct of Crotonaldehyde." *Chem. Res. Toxicol.*, **14**: 423-430, 2001.

YILDIZ, M.; KILIÇ, Z.; HÖKELEK, T. "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane" *J. Mol. Struct.*, **441**:1-10, 1998.

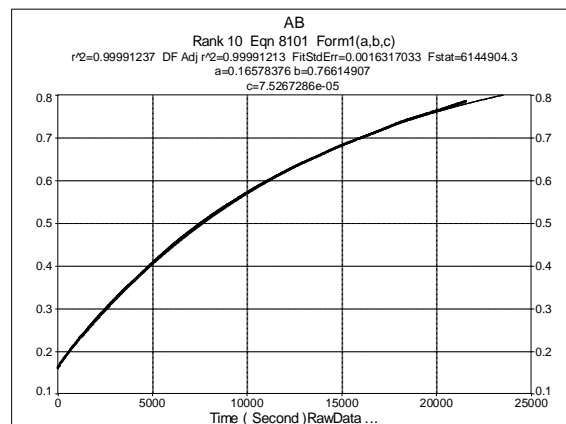
ZAMIAN, J.R.; DOCKAL, E.R. "Tetradentate Schiff base oxovanadium(IV) complexes" *Transition Met. Chem.*, **21**: 370-376, 1996.

ZOLEZZI, S.; DECINTI, A.; SPODINE, E. "Syntheses and characterization of copper(II) complexes with Schiff base ligands from ethylenediamine, diphenylethylenediamine and nitro, bromo and methoxy salicylaldehyde" *Polyhedron*, **18**: 897-904, 1999.

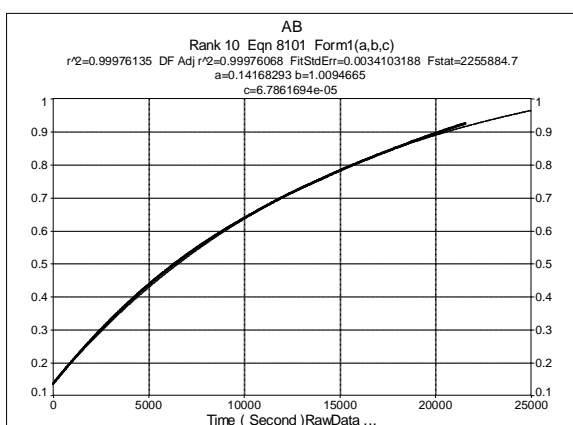
APÊNDICE A
GRÁFICOS PONTOS COLETADOS NO ESTUDO CINÉTICO DOS COMPLEXOS
MANTENDO CONSTANTE SUA CONCENTRAÇÃO E VARIANDO A DO
SUBSTRATO



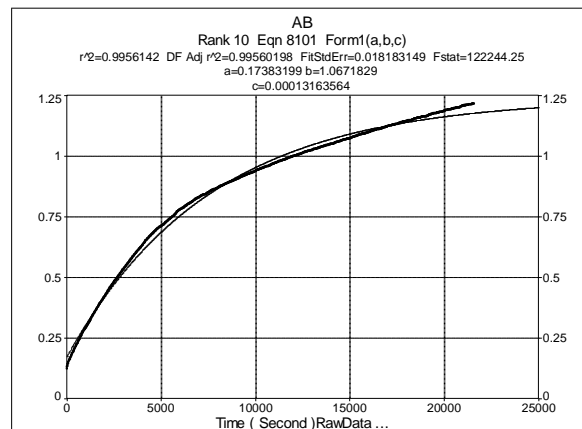
(a)



(b)

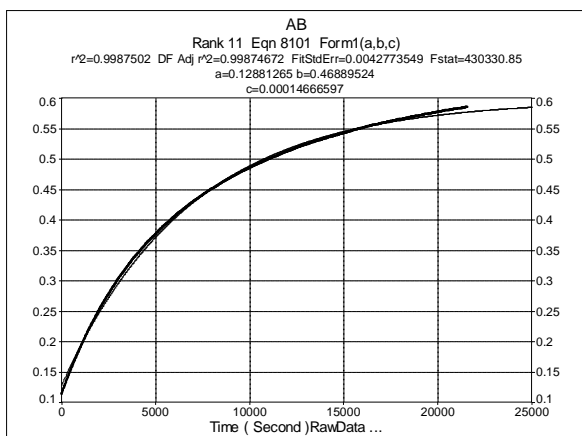


(c)

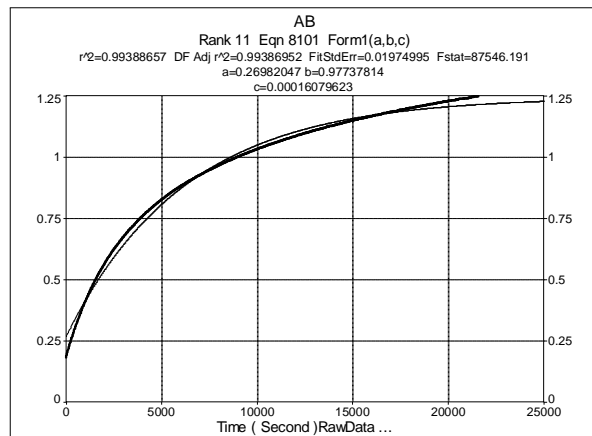


(d)

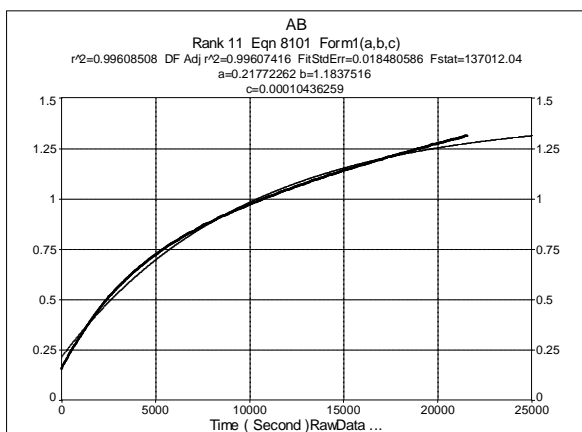
FIGURA 58: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo simétrico [Cu(3,5Br4Meosalen)], mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; [complexo] = $6,62 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.



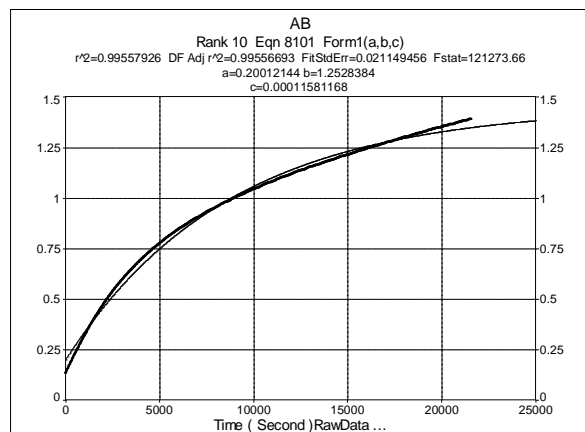
(a)



(b)

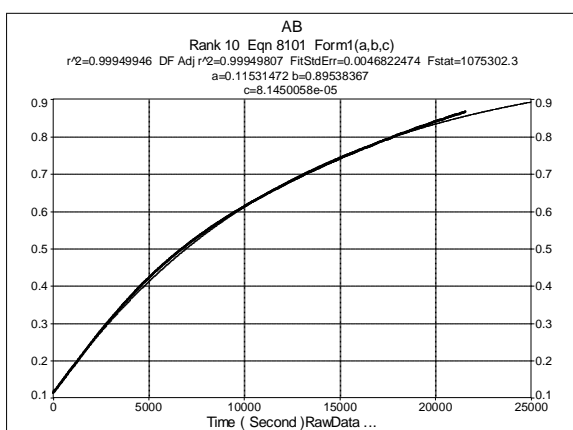


(c)

