

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

**COMPLEXOS MONO, BI E TRINUCLEARES DE METAIS DE
TRANSIÇÃO COM BASES DE SCHIFF TRIDENTADAS TIPO
ONN E TETRADENTADAS DO TIPO ONNO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS COMO CATALISADORES
NA OXIDAÇÃO DE CATECOIS**

Ricardo Soares Mota Silva*

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

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

São Carlos – SP

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586c Silva, Ricardo Soares Mota
Complexos mono, bi e trinucleares de metais de transição com bases de Schiff tridentadas tipo ONN e tetradentadas do tipo ONNO : síntese, caracterização e estudos como catalisadores na oxidação de catecois / Ricardo Soares Mota Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
177 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Complexos Cobre(II). 2. Complexos Paládio(II).
3. Bases de Schiff. 4. Catecol oxidase. 5. Oxidação.
I. Título.



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Ricardo Soares Mota Silva, realizada em 09/11/2015:

Prof. Dr. Edward Ralph Dockal
UFSCar

Prof. Dr. Luiz Antonio Andrade de Oliveira
UNESP

Profa. Dra. Ana Paula de Azevedo Marques
UNIFESP

Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda
UFSCar

Prof. Dr. Marcelo Firmino de Oliveira
FFCLRP/USP

Dedico este trabalho à minha linda princesinha Mariana, à minha querida esposa que me acompanha e incentiva nessa caminhada e aos meus pais por tudo que fizeram para que essa conquista se realizasse.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, sem o qual nada se realiza, pela iluminação e pela força concedidas a mim durante toda essa caminhada;

Ao meu orientador professor Dr. Edward Ralph Dockal, por tudo que me ensinou, pelo tempo dedicado a ótimas discussões, por toda sua orientação;

A minha linda filha Mariana e a minha querida esposa Jucélia, que me acompanham a cada momento, me enchem de amor e me motivam a sempre seguir em frente;

Aos meus pais Zacarias e Sérgia por sempre acreditarem e me incentivarem sempre nessa e em todas minhas conquistas;

Aos meus irmãos Álvaro Diego, Nicolas e Luis Pedro pela amizade e amor;

A Juca, Neusa, Manu e Juliana pela confiança que sempre depositam em mim, e em especial a Julhinha por toda alegria que ela transmite.

A todos da minha família;

Aos meus amigos do LSICC- Daniel, Gustavo, Juliana, Lucas, Márcia, Zé; Pela ótima companhia no laboratório e por me proporcionarem boas discussões.

Aos meus amigos do Departamento de Química;

Ao Prof. Dr. Felipe Terra Martins –UFG;

Ao CNPq pelo suporte financeiro;

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho;

Obrigado!

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>ib</i> CO	Catecol Oxidase de <i>Ipomoea batatas</i>
CDCl ₃	Clorofórmio-deuterado
k_{cat}	Constante catalítica
δ	Deslocamento químico
DEA	Dietilamina
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
3,5-DTBC	3,5-di- <i>tert</i> -butilcatecol
3,5-DTBQ	3,5-di- <i>tert</i> -butil-o-benzoquinona
d	Dupleto
k_{cat}/K_m	Eficiencia catalítica
I.V	Infravermelho
m	Multipeto
mmol	1×10^{-3} mol
M. M.	Massa Molar
¹³ C RMN	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
¹ H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio 1
s	Singleto
TCLM	Transferência de carga ligante-metal
TCML	Transferência de carga metal-ligante
UV-vis	Ultravioleta-Visível
U.A.	Unidade Arbitrária
V_{max}	Velocidade máxima
V_o	Velocidade inicial

Ligantes	
<i>t</i> -(Salcn)	N,N'-bis-(salicideno)-1,2-cicloexanodiamina
<i>t</i> -4-DEA(Salcn)	N,N'-bis-(4-dietilaminasalicideno)-1,2-cicloexanodiamina
<i>t</i> -5-NO ₂ (Salcn)	N,N'-bis-(5-nitrosalicideno)-1,2-cicloexanodiamina
<i>t</i> -5-Metil(Salcn)	N,N'-bis-(5-metilsalicideno)-1,2-cicloexanodiamina
<i>t</i> -Naftil(Salcn)	N,N'-bis-(Naftilsalicideno)-1,2-cicloexanodiamina

Complexos mononucleares	
[Cu(<i>t</i> -4-DEA-salcn)]	N,N'-bis-(4-dietilaminasalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato cobre(II)
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -salcn)]	N,N'-bis-(5-nitrosalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato cobre(II)
[Cu(<i>t</i> -5-Metil-salcn)]	N,N'-bis-(5-metilsalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato cobre(II)
[Cu(<i>t</i> -Naftil-salcn)]	N,N'-bis-(5-metoxisalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato cobre(II)
[Pd(<i>t</i> -4-DEA-salcn)]	N,N'-bis-(4-dietilaminasalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato paládio(II)
[Pd(<i>t</i> -5-NO ₂ -salcn)]	N,N'-bis-(5-nitrosalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato paládio(II)
[Pd(<i>t</i> -5-Metil-salcn)]	N,N'-bis-(5-metilsalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato paládio(II)
[Pd(<i>t</i> -Naftil-salcn)]	N,N'-bis-(Naftilsalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato paládio(II)

Complexos binucleares	
[Cu{(Cu(<i>t</i> -4-DEAsalcn))Cl ₂ }]	Cloreto de [N,N'-bis-(4-dietilaminasalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato cobre(II)] cobre(II)
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -salcn))Cl ₂ }]	Cloreto de [N,N'-bis-(5-nitrosalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato cobre(II)] cobre(II)
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-Metil-salcn))Cl ₂ }]	Cloreto de [N,N'-bis-(5-metilsalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato cobre(II)] cobre(II)
[Cu{Cu(Naftil-salcn))Cl ₂ }]	Cloreto de [N,N'-bis-(naftilsalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato cobre(II)] cobre(II)
[Cu{Pd(<i>t</i> -4-DEA-salcn))Cl ₂ }]	Cloreto de [N,N'-bis-(4-dietilaminasalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato paládio(II)] cobre(II)
[Cu{Pd(<i>t</i> -5-NO ₂ -salcn))Cl ₂ }]	Cloreto de [N,N'-bis-(5-nitrosalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato paládio(II)] cobre(II)
[Cu{Pd(<i>t</i> -5-Metil-salcn))Cl ₂ }]	Cloreto de [N,N'-bis-(5-metilsalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato paládio(II)] cobre(II)
[Cu{Pd(<i>t</i> -Naftil-salcn))Cl ₂ }]	Cloreto de [N,N'-bis-(Naftilsalicideno)-1,2-cicloexanodiaminato paládio(II)] cobre(II)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1.1 - A estrutura básica do catecol e da quinona (DE OLIVEIRA, 2007).....	2
FIGURA 1.3.1- Esquema de três enzimas de cobre(II) (KOVAL et al., 2006).	4
FIGURA 1.4.1- Mecanismo da oxidação de catecóis pela ibCO (SOLOMON et. al., 1996). ...	6
FIGURA 1.5.1- Esquema da reação para obtenção de bases de Schiff (CAREY & SUNDBERG, 2000).....	7
FIGURA 1.5.2- Possíveis estruturas adotadas pelos ligantes bases de Schiff (UENO & MARTELL, 1955 e 1956).....	7
FIGURA 1.9.1- Exemplo de um dos compostos estudados por Banu (BANU et al., 2009). ..	14
FIGURA 1.9.2 - Visão esquemática dos complexos estudados por: (a) MOTA-SILVA, 2011; BUCALON, 2014; (c) CRUZ-JUNIOR, 2014.....	15
FIGURA 2.1.1 - Estruturas genéricas dos complexos estudados: (a) complexos binucleares e (b) complexo trinuclear.	17
FIGURA 4.2 - Visão esquemática das bases de Schiff sintetizadas	26
FIGURA 4.3 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante <i>c</i> -(Salcn) obtido em pastilhas de KBr.	28
FIGURA 4.4 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante <i>c</i> -(Salcn) (linha preta) comparado com o ligante <i>c</i> -5- NO_2 (Salcn) (linha vermelha).	30
FIGURA 4.5 - Espectros eletrônicos do ligante <i>c</i> -5-Metil(Salcn) em duas concentrações; Solvente: Acetonitrila.....	33
FIGURA 4.6 - Espectro de RMN ^1H do ligante <i>t</i> -(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.	36
FIGURA 4.7 - Espectro de RMN ^1H do ligante <i>t</i> -4-DEA(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.....	37
FIGURA 4.8 - Espectro de RMN ^1H do ligante <i>t</i> -5 NO_2 salcn utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.	38
FIGURA 4.9 - Espectro de RMN ^1H do ligante <i>t</i> -5-Metil(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.....	39
FIGURA 4.10 - Espectro de RMN ^1H do ligante <i>t</i> -Naftil(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.....	40
FIGURA 4.11 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante <i>t</i> -(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.	42
FIGURA 4.12 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante <i>t</i> -4-DEA(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.....	43
FIGURA 4.13 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante <i>t</i> -5 NO_2 (Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.....	44

FIGURA 4.14 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante <i>t</i> -5-Metil(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.....	45
FIGURA 4.15 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante <i>t</i> -Naftil(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.....	46
FIGURA 4.16 - Visão esquemática dos complexos mononucleares simétricos de cobre(II). 47	
FIGURA 4.17 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante <i>c</i> -5-Metil(Salcn) (linha vermelha) juntamente com seu respectivo complexo mononuclear de cobre (II) (linha preta).....	49
FIGURA 4.18 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante <i>c</i> -5-Metil(Salcn) (linha preta) juntamente com seu respectivos complexo mononuclear de cobre (II) (linha vermelha).	50
FIGURA 4.19 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) comparação entre ligante <i>t</i> -4-DEA-Salcn e o complexo $[\text{Cu}(\textit{t}\text{-4-DEA-Salcn})]$ e (b) complexo $[\text{Cu}(\textit{t}\text{-4-DEA-Salcn})]$ em duas concentrações. Solvente: DMSO.....	53
FIGURA 4.20 - Visão esquemática dos complexos de paládio.	55
FIGURA 4.21 - Espectros de absorção na região do infravermelho para o precursor $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$	57
FIGURA 4.22 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o complexo $[\text{Pd}(\textit{t}\text{-Salcn})]$	58
FIGURA 4.23 - Comparação entre o espectro vibracional do ligante livre <i>t</i> -5Metil(Salcn) (linha vermelha) e seu respectivo complexos de paládio o $[\text{Pd}(\textit{t}\text{-5Metil-Salcn})]$ (linha preta) na região de 300cm^{-1} até 1700cm^{-1}	59
FIGURA 4.24 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante <i>c</i> -Salcn e seu respectivo complexo $[\text{Pd}(\textit{c}\text{-Salcn})]$ na concentrações $10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ em Metanol a 25°C	61
FIGURA 4.25 - Espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{Pd}(\textit{c}\text{-salcn})]$ utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.....	64
FIGURA 4.26 - Espectro de RMN ^1H do ligante $[\text{Pd}(\textit{t}\text{-4-DEA-Salcn})]$ utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.....	65
FIGURA 4.27 - Espectro de RMN ^1H do ligante $[\text{Pd}(\textit{c}\text{-5-Metil-Salcn})]$ utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.	66
FIGURA 4.28- Espectro de RMN ^{13}C do ligante $[\text{Pd}(\textit{t}\text{-4DEA-Salcn})]$ utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.....	67
FIGURA 4.29 - Representação ORTEP para o complexo $[\text{Pd}(\textit{c}\text{-Salcn})]$	68
FIGURA 4.30 - Representação ORTEP para o empacotamento da cela unitária para o complexo: (a) eixo a perpendicular ao plano; (b) eixo c perpendicular ao plano; (c) eixo b perpendicular ao plano.	69

FIGURA 4.31- Visão esquemática dos complexos tridentados sintetizados.	70
FIGURA 4.32 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [Cu(t-(1/2salcn)im)ClO ₄	73
FIGURA 4.33 - Espectros de infravermelho na região de 300cm ⁻¹ até 1700cm ⁻¹ para o complexo [Cu(t-(1/2salcn)im)ClO ₄	74
FIGURA 4.34 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-(1/2salcn)im)ClO ₄ em duas concentrações. Solvente: DMSO.....	75
FIGURA 4.35 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-4-MeO(1/2salcn)im)ClO ₄ em duas concentrações. Solvente: DMSO.....	75
FIGURA 4.36 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-4-DEA(1/2salcn)im)ClO ₄ em duas concentrações. Solvente: DMSO.....	76
FIGURA 4.37 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-5-MeO(1/2salcn)im)ClO ₄ em duas concentrações. Solvente: DMSO.....	76
FIGURA 4.38 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-5-NO ₂ (1/2salcn)im)ClO ₄ em duas concentrações. Solvente: DMSO.....	77
FIGURA 4.39 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-5-Metil(1/2salcn)im)ClO ₄ em duas concentrações. Solvente: DMSO.....	77
FIGURA 4.40 - Visão esquemática dos complexos mononucleares assimétricos sintetizados.	79
FIGURA 4.41 - Comparação entre os espectros vibracionais dos complexos tridentado [Cu(t-5-MeO(1/2salcn)im)ClO ₄ (linha vermelha) e do complexo assimétrico [Cu(t-5MeO(1/2)salcn] (linha preta).	81
FIGURA 4.42 - Espectro do complexo assimétrico [Cu(t-5Metil(1/2)salcn] (linha preta) comparado com o do complexo simétrico [Cu(t-5Metil-Salcn] (linha vermelha) na região 1700 cm ⁻¹ até 1300 cm ⁻¹	83
FIGURA 4.43 - Espectro do complexo assimétrico [Cu(t-5Metil(1/2)salcn] (linha preta) comparado com o do complexo simétrico [Cu(t-5Metil-Salcn] (linha vermelha) na região 600 cm ⁻¹ até 400 cm ⁻¹	83
FIGURA 4.44 - Espectro do complexo [Cu(t-5MeO(1/2)salcn] na região 1700 cm ⁻¹ até 300 cm ⁻¹	84
FIGURA 4.45 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-5-NO ₂ -(1/2)salcn)] em duas concentrações.....	85
FIGURA 4.46 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-5-Metil-(1/2)salcn)] em duas concentrações.....	86
FIGURA 4.47 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-4-MeO-(1/2)salcn)] em duas concentrações.....	86

FIGURA 4.48 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-5-MeO-(1/2)salcn)] em duas concentrações.....	87
FIGURA 4.49 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-Naftil-(1/2)salcn)] em duas concentrações.....	87
FIGURA 4.50 - Visão esquemática dos complexos binucleares simétricos cobre(II)/cobre(II).	90
FIGURA 4.51 - Visão esquemática dos complexos binucleares assimétricos cobre(II)/cobre(II).	90
FIGURA 4.52 - Comparação entre os espectros vibracionais dos complexos mononuclear [Cu(t-5-Metil-Salcn)] (linha preta) e do complexo binuclear [Cu{Cu(t-5-Metil-Salcn)}Cl ₂] (linha vermelha) na região de 300 cm ⁻¹ até 1700 cm ⁻¹	93
FIGURA 4.53 - Comparação entre os espectros vibracionais dos complexos mononuclear [Cu(t-5-MeO-(1/2)salcn)] (linha preta) e do complexo binuclear Cu{Cu(t-5-MeO-(1/2)salcn)}Cl ₂ . (linha vermelha) na região de 300 cm ⁻¹ até 1700 cm ⁻¹	94
FIGURA 4.54 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos mono [Cu(t-5-NO ₂ -Salcn)] e bi [Cu{Cu(t-5-NO ₂ -Salcn)}Cl ₂] em duas concentrações. Solvente DMSO.....	96
FIGURA 4.55 - Representação ORTEP do dímero formado no sólido cristalino em dois diferentes pontos de vista.....	99
FIGURA 4.56 - Representação ORTEP para as unidades assimétricas do complexo [Cu{Cu(c-Salcn)}Cl ₂].	99
FIGURA 4.57 - Representação ORTEP para o empacotamento da cela unitária para o complexo [Cu{Cu(c-Salcn)}Cl ₂]: (a) eixo a perpendicular ao plano; (b) eixo b perpendicular ao plano; (c) eixo c perpendicular ao plano.	101
FIGURA 4.58 - Visão esquemática dos complexos binucleares paládio(II)/cobre(II).....	102
FIGURA 4.59 - Comparação entre os espectros vibracionais dos complexos mononuclear [Pd(t-Salcn)] (linha preta) e do complexo binuclear [Cu{Pd(t-Salcn)}Cl ₂] (linha vermelha) na região de 300 cm ⁻¹ até 1700 cm ⁻¹	105
FIGURA 4.60 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos mono [Pd(t-Salcn)] e bi [Cu{Pd(t-Salcn)}Cl ₂] em duas concentrações. Solvente DMSO.	107
FIGURA 4.61 - Visão esquemática do complexo trinuclear sintetizado.....	109
FIGURA 4.62 - Espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo trinuclear.	111
FIGURA 4.63 - Comparação espectro eletrônico dos complexos [Cu(t-salcn)] e [CuBis{Cu(t-Salcn)}](ClO ₄) ₂ em duas concentrações.	112

FIGURA 4.64- Esquema ilustrativo para a reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC (SELMECZI <i>et al.</i> , 2003)	114
FIGURA 4.65 - Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-Naftil-Salcn}))\text{Cl}_2]$ em solução a 25°C. Condições: $[\text{substrato}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{complexo}] = 2,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $7,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	115
FIGURA 4.66 - Curva Velocidade inicial versus Concentração substrato mostrando envenenamento do catalisador (complexo $[\text{CuBis}\{\text{Cu}(\text{t-Salcn})\}](\text{ClO}_4)_2$).....	116
FIGURA 4.67 - Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten usando como catalisador o complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-5-Metil-(1/2)salcn})\}\text{Cl}_2]$	116
FIGURA 4.68- Equação de Michaelis-Menten	117
FIGURA 4.69 - Duplo-reciproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-5-Metil-(1/2)salcn})\}\text{Cl}_2]$	118
FIGURA 4.70- Estrutura dos três catalisadores descritos na TABELA 4.64 sintetizados por Neves(a), Banu(b), Bucalon(c) e Cruz-Junior (d) respectivamente.....	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Estrutura dos salicilaldeidos utilizados.	19
TABELA 4.1 - Resultados do faixa de Fusão, Rendimento da Síntese e Coloração para os ligantes.....	27
TABELA 4.2 - Dados de solubilidade dos ligantes sintetizados.	27
TABELA 4.3 - Atribuições tentativas das principais bandas (em cm^{-1}) observadas para os ligantes sintetizados com base em comparações com dados da literatura (TEYSSIE & CHARETTE, 1964; SAHU et al., 1990; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; SIGNORINI, 1996; MARQUES, 1998; FELICIO et al., 1999; CAVALHEIRO et al., 2001; MARQUES, 2002; DZIMBOWSKA, 2005; ARANHA et al., 2007; DOS SANTOS, 2007; MIDÕES et al., 2007). .	31
TABELA 4.4 - Atribuições tentativas para as bandas observadas em acetonitrila, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os ligantes e sua comparação com ligantes sem substituinte da literatura (SILVERSTEIN et al., 1979; FELICIO et al., 1999; BATLEY et al., 1968; ZOLEZZI et al., 1999; SIGNORINI et al., 1996; MOTA-SILVA, 2011).	34
TABELA 4.5 - Deslocamento dos H dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -salcn em CDCl_3	36
TABELA 4.6 - Deslocamento dos H do ligante <i>t</i> -4-DEA(Salcn) em CDCl_3	37
TABELA 4.7 - Deslocamento dos H dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -5 NO_2 salcn em CDCl_3	38
TABELA 4.8 - Deslocamento dos H dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -5-Metil(Salcn) em CDCl_3	39
TABELA 4.9 - Deslocamento dos H dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -Naftil(Salcn) em CDCl_3	40
TABELA 4.10 - Deslocamento dos C dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -(Salcn) em CDCl_3	42
TABELA 4.11 - Deslocamento dos ^{13}C do ligante <i>t</i> -4-DEA(Salcn) em CDCl_3	43
TABELA 4.12 - Deslocamento dos C dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -5- NO_2 (Salcn) em CDCl_3	44
TABELA 4.13 - Deslocamento dos C dos ligantes <i>t</i> -5-Metil(Salcn) em CDCl_3	45
TABELA 4.14 - Deslocamento dos C dos ligantes <i>cis</i> e <i>trans</i> Naftil(Salcn) em CDCl_3	46
TABELA 4.15 - Dados gerais de caracterização dos complexos mononucleares simétricos de cobre(II).	48
TABELA 4.16 - Dados de solubilidade dos complexos tetradentados simétricos de cobre(II).	48
TABELA 4.17 - Condutividades Molares obtidas para soluções dos complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e em clorofórmio a temperatura de 25°C	48
TABELA 4.18 - Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para os complexos mononucleares simétricos de cobre(II) (FELÍCIO et al., 1999; ARANHA et al., 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK et al., 2002; MOTA-SILVA, 2011).	52
TABELA 4.19 - Atribuições tentativas para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os complexos mononucleares simétricos de	

cobre(II) (SILVERSTEIN et al., 1979; FELICIO et al., 1999; BATLEY et al., 1968; ZOLEZZI et al., 1999; SIGNORINI et al., 1996; DOS SANTOS, 2007; MOTA-SILVA, 2011).	53
TABELA 4.20 - Dados gerais de caracterização complexos mononucleares de paládio(II). ..	55
TABELA 4.21 - Dados de solubilidade dos complexos mononucleares de paládio(II).	56
TABELA 4.22 - Condutividades Molares obtidas para soluções dos complexos mononucleares de paládio(II) na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CHCl_3 temperatura de 25°C	56
TABELA 4.23 - Atribuições tentativas das principais frequências vibracionais no infravermelho para o precursor $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$	57
TABELA 4.24 - Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para os complexos mononucleares de paládio(II) e suas atribuições tentativas (FELÍCIO et al., 1999; ARANHA et al., 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK et al., 2002; MOTA-SILVA, 2011).	60
TABELA 4.25 - Atribuições tentativas para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os complexos mononucleares de paládio(II) (SILVERSTEIN et al., 1979; FELICIO et al., 1999; BATLEY et al., 1968; ZOLEZZI et al., 1999; SIGNORINI et al., 1996; MOTA-SILVA, 2011).	61
TABELA 4.26 - Deslocamento dos H dos ligantes <i>cis</i> e <i>t</i> -salcn e dos complexos de paládio (II) em CDCl_3	64
TABELA 4.27 - Deslocamento dos H dos complexos <i>cis</i> e <i>t</i> -4-DEA(Salcn) em CDCl_3	65
TABELA 4.28 - Deslocamento dos H dos complexos <i>cis</i> e <i>trans</i> $[\text{Pd}(5\text{-Metil-Salcn})]$ em CDCl_3	66
TABELA 4.29 - Deslocamento dos ^{13}C do complexo $[\text{Pd}(t\text{-4DEA-Salcn})]$ em CDCl_3 comparado com os do ligante.....	67
TABELA 4.30 - Principais dados cristalográficos para o complexo $[\text{Pd}(c\text{-salcn})]$	68
TABELA 4.31 - Principais ângulos ($^\circ$) interatômicos para o complexo $[\text{Pd}(c\text{-Salcn})]$	69
TABELA 4.32 - Principais comprimentos de ligação (Å) para o complexo $[\text{Pd}(c\text{-Salcn})]$	69
TABELA 4.33 - Resultados de Rendimento da Síntese e Análise Elementar para os complexos tridentados.....	71
TABELA 4.34 - Dados de solubilidade complexos tridentados.....	71
TABELA 4.35 - Condutividades Molares obtidas para os complexos com ligantes tridentados na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO a temperatura de 25°C	72
TABELA 4.36 - Atribuições tentativas das principais bandas (em cm^{-1}) observadas para os complexos tridentados sintetizados com base em comparação dos dados da literatura (MARVEL et al., 1956; SILVERSTEIN, 1979; COSTES e FERNADEZ-GARCIA, 1995;	

COSTES et al., 1998; DANHESVAR et al., 2003; LINDER, 2001; UENO e MATEL, 1956; CAVALHEIRO et al., 2001; DOS SANTOS, 2007).	74
TABELA 4.37 - Bandas de Absorção na região do Ultravioleta-visível, absortividades molares máximas dos complexos tridentados (ROMERA, 2007; DE PAULO, 2011).	78
TABELA 4.38 - Resultados de Rendimento da Síntese, ponto de fusão e coloração para os complexos assimétricos de cobre(II).	80
TABELA 4.39 - Dados de solubilidade dos complexos tetradentados assimétricos.....	80
TABELA 4.40 - Condutividades Molares obtidas para os complexos com ligantes tetradentados assimétricos na concentração $1 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ em DMSO a temperatura de 25°C.	80
TABELA 4.41 - Atribuições tentativas para as bandas de absorção região do infravermelho (cm^{-1}) dos complexos assimétricos.	84
TABELA 4.42 - 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 (FELICIO et al. 1999; DE PAULO, 2011; MOTA-SILVA, 2011).	85
TABELA 4.43 - Bandas de Absorção na região do Ultravioleta-visível, absortividades molares máximas dos complexos tetradentados assimétricos (FELICIO et al., 1999; DE PAULO, 2011).	88
TABELA 4.44 - Resultados de Rendimento da Síntese, ponto de fusão e coloração para os complexos binucleares de cobre(II).	89
TABELA 4.45 - Dados de solubilidade dos complexos binucleares cobre(II)/cobre(II).	91
TABELA 4.46 - Condutividades Molares obtidas para os complexos binucleares cobre(II)/cobre(II) na concentração $1 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ em Metanol, ou DMSO, ou DMF a temperatura de 25°C.....	92
TABELA 4.47 - Atribuições tentativas para as bandas de absorção região do infravermelho (cm^{-1}) dos complexos binucleares cobre(II)/cobre(II).	95
TABELA 4.48- Atribuições tentativas para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os complexos binucleares simétricos e assimétricos de cobre(II) (GRUBER <i>et al.</i> , 1968; SILVERSTEIN et al., 1979; FELICIO <i>et al.</i> , 1999; BATLEY <i>et al.</i> , 1968; ZOLEZZI <i>et al.</i> , 1999; SIGNORINI <i>et al.</i> , 1996; MOTA-SILVA, 2011).	97
TABELA 4.49 - Principais dados cristalográficos para o complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	98
TABELA 4.50 - Principais ângulos ($^\circ$) interatômicos para o complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	100