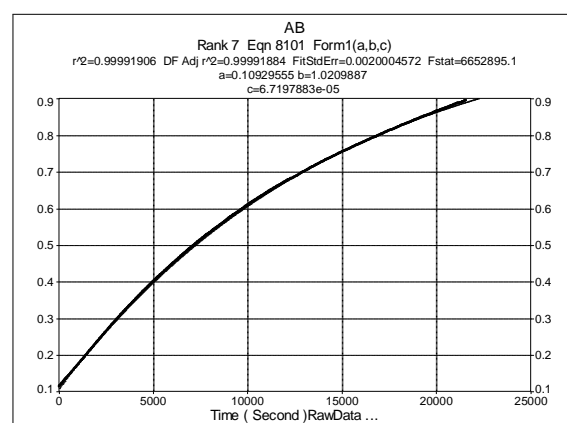


(d)

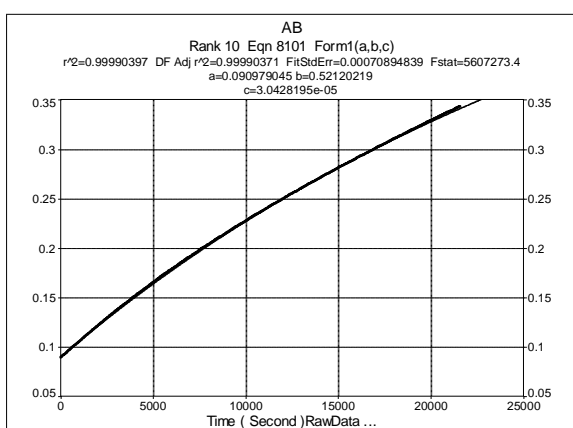
FIGURA 59: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})]_{\text{ass}}$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$



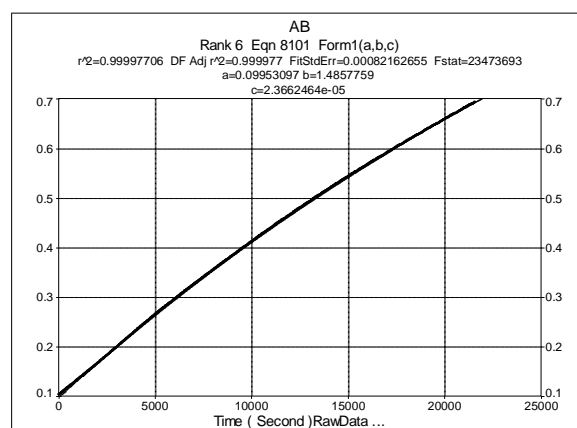
(a)



(b)

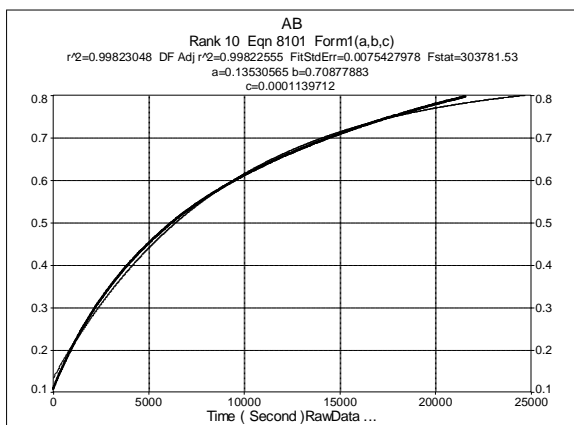


(c)

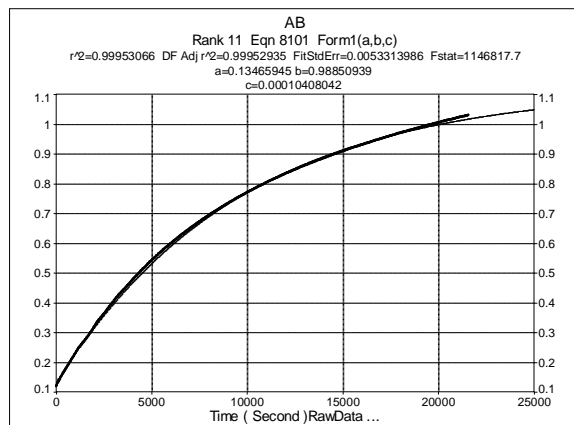


(d)

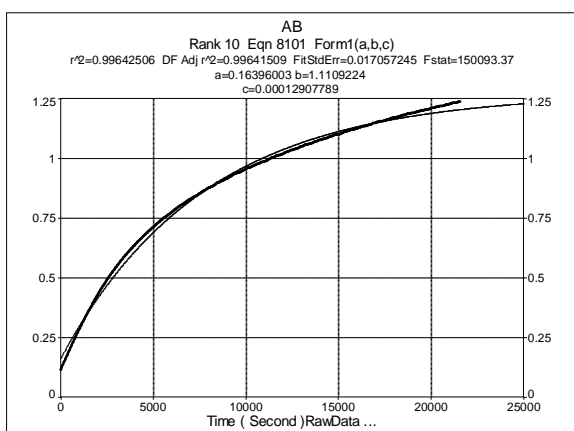
FIGURA 60: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}4\text{MeOsalen})]_{\text{ass}}$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$



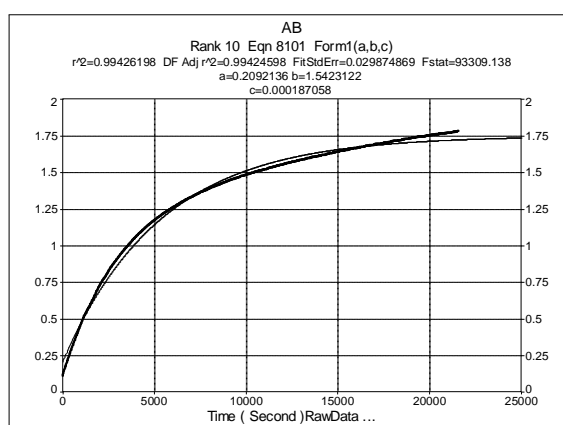
(a)



(b)

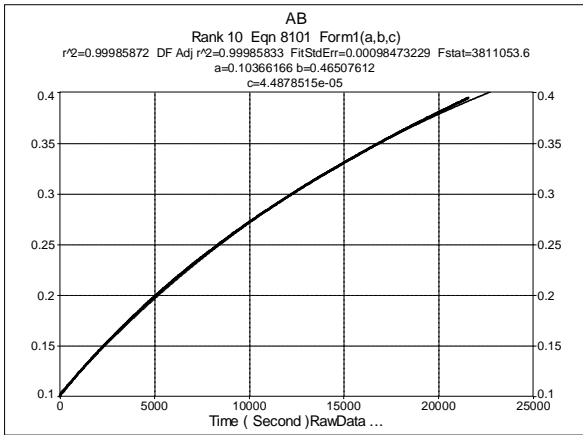


(c)

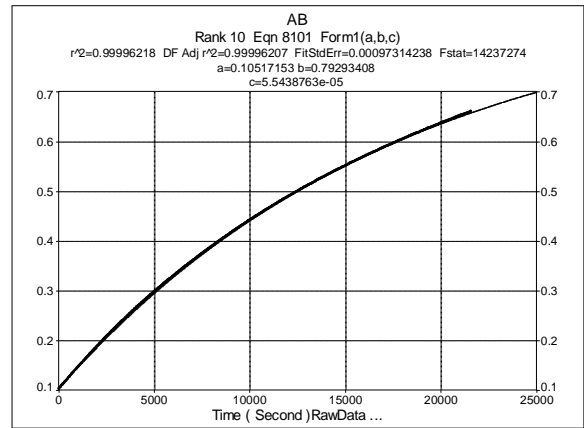


(d)

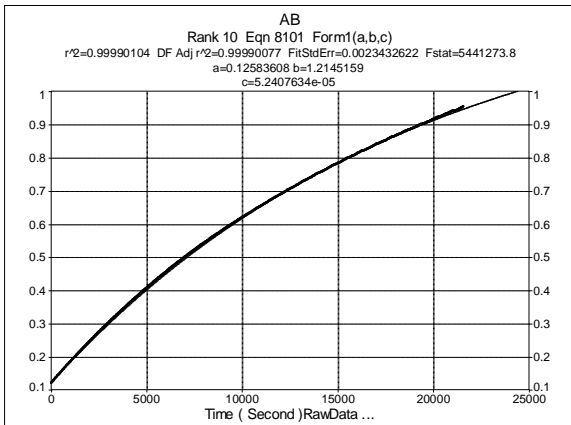
FIGURA 61: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeO}-3,5\text{Br}'\text{salen})]_{\text{ass}}$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; [complexo] = $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.



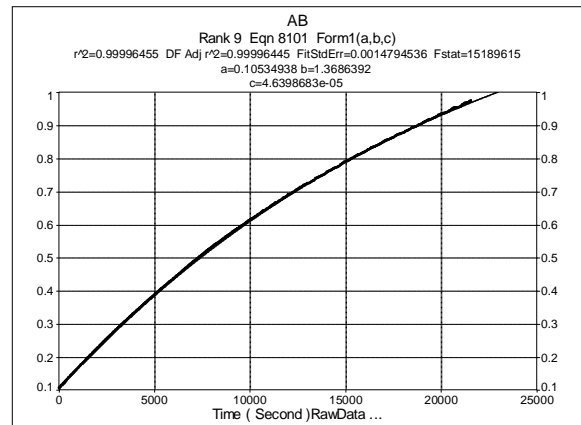
(a)



(b)

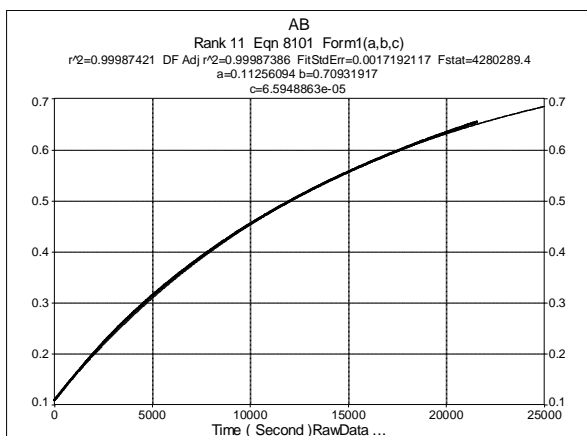


(c)

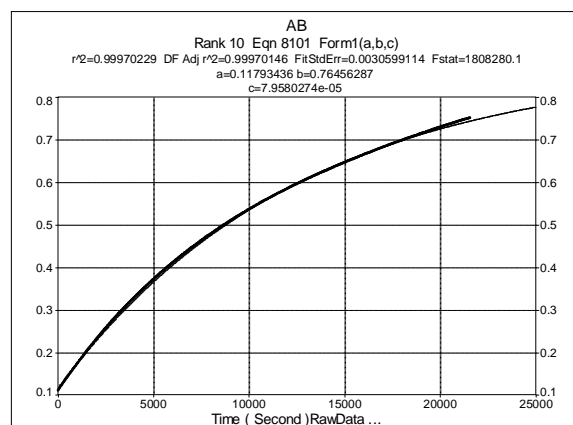


(d)

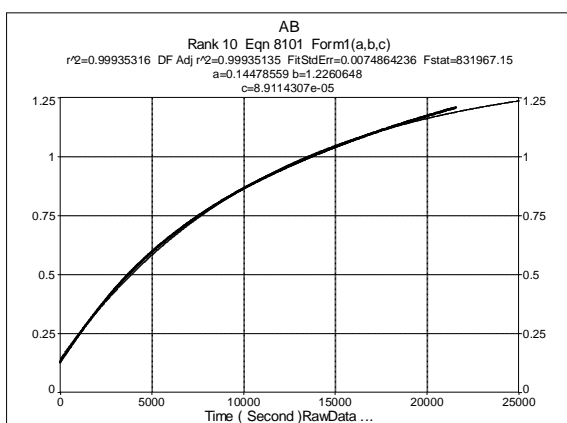
FIGURA 62: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(\text{Hsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.



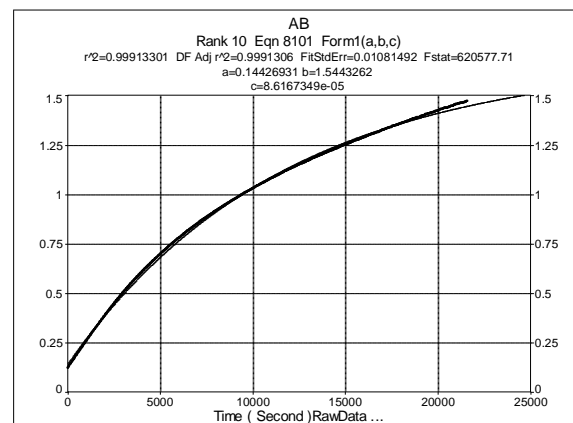
(a)



(b)

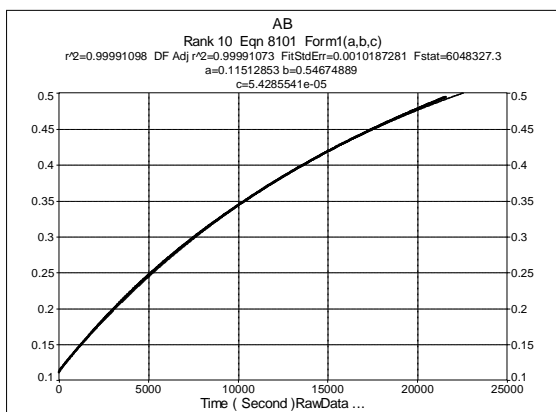


(c)

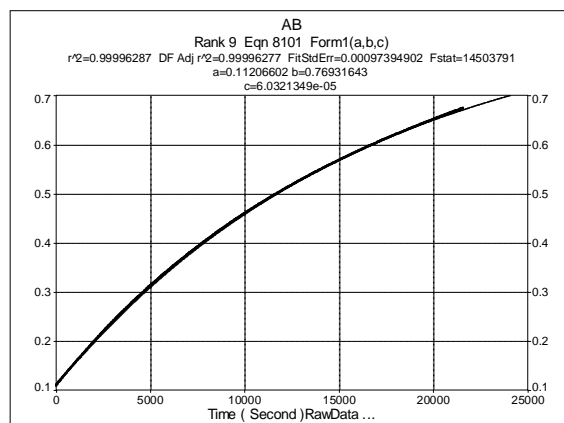


(d)

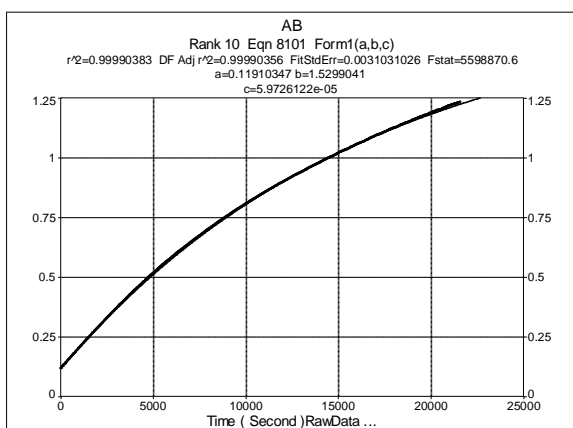
FIGURA 63: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$



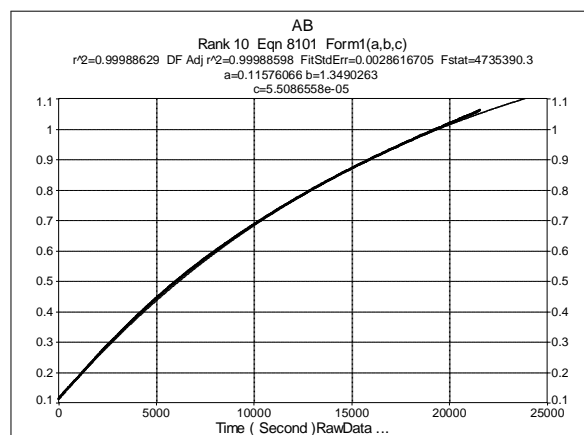
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 64: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(3,5\text{Br}4\text{MeOsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante sua concentração e variando a do substrato. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ substrato; $[\text{complexo}] = 6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