TABELA 4.51 - Principais comprimentos de ligação (em angstroms) para o complexo [Cu{Cu(c-Salcn)}Cl ₂].	100
TABELA 4.52 - Resultados de Rendimento da Síntese, ponto de fusão e coloração para os complexos binucleares paládio(II)/cobre(II).	102
TABELA 4.53 - Dados de solubilidade dos complexos binucleares de paládio(II)/cobre(II).	103
TABELA 4.54 - Condutividades Molares obtidas para os complexos binucleares paládio(II)/cobre(II) na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO ou DMF a temperatura de 25°C.	104
TABELA 4.55 - Atribuições tentativas para as bandas de absorção região do infravermelho (cm^{-1}) dos complexos binucleares paládio(II) cobre(II).	106
TABELA 4.56 - Atribuições tentativas para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os complexos binucleares simétricos e assimétricos de cobre(II) (GRUBER et al., 1968; SILVERSTEIN et al., 1979; FELICIO et al., 1999; BATLEY et al., 1968; ZOLEZZI et al., 1999; SIGNORINI et al., 1996; MOTA-SILVA, 2011).	107
TABELA 4.57 - Resultados de Rendimento da Síntese, ponto de fusão e coloração para o complexo trinuclear.	109
TABELA 4.58 - Dados de solubilidade do complexo trinuclear.	109
TABELA 4.59 - Condutividades Molares obtidas para os complexos tetradentados assimétricos na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO a temperatura de 25°C.	110
TABELA 4.60 - Bandas de absorção região do infravermelho (cm^{-1}) e atribuições para o complexo trinuclear, comparativamente com os dados do complexo mononuclear descrito na literatura (MOTA-SILVA, 2011).	111
TABELA 4.61 - Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível, do complexo trinuclear com o complexo mononuclear, medidos em acetonitrila (GRUBER et al., 1968; FELICIO et al., 1999; MOTA-SILVA, 2011).	112
TABELA 4.62- Velocidades iniciais variando a concentração dos complexos.	115
TABELA 4.63 - Parâmetros cinéticos para a reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC promovida pelos complexos testados a 25°C.	119
TABELA 4.64- Comparação dos valores de K_m e k_{cat} entre compostos descritos na literatura, complexo [Cu(Cu(<i>t</i> -4-DEA-(1/2)salcn))Cl ₂] e lbCO.	122

RESUMO

COMPLEXOS MONO, BI E TRINUCLEARES DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM BASES DE SCHIFF TRIDENTADAS TIPO ONN E TETRADENTADOS DO TIPO ONNO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS COMO CATALISADORES NA OXIDAÇÃO DE CATECOIS. Salen complexos são uma importante classe de compostos de coordenação, os quais vêm sendo usados para catalisar uma larga variedade de reações em vários sistemas homogêneos e heterogêneos. Complexos de metais de transição são muito versáteis e tem 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, sendo que, alguns compostos deste tipo foram investigados como catalisadores na oxidação de catecois. Foram sintetizados nesse trabalho seis tipos de compostos: ligantes, complexos mononucleares simétricos, complexos com ligantes tridentados, complexos mononucleares assimétricos, complexos binucleares e um complexo trinuclear. 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 solubilidades, sendo os ligantes e três complexos de paládio(II) também caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear. A partir dessas caracterizações, foram feitas comparações entre ligantes, complexos tridentados, complexos mononucleares, binucleares e trinuclear, e também com respeito aos efeitos dos substituintes no anel aromático 4 e 5. As cinéticas foram estudadas por meio espectrofotométrico acoplado a banho termostático acompanhando-se a formação do produto derivado da oxidação do 3,5-di-*tert*-Butilcatecol em 400 nm. No estudo cinético foram testados os complexos binucleares e o trinuclear os quais apresentaram atividades catalíticas compatíveis com as de complexos similares descritos na literatura. Dentre estes podemos citar os complexos binucleares simétricos [Cu(Cu(t-4DEA-salcn))Cl₂] e [Cu(Cu(t-5NO₂-salcn))Cl₂] , $k_{cat} = 0,132 \text{ s}^{-1}$ e $k_{cat} = 0,108 \text{ s}^{-1}$, respectivamente; e os complexos binucleares paládio(II) cobre(II) [Cu(Pd(t-salcn))Cl₂] e [Cu(Pd(t-4-DEA-salcn))Cl₂], $k_{cat} = 0,113 \text{ s}^{-1}$ e $k_{cat} = 0,240 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

ABSTRACT

MONO, BI E TRINUCLEAR COMPLEXES OF TRANSITION METALS WITH SCHIFF BASES TRIDENTATE TYPE ONN AND TETRADENTATE TYPE ONNO: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION STUDIES AND AS CATALYSTS IN THE OXIDATION OF CATECHOLS.

Salen-type complexes are an important class of coordination compounds, which have been used to catalyze a wide variety of reactions in various homogeneous and heterogeneous systems. Complexes of transition metals are very versatile and participate in many chemical processes, which make the study of these very interesting. Research shows that the complexes of salen [salen = N, N'-ethylenebis (salicylidenoamina)] are efficient catalysts, and some compounds of this type have been investigated as catalysts in the oxidation of catechol. In this work were synthesized six types of compounds, ligands, symmetric mononuclear complexes, tridentate complexes, asymmetric mononuclear complexes, binuclear and trinuclear complexes. The series have satisfactory yields. The synthesized compounds 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 and three palladium(II) complexes were also characterized by nuclear magnetic resonance. From these characterizations, comparisons were made between ligands, mononuclear, tridentate, binuclear and trinuclear complexes, and also with respect to the effects of the substituents on the aromatic ring at positions 4 and 5. 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. In kinetic study were tested the binuclear and the trinuclear complexes which showed catalytic activities compatible with those of similar complexes described in the literature, among them we can mention the binuclear complexes [Cu(Cu(t-4DEA-salcn))Cl₂] e [Cu(Cu(t-5NO₂-salcn))Cl₂] , $k_{cat} = 0,132 \text{ s}^{-1}$ e $k_{cat} = 0,108 \text{ s}^{-1}$, respectively; and the palladium(II) copper(II) binuclear complexes [Cu(Pd(t-salcn))Cl₂] e [Cu(Pd(t-4-DEA-salcn))Cl₂], $k_{cat} = 0,113 \text{ s}^{-1}$ e $k_{cat} = 0,240 \text{ s}^{-1}$, respectively.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiii
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Oxidação de substratos orgânicos	1
1.2 - Catecois e Quinonas	2
1.3 - Catecol oxidase	3
1.4 - Mecanismo da Oxidação do Catecol	5
1.5 - Bases de Schiff	6
1.6 - Aplicações e Complexos	8
1.7 – Cobre e seus complexos	10
1.8 – Paládio e seus complexos	12
1.9 - Compostos de Coordenação com Atividade Catecolase	13
2 - OBJETIVOS	17
2.1 - Objetivos Gerais	17
2.2 - Objetivos Específicos	18
3 - PARTE EXPERIMENTAL	19
3.1 - Reagentes utilizados	19
3.2 - Síntese dos ligantes	19
3.3 - Síntese dos complexos mononucleares simétricos de cobre(II)	20
3.4 - Síntese dos complexos mononucleares simétricos de paládio(II)	20
3.5 - Síntese dos complexos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas	21
3.6 - Síntese dos complexos de cobre(II) mononucleares assimétricos	21
3.7 - Síntese dos complexos binucleares	21
3.8 - Síntese dos complexos trinucleares	21
3.9 - Estudos cinéticos	22
3.10 - Instrumentação e caracterizações	22
3.10.1 - Teste da solubilidade	22
3.10.11 - Medidas de ponto de fusão	23
3.10.12 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	23
3.10.13 - Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível	23
3.10.14 - Medidas de Condutâncias	23
3.10.15 - Espectros de ressonância magnética nuclear	23
3.10.16 - Análises elementares	24
3.10.17 – Difração de Raios X de monocristal	24
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 - Dados gerais	25
4.2 - Dados gerais da caracterização dos ligantes	25
4.2.1 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	27
4.2.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	31
4.2.3 - Espectros de RMN do ligantes	34
4.3 - Dados gerais da caracterização dos complexos com bases de Schiff tetradentadas simétricas	47
4.3.1 - Complexos de Cobre	47
4.4 - Complexos mononucleares de paládio(II)	54
4.4.1.6 – Difração de raios X de monocristal	68
4.5 - Complexos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas	70
4.5.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	72
4.5.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)	75

4.6 - Dados gerais da caracterização dos complexos com ligantes tetradentados assimétricos.....	78
4.6.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	81
4.6.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)	85
4.7 - Dados gerais da caracterização dos complexos binucleares.....	88
4.7.1 - Complexos binucleares de cobre	88
4.7.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	92
4.7.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)	96
4.7.4 - Difração de raios X de monocristal.....	98
4.8 - Complexos binucleares de paládio e cobre	101
4.8.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	104
4.8.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)	106
4.9 - Dados gerais da caracterização do complexo trinuclear	108
4.9.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	110
4.9.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)	111
4.10 – Estudos Cinéticos.....	113
5 - Conclusões.....	125
6 - Perspectivas futuras.....	129
7 - Referências Bibliográficas	131

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Oxidação de substratos orgânicos

As reações de oxidação são importantes na química porque elas criam um novo grupo funcional, ou modificam um grupo funcional existente na molécula, e são de grande utilidade tanto industrialmente quanto na síntese laboratorial (SHELDON et al., 2002). Na química orgânica elas são o resultado da perda de elétrons, causada pela ligação do carbono com um átomo mais eletronegativo, geralmente o oxigênio (MACMURRY, 2008). O número de oxidantes que vem sendo empregado na oxidação de substratos orgânicos é muito grande, sendo que, para uma determinada transformação há diferentes oxidantes, com determinadas especificidades e diferentes condições (HAINES, 1988).

Tradicionalmente, uma quantidade estequiométrica do oxidante, como o dióxido de manganês, ácido crômico, dicromato de potássio, ou dióxido de selênio é empregado para estas transformações (HUDLICKY, 1990). 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, uma grande promessa para o desenvolvimento de novos e eficientes catalisadores (SATCER et al., 1995).

Entretanto, a capacidade de oxidação do oxigênio não é suficientemente poderosa quando usado sozinho em temperaturas moderadas. Isso porque, a reação direta de $^3\text{O}_2$, no seu estado fundamental tripleto, com moléculas orgânicas (singleto), possui grande energia de ativação, devido à regra de conservação de spin. Assim, a combinação do $^3\text{O}_2$ com metais paramagnéticos, formando complexos Metal-dioxigênio, que podem reagir com moléculas orgânicas a temperaturas moderadas é de grande valor para potencializar esse tipo de reação (BARTON et al., 1993).

Há grande interesse para desenvolvimento de novas técnicas de ativação de oxigênio; isso é evidenciado pelo grande número de publicações que encontramos na área (BARTON et al., 1993). Levados por essa grande importância da ativação do oxigênio e também pelo fato da oxidação do catecol na natureza ser realizado por enzimas utilizando oxigênio molecular, nosso trabalho usou oxigênio como oxidante.

1.2 - Catecois e Quinonas

Duas importantes classes de substratos orgânicos são os catecois e as quinonas, sendo o segundo produto da oxidação do primeiro, e ambos têm grande importância econômica. Os catecois, *orto*-difenois, são substâncias que são utilizadas como matéria-prima para a produção de vários compostos. Eles são usados como agentes flavorizantes, tingimento de peles, reagentes para a fotografia, borracha e produção de plásticos (SCHWEIGERT et al., 2000; SCHWEIGERT et al., 2001). Eles servem como “building block” na indústria de Química-fina e podem ser usados em processos de produção farmacêutica para a produção de drogas anti-hipertensivas (ENNIS & GHAZAL, 1992; HARTOG & WOUTERS, 1988; SCHARRENBURG & FRANKENA, 1996). Por exemplo: catecóis que contêm um substituinte na posição-3 são de particular interesse; 3-Fluorocatecol é um precursor na síntese de uma vasta gama de produtos farmacêuticos, como catecolaminas adrenérgicas e aminas biogênicas (KIRK e CREVELING, 1984). Para a produção de alguns medicamentos anti-hipertensivos, 3-nitrocatecol é essencial como um bloco de construção (ENNIS & GHAZAL, 1992; KIEBOOM et al., 2001; SCHARRENBURG & FRANKENA, 1996). Além disso, os catecóis e seus derivados são substâncias químicas importantes na fabricação de aromas sintéticos, tais como vanilina (SHIRAI, 1986). A estrutura básica do catecol e da quinona são mostradas na FIGURA 1.1.1.

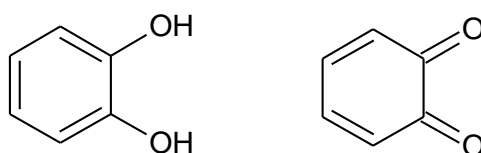


FIGURA 1.1.1 - A estrutura básica do catecol e da quinona (DE OLIVEIRA, 2007).

Na natureza os catecóis aparecem como produtos intermediários na degradação de produtos aromáticos e lignina por microrganismos. Em seres humanos e em outros mamíferos, podem ocorrer como metabólitos na degradação do benzeno ou estrógenos ou como compostos endógenos, como neurotransmissores e seus precursores: dopamina, L-DOPA (L-3,4-Dihidroxifenilalanina), adrenalina e noradrenalina (SCHWEIGERT et al., 2001). O catecol é tóxico para a maioria dos sistemas biológicos, mas a causa da sua toxicidade ainda não é bem compreendida, mas o modo de ação é similar desde microorganismos até mamíferos.

A auto-oxidação dos catecois não é espontânea em meio biológico; diversas enzimas em plantas, animais e bactérias desenvolveram a capacidade de catalisar a oxidação do catecois às respectivas benzoquinonas, de forma altamente eficiente. Esta alta eficiência também é buscada pela indústria pois as quinonas também possuem elevado valor industrial. As quinonas são empregadas industrialmente na fabricação de agrotóxicos e na química fina (UCHIMIA & STONE, 2009). Elas são também liberadas no solo por plantas e microorganismos como constituintes importantes da matéria orgânica natural (THORN et al., 1992; SCOTT et al., 1998), além de ser muito importante em processos bioquímicos naturais, como por exemplo, na formação da melanina através da polimerização de quinonas (TURICK et al., 2002).

Inspirados na natureza, os químicos buscam novos compostos de coordenação que atuem como catalisadores da oxidação de catecóis à quinonas. Esse tipo de composto pode nos auxiliar a entender melhor como as enzimas funcionam e também desenvolver novos catalisadores com aplicações em escala industrial.

1.3 - Catecol oxidase

Na natureza a enzima responsável pela oxidação dos catecois é a catecol oxidase (CO); as enzimas são as biomoléculas notáveis e especializadas dos sistemas vivos e apresentam como característica principal uma extraordinária eficiência catalítica, sendo então chamadas de catalisadores naturais. Uma característica importante que as diferenciam de outros tipos de catalisadores é o alto grau de especificidade com relação aos seus substratos. Elas aceleram reações químicas específicas em meio aquoso sob condições brandas de temperatura e pH (LIPPARD & BERG, 1994).

A catecol oxidase é uma enzima de cobre do tipo 3. Mas o que isso significa? As enzimas de cobre se dividem em três tipos, devido às suas propriedades espectroscópicas: as do tipo 1, ou enzimas azuis, são enzimas que possuem em seu sítio ativo um átomo de cobre ligado a dois nitrogênios provenientes de resíduos da histidina e a dois enxofres resíduos da cisteína e da metionina (exemplo: plastocianina); as do tipo 2, ou enzimas normais, denominadas assim por apresentarem propriedades espectroscópicas similares aos complexos de coordenação de cobre(II) (exemplo: galactose oxidase); e as do tipo 3, que contém

em seu centro ativo dois átomos de cobre rodeados por três átomos de nitrogênio de resíduos da histidina. Outra característica muito importante desse tipo de enzima é a de se ligar a moléculas de oxigênio a temperaturas e pressão ambientes. Esta classe é representada por três proteínas: hemocianina, utilizada no transporte de oxigênio em certos moluscos e artrópodes; tirosinase e catecol oxidase, que efetua oxidação do catecol a sua respectiva quinona, sendo que a tirosinase também tem a capacidade de oxidar o substrato fenólico inicialmente a catecol e então oxidá-lo a quinona (KOVAL et al., 2006; SELMECZI et al., 2003). Na FIGURA 1.3.1 é apresentado o esquema dos três tipos de enzimas discutidos anteriormente.

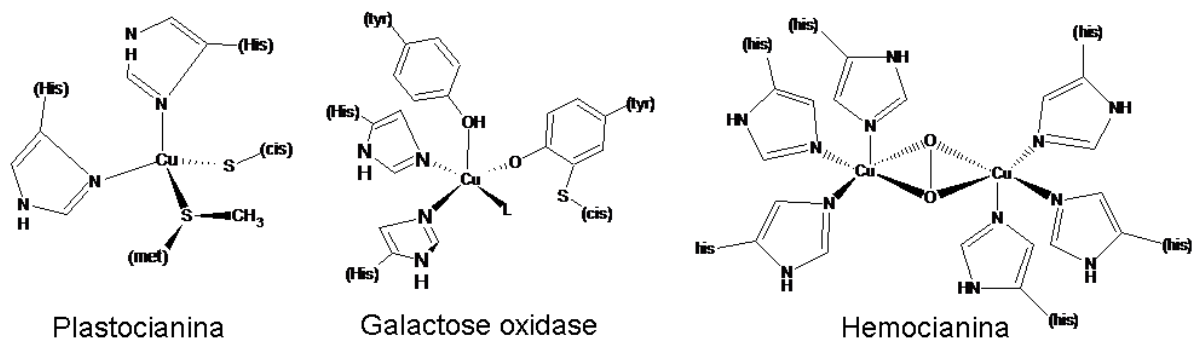


FIGURA 1.3.1- Esquema de três enzimas de cobre(II) (KOVAL et al., 2006).

A catecol oxidase (CO) catalisa a oxidação de diversos *o*-difenois (catecóis) às suas correspondentes quinonas; a quinona formada pode polimerizar levando a formação da melanina (pigmento polifenólico marrom), que serve para a proteção dos tecidos contra ataques de patógenos e insetos (KOVAL et al., 2006).

As propriedades moleculares das catecois oxidases (COs) são estudadas há muito tempo, em 1937 Mayer e colaboradores isolaram a primeira CO. As COs são extraídas de plantas e frutas, mas devido à multiplicidade de isoenzimas sua pureza não é satisfatória; com isso houve o desenvolvimento de muitos protocolos de purificação. O peso molecular da enzima depende do tecido e do organismo do qual ela é extraído, mas varia de 38 a 60 kDa (GERDEMAN et al., 2002). Em 1998 Krebs e colaboradores descreveram a estrutura da CO extraída da *Ipomoeae batatas* (batatas doces). Nesse trabalho eles descrevem a enzima em dois estados, o estado met ou nativo, onde os cobres se encontram em estado 2+ (distância entre cobres 2,9 Å), e o estado deoxi, onde os cobres encontram-se reduzidos (distância entre cobres 4,4 Å) (KOVAL et al., 2006).

1.4 - Mecanismo da Oxidação do Catecol

O mecanismo de oxidação da enzima é estudado por diversos grupos de pesquisa. Um dos trabalhos pioneiros a propor um mecanismo para oxidação de catecóis catalisada por complexos de cobre(II) foi apresentado por LINTVEDT e THURUYA, citado por KOVAL (2006). Nesse trabalho os autores promovem a oxidação do 3,5-DTBC pelo complexo bis-(1-fenil-1,3,5-hexanotriionato)dicobre(II) na presença de oxigênio molecular. Desse estudo eles concluíram que a reação é de segunda ordem em relação ao cobre(II) e de primeira ordem em relação ao substrato, sugerindo assim a formação de um intermediário ativo dicobre-catecolato (KOVAL et al., 2006).

Em 1980, OISHI e colaboradores, citado por KOVAL (2006), observaram que complexos dinucleares de cobre(II) apresentam maiores atividades do que seus respectivos complexos mononucleares. Outras importantes constatações, feitas por vários cientistas, foram que a distância Metal-Metal influencia na atividade catalítica, sugerindo que a atividade catecolase (capacidade de mimetizar funcionalmente o sítio da enzima catecol oxidase) é regulada por fator estereoquímico; Os potenciais de redução dos complexos regulam sua atividade, uma vez que complexos com menor potencial de redução apresentam maiores atividades (KOVAL et al., 2006).

O mecanismo pode ser resumido nestes 4 passos (FIGURA 1.4.1): (1) Formação de um intermediário dicobre(II)-catecolato; (2) Transferência de elétrons do anel aromático para os dois centros de cobre(II), o que causa a redução dos centros de cobre e a formação da *o*-benzoquinona; (3) Reação irreversível das espécies de cobre(I) com dioxigênio, resultando na formação do aduto cobre(II)-dioxigênio; (4) Reação desse aduto com catecol levando a formação de mais uma *o*-benzoquinona e regeneração da espécie inicial, com a formação de água como subproduto (KOVAL et al., 2006).

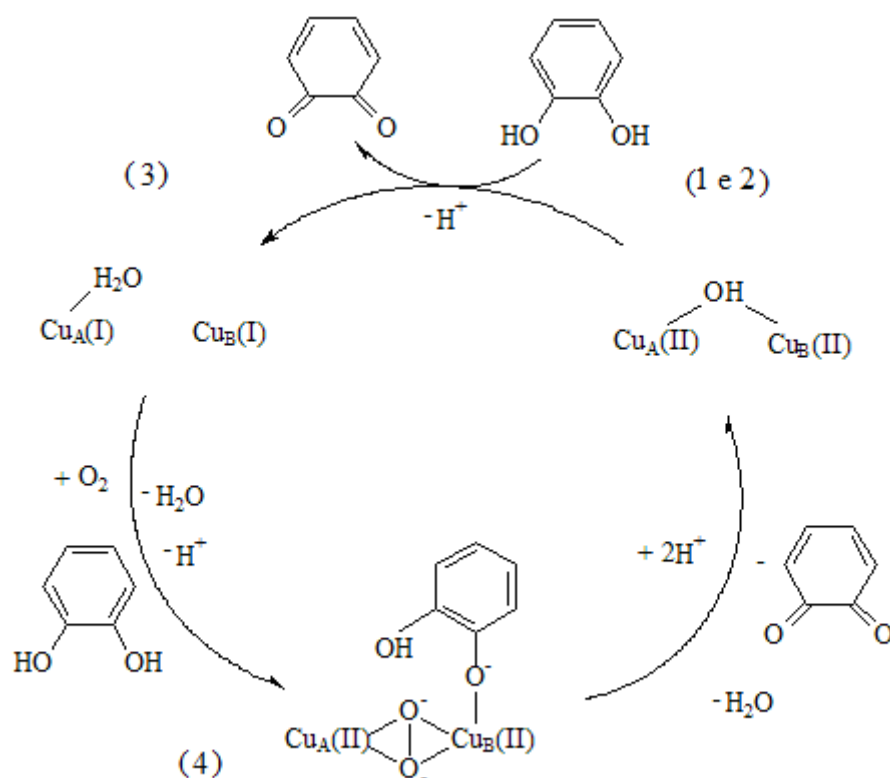


FIGURA 1.4.1- Mecanismo da oxidação de catecóis pela ibCO (SOLOMON et. al., 1996).

1.5 - Bases de Schiff

Com o intuito de mimetizar a enzima catecol oxidase foram desenvolvidos complexos metálicos que desempenham a mesma função da enzima. Para a síntese destes complexos é de grande valia a utilização de ligantes do tipo base de Schiff. As bases de Schiff são compostos caracterizados pela presença de um grupo imino ($-N=CR-$), e foram apresentadas inicialmente em 1864 pelo alemão Hugo Schiff (HOLM, et al. 1966), sendo que uma das classes mais bem conhecidas das bases de Schiff é do tipo salen, N,N'-etilenobis(salicilidenoamina). Este ligante é simétrico e possui grupo funcional hidroxila na posição *orto* ao grupo imino, podendo formar, após a metalação, anéis quelatos de cinco ou seis membros, os quais contêm dois átomos de nitrogênio e dois de oxigênio no sítio de coordenação (PAHOR et al., 1978). As bases de Schiff são obtidas a partir da condensação de uma amina primária com um composto que contenha um grupo carbonila ativo (FIGURA 1.5.1). Estes ligantes podem ser modificados escolhendo as aminas apropriadas e os substituintes no anel aromático carbonilado.

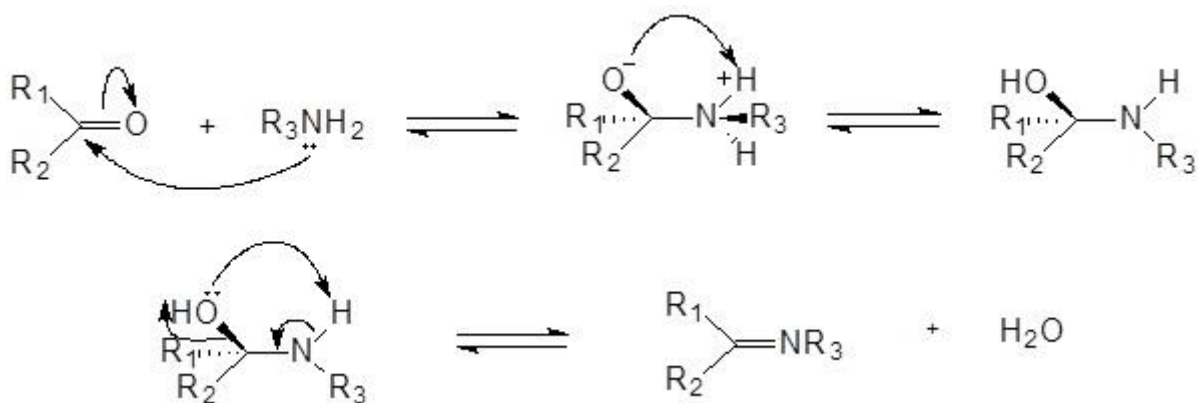


FIGURA 1.5.1- Esquema da reação para obtenção de bases de Schiff (CAREY & SUNDBERG, 2000).