APÊNDICE B

**GRÁFICOS TRATADOS COM O MODELO DE MICHAELIS-MENTEN, COM
AJUSTE DOS DADOS PELO MÉTODO DA LINEARIZAÇÃO DE LINEWEAVER-
BURK (VARIANDO A CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO)**

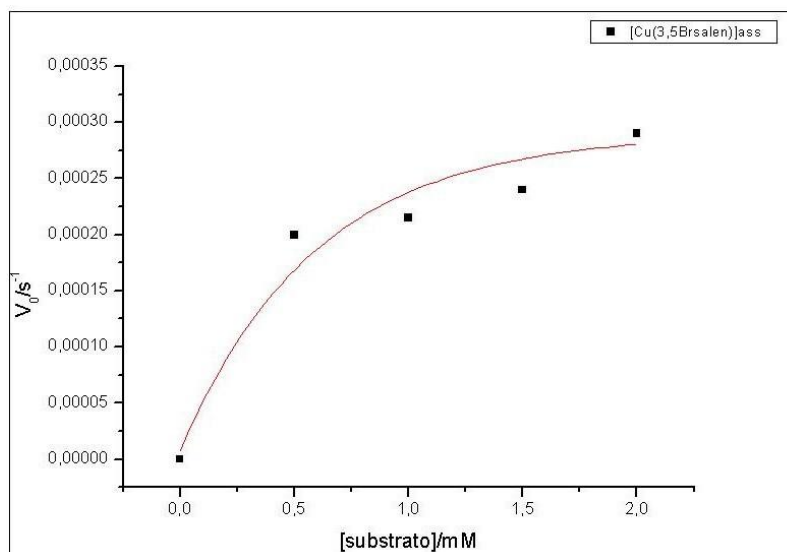


FIGURA 65: Gráfico da dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para os complexo assimétrico $[Cu(3,5Brsalen)]_{ass}$ em solução a 25°C. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; [complexo] = $6,62 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹

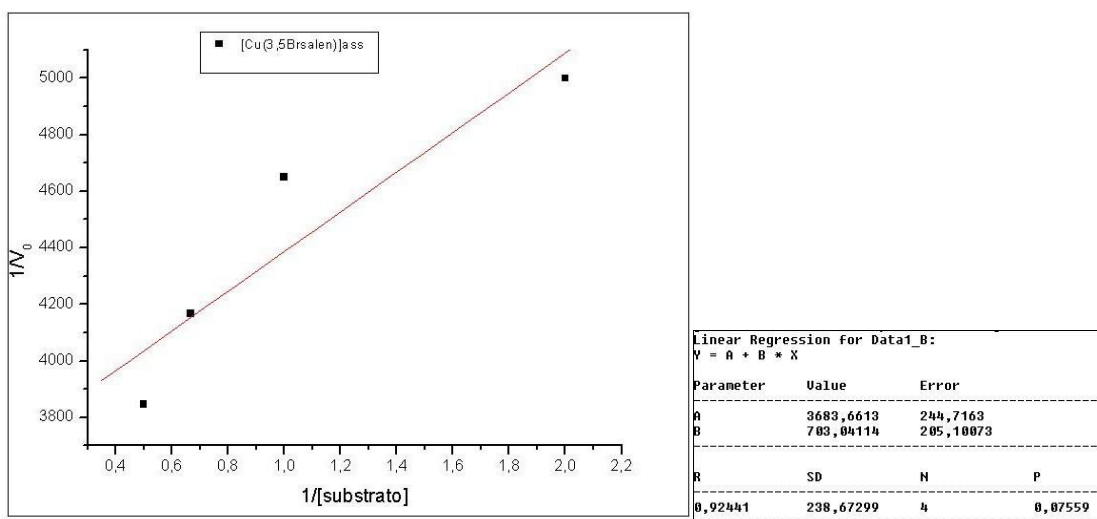


FIGURA 66: Gráfico da linearização de Lineweaver-Burk para o complexo assimétrico $[Cu(3,5Brsalen)]_{ass}$. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; [complexo] = $6,62 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹

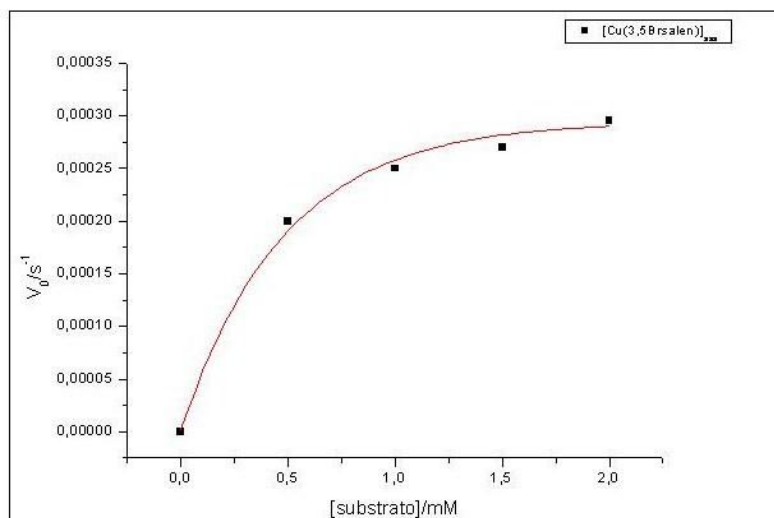


FIGURA 67: Gráfico da dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para os complexo assimétrico $[Cu(3,5Br_4MeO-3,5Br'salen)]_{ass}$ em solução a 25°C. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; [complexo] = $6,62 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

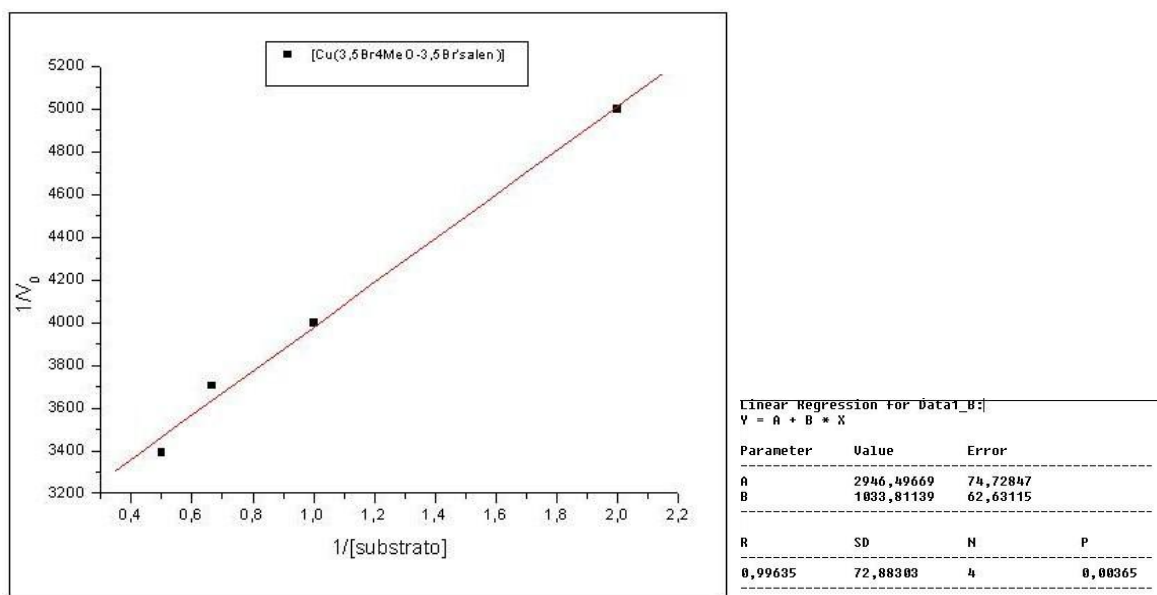
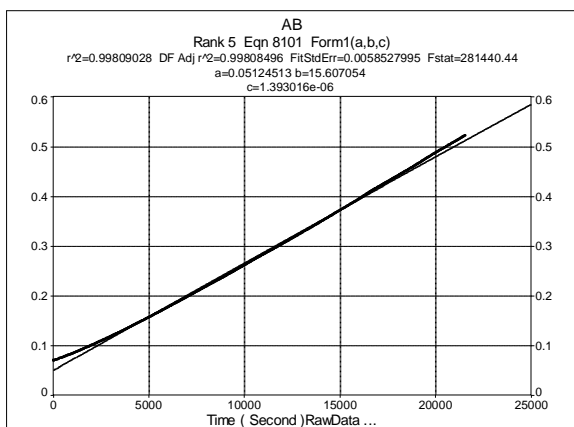
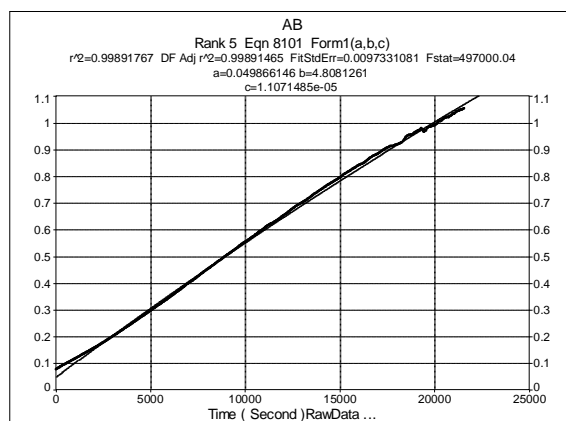