Por esses ligantes apresentarem grande versatilidade representam 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. Também podem formar complexos com metais em vários estados de oxidação, além de controlar o desempenho dos metais em várias transformações catalíticas (COZZI, 2004).

Outra característica estrutural importante das bases de Schiff é a possibilidade de ocorrência do isomerismo entre as formas ceto-imina e enol-imina, FIGURA 1.5.2, efeito que já é discutido desde a década de 50 por UENO & MARTELL (1955, 1956). Utilizando-se compostos derivados da etilenodiamina e do salicilaldeído eles concluíram que há formação do equilíbrio entre as estruturas abaixo descritas e que há a formação de ligações de hidrogênio intramoleculares.

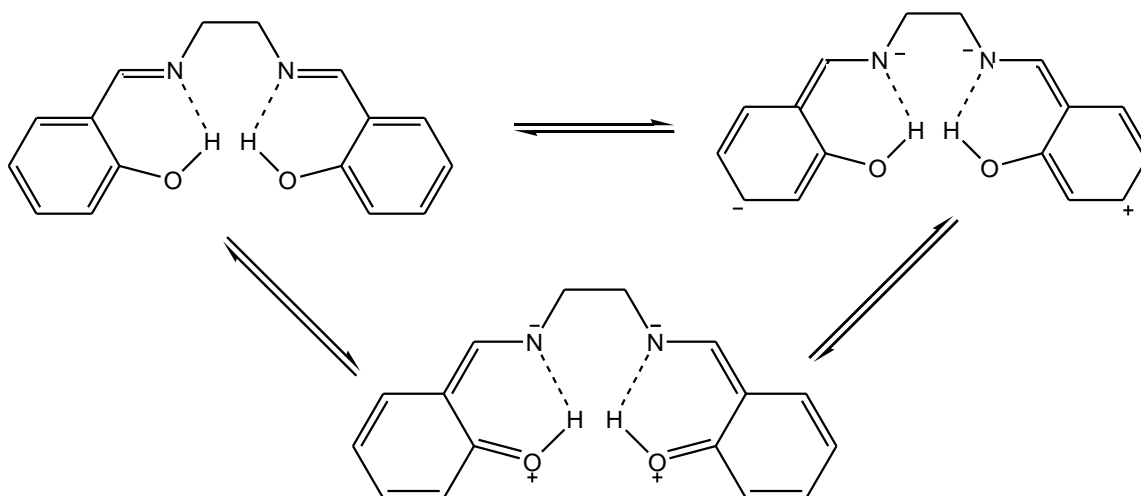


FIGURA 1.5.2- Possíveis estruturas adotadas pelos ligantes bases de Schiff (UENO & MARTELL, 1955 e 1956)

O estudo mais aprofundado destes autores, com a adição de substituintes doadores e retiradores de elétrons, levou-os a concluir que cada substituinte pode estabilizar melhor cada uma das estruturas tautoméricas, e que as vibrações dos grupos OH, CO, e C=N podem deslocar de modo diferente do esperado devido aos efeitos indutivos de cada grupo adicionado. Estudos mais recentes mostram que salicilaldiminas, com poucas exceções, apresentam-se na forma enol-imina em solução, e que o tautômero dominante depende do tipo de precursor carbonílico utilizado, não dependendo da estereoquímica da molécula (YILDIZ et al., 1998; NAZIR et al., 2000; DEMIRELLI et al., 2006)

1.6 - Aplicações e Complexos

As aplicações das bases de Schiff são diversas devido à versatilidade de suas propriedades estereoquímicas e eletrônicas, podendo-se destacar: (a) aplicações na atividade biológica: antimicrobiana (ÜNVER et al., 2005), antitumoral (POPP, 1964), antibacteriana e antifúngica (JARRAHPOUR et al., 2004); (b) na área de controle de luminosidade, como fotocromismo, onde esse fenômeno é observado por esses compostos devido à transferência do hidrogênio intramolecular (ÜNVER et al., 2005); (c) como agente complexante para a extração/pré-concentração “on line” de cobre e chumbo em espectrometria de absorção atômica-injeção em fluxo (DADFARNIA et al., 2005); e outras aplicações.

Os complexos das bases de Schiff também têm ampla aplicabilidade. Encontram-se trabalhos na área médica, por exemplo: complexos com ródio e platina, apresentando atividade antitumoral (SAVA et al., 1985 e 1989; CINI et al., 1995); Complexos de vanádio atuando como mimetizadores da insulina (ROMERA, 2007); Complexos de cobalto como geradores de radicais livres em células leucêmicas, gerando radicais alquilas que aumentam o efeito anticancerígeno e diminuem o tecido atingido pelo tumor (VOL`PIN et al., 1996). Há também trabalhos que reportam o uso de complexos com essas bases como modificadores de eletrodos e como biossensores (TEIXEIRA et al., 2004 e 2005), além de inúmeras outras aplicações.

Como foco do nosso estudo estão as aplicações dos complexos com bases de Schiff como catalisadores, sendo que vemos aplicações com essa finalidade em diversas reações. Dentre estas reações podemos citar: (a) a catálise da oxidação de sulfetos pró-quirais à sulfóxidos por alguns complexos quirais de

oxovanádio com bases de Schiff (ROMERA, 2007); (b) a epoxidação enantiosseletiva de olefinas utilizando complexos de Mn(salen) (PALUCKI et al., 1998; KATSUKI 1995); (c) oxidação de álcoois (ADAN et al., 2000); (d) as reações enantiosseletivas para glicose-manose catalisadas por complexos de níquel(II) (BRUNNER et al., 1997); (e) adição assimétrica de reagentes organometálicos a aldeídos (BANDINI et al., 2001).

No estudo de complexos com bases de Schiff como catalisadores um importante aspecto é a assimetria dos complexos. Uma maneira de sintetizar complexos com bases de Schiff assimétricas é a síntese dos complexos tridentados como precursores, estes complexos são facilmente obtidos se a reação de condensação é feita na presença de certos metais como reagentes em proporção 1:1:1, aldeído:metal:amina. Muitos complexos metálicos derivados dos complexos tridentados tem sido preparado estimulados por sua potencial aplicação como catalisadores de algumas reações orgânicas (KWIATKOWSKI et al., 1999; COSTES et al., 1994).

A importância das bases de Schiff e seus complexos pode ser explicada por uma série de fatores que podem ser resumidos como: (I) devido à síntese de fácil execução de grande variedade de derivados substituídos tanto simétricos quanto assimétricos; (II) a introdução de centros estereogênicos próximos ao metal facilita a transmissão da informação estereoquímica; (III) o grupo imina apresenta alguma similaridade com a "ligação imidazol" postulada em enzimas e o grupo fenolato mimetiza o grupo tirosinato presente em sistemas biológicos; (IV) os efeitos eletrônicos e estereo químicos dos complexos podem ser ajustados através da introdução de substituintes apropriados ao ligante (FIGURA 1.6.1) (LARROW et al., 1994; FATIBELLO-FILHO et al., 2007).

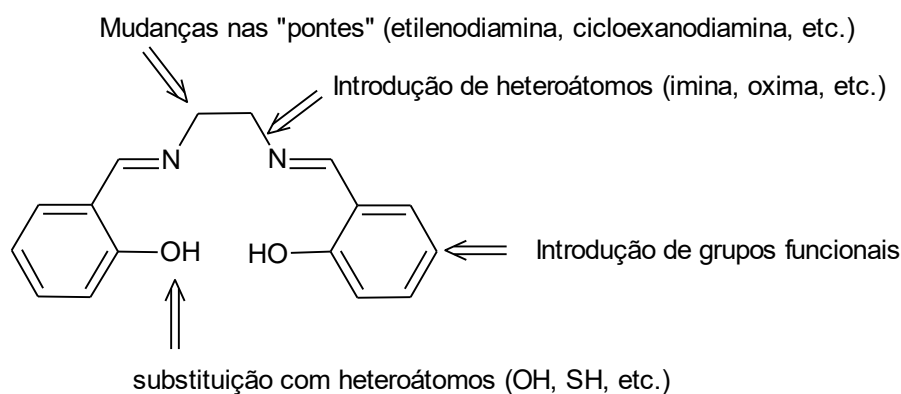


FIGURA 1.6.1 - Estrutura das bases Schiff do tipo salen e as principais alterações estruturais que podem ser realizadas.

1.7 – Cobre e seus complexos

Um dos centros metálicos utilizados para a síntese dos complexos deste trabalho é o íon cobre(II). O cobre é o terceiro metal de transição mais abundante em humanos (ADAN et al., 2000) após o zinco e o ferro. A importância do cobre como elemento essencial aos seres vivos pode ser avaliada pelo grande número de proteínas e enzimas dependentes desse metal, participando de inúmeros processos biológicos, onde desempenham funções variadas (KOVAL et al., 2006). O seu papel como co-fator em enzimas cruciais está bem estabelecido. Estas enzimas incluem: (a) Citocromo-C oxidase, plastocianina e a azurina (enzimas envolvidas com o transporte de elétrons e respiração) (ADAN et al., 2000; LONTIE, 1984); (b) metabolismo de oxigênio (hemocianina) (SOLOMON et al., 1996) e sua redução até água (Citocromo-C oxidase) (SOLOMON, 1996; COLLMAN et al., 2004); (c) Na enzima Cu/Zn superóxido dismutase e ceruloplasmina, o cobre tem papel antioxidante, catalisando a dismutação de radicais superóxido (KAIN, 2003); (d) ativação de oxigênio para oxidações de substratos como catecóis e fenóis (tirosinase, catecol oxidase) levando a formação de produtos carbonílicos (aldeídos, quinonas, etc) e peróxido de hidrogênio (KOVAL et al., 2006); e, (e) oxidação de outros substratos importantes (SYKES, 1999; JAZDZEWSKI & TOLMAN, 2000; STUBBE & VAN DER DONK, 1998; KLINMAN, 1996).

Outro fato importante sobre o papel biológico do cobre é que distúrbios graves e até doenças podem ser geradas por grandes alterações do fluxo do cobre nos seres humanos. Duas dessas patologias são a doença de Wilson e a síndrome de Menkes. A doença de Wilson é caracterizada pela acumulação patológica do cobre no fígado e no cérebro (BULL et al., 1993). A síndrome de Menkes é caracterizada pelo armazenamento insuficiente de cobre devido à uma disfunção hereditária no transporte intracelular do cobre, gerando uma falta sistêmica desse elemento no organismo (SARKAR et al., 1993).

A maioria destas enzimas catalisa reações de oxirredução as quais têm oxigênio molecular como co-substrato. Em todas essas enzimas, o cobre participa dos ciclos catalíticos envolvendo os estados de oxidação Cu(I) e Cu(II). À grande facilidade do cobre mudar do estado de oxidação Cu(I) (cuproso) para o estado de oxidação Cu(II) (cúprico) é atribuída a responsabilidade pela ampla aplicação do cobre em reações redox. (GAETKE & CHOW, 2003).

No estado de oxidação 2+, os compostos de cobre são coloridos e paramagnéticos (CHAMBERS & HOLLIDAY, 1975). Nesse estado o cobre possui configuração eletrônica d^9 , e em complexos tetracoordenados pode assumir diferentes configurações, tetraédrica e quadrado-planar, ambas distorcidas pelo efeito Jahn-Teller. Esse fenômeno, predito por H. A. Jahn e Edward Teller em 1937 consiste, portanto, basicamente na distorção estrutural que ocorre quando um íon que deveria ter orbitais degenerados apresenta orbitais não degenerados, servindo apenas para identificar geometrias instáveis e não para prever as geometrias preferenciais (SHRIVER & ATKINS, 1999).

Embora o caráter bioessencial do cobre tenha sido estabelecido desde aproximadamente 1925 (LINDER, 2001), a sua relevância biológica foi reconhecida somente nas últimas décadas, quando houve um rápido desenvolvimento da química bioinorgânica deste elemento (BERTINI et al., 1994).

Os complexos de cobre com ligantes do tipo salen ou salen substituído tem sido amplamente estudados. Há conhecimento de trabalhos desenvolvidos em 1840, onde Ettling e colaboradores isolaram o complexo bis(saliciladiiminas) de cobre(II) (HOLM et al., 1966). Encontra-se trabalhos de cobre com bases de Schiff em diversas áreas, desde área biológica onde Routier reporta a interação do complexo Cu(II)-salen com o DNA, induzindo a quebra do DNA na presença de um agente redutor em ensaios realizados na clivagem de plasmídeos com eficiência de 61%. Esse mesmo autor reporta o uso desse tipo de composto como mimetizadores de metaloproteínas e enzimas, por exemplo, galactose oxidase (ROUTIER et al., 1996). Ainda na área biológica, encontram-se trabalhos que reportam o uso de complexos de cobre como agentes quimioterápicos (JAIN & CARMELIRT, 2001).

Os complexos de cobre têm ampla aplicabilidade na oxidação química; diversos complexos são estudados por muitos grupos de pesquisa. Complexos de Cu(II)salen apresentaram bons resultados nas reações de oxidação de álcool, peróxidos, ciclo-hexeno e também na oxidação catalítica de ciclo-hexanol pelo oxigênio (NIAZARI et al, 2005; SAMIDE & PETERS, 1998).

Complexos de cobre(II) com bases de Schiff quirais podem ser usados na oxidação de sulfetos pró-quirais à sulfóxidos (ROMERA, 2007). Além disso, a maioria dos mimetizadores de catecol oxidase são complexos mono ou binucleares de cobre(II) (GENTSCHEV et al., 2000; FERNANDES et al., 2001; MIDÕES et al., 2008).

1.8 – Paládio e seus complexos

Outro centro metálico também avaliado neste trabalho é o íon paládio(II). O paládio é um elemento químico metálico pertencente ao grupo 10 na classificação periódica dos elementos, assim como a platina e o níquel, e apresenta configuração eletrônica $[\text{Kr}] d^{10}$. Os principais estados de oxidação do paládio são II e IV, embora sejam encontrados os estados I e III, em compostos contendo ligações metal-metal (LEE, 2000). Este elemento é usado em algumas ligas usadas na odontologia para construção instrumentos cirúrgicos e para fazer coroas dentárias. Em joalheria, o paládio é endurecido com uma pequena fração de rutênio ou ródio, ou pode ser usado como descolorante do ouro (GHAUCH et al., 2009), dando origem ao chamado "ouro branco".

Os complexos de paládio mais estáveis possuem a configuração eletrônica d^8 (estado de oxidação 2+), são diamagnéticos e apresentam geometria quadrática planar. As aplicações destes compostos são muitas, em virtude da extensa variedade de ligantes que a ele se coordena (DOUGLAS et al. 1994).

A química de coordenação de complexos com Pd (II) tem sido atraente para a investigação nos últimos anos, devido à sua aplicação em diversos sistemas biológicos e catálise homogênea, encontrando diversas aplicações em síntese orgânica (HECK, 1979; YAMAMOTO, 1986; SHAIENDRA et al., 2002; BHARTI et al., 2000; ZHOU et al., 2007), química supramolecular, na área tecnológica como cristais líquidos, na área de medicina como agentes antitumorais, entre outras (CLEARE, 1974).

Os complexos de paládio(II) com ligantes base de Schiff que contem nitrogênio mostraram maior atividade catalítica na reação de Heck do que a base de Schiff fosfeno utilizada comercialmente (IYER et al., 2004). Altos rendimentos de E-cinamatos e E-estilbenos foram obtidos pela reação Mizoroki-Heck com complexos Pd (II) de dimetilglioxima, 8-hidroxiquinolina, salen e ligantes ácido picolínico (IYER et al., 2004). Uma série de complexos de paládio (II) de bases de Schiff com nitrogênio foi sintetizada sendo que estes compostos apresentaram atividade catalítica na hidrogenação de alcenos e alcinos em condições brandas (COSTA et al., 2002).

Complexos de paládio também catalisam a reação de acoplamento Suzuki-Miyaura de 2,3-dicloroquinoxalina com vários ácidos borônicos resultando na

formação de quinoxalinas simétricas e assimétricas 2,3-dissubstituído (MAO et al., 2004).

Complexos mono e binuclear de Pd(II) com bases de Schiff com substituintes terc-butil exibem boa atividade catalítica para hidrogenação de nitrobenzeno e cicloexeno (TAS, et al., 2009; KASUMOV et al., 2005); Complexos binucleares de paládio com bases de Schiff, também mostraram-se catalisadores eficazes na oxigenação direta de hidrocarbonetos e fenóis não funcionalizados (CABEZON et al., 1995).

1.9 - Compostos de Coordenação com Atividade Catecolase

A relevância deste estudo pode ser avaliada pelo grande número de trabalhos na literatura que reportam a atividade catecolase de compostos de coordenação. Serão citados alguns trabalhos onde foram obtidas constantes catalíticas razoavelmente boas e que apresentem compostos semelhantes com os do presente trabalho. Trabalhos recentes como o apresentado por SMITH e colaboradores reportam atividade catalítica moderada para complexos binucleares de cobre(II) com ligantes binucleantes; um destes complexos apresentou k_{cat} $0,25\text{ s}^{-1}$ na oxidação do substrato 3,5-di-terc-butylcatecol (3,5-DTBC) (SMITH et al., 2008). Outro trabalho que também reporta atividade moderada foi apresentado por Wegner e colaboradores, onde eles apresentam um composto que possui k_{cat} $2,75\text{ s}^{-1}$ para esse mesmo substrato (WEGNER et al., 2003)

BANU e colaboradores reportam o uso de bases de Schiff macrocíclicas com ótimos resultados na oxidação do 3,5-DTBC; os compostos estudados por eles apresentaram k_{cat} variando de 2,0 até $6,0\text{ s}^{-1}$. Eles também determinaram que a atividade de seus complexos é influenciada pelo solvente utilizado (BANU et al., 2009). Na FIGURA 1.9.1 observamos a estrutura de um do composto estudado por BANU (2009).

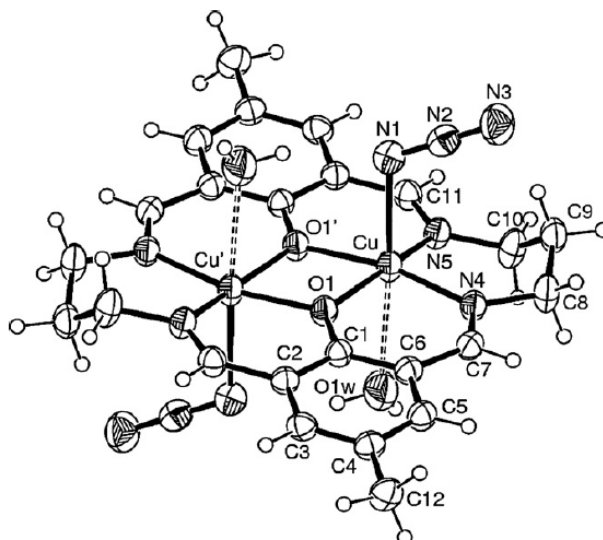


FIGURA 1.9.1- Exemplo de um dos compostos estudados por Banu (BANU et al., 2009).

O melhor complexo encontrado na literatura tem $k_{\text{cat}} 9,0 \text{ s}^{-1}$, também descrito por BANU e colaboradores (BANU et al., 2008). No nosso grupo de pesquisa também encontramos exemplos de compostos que são bons modelos funcionais da catecol oxidase. Cabe ressaltar que os compostos estudados pelo nosso grupo são apenas modelos funcionais da catecol oxidase, uma vez que apresentam estrutura razoavelmente diferente do sítio ativo dessa enzima. Dentre os valores obtidos em nosso grupo podemos citar trabalho de MIDÕES e colaboradores (2008), onde um complexo mononuclear de cobre(II) em condições brandas, temperatura 25°C e utilizando como oxidante o oxigênio molecular, apresentou ótima atividade catalítica na oxidação do 3,5-di-terc-butilcatecol, com $k_{\text{cat}} = 8 \text{ s}^{-1}$, valor compatível com o obtido pelo complexo binuclear de cobre relatado por BANU (2008).

Podemos citar também os trabalhos apresentados por MOTA-SILVA (2011), BUCALON (2014) e CRUZ-JUNIOR (2014), onde complexos binucleares de cobre(II) contendo bases de Schiff tetradentada (FIGURA 1.9.2 itens: (a), (b) e (c), respectivamente) apresentaram constantes catalíticas de $0,124 \text{ s}^{-1}$, $0,128 \text{ s}^{-1}$ e $0,135 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Estes valores, apesar de serem pequenos em relação a enzima catecol oxidase, são compatíveis com a grande maioria de compostos apresentados na literatura.

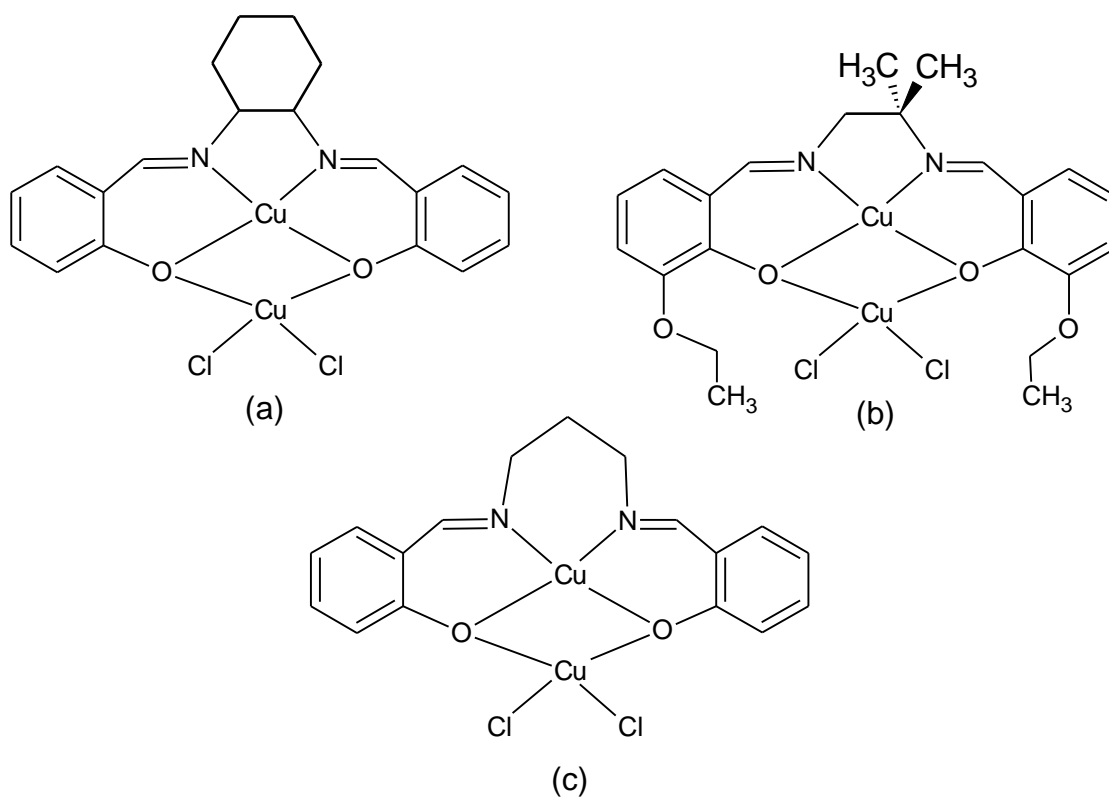


FIGURA 1.9.2 - Visão esquemática dos complexos estudados por: (a) MOTA-SILVA, 2011; BUCALON, 2014; (c) CRUZ-JUNIOR, 2014.

Diante de tudo que foi discutido anteriormente, faz-se interessante um estudo das propriedades dos complexos binucleares com bases de Schiff na oxidação do 3,5-DTBC.

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivos Gerais

Com base em trabalhos que nos norteiam para uma química bio-inspirada este trabalho teve como objetivos gerais: Síntese, caracterização e estudos das atividades catalíticas na oxidação de catecois por complexos bi e trinucleares de cobre(II) e paládio(II). As estruturas genéricas dos complexos que tiveram sua atividade catalítica testada são mostradas na FIGURA 2.1.1.

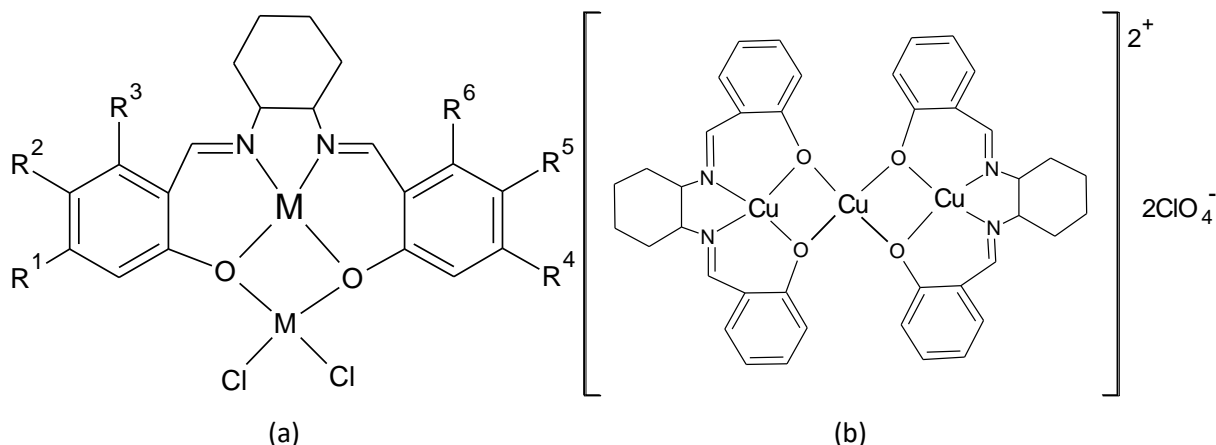


FIGURA 2.1.1 - Estruturas genéricas dos complexos estudados: (a) complexos binucleares e (b) complexo trinuclear.

Os grupos R₁ e R₂ e R₃ na FIGURA 2.1.1 foram variados nesse trabalho, para isso, foram utilizados salicilaldeídos diferentes nas sínteses das bases de Schiff. Utilizando diferentes rotas sintéticas objetivou-se a síntese de complexos binucleares simétricos, onde os grupos R substituintes são iguais nos dois lados da base de Schiff; complexos binucleares assimétricos, onde os grupos R de um dos lados da base de Schiff são hidrogênio e os grupos R do outro lado da base são substituintes diferentes; complexos binucleares simétricos, onde o centro metálico inserido no interior da base de Schiff é o íon paládio(II) e o centro metálico exterior é o íon cobre(II) e um complexo trinuclear de cobre(II).

As variações estruturais ao se utilizar diferentes salicilaldeídos nas sínteses das bases de Schiff e a mistura de centros metálicos tiveram como intuito auxiliar a responder algumas questões quanto a estrutura/atividade catalítica dos potenciais catalisadores:

1) Diferentes grupos em diferentes posições no anel aromático: Diferentes grupos doadores e receptores de densidade eletrônica e em diferentes posições podem alterar consideravelmente a densidade eletrônica disponível para o centro metálico, ou seja, podem afetar as características básicas de Lewis dos

ligantes empregados. Com isso podemos estudar o efeito desta alteração na atividade catalítica dos complexos;

2) Diferentes centros metálicos: A alteração dos centros metálicos disponíveis para a catálise pode alterar significativamente a atividade catalítica, devido a disponibilidade de orbitais livres ou não para uma possível etapa de coordenação durante a catálise e também pela mudança da dureza/moleza dos centros metálicos. Com isso, a mudança de centros metálicos pode ser crucial no processo de catálise, sendo assim, fator importantíssimo a ser estudado.

2.2 - Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

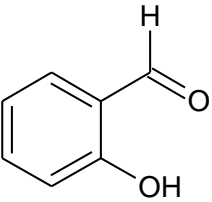
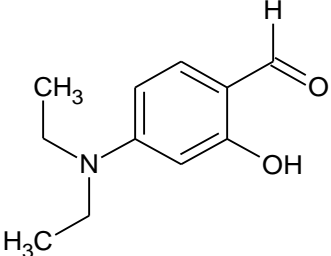
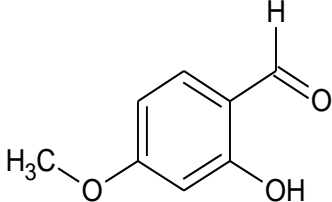
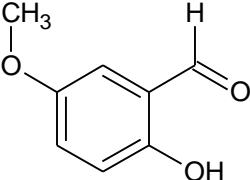
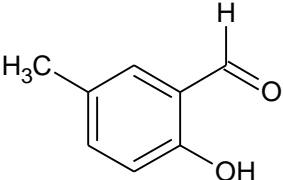
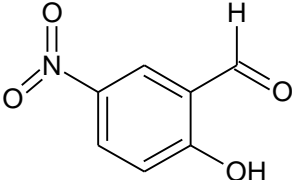
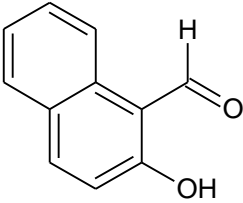
- 1) Sintetizar ligantes base de Schiff tetradentados simétricos do tipo salcn e caracterizá-las por meio de pontos de fusão, espectroscopia vibracional e eletrônica, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e análise elementar;
- 2) Sintetizar complexos mononucleares de cobre(II) e de paládio(II) com ligantes tetradentados simétricos e caracterizá-los mediante ponto de fusão, condutividade molar, espectroscopias vibracional e eletrônica, análise elementar e ressonância magnética nuclear para os complexos de paládio(II);
- 3) Sintetizar complexos de cobre(II) com ligantes tridentados e caracterizá-los mediante ponto de fusão, condutividade molar, espectroscopias vibracional e eletrônica e análise elementar;
- 4) Sintetizar complexos mononucleares com ligantes tetradentados assimétricos derivados dos complexos tridentados e caracterizá-los mediante ponto de fusão, condutividade molar, espectroscopias vibracional e eletrônica e análise elementar;
- 5) Sintetizar complexos binucleares derivados dos complexos tetradentados mononucleares e caracterizá-los mediante ponto de fusão, condutividade molar, espectroscopias vibracional e eletrônica e análise elementar;
- 6) Sintetizar um complexo trinuclear derivado de um complexo tetradentado mononuclear e caracterizá-lo mediante ponto de fusão, condutividade molar, espectroscopias vibracional e eletrônica e análise elementar;
- 7) Submeter os complexos binucleares e o trinuclear sintetizados a ensaios catalíticos de oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol acompanhados por espectroscopia na região do UV-vis e determinar os parâmetros cinéticos. E a partir dos resultados obtidos tentar estabelecer uma correlação entre as estruturas e a eficiência atividade catalítica dos complexos sintetizados.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes utilizados

Todos os reagentes utilizados são de boa procedência, sendo os salicilaldeídos (TABELA 3.1) e as diaminas (*trans*-1,2-diaminociclohexano e *cis*-1,2-diaminociclohexano) produzidos pela Aldrich, bem como o substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol e o perclorato de cobre(II). Os sais cloreto de cobre(II), acetato de cobre(II), cloreto de paládio(II), brometo de potássio são procedentes da Alfa.

TABELA 3.1 - Estrutura dos salicilaldeídos utilizados.

 Salicilaldeído	 4-Dietilamina-Salicilaldeído	 4-Metoxi-Salicilaldeído
 5-Metoxi-Salicilaldeído	 5-Metil-Salicilaldeído	 5-Nitro-Salicilaldeído
 Naftaldeído		

3.2 - Síntese dos ligantes

Todos os ligantes foram sintetizados pelo mesmo procedimento experimental, havendo modificações apenas nos salicilaldeídos e pontes utilizadas (CAVALHEIRO et al., 2001): Em 30 mL de etanol foram dissolvidos (20 mmol) do salicilaldeído, em seguida gotejou-se (10 mmol) de *trans*-1,2-diaminociclohexano/ou *cis*-1,2-diaminociclohexano. A mistura foi deixada sob agitação e refluxo por 2 horas. Decorridas 2 horas, reduziu-se o volume do solvente e lavou-se o precipitado formado com etanol gelado e água. Após o produto foi levado para o dessecador. Após seco o produto foi devidamente caracterizado.

3.3 - Síntese dos complexos mononucleares simétricos de cobre(II)

Os complexos mononucleares de cobre(II) foram obtidos segundo procedimento a seguir (FELÍCIO et al., 1999): 5 mmol do ligante foi dissolvido em 40 mL de etanol, essa solução foi posta em agitação e refluxo. Adicionou-se, gotejando, à solução de ligante uma solução de acetato de cobre(II) contendo 5 mmol em 5 mL de água. A solução, que inicialmente estava amarelada, mudou de coloração com a adição do metal, tornando-se arroxeada. A mistura ficou sob agitação e refluxo por 4 horas. Decorrido as 4 horas deixou-se a mistura esfriar naturalmente até a temperatura ambiente e depois foi mantida na temperatura de aproximadamente 0° C por 24 horas. Filtrou-se o precipitado formado que foi lavado com etanol gelado e água. Após seco o produto foi devidamente caracterizado.

3.4 - Síntese dos complexos mononucleares simétricos de paládio(II)

Os complexos mononucleares de paládio(II) foram obtidos segundo uma pequena variação do procedimento anterior descrito para os complexos mononucleares de cobre: 0,39 mmol do ligante foi dissolvido em 30 mL de metanol. À essa solução mantida sob agitação, adicionou-se, gotejando, uma solução de acetato de sódio contendo 0,78 mmol em 5 mL de água, para a desprotonação da base de Schiff. A esta solução adicionou-se 0,39 mmol do precursor de paládio(II) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ dissolvido em metanol. A solução que inicialmente estava amarelada mudou de coloração com a adição do metal. A mistura ficou sob agitação 12 horas. Decorrido este tempo filtrou-se o precipitado formado que foi lavado com etanol gelado e água. Após seco o produto foi devidamente caracterizado.

Observação: O precursor de paládio(II) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ foi utilizado pela dificuldade de se solubilizar o cloreto de paládio em metanol. Este precursor foi sintetizado através de procedimento descrito na literatura (HECK, 1985) pela agitação e refluxo do cloreto de paládio(II) em acetonitrila por duas horas e posterior evaporação da acetonitrila com formação de um precipitado alaranjado com rendimento quantitativo.

3.5 - Síntese dos complexos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas

Os complexos tridentados foram sintetizados de modo descrito na literatura (COSTES et al., 1998): Preparou-se uma solução 2,0 mmol do aldeído de interesse em 30 mL de metanol. A esta solução foi adicionada lentamente uma solução de 2,0 mmol de perclorato de cobre(II). Adicionou-se então 4,0 mmol imidazol e deixou reagir por 30 minutos. Por fim adicionou-se uma solução 2,0 mmol do *trans*-1,2-cicloexanodiamina em metanol e deixou-se a mistura reagindo por mais 2 horas. O precipitado formado foi filtrado, e lavado com metanol gelado. Após seco o produto foi devidamente caracterizado.

3.6 - Síntese dos complexos de cobre(II) mononucleares assimétricos

Os complexos mononucleares assimétricos foram sintetizados de modo descrito na literatura (COSTES et al., 1998): Preparou-se uma solução 2,0 mmol do complexo com ligante base de Schiff tridentada em 30 mL de metanol. A esta solução foi adicionada 2,0 mmol de salicilaldeídos. Por último a esta solução foi adicionada lentamente uma solução de 4,0 mmol de NaOH em 5 mL de água. Deixou-se a mistura sob agitação e aquecimento por mais 2 horas. O precipitado formado foi filtrado, e lavado com metanol gelado. Após seco o produto foi devidamente caracterizado.

3.7 - Síntese dos complexos binucleares

Os complexos binucleares foram sintetizados de maneira descrita na literatura (GRUBER et al., 1968): 2,5 mmol do complexo mononuclear foi dissolvido em 100 mL de clorofórmio, a essa solução foi adicionado, gotejando e com agitação, uma solução de 2,5 mmol cloreto de cobre(II) em 5 mL de etanol. A mistura ficou sob agitação por 4 horas. O produto formado foi filtrado, lavado com clorofórmio. Após seco o produto foi devidamente caracterizado.

3.8 - Síntese dos complexos trinucleares

O complexo trinuclear foi sintetizado de maneira descrita na literatura (GRUBER et al., 1968): 2,5 mmol do complexo mononucleares foi dissolvido em 100 mL de clorofórmio, a essa solução foi adicionado, gotejando e com agitação, uma solução de 1,25 mmol de perclorato de cobre(II) em 5 mL de etanol. A mistura ficou

sob agitação por 4 horas. O produto formado foi filtrado, lavado com clorofórmio. Após seco o produto foi devidamente caracterizado.

3.9 - Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos da oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol por oxigênio molecular catalisada pelos complexos binucleares e pelo complexo trinuclear foram realizados em um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC (Duplo feixe) acoplado a um banho termostatizado, acompanhando-se a formação do produto derivado da oxidação do 3,5-di-*tert*-Butilcatecol em 400 nm, sendo tais ensaios realizados segundo uma adaptação do método descrito na literatura (NEVES, et al., 2002). Estes estudos foram realizados sob temperatura constante $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, vedadas com tampa de vidro, nas quais foram adicionados 10 μL de solução de complexo em estudo (concentração final $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e 3 mL de metanol saturado com O_2 (fração molar de O_2 a 25°C $4,15 \times 10^{-4}$, concentração aproximada de $1,04 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; apresentado por KRETSCHMER e colaboradores, citado por BATTINO (1983)). Dava-se início à reação pela adição de volume adequado de solução do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol, cuja concentração varia entre $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A reação foi monitorada pela formação do produto, incremento da absorvância no comprimento de onda de 400nm, característica da formação da 3,5-di-*tert*-butilquinona, medido a cada segundo de reação (NEVES, et al., 2002). Através deste monitoramento foi possível obter os valores de velocidades iniciais, obtido mediante gráfico de absorvância x tempo, durante os dois primeiros minutos de reação. De posse dos valores de velocidade inicial em função da concentração do substrato, foram obtidos os parâmetros cinéticos pelo tratamento da curva no gráfico de velocidade inicial versus concentração do substrato ($v_0 \times [S]$), com a equação de Michaelis-Menten. Utilizou-se o programa *Jadel Table Curve 2D* para realizar estes cálculos.

3.10- Instrumentação e caracterizações

3.10.1 - Teste da solubilidade

Determinou-se a solubilidade dos ligantes e complexos utilizando uma série de solventes orgânicos polares e apolares (água, etanol, acetonitrila, acetona, tolueno, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, metanol e clorofórmio). Utilizou-se 1 mg

de amostra para 1 mL de solvente. Os testes foram realizados em temperatura ambiente (25 °C).

3.10.11 - 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.

3.10.12 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro SHIMADZU IRTracer-100 do Departamento de Química da UFSCar. As medidas foram realizadas na região de 4000 a 300 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr, seguindo a proporção 1:100 (amostra:KBr).

3.10.13 - Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650PC (Duplo feixe) acoplado a um computador. Os compostos foram preparados em soluções de DMSO e metanol, 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 1,0 cm na faixa de 270 a 1100 nm, 205-1100 nm, 235-1100 nm, 190-1100 nm, utilizando DMSO, metanol, CHCl_3 e acetonitrila como solventes, respectivamente.

3.10.14 - Medidas de Condutâncias

As medidas de condutâncias foram obtidas pelo condutivímetro MARCONI MA-521, utilizando soluções de concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

3.10.15 - 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 e utilizando como solvente CDCl_3 e TMS como referência interna.

3.10.16 - 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.

3.10.17 – Difração de Raios X de monocristal

A coleta de dados foi feita em colaboração com o grupo de cristalografia do Prof. Dr. Felipe Terra Martins do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

A coleta dos dados foi realizada utilizando um difratômetro Bruker-AXS Kappa Duo a 25°C, formado por três componentes principais: a fonte de Raios X, um goniômetro e um detector APPEX II CCD. A radiação foi gerada a partir de um tubo selado de molibdênio ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), com monocromador de espelhos em multicamadas. A resolução estrutural foi conduzida com o auxílio do pacote de programas cristalográficos WINGX (FARRUGIA, 1999). O programa SIR200449 (BURLA et al., 2005) foi utilizado para a resolução da estrutura e o SHELXL-9750 (SHELDRICK, 1997) para o refinamento estrutural. Para a representação gráfica da estrutura foi utilizado o software MERCURY (MACRAE et al., 2008).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Dados gerais

Neste trabalho foram sintetizados 59 compostos, sendo todos os complexos binucleares e o trinuclear inéditos, os quais foram agrupados segundo suas características estruturais em sete séries de compostos, visando propiciar um melhor entendimento das etapas de síntese e caracterização do trabalho. Todos os compostos foram sintetizados com mais de 60% de rendimento e devidamente caracterizados utilizando algumas técnicas como absorção no infravermelho, ultravioleta-visível, RMN. Dois compostos tiveram sua estrutura determinada por difração de raios X de monocristal. A atividade catalítica sobre a oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol por O₂ molecular foi testada para alguns destes complexos.

4.2 - Dados gerais da caracterização dos ligantes

Para a síntese dos complexos mononucleares simétricos foram sintetizados ligantes simétricos. Os ligantes, um total de 10, cujas estruturas se encontram representadas na FIGURA 4.1, foram sintetizados sem grande dificuldade e com bons rendimentos. Os ligantes sem grupos substituintes e com o grupo Metoxila na posição 5 foram estudados (MOTA-SILVA, 2011), e seus complexos mononucleares e binucleares de cobre também. Nesta seção eles serão incluídos na discussão para comparação com os outros ligantes obtidos e também porque foram utilizados para a síntese dos complexos de paládio(II).

Na TABELA 4.1 estão sumarizados alguns dados desta série de compostos, tais como: ponto de fusão, rendimentos, coloração. Esses ligantes apresentam na maioria coloração amarela variando apenas para o ligante que possui o grupo substituinte dietilamina na posição 4. Os ligantes possuem pontos de fusão bem definidos. Para estes compostos não foram realizadas análises elementar uma vez que nosso laboratório não possuía recursos financeiros disponíveis; entretanto a estrutura e pureza destes compostos pode ser evidenciada pelas técnicas de ressonância magnética nuclear e medidas de ponto de fusão.

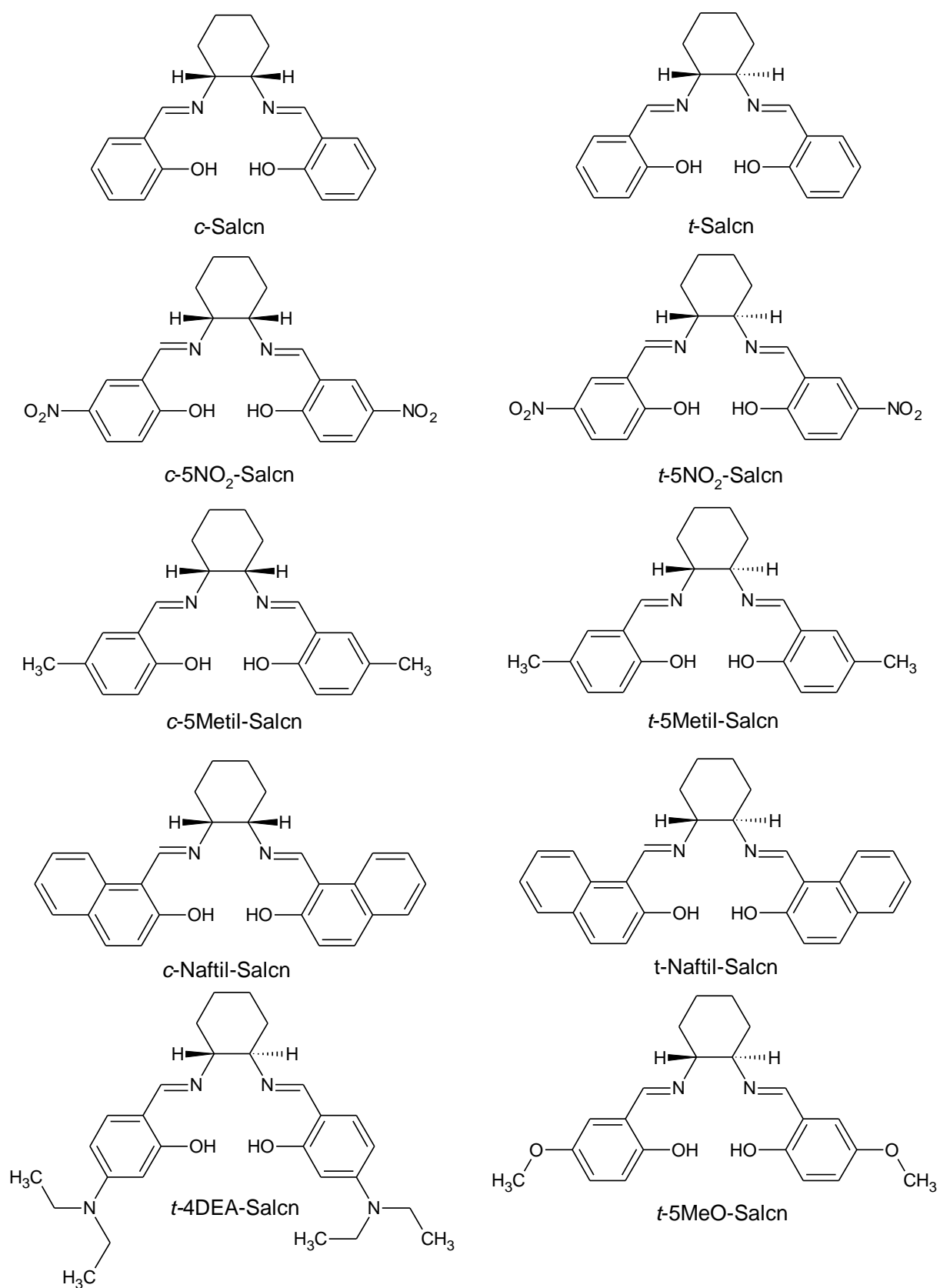


FIGURA 4.1 - Visão esquemática das bases de Schiff sintetizadas

TABELA 4.1 - Resultados do faixa de Fusão, Rendimento da Síntese e Coloração para os ligantes.

Ligante	M. M. (g/mol)	Cor	P. F. (°C)	Rend. (%)
<i>t</i> -(Salcn)	322,41	Amarelo	115-116	80
<i>t</i> -4-DEA(Salcn)	464,64	Bege	203-204	91
<i>t</i> -5-NO ₂ (Salcn)	412,39	Amarelo	225-226	71
<i>t</i> -5-MeO(Salcn)	482,46	Amarelo	164-167	84
<i>t</i> -5-Metil(Salcn)	350,45	Amarelo	132-133	94
<i>t</i> -Naftil(Salcn)	422,51	Amarelo	165-167	88
<i>c</i> -(Salcn)	322,41	Amarelo	141-142	83
<i>c</i> -5-NO ₂ (Salcn)	412,39	Amarelo	206-207	70
<i>c</i> -5-Metil(Salcn)	350,45	Amarelo	97-98	76
<i>c</i> -Naftil(Salcn)	422,51	Amarelo	220-221	88

Testou-se a solubilidade de 1 mg de cada um dos ligantes em 1 mL de solventes com diferentes graus de polaridade. Os resultados dos testes de solubilidade são mostrados na TABELA 4.2. Os compostos apresentam solubilidades bastante variadas devido às diferentes polaridades das moléculas. Podemos observar que os ligantes são insolúveis em água e solúveis nos outros solventes utilizados. Podemos notar também que a adição do grupo nitro em dois dos ligantes reduz consideravelmente a sua solubilidade. Este teste nos auxiliou na escolha do solvente adequado para as caracterizações em solução destes compostos.

TABELA 4.2 - Dados de solubilidade dos ligantes sintetizados.

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
<i>t</i> -(Salcn)	I	S	S	S	S	S	S	S
<i>t</i> -4-DEA(Salcn)	I	S	S	S	S	S	S	S
<i>t</i> -5-NO ₂ (Salcn)	I	PS	S	PS	S	S	PS	S
<i>t</i> -5-MeO(Salcn)	I	S	S	S	S	S	S	S
<i>t</i> -5-Metil(Salcn)	I	S	S	S	S	S	S	S
<i>t</i> -Naftil(Salcn)	I	S	S	S	S	S	S	S
<i>c</i> -(Salcn)	I	S	S	S	S	S	S	S
<i>c</i> -5-NO ₂ (Salcn)	I	PS	PS	PS	S	S	PS	S
<i>c</i> -5-Metil(Salcn)	I	S	S	S	S	S	S	S
<i>c</i> -Naftil(Salcn)	I	S	S	S	S	S	S	S

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

4.2.1 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros no infravermelho para os ligantes foram interpretados com base em estudos de compostos semelhantes disponíveis na literatura (UENO & MARTELL, 1955; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; SILVERSTEIN et al., 1979;

ZAMIAN & DOCKAL, 1996; FELÍCIO et al., 1999; ARANHA et al., 2007; DOS SANTOS, 2007; ROMERA, 2007; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ-JUNIOR, 2014), a discussão dos dados obtidos para esses compostos foi realizada conjuntamente uma vez que apresentam espectros muito similares.

Podemos constatar que os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho na região compreendida entre 4000 e 300 cm^{-1} , apresentam várias bandas. Nos ligantes do tipo base de Schiff, espera-se a presença de uma banda forte na região de 3800–3300 cm^{-1} , correspondente ao estiramento O-H por possuir em sua estrutura o grupo hidroxila (OH) ligado a um anel benzênico (ARANHA et al., 2007).

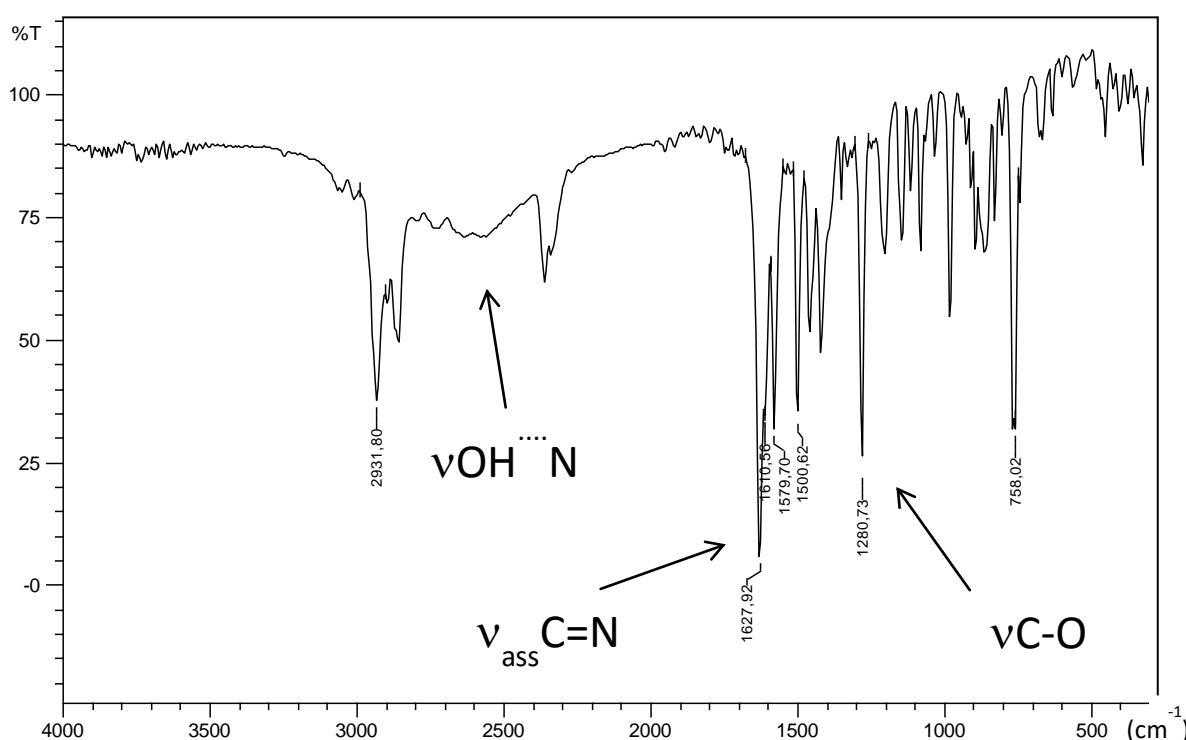


FIGURA 4.2 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante *c*-(Salcn) obtido em pastilhas de KBr.