FIGURA 68: Gráfico da linearização de Lineweaver-Burk para o complexo assimétrico $[Cu(3,5Br_4MeO-3,5Br'salen)]_{ass}$. Condições: (a) $4,97 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; (b) $9,94 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ substrato; (c) $1,49 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; (d) $1,98 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ substrato; [complexo] = $6,62 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

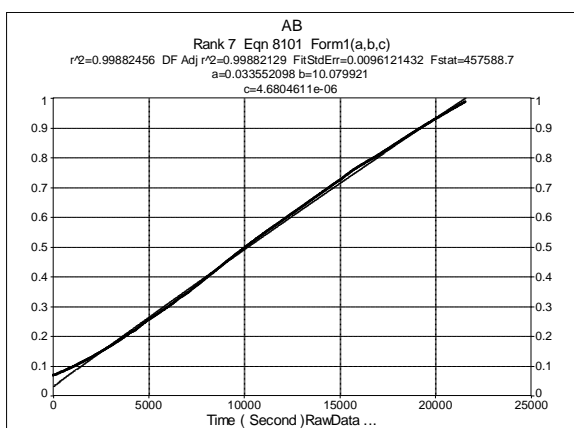
APÊNDICE C
GRÁFICOS PONTOS COLETADOS NO ESTUDO CINÉTICO DOS COMPLEXOS
VARIANDO SUA CONCENTRAÇÃO E MANTENDO CONSTANTE A DO
SUBSTRATO



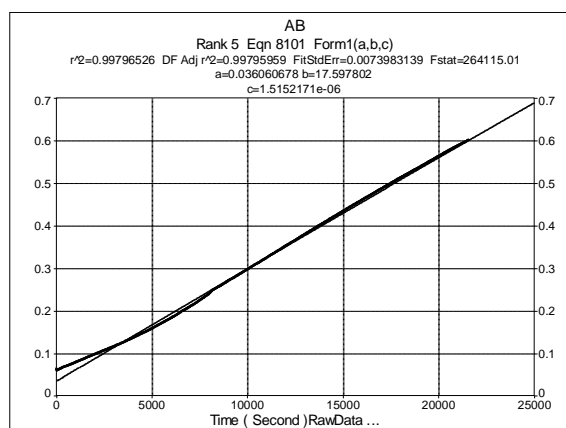
(a)



(b)

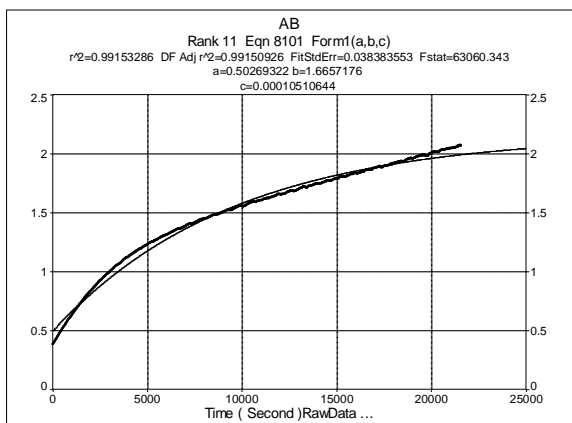


(c)

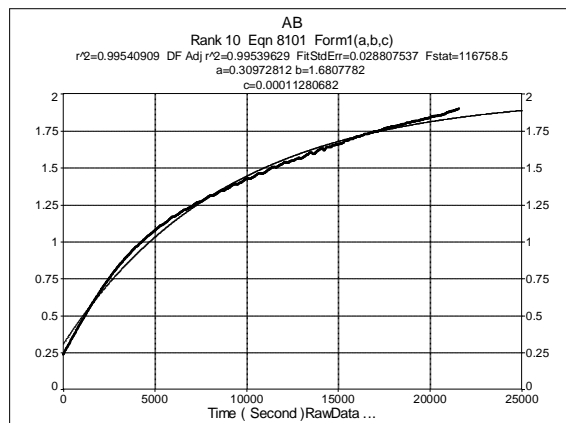


(d)

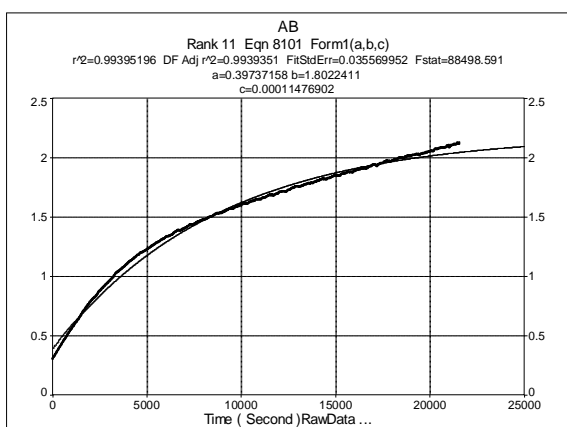
FIGURA 69: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo simétrico [Cu(3,5Br4MeOsalen)], mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: [substrato] = $9,95 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹; [complexo] = (a) $1,66 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; (b) $3,32 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; (c) $4,98 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; (d) $6,62 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.



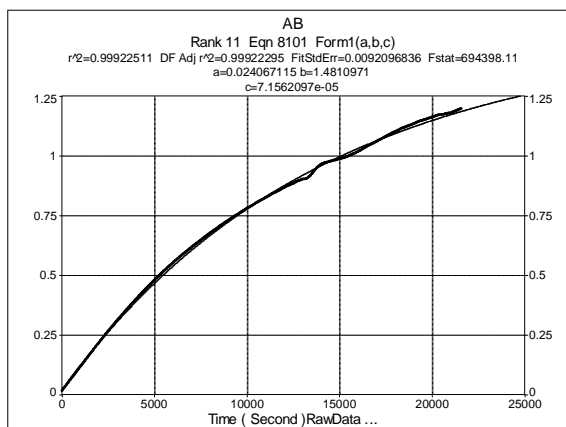
(a)



(b)

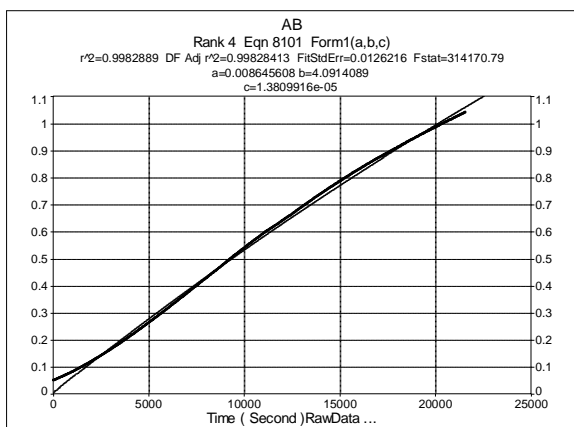


(c)