Quando observamos um espectro de infravermelho para um dos ligantes, FIGURA 4.2, observamos a ausência dessa banda nessa região, isso é causado pelo deslocamento dessa banda para região de menor energia, 2554-2603 cm^{-1} , devido à possibilidade de ocorrência de uma ligação de hidrogênio causado pela interação $\text{OH}\cdots\text{N}=\text{C}$; essa interação causa o enfraquecimento da ligação OH que pode chegar até o desaparecimento (UENO, 1956; ZAMIAN & DOCKAL, 1996). Para esta banda não é possível estabelecer o efeito da inclusão dos grupos doadores e retiradores de elétrons devido a extrema largura e complexidade desta banda característica dessa ligação (FREEDMAN, 1961).

Bandas entre as regiões 3100 – 2800 cm^{-1} de medias e baixas intensidades são atribuídas para os estiramentos C-H de CH, CH₂ e CH₃ alifáticos e CH aromáticos (DZIMBOWSKA, 2005).

Em alguns compostos observamos duas bandas de baixa intensidade em torno de 2360 cm^{-1} e 2343 cm^{-1} que foram atribuídas, de acordo com a literatura, como sendo $\nu_3\text{O-CO}$ (CO₂) e na região em torno de 669 cm^{-1} $\nu_2\text{O-CO}$ (CO₂). Provenientes da contaminação com CO₂ do ambiente (NAKAMOTO, 1986).

Na região entre 1320-1400 cm^{-1} observa-se o estiramento na ligação C-N (ZAMIAN & DOCKAL, 1996; SIGNORINI, 1996) para os ligantes trans esse estiramento é observado em 1383 cm^{-1} (DZIMBOWSKA, 2005) e para os ligantes cis esse estiramento é observado em 1391 cm^{-1} (CAVALHEIRO et al., 2001).

Observamos também bandas referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C=N entre 1592 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} para estes ligantes. Em alguns casos não foram observadas estas duas bandas uma vez que estes estiramentos podem apresentar energias muito próximas e suas bandas podem se juntar formando uma única banda alargada (SAHU et al., 1999). Quando comparamos os ligantes sem substituinte e os com substituintes observamos pequenos deslocamentos (TABELA 4.3). Por exemplo para o ligante trans contendo dietilamina na posição 4 esta banda se desloca de 1629 cm^{-1} para 1620 cm^{-1} , podemos notar que houve um leve deslocamento da banda referente ao estiramento simétrico para uma região de menor frequência devido ao efeito indutivo e mesomérico deste substituinte doador de densidade eletrônica, que faz com que apareça uma carga parcial negativa no nitrogênio do grupo imínico.

O estiramento da ligação C-N presente na ponte (cis e trans cicloexanodiamina) foi observado como uma banda de intensidade mediana que aparece entre 1375 e 1405 cm^{-1} , este valor concorda com outros estudos descritos na literatura para compostos similares (FELICIO et al., 1993; DOS SANTOS, 2007)

As bandas referentes ao estiramento da ligação C-O aparecem na região entre 1251 e 1296 cm^{-1} . Nos ligantes sem substituinte esta banda aparece na região de 1280 cm^{-1} e sofre deslocamento para uma região de maior ou menor frequência dependendo do substituinte.

Na FIGURA 4.3 podemos observar a comparação entre os espectros dos ligantes c-salcn e c-5NO₂(Salcn) na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} e nesta comparação podemos notar alguns efeitos causados pela adição de grupos

substituintes. Por exemplo, para o ligante $c\text{-}5\text{NO}_2(\text{Salcn})$ banda do estiramento C-O se desloca para 1293 cm^{-1} , ou seja, um deslocamento para uma região de maior energia, este mesmo efeito é observado para o ligante trans com este substituinte. Este efeito pode ser explicado pelos efeito indutivos e mesomérico do substituinte nitro na posição 5, *para* dirigente em relação a ligação C-O, que induz uma carga positiva neste carbono levando a uma ligação mais forte entre ele e o oxigênio fenólico.

O grupo Metil na posição 5 não causa grandes deslocamentos na frequência de estiramento da ligação C-O. No entanto, o grupamento dietilamina na posição 4, diferentemente do observado anteriormente por DOS SANTOS (2007), causou deslocamento da frequência de estiramento desta ligação para maiores frequências.

Para os compostos com o grupo nitro também se observa a presença de uma banda intensa na região de 1340 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação NO.

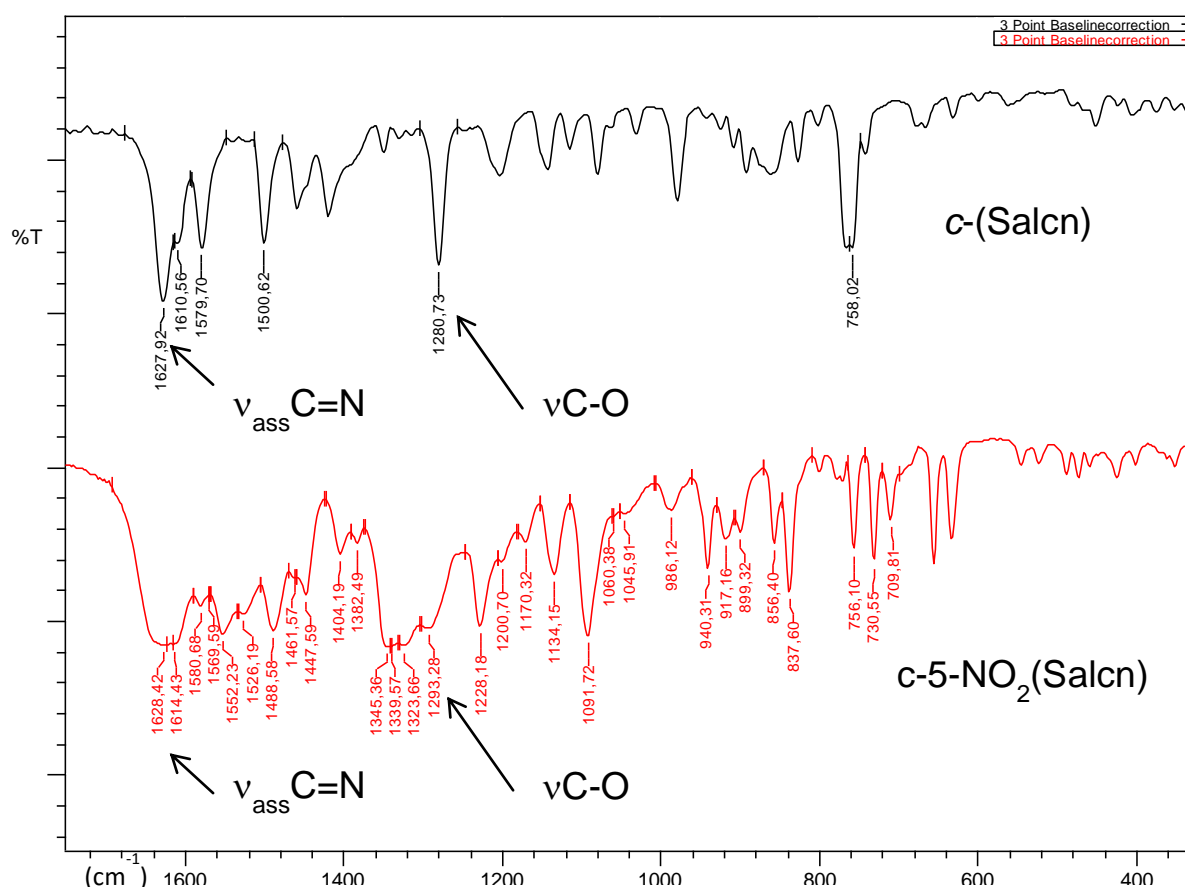


FIGURA 4.3 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante $c\text{-(Salcn)}$ (linha preta) comparado com o ligante $c\text{-}5\text{-NO}_2(\text{Salcn})$ (linha vermelha).

Os substituintes a posição 5, baseando-se nos efeitos indutivo e mesomérico, afetam substancialmente a frequência de estiramento da ligação C-O,

deslocando a banda referente a este estiramento para maiores ou menores comprimentos de onda dependendo do substituinte.

Na TABELA 4.3 estão sumarizadas as principais atribuições tentativas para as bandas mais relevantes observadas para os espectros vibracionais dos ligantes.

TABELA 4.3 - Atribuições tentativas das principais bandas (em cm^{-1}) observadas para os ligantes sintetizados com base em comparações com dados da literatura (TEYSSIE & CHARETTE, 1964; SAHU et al., 1990; ZAMIAN & DOCKAL, 1996; SIGNORINI, 1996; MARQUES, 1998; FELICIO et al., 1999; CAVALHEIRO et al., 2001; MARQUES, 2002; DZIMBOWSKA, 2005; ARANHA et al., 2007; DOS SANTOS, 2007; MIDÕES et al., 2007).

Ligante	$\nu_{\text{OH}}^{\text{N}}$	$\nu_{\text{ass}}^{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{sim}}^{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	ν_{NO_2}
<i>t</i> -(Salcn)	2662	1629	n.o.	1383	1280	
<i>t</i> -4-DEA(Salcn)	2696	1620	n.o.	1375	1290	
<i>t</i> -5-NO ₂ (Salcn)	2670	1635	1615	1392	1296	1335
<i>t</i> -5-MeO(Salcn)	2685	1636	n.o.	1395	1270	
<i>t</i> -5-Metil(Salcn)	2643	1635	1592	1397	1277	
<i>t</i> -Naftil(Salcn)	2645	1624	n.o.	1403	1293	
<i>c</i> -(Salcn)	2637	1627	1610	1390	1280	
<i>c</i> -5-NO ₂ (Salcn)	2624	1628	1614	1404	1293	1345
<i>c</i> -5-Metil(Salcn)	2643	1633	n.o.	1384	1281	
<i>c</i> -Naftil(Salcn)	2630	1626	1610	1404	1295	

4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do UV-vis para os ligantes sintetizados foram obtidos em acetonitrila devido à sua solubilidade neste solvente e também à grande janela de transparência deste solvente nesta região (PAVIA, 2001). Os espectros obtidos na faixa de 190 nm até 800 nm encontram-se representados no APÊNDICE e as atribuições das bandas observadas, apoiadas por dados da literatura, e seus respectivos valores de absorvidades molares máximos (ϵ_{max}) encontram-se na TABELA 4.4.

Ligantes do tipo salen apresentam um anel benzênico, o qual apresenta três bandas características em 184, 204, 256 nm atribuídas às transições tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes ao cromóforo C=C (ZAMIAN & DOCKAL, 1996). Estes ligantes também apresentam um grupo OH ligado ao anel, esse grupo é chamado auxocrômico, e possui um par de elétrons livres e o compartilha com o sistema

eletrônico π do anel, facilitando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, causando deslocamento do comprimento e na intensidade da absorção (PAVIA *et al.*, 2010).

Outro grupo que também se encontra ligado ao anel aromático é o $-\text{C}=\text{N}-$, esse grupo não possui absorção no ultravioleta próximo, a menos que esteja em conjugação. Nas bases de Schiff esse grupo apresenta uma transição em 320-410 nm (SZLYK *et al.*, 2002), 317-370 nm (ARANHA *et al.*, 2007; SIGNORINI *et al.*, 1996; ZOLEZZI *et al.*, 1999)

Bandas $\sigma \rightarrow \sigma^*$, não puderam ser observadas, pois aparecem em comprimentos de ondas menores que 180 nm e como utilizamos solventes com limite de detecção até 180 nm, foram observadas apenas as bandas acima deste valor (KATO *et al.*, 1964).

As bandas referentes à transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo ($\text{C}=\text{N}$) foram observadas apenas nos ligantes em uma região entre 380 e 435nm, esse tipo de transição é geralmente de baixa absorvidade e é observada nos espectros eletrônicos de compostos que contém elétrons não ligantes em átomos de nitrogênio, oxigênio, halogênio ou enxofre. 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). Essas transições foram observadas por FELÍCIO *et al.* 1999, na região de 385-420 nm.

O espectro do ligante *c*-5-Metil(Salcn), FIGURA 4.4, é bastante ilustrativo quanto às bandas observadas para os espectros de todos os ligantes, sendo observadas quatro bandas para este composto na região de estudo. Tais bandas são referentes a transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações $\text{C}=\text{C}$ em de 217 nm e 256 nm, podemos observar também bandas referentes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow n^*$ das ligações $\text{C}=\text{N}$ na região de 325 e 420 nm, respectivamente.

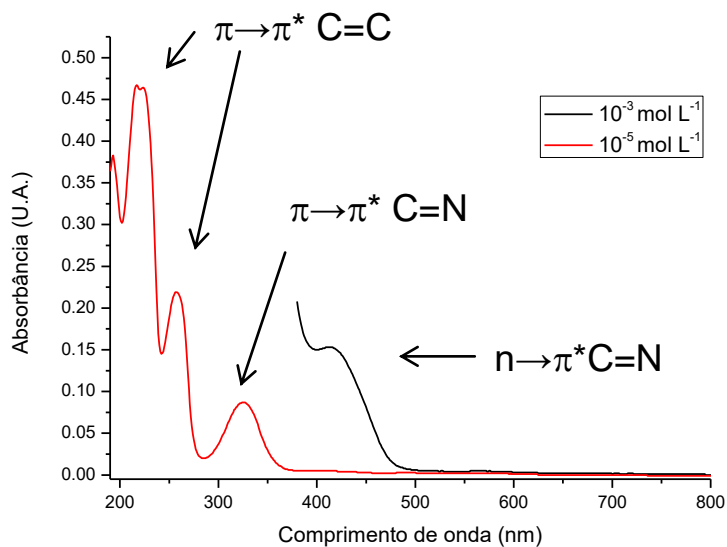


FIGURA 4.4 - Espectros eletrônicos do ligante c-5-Metil(Salcn) em duas concentrações; Solvente: Acetonitrila.

De uma maneira geral, os compostos apresentam três tipos de transição, como mencionado para o ligante c-5-Metil(Salcn), do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C=C entre 211 nm e 360 nm, transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ das ligações C=N entre 315 e 399, e 400 e 422 nm, respectivamente.

Estas bandas sofrem influência da adição de grupos cromóforos bem como da alteração do sistema π conjugado. É bem conhecido, por exemplo, que o aumento da conjugação do sistema π da molécula leva a um considerável decréscimo da energia entre o orbital de maior energia ocupado (HOMO) e o orbital de menor energia desocupado (LUMO) causando um deslocamento para a região de absorção do vermelho (efeito batocrômico) no espectro (SILVERSTEIN et al., 1979; DOS SANTOS, 2007; TOZZO et al., 2008). Este efeito pode ser observado para os ligantes com o anel naftalênico.

Outro efeito bastante evidente foi deslocamento batocrômico da banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do cromóforo C=N acompanhada pelo grande aumento na intensidade de absorção ($\epsilon_{\max} = 58100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), por efeito da adição do substituinte dietilamina na posição 4. Este aumento de intensidade é tão pronunciado que não foi possível a observação da banda referente à transição $\pi \rightarrow n^*$, a qual fica encoberta pela transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do cromóforo C=N.

A transição $\pi \rightarrow n^*$ também sofreu forte influência da adição de grupos substituintes, por exemplo, a adição do grupo nitro e também do anel naftalênico causou um forte aumento da intensidade desta transição, que pode ser explicado

pelo maior momento de transição causado pela maior distribuição de carga eletrônica na molécula decorrente do aumento do sistema conjugado (SILVERSTEIN et al., 1979).

TABELA 4.4 - Atribuições tentativas para as bandas observadas em acetonitrila, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os ligantes e sua comparação com ligantes sem substituinte da literatura (SILVERSTEIN et al., 1979; FELICIO *et al.*, 1999; BATLEY *et al.*, 1968; ZOLEZZI *et al.*, 1999; SIGNORINI *et al.*, 1996; MOTA-SILVA, 2011).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	$n \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$
	$\lambda(\epsilon_{max})$	$\lambda(\epsilon_{max})$	$\lambda(\epsilon_{max})$	$\lambda(\epsilon_{max})$	$\lambda(\epsilon_{max})$
<i>t</i> -(Salcn)	211 (78700)	254 (24900)	286 (5100)	315 (8800)	400 (127)
<i>t</i> -4-DEA(Salcn)	218 (40500)	-	255 (10300)	324 (58100)	E
<i>t</i> -5-NO ₂ (Salcn)	218 (30300)	237 (35400)	257 (28400)	319 (20200)	401 (7200)
<i>t</i> -5-Metil(Salcn)	217 (51800)	-	256 (22400)	325 (8760)	420 (80)
<i>t</i> -Naftil(Salcn)	232 (70000)	307 (16420)	359 (7270)	399 (9290)	422 (9080)
<i>c</i> -(Salcn)	214 (95000)	254 (45700)	-	316 (16800)	402 (207)
<i>c</i> -5-NO ₂ (Salcn)	218 (24500)	239 (29500)	255 (26000)	320 (17600)	401 (72900)
<i>c</i> -5-Metil(Salcn)	217 (46700)	-	257 (21900)	324 (8700)	413 (153)
<i>c</i> -Naftil(Salcn)	240 (52400)	308 (17130)	360 (7660)	398 (10260)	421 (9850)

E- encoberta; λ (nm); ϵ_{max} (L mol⁻¹cm⁻¹)

4.2.3 Espectros de RMN do ligantes

A técnica de ressonância magnética nuclear associada a outros métodos espectroscópicos é de grande importância na elucidação estrutural. Essa técnica se baseia, essencialmente, na correlação empírica das estruturas com os deslocamentos químicos observados e constantes de acoplamento (PAVIA *et al.*, 2001; WILLARD, 1974). Os espectros de RMN podem ser interpretados de maneira comparativa com compostos que apresentam estruturas similares encontrados na literatura, e também atribuindo os deslocamentos químicos de acordo com a vizinhança.

4.2.3.1 - Análises dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN)

Os espectros dos ligantes foram obtidos em CDCl₃, sendo analisados de maneira comparativa com dados publicados (SILVERSTEIN et al., 1979; SIGNORINI et al., 1996; FELÍCIO, 1999; ROZWADOWSKI, 2002; DOS SANTOS,

2007; ROMERA, 2007; TOZZO, 2008; PAVIA, 2010; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ JUNIOR, 2014).

As atribuições dos sinais são discutidas a seguir. De acordo com a literatura, atribui-se ao hidrogênio ligado ao grupo imina $-N=C(H)-$ os sinais na região entre 7,80 e 8,80 ppm, nos espectros de 1H RMN dos ligantes sintetizados estes sinais aparecem entre 7,95 e 8,67 ppm. Este sinal sofre forte influência dos grupos substituintes, por exemplo para os ligantes sem substituinte este sinal aparece em cerca de 8,30 ppm, já para o ligante com substituinte doador eletrônico dietilamina na posição 4 este sinal aparece em 7,95, região de maior blindagem eletrônica. Para os ligantes com grupo retirador nitro ou com o anel naftalênico este sinal aparece em um região de menor blindagem eletrônica entre 8,46 e 8,87 para os ligantes c-5- NO_2 (Salcn) e c-Naftil(Salcn, respectivamente).

Os sinais na região de 7,3 a 6,3 ppm foram atribuídos os deslocamentos químicos para os hidrogênios do anel aromático, condizente com os dados da literatura que atribui a faixa de 7,6 a 6,8 ppm à região dos aromáticos. O sinal na região de cerca de 3,2 ppm foi atribuído aos hidrogênios ligados ao carbono do cicloexano vizinho ao nitrogênio imínico e os sinais entre 1,47-2,03 foram atribuídos aos outros hidrogênios do cicloexano. Observou-se também um singlete entre 13,34 e 14,59 ppm, sinal alargado atribuído aos hidrogênios ligados ao oxigênio.

Os sinais atribuídos ao hidrogênio do grupo OH sofre mudanças significativas com a natureza do substituinte. Quando comparamos, por exemplo, o ligante que possui o grupo retirador de densidade eletrônica NO_2 na posição *para* em relação ao grupo OH, o sinal referente ao hidrogênio do grupo OH desloca cerca de 1 ppm para uma região de menor blindagem eletrônica. Este efeito também é observado para os ligantes com o grupo naftalênico.

Outra diferença que pode ser observada é que quando comparamos os ligantes *cis* e *trans*; apesar de ser pequena a diferença estrutural entre estes dois isômeros conformacionais, pode ser observado diferenças nos deslocamentos químicos dos seus hidrogênios.

Abaixo estão representados os espectros de 1H RMN dos ligantes *trans* e cada tabela corresponde à figura anterior a ela. Os espectros de 1H para os ligantes *cis* encontram-se representados no APÊNDICE.

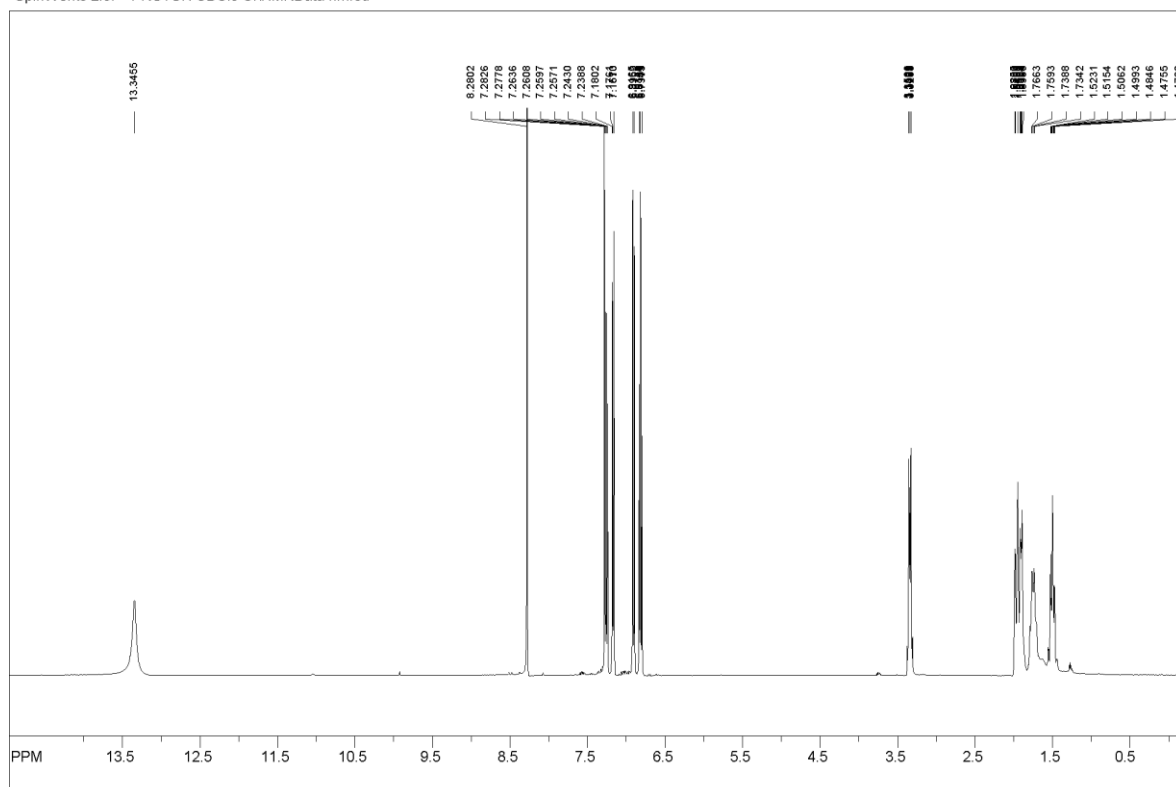


FIGURA 4.5 - Espectro de RMN ^1H do ligante *t*-(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

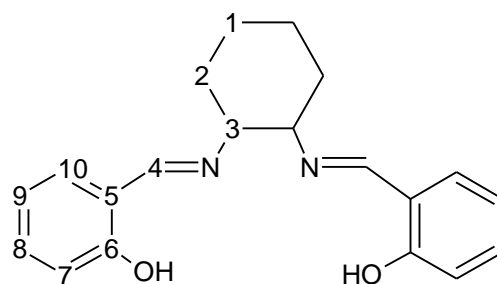


TABELA 4.5 - Deslocamento dos H dos ligantes *cis* e *t*-salcn em CDCl_3 .

	δ OH	δ C4-H	δ fenil	δ C3-H	δ C2-C1-H
<i>t</i> -(Salcn)	13,34(s)	8,28(s)	6,77-7,28(m)	3,28-3,35(m)	1,47-1,98 (m)
<i>c</i> -(Salcn)	13,47(s)	8,35(s)	6,83-7,25(m)	3,62-3,60(m)	1,49-2,03(m)

SpinWorks 4: ORIENTADOR DOCKAL

GRUPO INORG

proton16_sw22ppm CDCl3 C:\NMRData rsmota

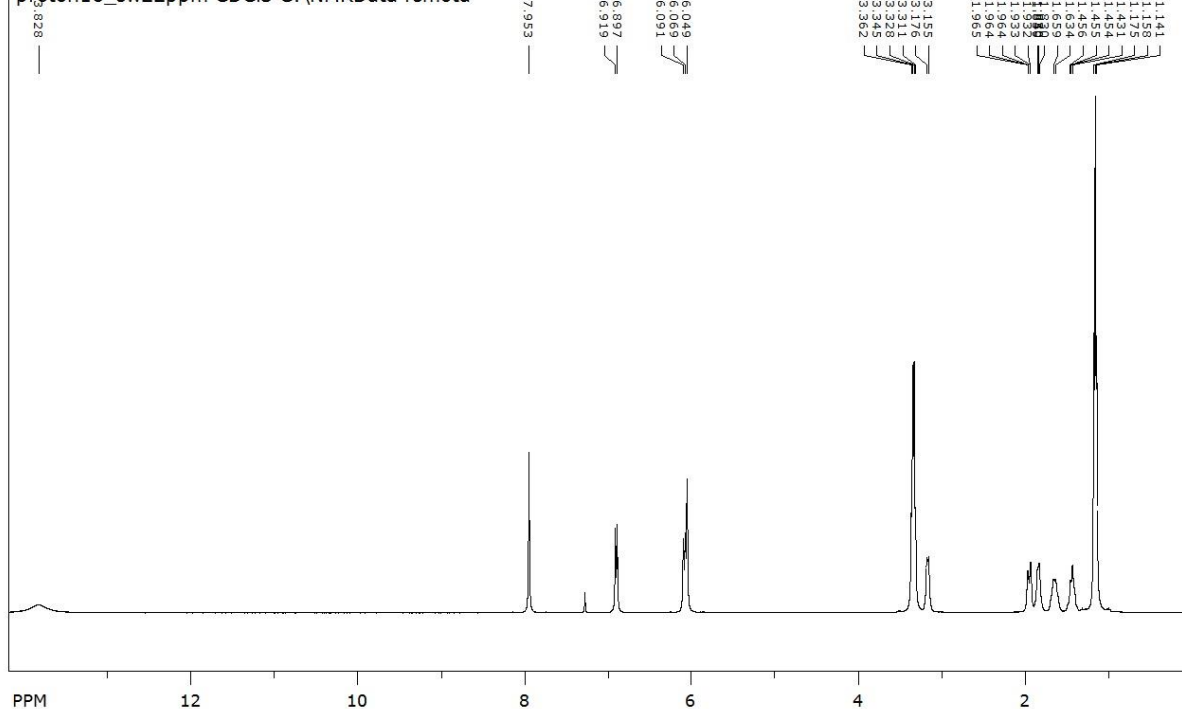


FIGURA 4.6 - Espectro de RMN ^1H do ligante *t*-4-DEA(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

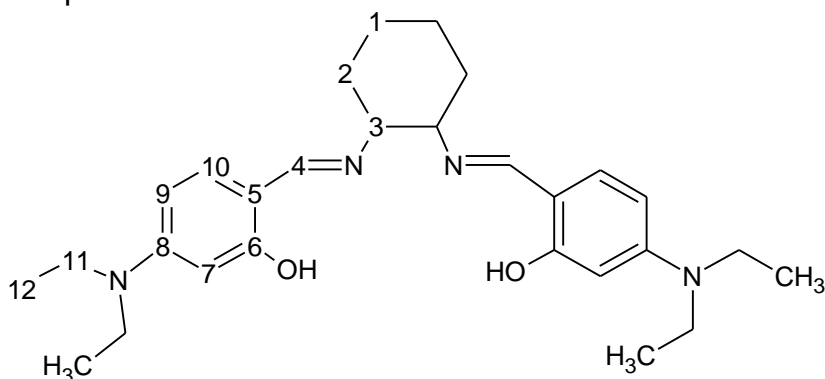


TABELA 4.6 - Deslocamento dos H do ligante *t*-4-DEA(Salcn) em CDCl_3

	δOH	$\delta \text{C4-H}$	δfenil	δC11H_2	δC12H_3	$\delta \text{C3-H}$	$\delta \text{C2-C1-H}$
<i>t</i> -4-DEA(Salcn)	13,82(s)	7,95(s)	6,04-6,91(m)	3,31-3,36(q)	1,14-1,17(t)	3,15-3,17(m)	1,40-1,96(m)

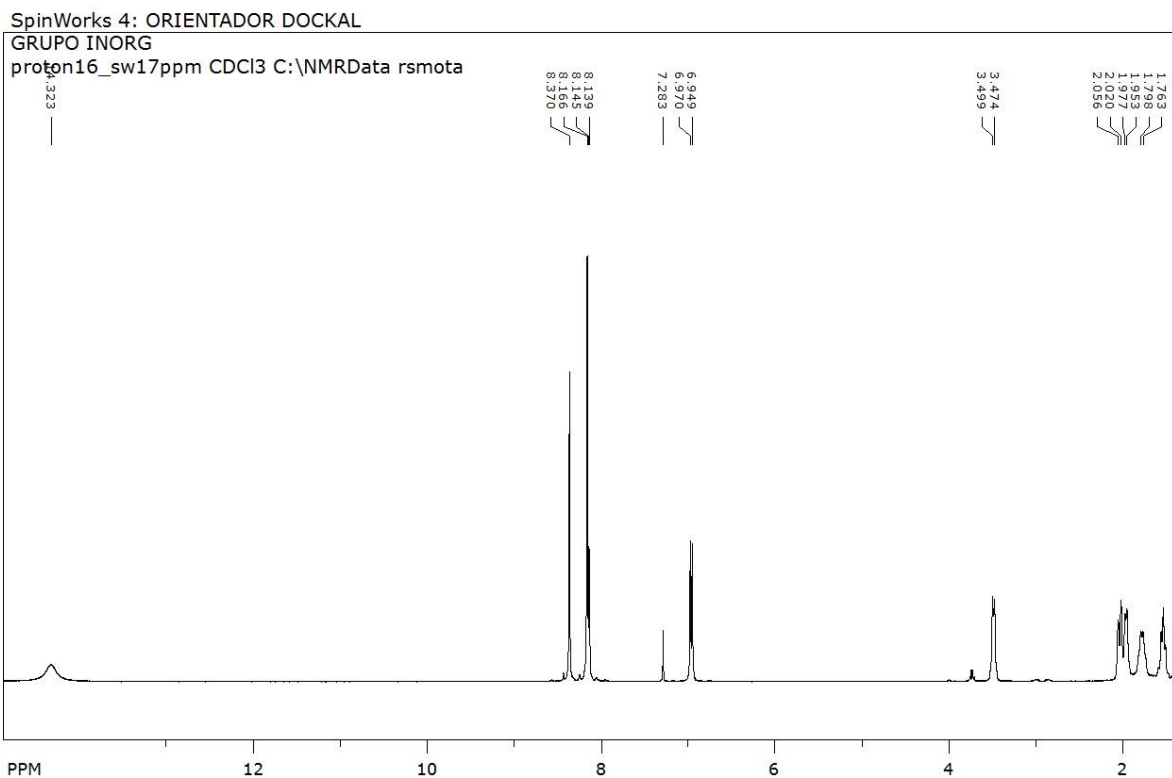


FIGURA 4.7 - Espectro de RMN ^1H do ligante *t*-5NO₂salcn utilizando como solvente CDCl₃ e como padrão interno TMS.

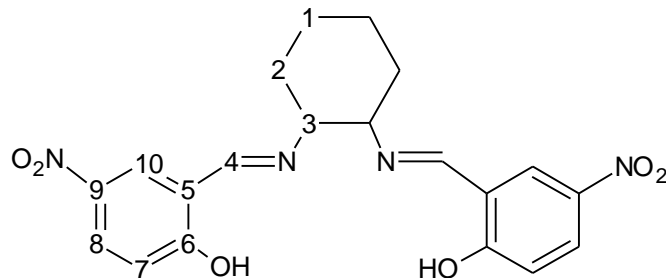


TABELA 4.7 - Deslocamento dos H dos ligantes *cis* e *t*-5NO₂salcn em CDCl₃.

	δ OH	δ C4-H	δ fenil	δ C3-H	δ C2-C1-H
<i>t</i> -5- NO ₂ (Salcn)	14,32(s)	8,37(s)	6,94-8,16(m)	3,47-3,49(m)	1,51-2,05(m)
<i>c</i> -5- NO ₂ (Salcn)	14,59(s)	8,46(s)	6,94-8,25(m)	3,77-3,79(m)	1,68-2,05(m)

SpinWorks 4: ORIENTADOR DOCKAL

GRUPO INORG

proton:6_sw22ppm CDCl3 C:\NMRData rsmota

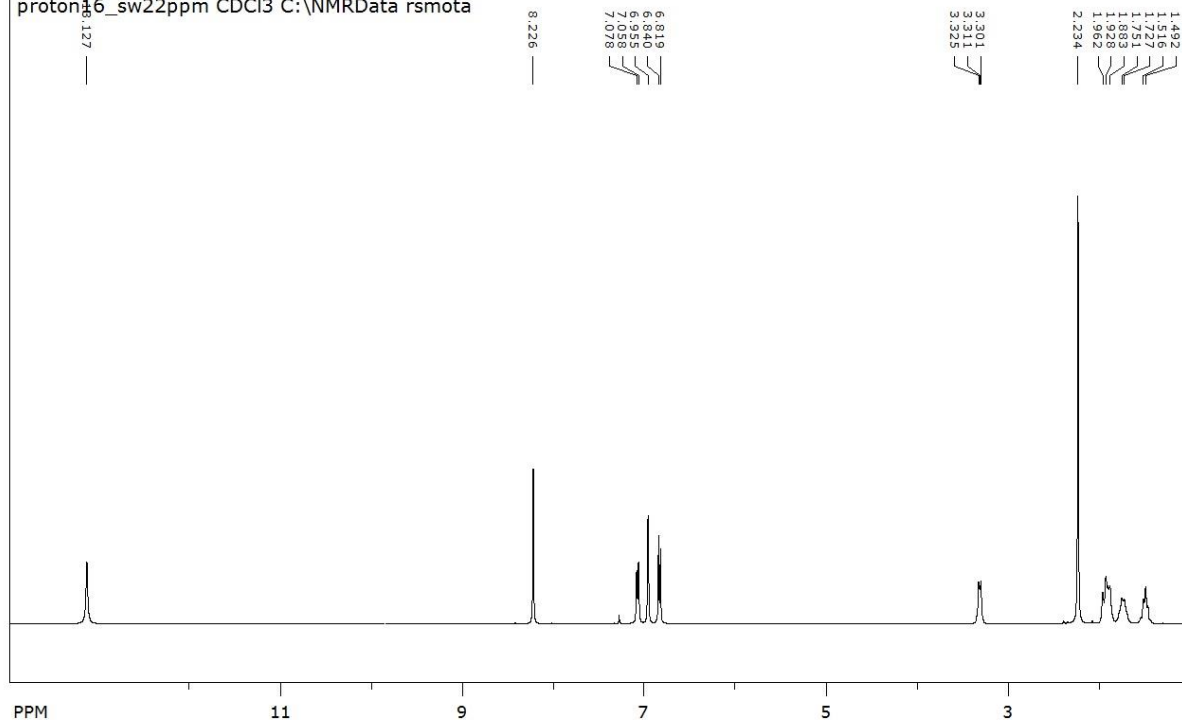


FIGURA 4.8 - Espectro de RMN ^1H do ligante *t*-5-Metil(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

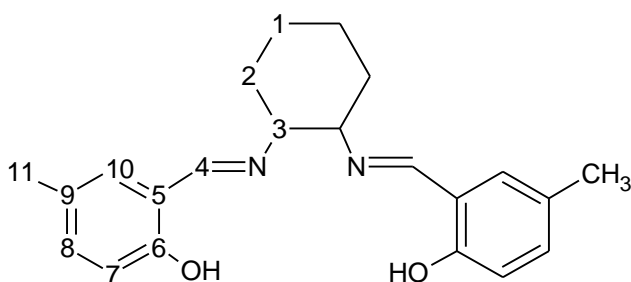


TABELA 4.8 - Deslocamento dos H dos ligantes *cis* e *t*-5-Metil(Salcn) em CDCl_3

	δ OH	δ C4-H	δ fenil	δ -C11H ₃	δ C3-H	δ C2-C1-H
<i>t</i> -5-Metil(Salcn)	13,12(s)	8,22(s)	6,81-7,07(m)	2,23(s)	3,30-3,32(m)	1,46-1,96 (m)
<i>c</i> -5-Metil(Salcn)	13,14(s)	8,19(s)	6,72-7,00(m)	2,17(s)	3,50(mc)	1,49-1,88 (m)

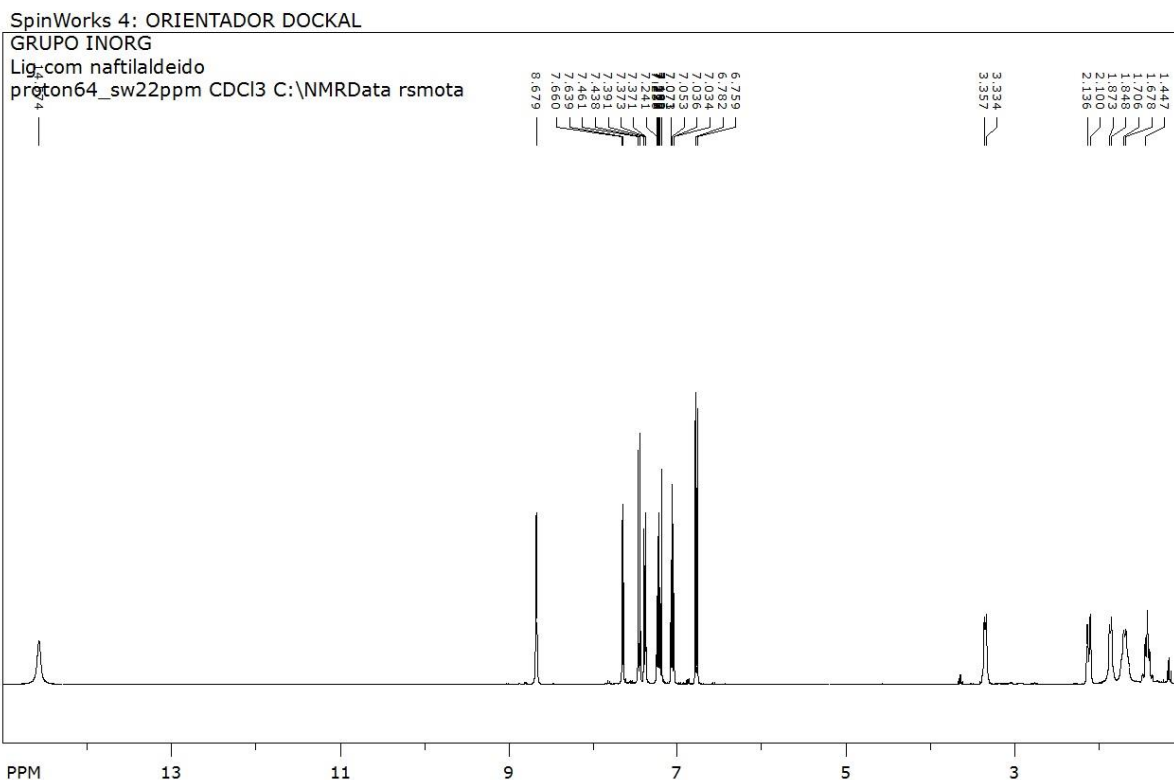


FIGURA 4.9 - Espectro de RMN ^1H do ligante *t*-Nafil(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

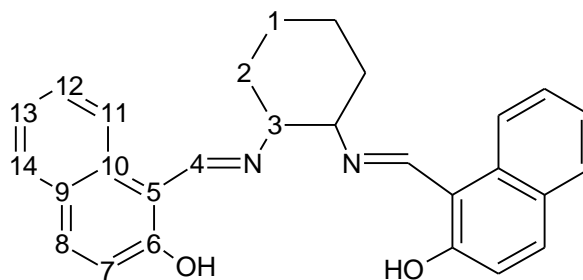


TABELA 4.9 - Deslocamento dos H dos ligantes *cis* e *t*-Nafil(Salcn) em CDCl_3

	δ OH	δ C4-H	δ fenil	δ C3-H	δ C2-C1-H
<i>t</i> -Nafil(Salcn)	14,57(s)	8,67(s)	6,65-7,65(m)	3,33-3,35(d)	1,39-2,09(m)
<i>c</i> -Nafil(Salcn)	14,97(s)	8,87(s)	6,92-7,84(m)	3,81-3,83(d)	1,65-2,18(m)

4.2.3.2 - Análises dos espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C RMN)

Os espectros de ^{13}C RMN para os ligantes livres também foram obtidos em CDCl_3 , sendo analisados de maneira comparativa com dados publicados (SILVERSTEIN et al., 1979; SIGNORINI et al., 1996; FELÍCIO, 1999; ROZWADOWSKI, 2002; DOS SANTOS, 2007; ROMERA, 2007; TOZZO, 2008; PAVIA, 2010; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ JUNIOR, 2014). Nas tabelas encontramos valores de deslocamentos químicos bem próximos, mas não iguais, quando comparamos os ligantes *cis* e *trans*. A mudança mais notável é quando comparamos os carbonos 1, 2 e 3, pois os carbonos dos ligantes *trans* possuem maiores deslocamentos químicos que os dos ligantes *cis*.

Analisando os dados descritos nas TABELAS 4.10 até 4.15, os quais foram atribuídos de forma comparativa com dados da literatura, observamos que os sinais referentes aos carbonos do cicloexano aparecem entre 22 e 72 ppm. O sinal para o carbono do grupo imina foi observado na região entre 164 ppm e 173 ppm e sofre deslocamento considerável quando comparamos os ligantes. Por exemplo para o carbono 4 do ligante *c*-salcn e do ligante *c*-Naftil(Salcn) este deslocamento é de cerca de 9 ppm para uma região de menor blindagem eletrônica em relação ao ligante sem substituinte.

Os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos aparecem na região de 113 a 163 ppm, sendo que estes deslocamentos químicos dependem se há ou não substituinte e em qual posição ele se encontra. Por exemplo, o carbono aromático ligado ao grupo NO_2 sofre um grande deslocamento químico em relação ao carbono que não possui grupo substituinte, saindo de 118,5 para o carbono 9 do *t*-Salcn e deslocando para 139,4 para o *t*-5 NO_2 (Salcn).

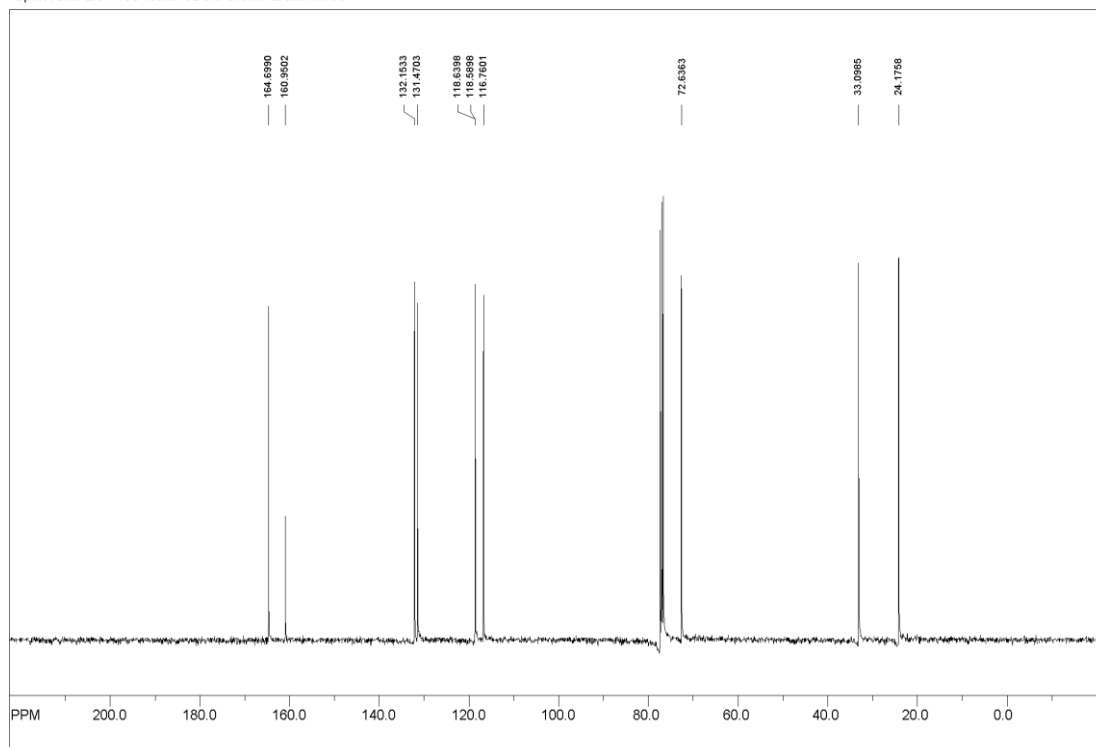


FIGURA 4.10 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante *t*-(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

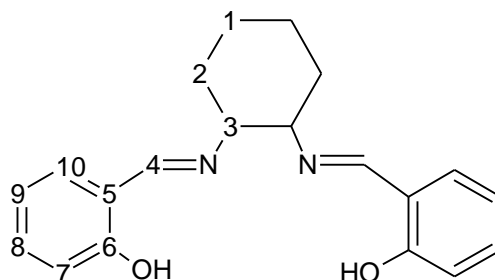


TABELA 4.10 - Deslocamento dos C dos ligantes *cis* e *t*-(Salcn) em CDCl_3 .

C	Trans $\delta^{13}\text{C}$	Cis $\delta^{13}\text{C}$
1	24,1	22,4
2	33,1	30,6
3	72,6	69,4
4	164,6	164,0
5	118,6	118,7
6	160,9	161,1
7	116,7	116,9
8	132,1	132,2
9	118,5	118,4
10	131,4	131,3

SpinWorks 4: ORIENTADOR DOCKAL

GRUPO INORG

carbono2k CDCl3 C:\NMR\data rsmota

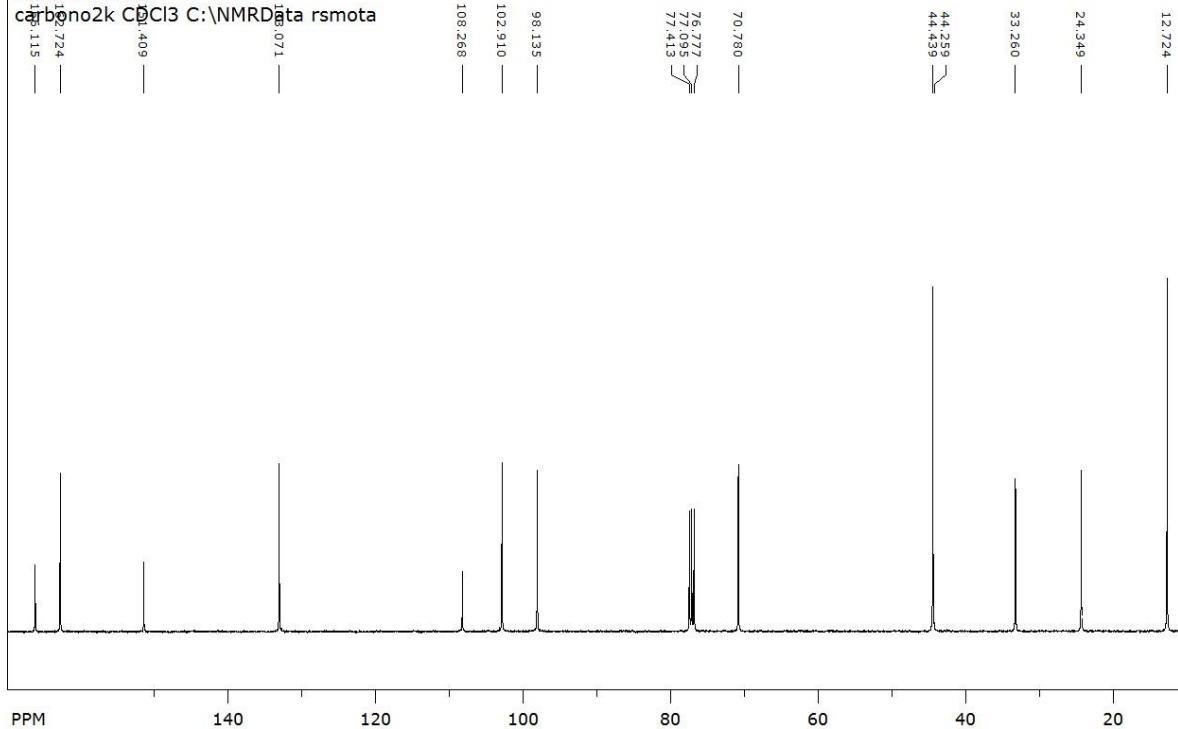


FIGURA 4.11 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante *t*-4-DEA(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

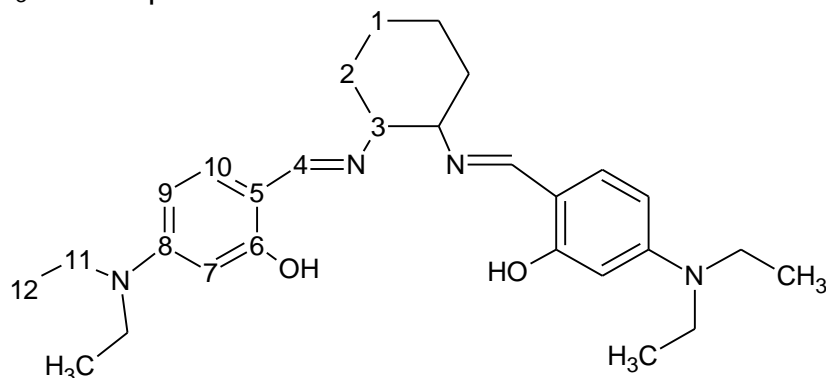


TABELA 4.11 - Deslocamento dos ^{13}C do ligante *t*-4-DEA(Salcn) em CDCl_3 .