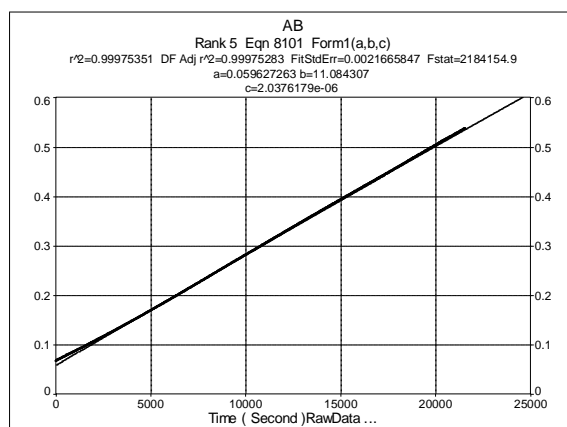


(d)

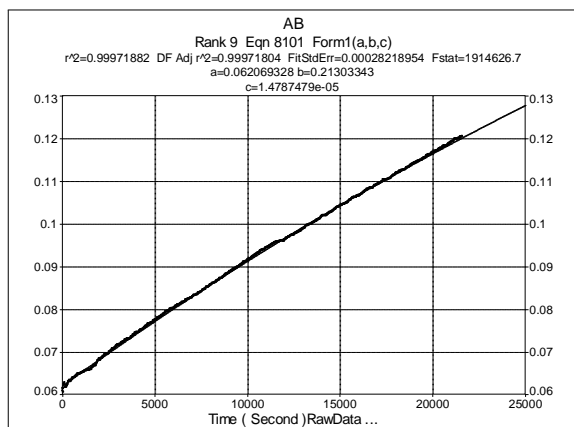
FIGURA 70: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})]_{\text{ass}}$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.



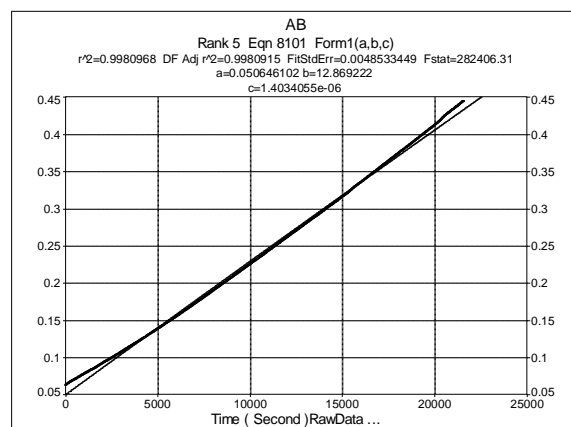
(a)



(b)

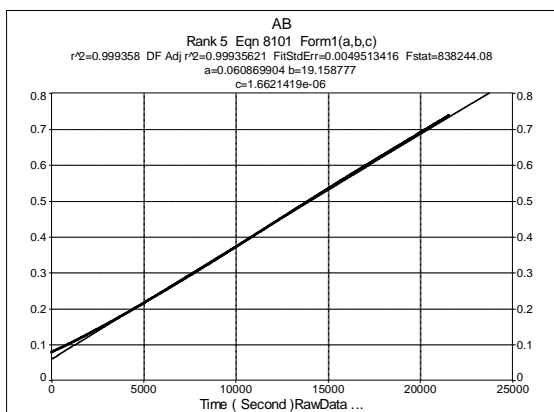


(c)

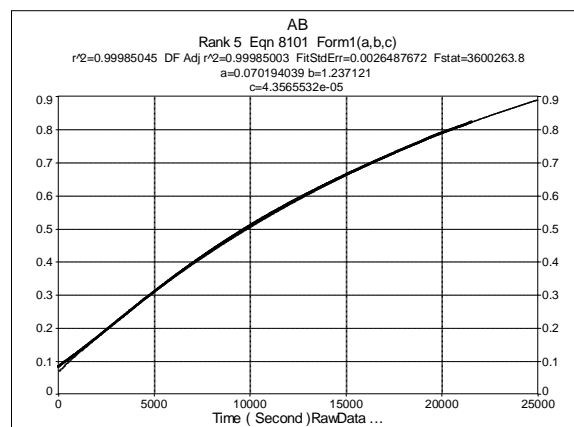


(d)

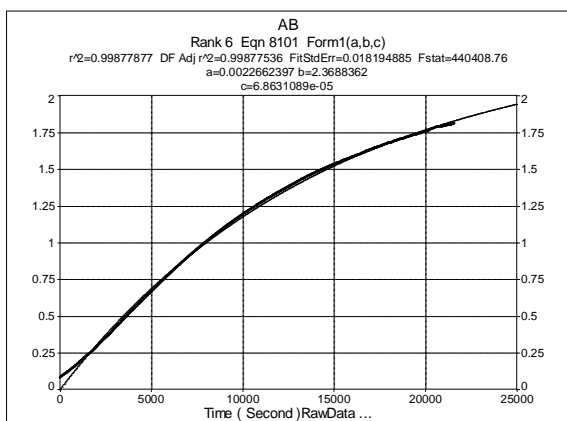
FIGURA 71: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeOsalen})]_{\text{ass}}$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.



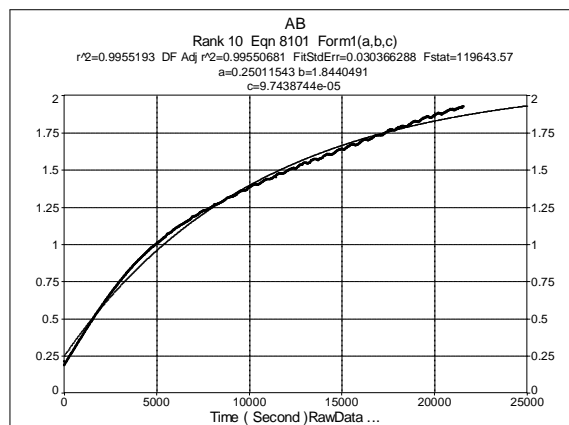
(a)



(b)

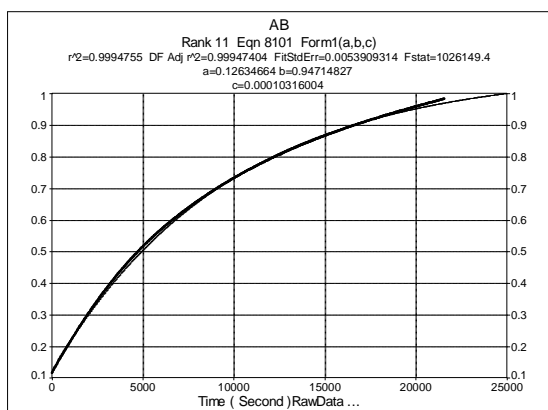


(c)

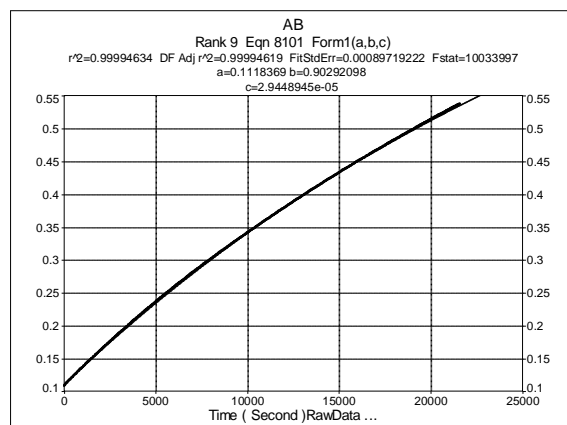


(d)

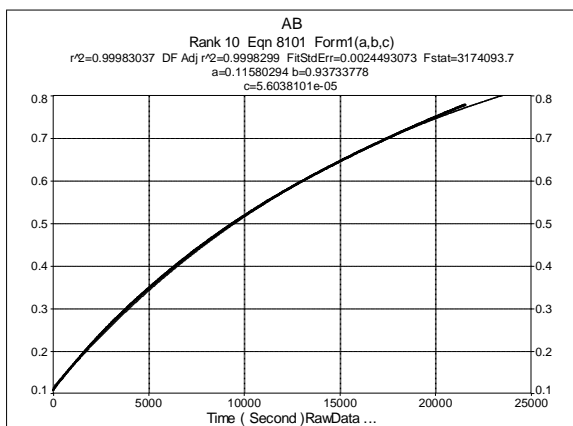
FIGURA 72: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo assimétrico $[\text{Cu}(3,5\text{Br}_4\text{MeO}-3,5\text{Br}'\text{salen})]_{\text{ass}}$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$