C	<i>Trans</i> $\delta^{13}\text{C}$
1	24,3
2	33,2
3	70,7
4	166,1
5	108,3
6	162,7
7	98,1
8	151,4
9	102,9
10	133,0
11	44,4
12	12,7

SpinWorks 4: ORIENTADOR DOCKAL

GRUPO INORG

carbono2k CDCI3 C:\NMR>Data rs\mota

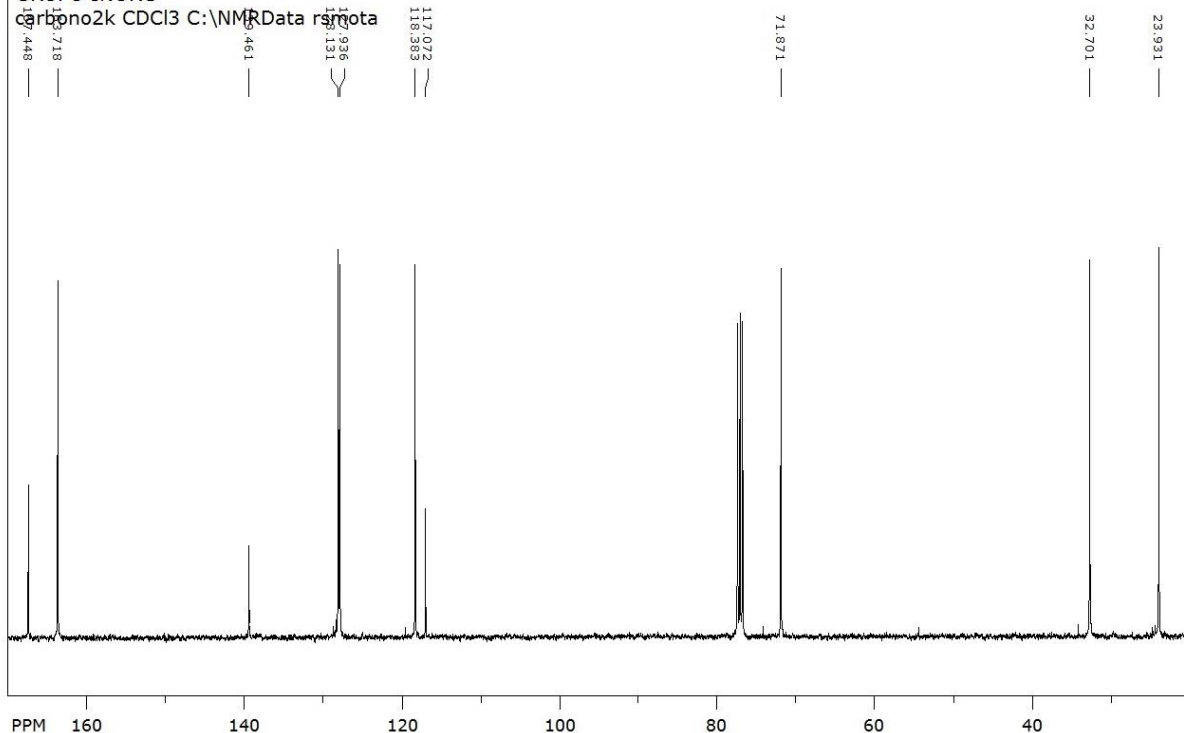


FIGURA 4.12 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante *t*-5NO₂(Salcn) utilizando como solvente CDCl₃ e como padrão interno TMS.

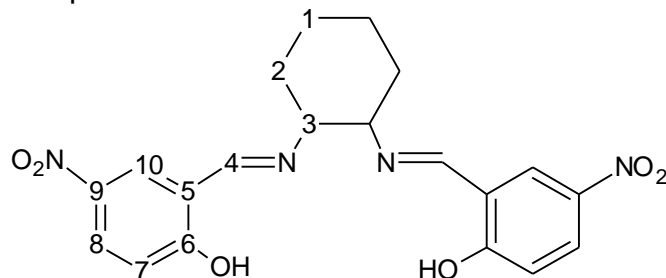


TABELA 4.12 - Deslocamento dos C dos ligantes *cis* e *t*-5-NO₂(Salcn) em CDCl₃.

C	Trans $\delta^{13}\text{C}$	Cis $\delta^{13}\text{C}$
1	23,9	22,1
2	32,7	30,4
3	71,8	68,5
4	167,4	168,1
5	118,4	118,7
6	163,7	163,5
7	117,0	117,0
8	128,1	128,3
9	139,4	139,3
10	127,9	128,1

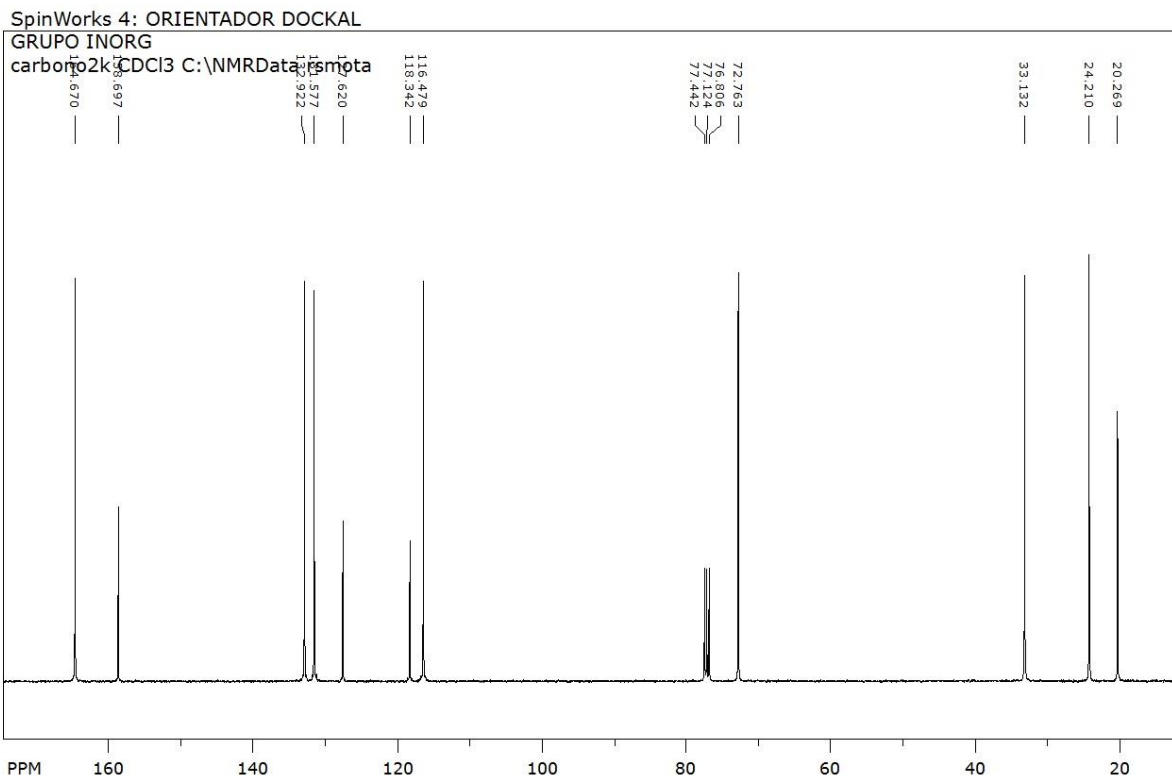


FIGURA 4.13 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante *t*-5-Metil(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

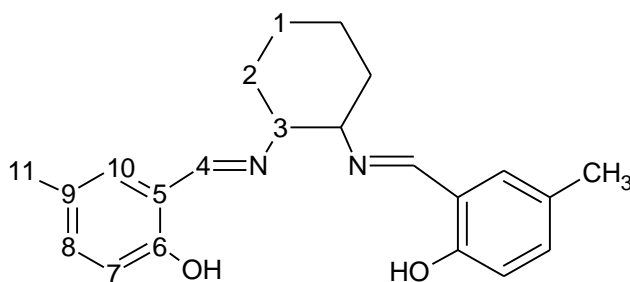


TABELA 4.13 - Deslocamento dos C dos ligantes *t*-5-Metil(Salcn) em CDCl_3 .

C	Trans $\delta^{13}\text{C}$	Cis $\delta^{13}\text{C}$
1	24,2	22,5
2	33,1	30,7
3	72,7	69,5
4	164,6	164,0
5	127,3	127,5
6	158,7	158,9
7	116,5	116,7
8	132,9	133,0
9	118,3	118,5
10	131,5	131,5
11	20,3	20,4

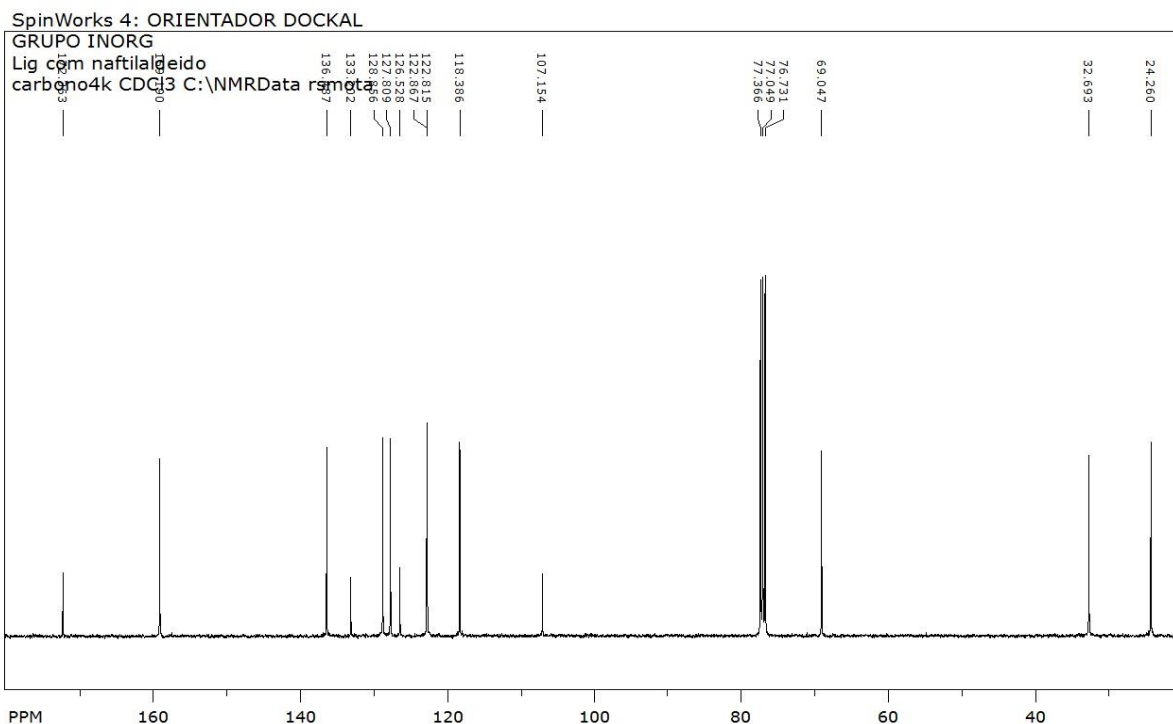


FIGURA 4.14 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante *t*-Naftil(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

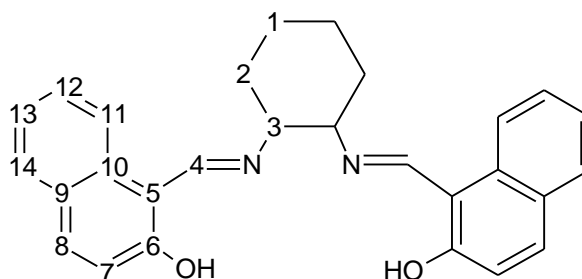


TABELA 4.14 - Deslocamento dos C dos ligantes *cis* e *trans* Naftil(Salcn) em CDCl_3

C	<i>Trans</i> $\delta^{13}\text{C}$	<i>Cis</i> $\delta^{13}\text{C}$
1	24,2	22,2
2	32,6	29,7
3	69,0	64,8
4	172,3	172,9
5	107,1	107,4
6	159,1	158,2
7	118,3	118,3
8	132,1	136,6
9	122,1	122,8
10	122,2	123,3
11	126,5	126,6
12	127,8	127,8
13	128,8	129,0
14	133,2	133,6

4.3 - Dados gerais da caracterização dos complexos com bases de Schiff tetradentadas simétricas

4.3.1 - Complexos de Cobre

Foram sintetizados sete complexos mononucleares de cobre(II) a partir dos ligantes anteriormente descritos. Suas representações estruturais são mostradas na FIGURA 4.15. Os complexos de cobre foram de fácil obtenção com rendimentos entre 60 e 86%. Estes complexos são na sua maioria verdes e decompõem acima de 250 °C. A TABELA 4.15 apresenta os dados gerais desta série de complexos monucleares simétricos de cobre(II) obtidos. É importante ressaltar que estes complexos não possuem dados de análise elementar pelos mesmos motivos discutido para os ligantes.

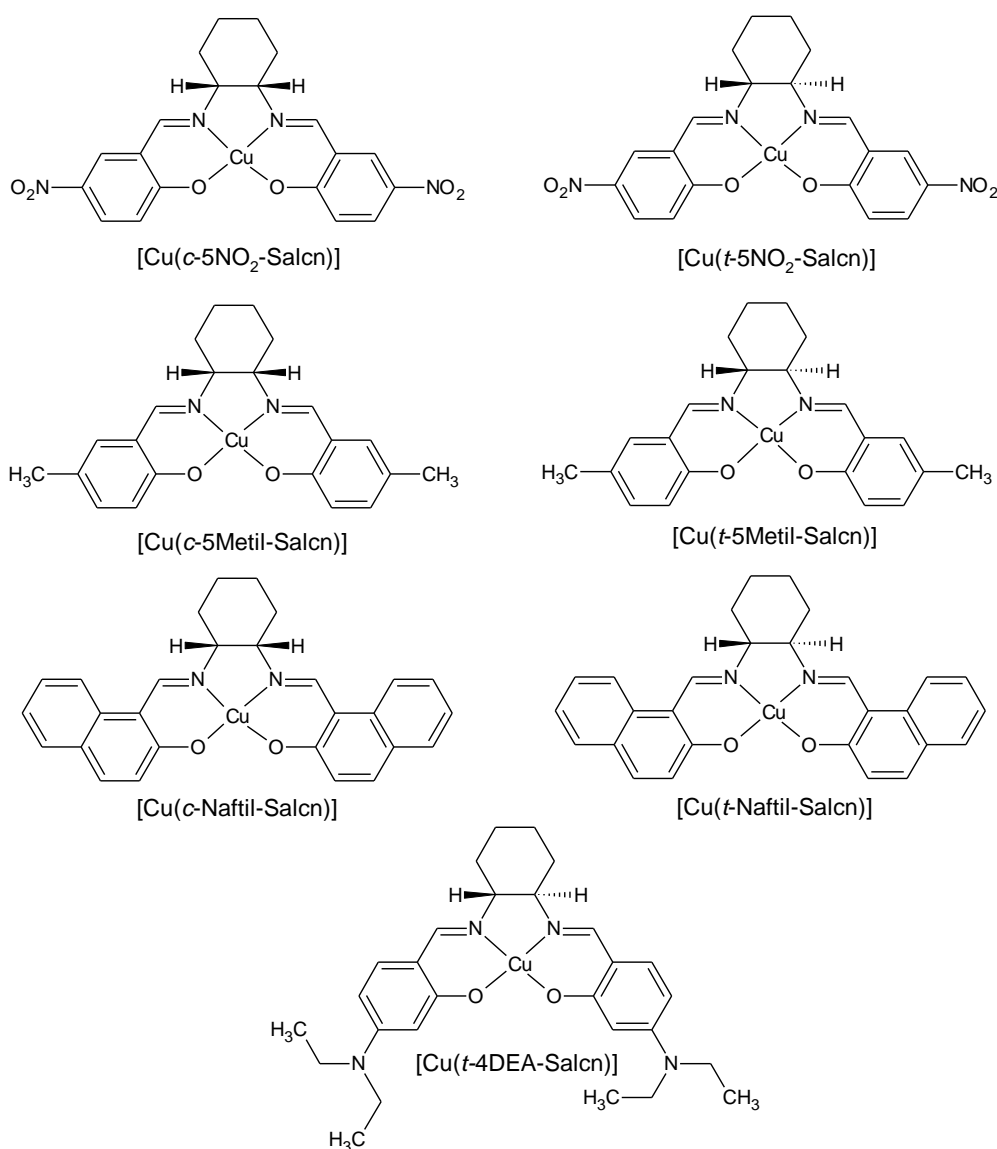


FIGURA 4.15 - Visão esquemática dos complexos mononucleares simétricos de cobre(II).

TABELA 4.15 - Dados gerais de caracterização dos complexos mononucleares simétricos de cobre(II).

Compostos	M. M. (g/mol)	Cor	P.F. (°C)	Rend. (%)
[Cu(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)]	526,17	Marrom	>250 d	60
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -Salcn)]	473,92	Roxo	>250 d	83
[Cu(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)]	411,98	Roxo	>250 d	68
[Cu(<i>t</i> -Naftil-Salcn)]	484,04	Marron	>270 d	85
[Cu(<i>c</i> -5-NO ₂ -Salcn)]	473,92	Roxo	>290 d	80
[Cu(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)]	411,98	Verde	>250 d	69
[Cu(<i>c</i> -Naftil-Salcn)]	484,04	Verde	>270 d	86

Os complexos apresentam solubilidades diferentes nos solventes testados (TABELA 4.16), exceto em água, na qual são todos insolúveis. É possível constatar que as solubilidades dos complexos mononucleares simétricos de cobre(II) são razoavelmente diferentes de seus ligantes precursores.

TABELA 4.16 - Dados de solubilidade dos complexos tetradentados simétricos de cobre(II).

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
[Cu(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)]	I	S	S	S	I	S	S	S
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -Salcn)]	I	PS	PS	PS	I	S	PS	PS
[Cu(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)]	I	S	S	S	I	S	S	S
[Cu(<i>t</i> -Naftil-Salcn)]	I	PS	S	PS	I	S	PS	S
[Cu(<i>c</i> -5-NO ₂ -Salcn)]	I	PS	S	PS	I	S	S	S
[Cu(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)]	I	S	S	S	I	S	PS	S
[Cu(<i>c</i> -Naftil-Salcn)]	I	PS	S	S	I	S	S	S

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

As medidas de condutividade mostram que os complexos mononucleares de cobre(II) são não eletrólitos, uma vez que apresentaram condutividade molar compatível com a do solvente puro, 1,02 para DMSO e 0,55 para clorofórmio (TABELA 4.17) (GEARY, 1971).

TABELA 4.17 - Condutividades Molares obtidas para soluções dos complexos de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e em clorofórmio a temperatura de 25°C

Composto	Condutividade DMSO (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Condutividade CHCl ₃ (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
[Cu(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)]	0,63	-
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -Salcn)]	1,48	-
[Cu(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)]	-	0,48
[Cu(<i>t</i> -Naftil-Salcn)]	-	0,37
[Cu(<i>c</i> -5-NO ₂ -Salcn)]	1,48	-
[Cu(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)]	-	0,23
[Cu(<i>c</i> -Naftil-Salcn)]	-	0,41

4.3.1.1- Espectros vibracionais no I.V para os complexos cobre(II)

Diferenças estruturais são bem avaliadas pelo uso de técnicas como Espectroscopia vibracional no infravermelho; Esta técnica também nos auxilia a evidenciar a formação dos complexos através das diferenças entre os espectros dos ligantes comparados aos dos complexos. Estas diferenças podem ser observadas nas FIGURAS 4.16 e 4.17, que trazem comparações entre o ligante c-5-Metil(Salcn) e seu respectivo complexo mononuclear de cobre(II). Os dados do infravermelho para os complexos mono de cobre(II) e suas respectivas atribuições tentativas estão sumarizadas na TABELA 4.18.

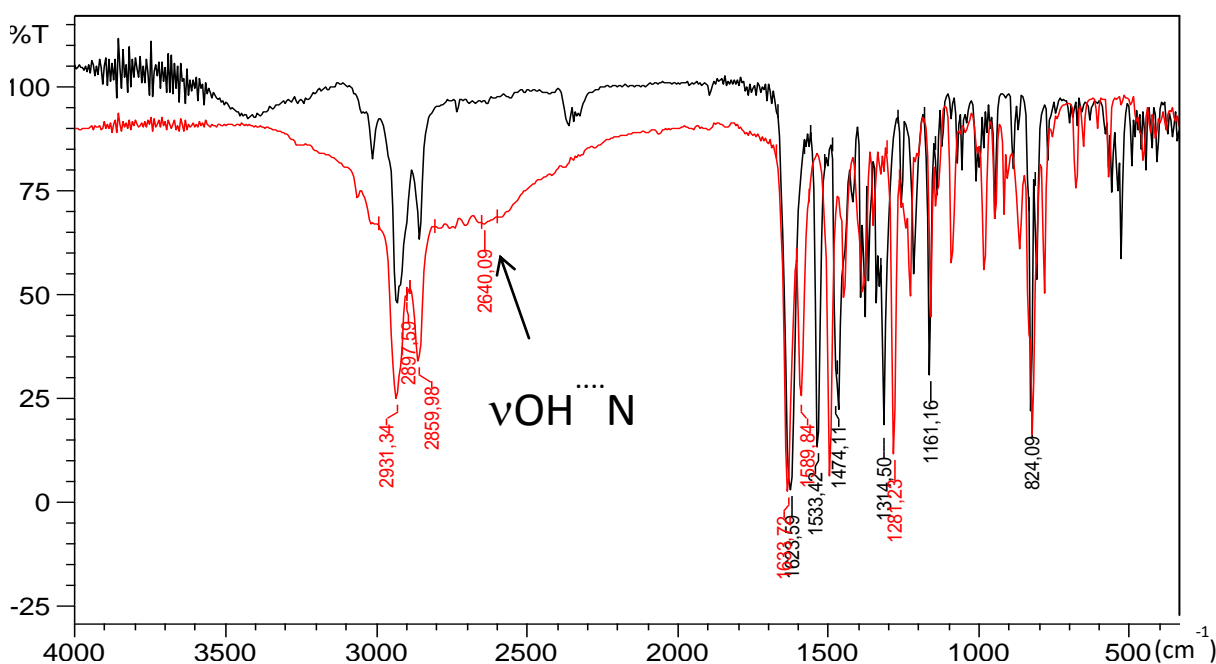


FIGURA 4.16 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm⁻¹ e 300 cm⁻¹ para o ligante c-5-Metil(Salcn) (linha vermelha) juntamente com seu respectivo complexo mononuclear de cobre (II) (linha preta).

Os espectros dos complexos mononucleares de cobre(II) apresentam várias bandas na região de 4000 a 300 cm⁻¹. Quando olhamos os espectros na FIGURA 4.17 a primeira mudança a ser observada é o desaparecimento da banda alargada em 2640 cm⁻¹ pertencente a ligação OH do grupo fenólico, fato que se deve a desprotonação deste grupo e posterior coordenação do oxigênio ao centro metálico.

Encontramos o estiramento C=N na região de 1624-1639 cm⁻¹, melhor observado na FIGURA 4.17, este estiramento pode sofrer deslocamentos em decorrência do processo de coordenação do nitrogênio ao centro metálico, o qual causa uma forte atração eletrônica entre o grupo imínico e o metal levando,

geralmente, a um deslocamento para regiões de menor frequência. Sendo que após a coordenação, em vários casos, este estiramento é observado em uma região de menor energia, sendo que esse deslocamento se deve à diminuição da ordem da ligação C=N, causado pela coordenação do centro metálico com o nitrogênio do grupo imina (ZAMIAN & DOCKAL, 1996; FELÍCIO et al., 1999 e 2001; TEYSSIE & CHARETTE, 1964).

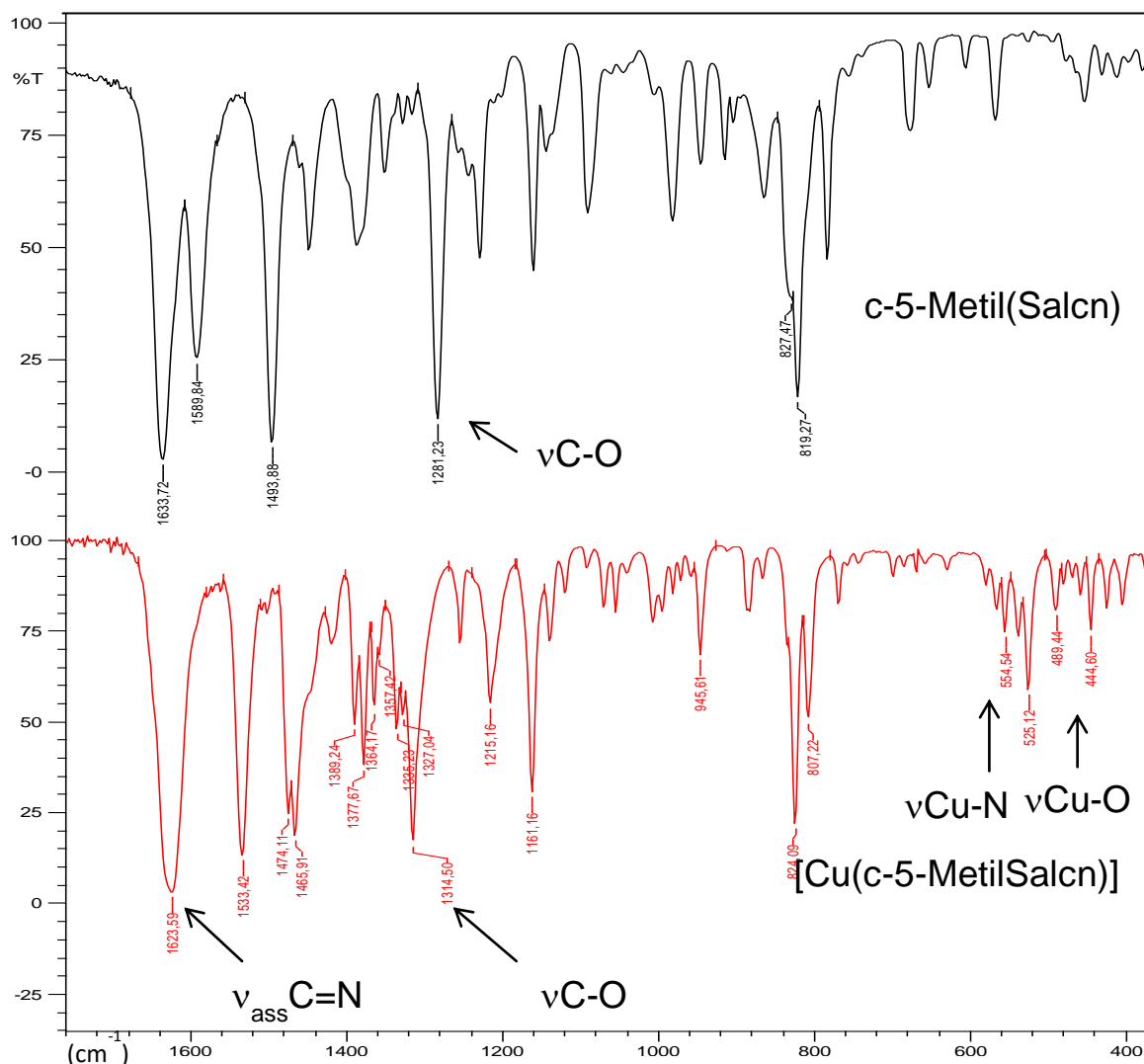


FIGURA 4.17 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 1700 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante c-5-Metil(Salcn) (linha preta) juntamente com seu respectivos complexo mononuclear de cobre (II) (linha vermelha).