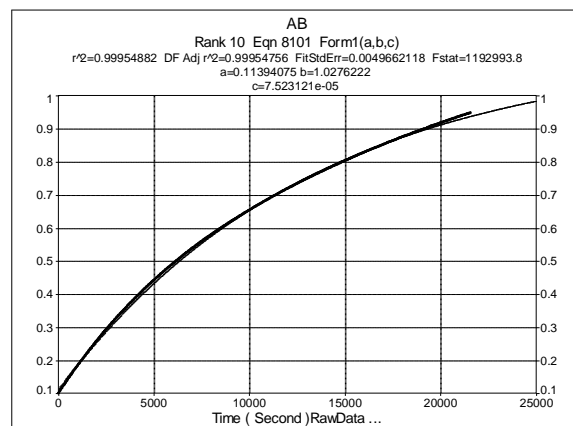
(a)



(b)

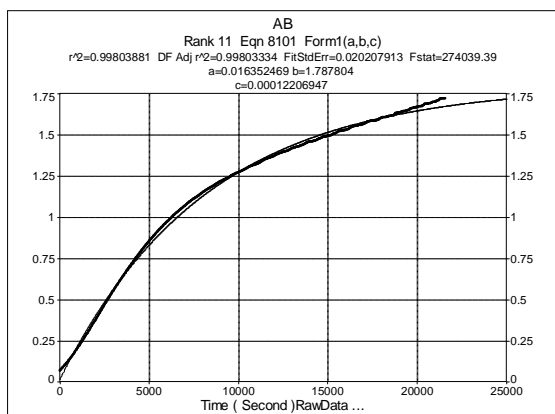


(c)

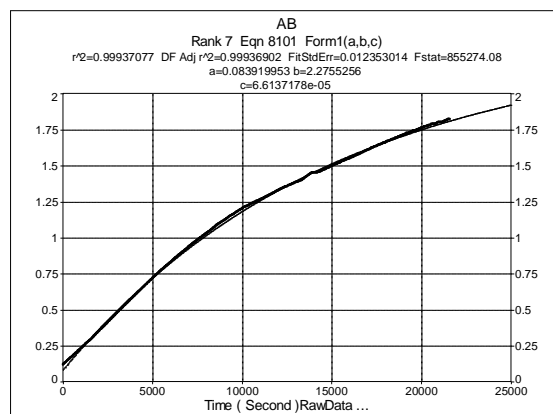


(d)

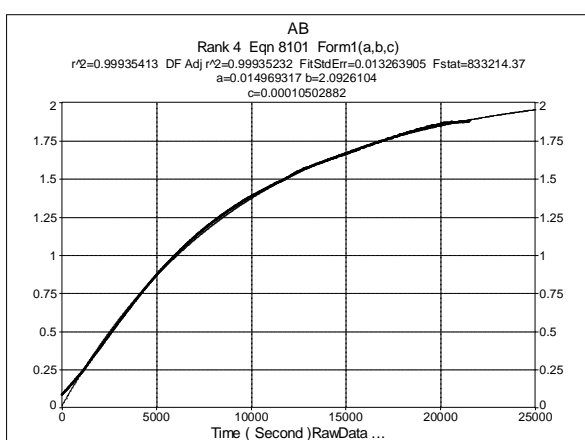
FIGURA 73: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(\text{Hsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.



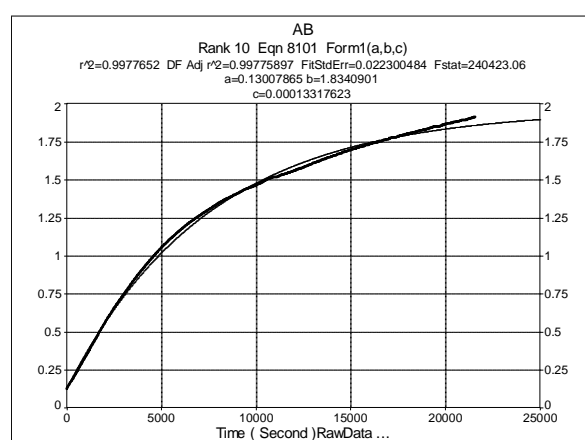
(a)



(b)

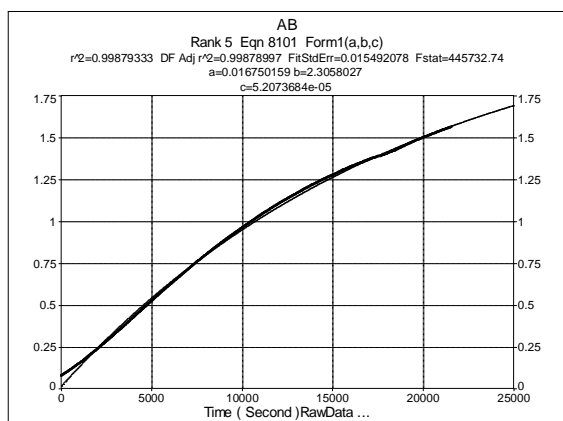


(c)

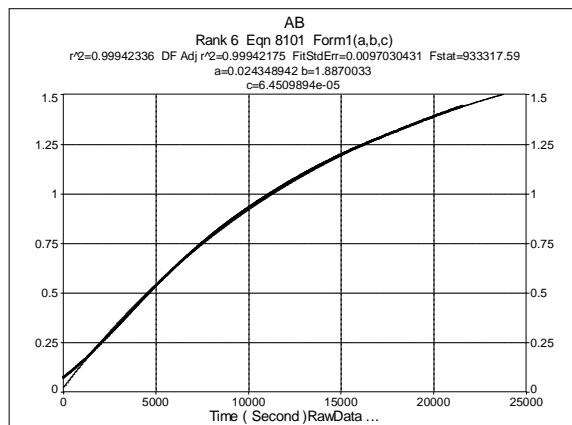


(d)

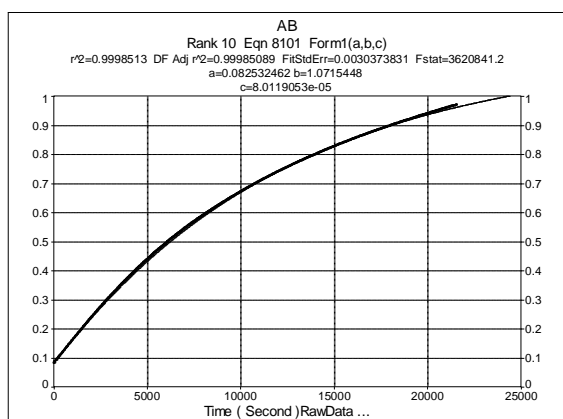
FIGURA 74: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(3,5\text{Brsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.



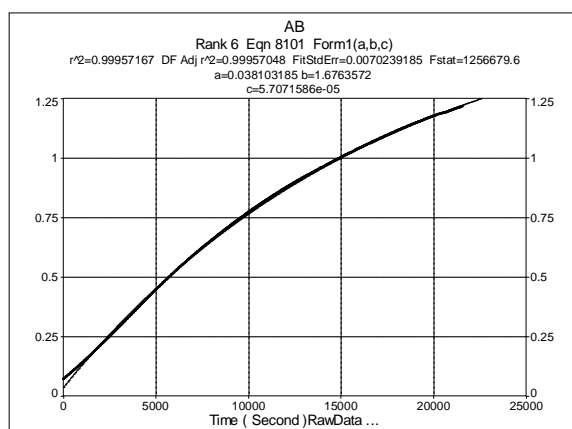
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 75: Gráficos pontos coletados no estudo cinético do complexo tridentado $[\text{Cu}(\text{3,5Br}_4\text{MeOsalen})\text{Im}]\text{ClO}_4$, mantendo constante a concentração do substrato e variando a do complexo. Condições: $[\text{substrato}] = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{complexo}] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

APÊNDICE D

**GRÁFICOS TRATADOS COM O MODELO DE MICHAELIS-MENTEN, COM
AJUSTE DOS DADOS PELO MÉTODO DA LINEARIZAÇÃO DE LINEWEAVER-
BURK (VARIANDO A CONCENTRAÇÃO DO COMPLEXO)**

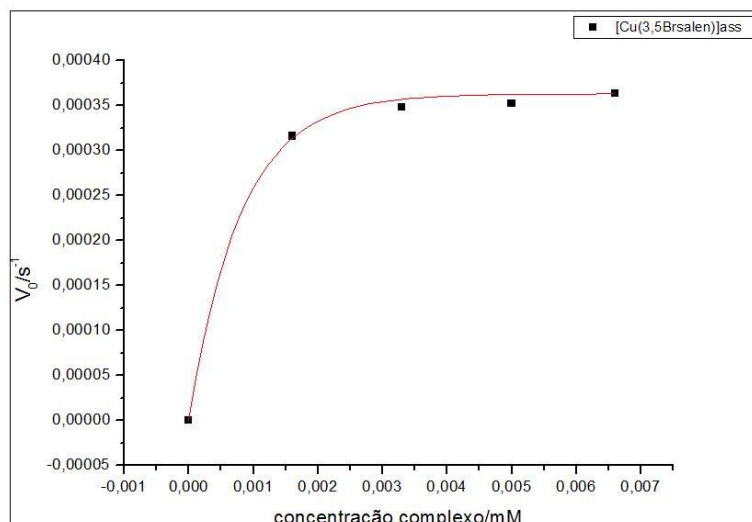


FIGURA 76: Gráfico da dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para o complexo assimétrico $[Cu(3,5Brsalen)]_{ass}$ em solução a 25°C. Condições: $[substrato] = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[complexo] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

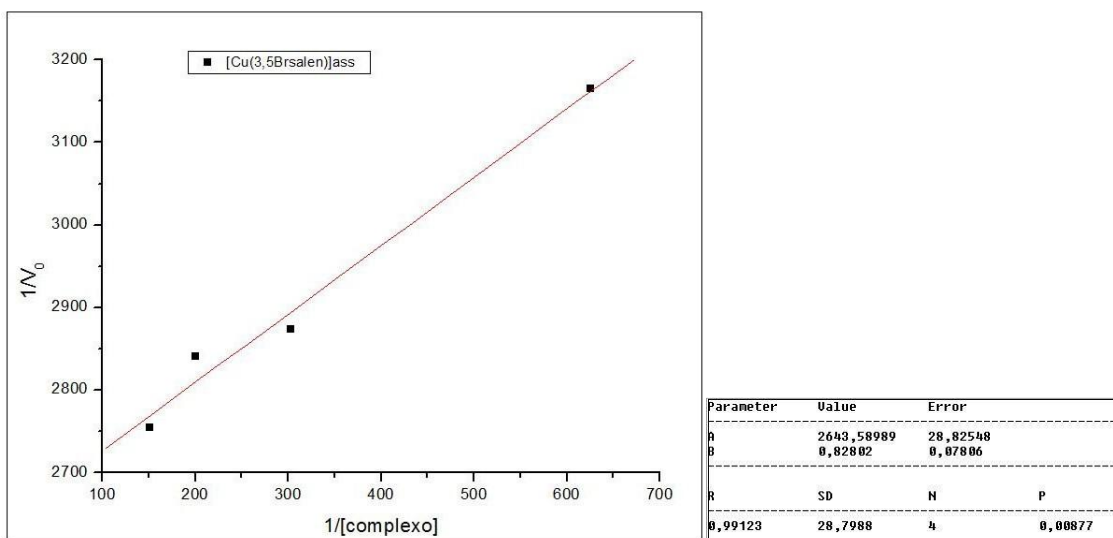


FIGURA 77: Gráfico da linearização de Lineweaver-Burk para o complexo assimétrico $[Cu(3,5Brsalen)]_{ass}$. Condições: $[substrato] = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[complexo] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

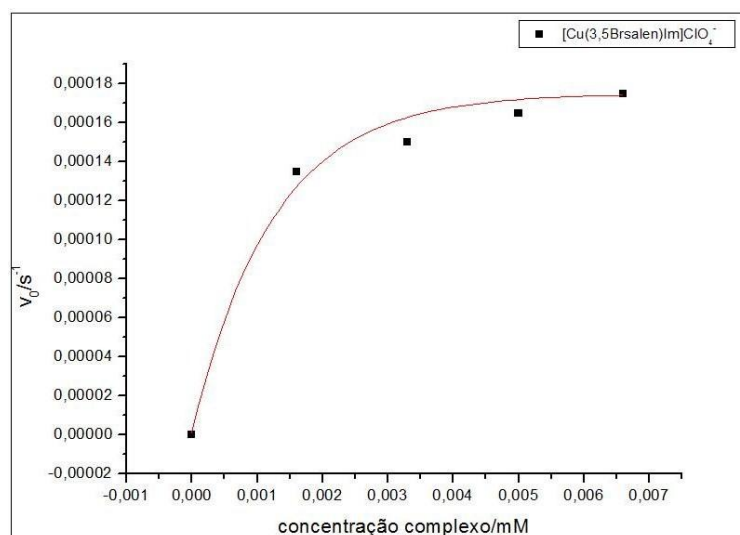


FIGURA 78: Gráfico da dependência da velocidade de reação do 3,5-DTBC com a concentração do substrato para o complexo tridentado $[Cu(3,5Brsalen)Im]ClO_4$, em solução a 25°C. Condições: $[substrato] = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[complexo] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

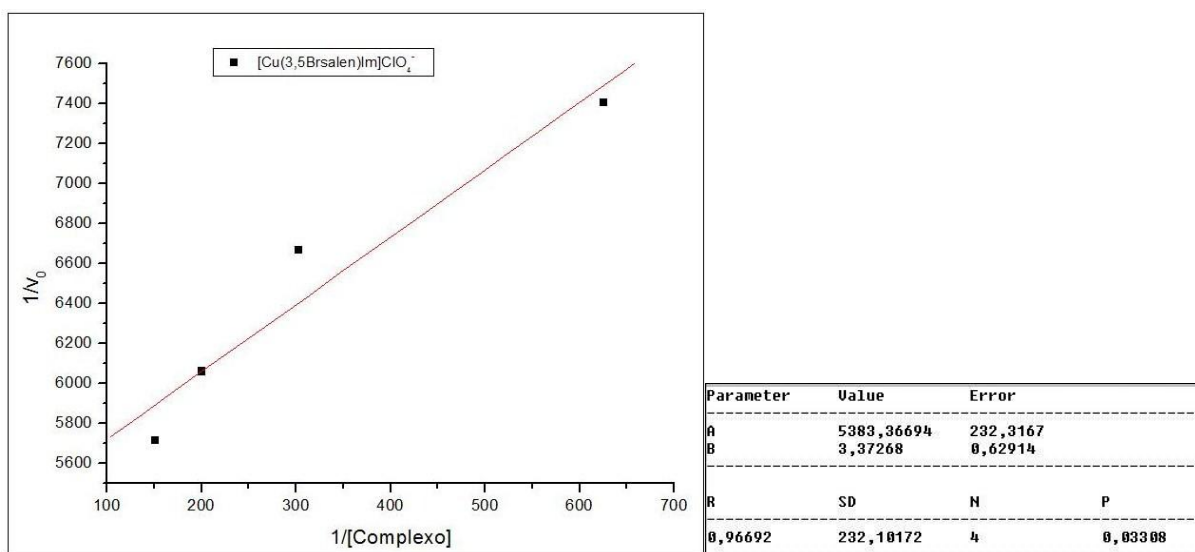


FIGURA 79: Gráfico da linearização de Lineweaver-Burk para o complexo tridentado $[Cu(3,5Brsalen)Im]ClO_4$. Condições: $[substrato] = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[complexo] =$ (a) $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $3,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $6,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.