Outro fato importante 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), podendo ser também devido ao acoplamento com as vibrações das ligações C-H_{im} (DZIMBOWSKA, 2005). Esta característica foi observada de forma mais evidente para o complexo [Cu(t-4-DEA-Salcn)] onde a

banda referente a este estiramento aparece na região de 1599 cm^{-1} , deslocada cerca de 21 cm^{-1} para a região de menor energia.

Para os demais complexos este deslocamento para números de onda menores foi pequeno, entretanto, para alguns complexos foi observado o efeito inverso, aumento da frequência de absorção. Fato que pode ser explicado pela maior rigidez da ligação após a coordenação, causada pela diferença nos ângulos de torção dos ligantes que podem ocasionar posições mais ou menos inclinadas em relação ao plano da molécula, afetando assim o sistema π , fazendo com que a energia desta ligação aumente (NATHAN & TRAINA, 2003).

Comparando o estiramento CO, foi observado um deslocamento da banda da ligação C–O para uma região de maior energia nos complexos mononuclear em relação ao ligante livre. Por exemplo para o complexo [Cu(*c*-5-Metil-Salcn)] a banda referente a este estiramento cai na região de 1314 cm^{-1} , deslocada cerca de 33 cm^{-1} em relação ao ligante livre. Com a coordenação do cobre os estiramentos das ligações C-N também são deslocados para maiores energias, quando comparado com os ligantes livres.

Outra característica importante que evidencia a formação dos complexos é o aparecimento das bandas em $521\text{-}609\text{ cm}^{-1}$ e $420\text{-}470\text{ cm}^{-1}$, referentes aos estiramentos das ligações Cu-N e Cu-O, respectivamente. Como não há um consenso na literatura sobre a posição real destas bandas o espectro vibracional estas foram atribuídas por comparação entre ligantes e complexos. Por exemplo na literatura encontramos atribuições para os estiramentos da ligação Cu-N nas seguintes faixas: $530\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ (FELÍCIO et al., 1999), $421\text{-}320\text{ cm}^{-1}$ (LEVER & MANTOVANI, 1971), $624\text{-}610\text{ cm}^{-1}$ (BEHERA & PRADHAN, 1989); para os estiramentos da ligação Cu-O na faixa: $485\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ (FELÍCIO et al., 1999), $455\text{-}440\text{ cm}^{-1}$ (NAKAMOTO, 1986), $491\text{-}395\text{ cm}^{-1}$ (PUSZKO et al., 2007).

TABELA 4.18 - Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para os complexos mononucleares simétricos de cobre(II) (FELÍCIO *et al.*, 1999; ARANHA *et al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et al.*, 2002; MOTA-SILVA, 2011).

Complexo	$\nu_{\text{ass}}\text{C=N}$	$\nu_{\text{sim}}\text{C=N}$	$\nu\text{C-N}$	$\nu\text{C-O}$	$\nu\text{N=O}$	$\nu\text{Cu-N}$	$\nu\text{Cu-O}$
[Cu(<i>t</i> -Salcn)]*	1630	1603	1389	1328		609	414
[Cu(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)]	1599	n.o.	1402	1317		590	473
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -Salcn)]	1632	1600	1394	-	1312	575	460
						521	415
[Cu(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)]	1630	n.o.	1385	1319		578	459
						532	417
[Cu(<i>t</i> -Naftil-Salcn)]	1619	1610	1395	1310		554	463
[Cu(<i>c</i> -Salcn)]*	1625	1601	1393	1325		593	457
[Cu(<i>c</i> -5-NO ₂ -Salcn)]	1628	1614	1387	-	1319	524	447
[Cu(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)]	1623	n.o.	1389	1314		579	444
[Cu(<i>c</i> -Naftil-Salcn)]	1619	1610	1394	1305		555	466

*apresentados por MOTA-SILVA (2011).

O deslocamento da ligação C-O não pode ser devidamente avaliado para os complexos [Cu(*t*-5-NO₂-Salcn)] e [Cu(*c*-5-NO₂-Salcn)], pois a banda referente à deformação axial da ligação N=O do substituinte nitro aparece na mesma região que a primeira e nos espectros tanto do ligante quanto do complexo aparece uma banda alargada nesta região.

4.3.1.2 - Espectros Eletrônicos no UV-Vis complexos cobre(II)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta visível dos complexos mononucleares de cobre(II) foram obtidos usando DMSO ou clorofórmio como solvente devido à solubilidades dos complexos.

Através da observação da FIGURA 4.18, que mostram os espectros eletrônicos em DMSO dos complexos com substituição dietilamina na posição 4, podemos observar que transição eletrônica referente ao cromóforo C=N desloca-se para maiores comprimentos de onda quando comparado com o ligante livre. Há também o aparecimento de uma banda em torno de 600 nm referente a transição d-d. Uma característica observada apenas para este complexo de cobre(II) é o aparecimento de uma banda na região típica das transições $n \rightarrow \pi^*$ dos ligantes, que é atribuída na literatura (DOS SANTOS, 2007) para compostos similares como pertencente à transferência de carga metal-ligante.

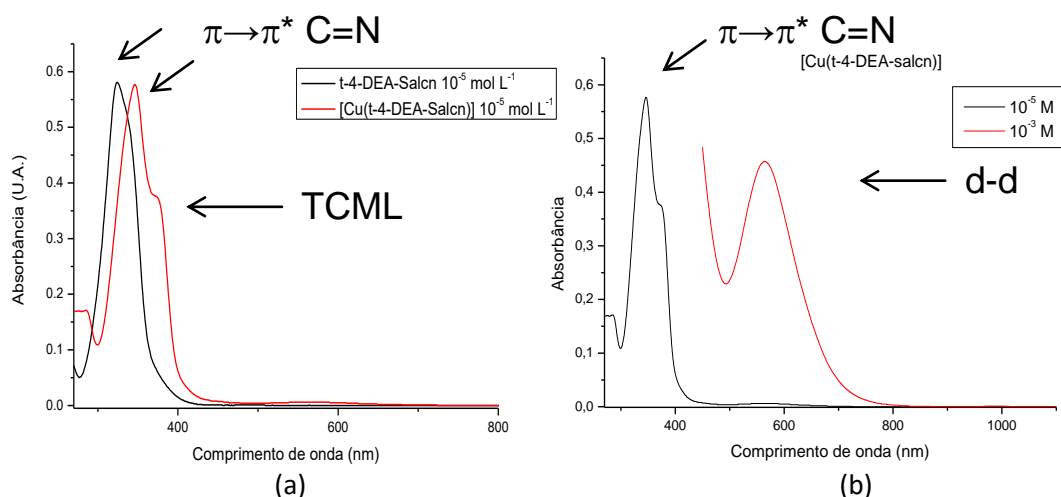


FIGURA 4.18 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) comparação entre ligante t-4-DEA-Salcn e o complexo [Cu(t-4-DEA-Salcn)] e (b) complexo [Cu(t-4-DEA-Salcn)] em duas concentrações. Solvente: DMSO.

TABELA 4.19 - Atribuições tentativas para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os complexos mononucleares simétricos de cobre(II) (SILVERSTEIN et al., 1979; FELICIO et al., 1999; BATLEY et al., 1968; ZOLEZZI et al., 1999; SIGNORINI et al., 1996; DOS SANTOS, 2007; MOTA-SILVA, 2011).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^* (C=C)$ $\lambda(\epsilon_{max})$	$\pi \rightarrow \pi^* (C=N)$ $\lambda(\epsilon_{max})$	TCML	d-d
[Cu(t-Salcn)]*	-	363(11460)	-	574(306)
[Cu(t-4-DEA-Salcn)]	-	346 (57700)	375 (37300) ^o	563 (457)
[Cu(t-5-NO ₂ -Salcn)]	-	389 (43800)	-	588 (369)
[Cu(t-5-Metil-Salcn)]	280 (25200)	377 (9640)	-	561 (371)
[Cu(t-Naftil-Salcn)]	379 (15420)	399 (13030)	-	544 (488)
[Cu(c-5-NO ₂ -Salcn)]	-	389 (43800)	-	588 (389)
[Cu(c-5-Metil-Salcn)]	323 (7020)	395 (4570)	-	540 (134)
[Cu(c-Naftil-Salcn)]	381 (14050)	400 (11240)	-	544 (486)

λ (nm); ϵ_{max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹); ^oapresenta-se como "ombro"; * apresentado por MOTA-SILVA (2011).

Os espectros dos outros complexos mononucleares simétricos de cobre(II) são similares, com exceção da banda de transferência de carga que não aparece nos demais complexos. Os espectros destes complexos encontram-se representados no APÊNDICE e as atribuições das bandas observadas, embasadas por dados da literatura, encontram-se na TABELA 4.19.

Nas atribuições apresentadas na TABELA 4.19 podemos observar que as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes ao cromóforo C=N, apareciam na região de 315-399 nm para os ligantes (TABELA 4.4, pg. 35), sofrem deslocamento para regiões de menor energia após a formação do complexo, região 344-400 nm. Para alguns complexos também observamos uma banda $\pi \rightarrow \pi^*$ referente ao cromóforo C=C por volta de 280-381 nm. Outra grande evidência de coordenação é o desaparecimento da banda $n \rightarrow \pi^*$ do cromóforo C=N, devido à coordenação do nitrogênio imínico.

Observamos também o aparecimento de uma banda entre 540-588 nm atribuída a transição d-d centro metálico cobre(II). Os complexos de cobre tetracoordenados possuem usualmente geometrias distorcidas entre tetraédrica e quadrado planar, podendo possuir de três a quatro transições dependendo da simetria do complexo. Complexos similares aos estudados neste trabalho possuem geometria quadrado planar distorcida com arranjo de energia que possibilita pelo menos três transições para o orbital vago menos estável (CRAWFORD, 1963). Para os complexos deste trabalho estas bandas apresentam-se como uma única banda alargada de baixa intensidade. Para o conhecimento da real quantidade de bandas é necessário fazer o processo de deconvolução do espectro.

As variações na posição desta banda, com relação ao complexo sem substituinte, podem ser descritas como perturbações da energia provenientes dos efeitos indutivos e de ressonância, devido às substituições no anel fenólico (ZOLEZZI, et al., 1999). Podemos observar pequenas variações para maiores energias, para os complexos com grupos doadores e variação para menores energias, para complexos com grupos retiradores de densidade eletrônica.

4.4 - Complexos mononucleares de paládio(II)

Foram sintetizados 9 complexos de paládio(II) sendo 1 precursor e 8 complexos mononucleares de paládio(II) (FIGURA 4.19) com bons rendimentos. A reação mostrou-se rápida, sendo que em alguns casos a precipitação do produto ocorre instante depois da adição do precursor $[PdCl_2(MeCN)_2]$; Foi utilizado este precursor uma vez que o sal de paládio que possuímos no laboratório é o cloreto de paládio(II) e a solubilidade deste não é muito apreciável nos solventes usados para sintetizar os complexos de interesse.

Os complexos mononucleares de paládio(II) sintetizados apresentam coloração verde ou amarelo e rendimentos consideravelmente altos. Estes complexos decompõem acima de 200 °C. A TABELA 4.20 sumariza os dados obtidos para os rendimentos, ponto fusão e coloração para esta série de compostos. Não foram obtidas análises elementares para estes compostos pelos mesmos motivos declarados para os ligantes. Foi possível obter um mono cristal que permite a obtenção da estrutura por difração de raios X de monocristal para o complexo $[Pd(c-Salcn)]$.

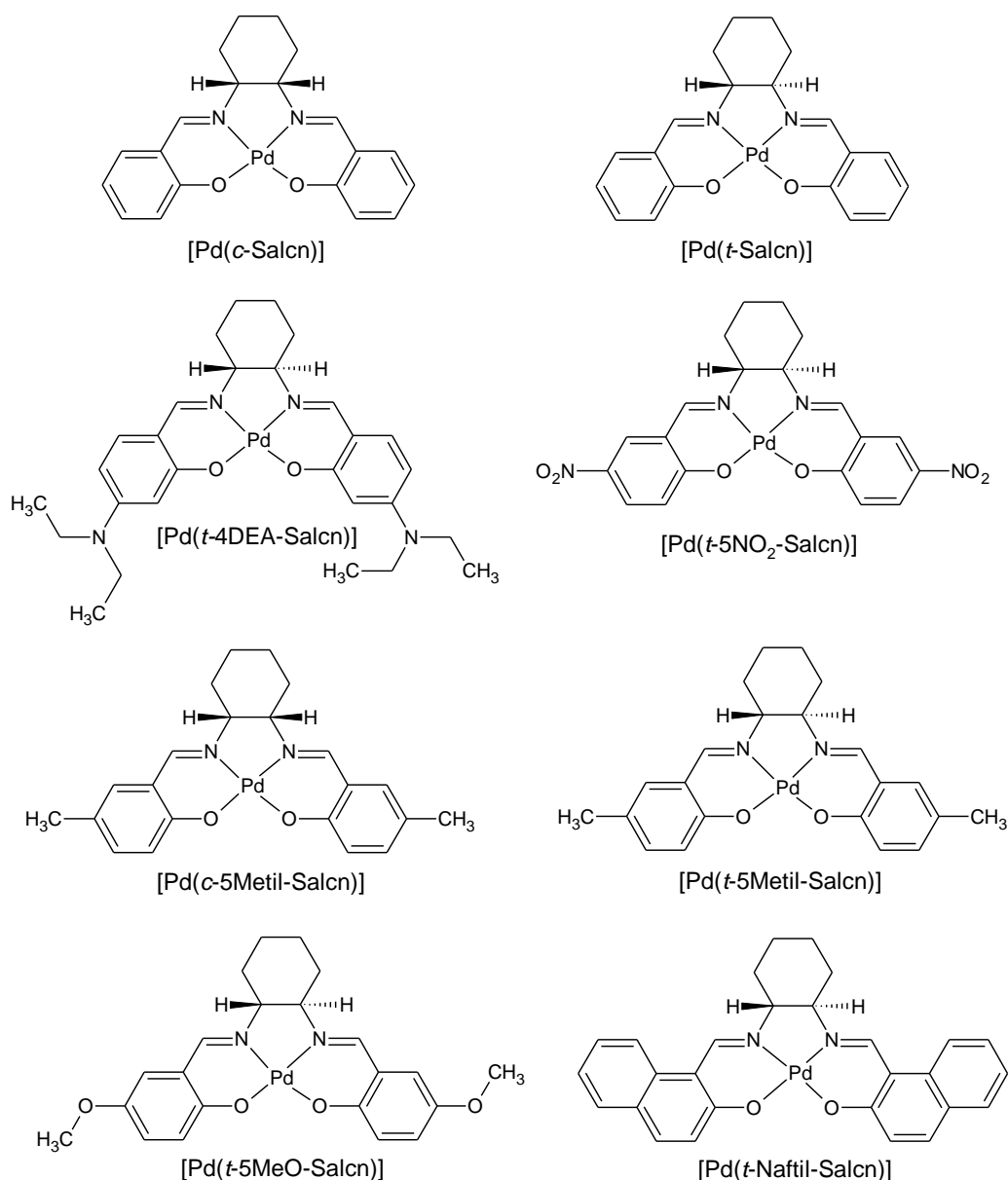


FIGURA 4.19 - Visão esquemática dos complexos de paládio.

TABELA 4.20 - Dados gerais de caracterização complexos mononucleares de paládio(II).

Compostos	M. M. (g/mol)	Cor	P.F. (°C)	Rend. (%)
[Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂]	259,40	Alaranjado	-	98
[Pd(t-Salcn)]	426,80	Verde	>250	88
[Pd(t-4-DEA-Salcn)]	569,04	Amarelo	>270	92
[Pd(t-5-MeO.Salcn)]	486,85	Amarelo	>270	87
[Pd(t-5-NO ₂ Salcn)]	516,80	Verde	>290	91
[Pd(t-5-Metil-Salcn)]	454,85	Amarelo	>250	89
[Pd(t-Naftil-Salcn)]	556,92	Verde	>270	90
[Pd(c-Salcn)]	426,80	Verde	>250	84
[Pd(c-5-Metil-Salcn)]	454,85	Amarelo	>260	86

Os complexos apresentaram baixa solubilidade na maioria dos solventes, sendo mais solúveis em DMSO e em clorofórmio, sendo insolúveis em água. A solubilidade do precursor $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ é alta na maioria dos solventes, facilitando bastante sua utilização como reagente e também sua posterior retirada da quantidade que não reagiu do produto formado. Este mesmo fato pode ser considerado para quantidades de ligantes e do sal utilizado para a desprotonação das bases de Schiff que porventura tiverem sobrado no meio reacional, sendo assim, a pureza destes complexos deve ser consideravelmente alta.

TABELA 4.21 - Dados de solubilidade dos complexos mononucleares de paládio(II).

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	I	S	S	S	S	S	S	S
$[\text{Pd}(t\text{-Salcn})]$	I	PS	PS	PS	I	PS	PS	S
$[\text{Pd}(t\text{-4-DEA-Salcn})]$	I	PS	PS	PS	I	PS	PS	S
$[\text{Pd}(t\text{-5-MeO-Salcn})]$	I	PS	PS	PS	I	PS	PS	S
$[\text{Pd}(t\text{-5-NO}_2\text{Salcn})]$	I	PS	PS	PS	I	PS	PS	PS
$[\text{Pd}(t\text{-5-Metil-Salcn})]$	I	PS	PS	PS	I	PS	PS	S
$[\text{Pd}(t\text{-Naftil-Salcn})]$	I	PS	PS	PS	I	PS	PS	PS
$[\text{Pd}(c\text{-Salcn})]$	I	PS	PS	PS	I	S	PS	S
$[\text{Pd}(c\text{-5-Metil-Salcn})]$	I	PS	PS	PS	I	S	PS	S

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

As medidas de condutividade mostram novamente o mesmo perfil observado para os complexos mononucleares simétricos de cobre(II), ou seja, são todos não eletrólitos (GEARY, 1971). Para alguns dos complexos obtidos não foi possível a obtenção de uma solução de concentração $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para a obtenção da condutividade molar devido sua baixa solubilidade.

TABELA 4.22 - Condutividades Molares obtidas para soluções dos complexos mononucleares de paládio(II) na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CHCl₃ temperatura de 25°C.

Complexo	Condutividade CHCl ₃ (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	0,80
$[\text{Pd}(t\text{-Salcn})]$	0,12
$[\text{Pd}(t\text{-4-DEA-Salcn})]$	0,89
$[\text{Pd}(t\text{-5-MeO-Salcn})]$	0,50
$[\text{Pd}(t\text{-5-NO}_2\text{Salcn})]$	-
$[\text{Pd}(t\text{-5-Metil-Salcn})]$	-
$[\text{Pd}(t\text{-Naftil-Salcn})]$	-
$[\text{Pd}(c\text{-Salcn})]$	0,99
$[\text{Pd}(c\text{-5-Metil-Salcn})]$	0,15

4.4.1.1 - Espectros vibracionais no I.V complexos paládio(II)

Para as sínteses dos complexos de paládio foi sintetizado o complexo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, que foi caracterizado e o seu espectro na região do infravermelho é mostrado na FIGURA 4.20. As atribuições foram realizadas de forma comparativa com compostos similares descritos na literatura (HECK, 1985) e encontram-se sumarizadas na TABELA 4.23. O espectro exibe várias bandas na região de 300-4000 cm^{-1} .

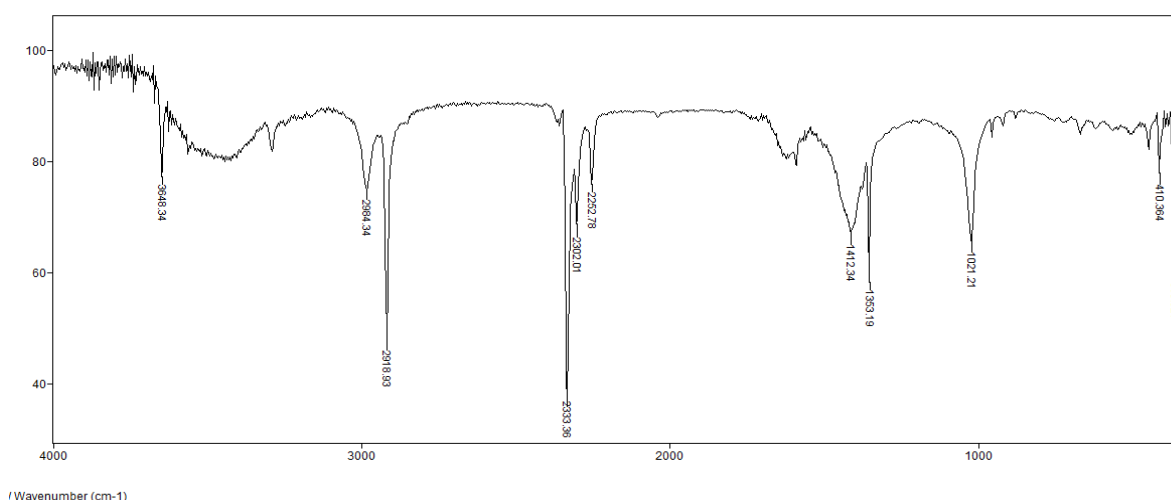


FIGURA 4.20 - Espectros de absorção na região do infravermelho para o precursor $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$.

TABELA 4.23 - Atribuições tentativas das principais frequências vibracionais no infravermelho para o precursor $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$.

Frequência/ cm^{-1}	Atribuição	Frequência/ cm^{-1}	Atribuição
* 3620-3300 <i>m</i>	$\nu_s(\text{O-H})$	1352 <i>m</i>	$\delta_s(\text{CH}_3)$
2982 <i>m</i>	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	1022 <i>F</i>	$\rho_r(\text{CH}_3)$
2916 <i>F</i>	$\nu_s(\text{CH}_3)$	956 <i>ob</i>	$\nu(\text{C-C})$
2328 <i>F</i>	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	447 <i>f</i>	$\delta(\text{C-C}\equiv\text{N})$
* 1630 <i>f</i>	$\delta(\text{H-O-H})$	411 <i>f</i>	$\delta(\text{C-C}\equiv\text{N})$
1406 <i>m</i>	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		

* Água adsorvida pelo KBr. Intensidades: *f* = fraco, *m* = médio, *F* = forte, *ob* = ombro.

A formação do complexo precursor é reforçada pela variação da frequência $\nu\text{C}\equiv\text{N}$, que na acetonitrila livre ocorre em 2266 cm^{-1} e no produto obtido em 2328 cm^{-1} . Um aumento significativo de 36 cm^{-1} no modo $\nu\text{C-C}$, que no ligante livre ocorre em 920 cm^{-1} , também contribui para confirmar a formação deste complexo.

Para os complexos de paládio com as bases de Schiff, podemos observar várias bandas na região de 300-4000 cm^{-1} . Assim como acontece para os

complexos mononucleares de cobre(II), várias bandas sofrem deslocamentos em relação aos ligantes livres, e outro fato importante observado é a ausência da banda atribuídas ao estiramento OH dos grupos hidroxila, os quais sofreram desprotonação para a coordenação do íon paládio(II). Na FIGURA 4.21 apresenta o espectro característico para o complexo mononuclear [Pd(t-Salcn)], os espectros dos demais complexos mononucleares de paládio(II) encontram-se representados no APÊNDICE.

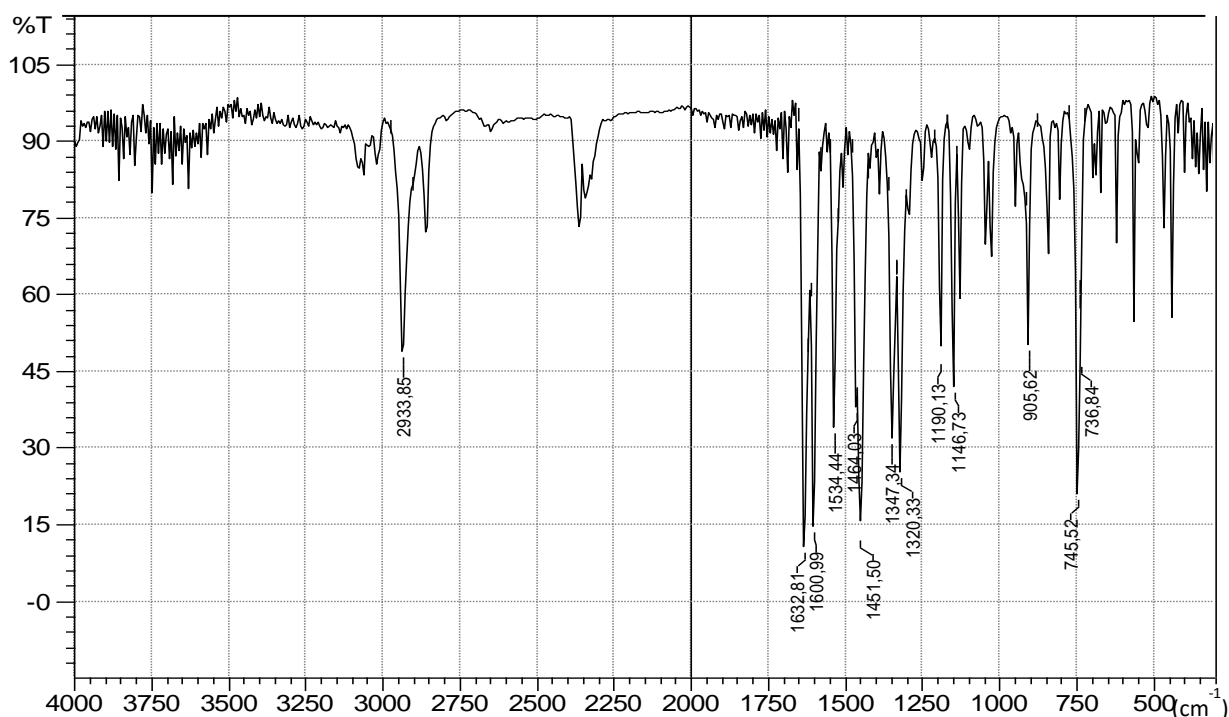


FIGURA 4.21 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o complexo [Pd(t-Salcn)].

Estes complexos também apresentam várias bandas na região de 4000 a 300 cm^{-1} . Encontramos o estiramento C=N na região de 1600-1639 cm^{-1} ; estes estiramentos sofrem certa influência da coordenação do nitrogênio ao íon paládio(II), para alguns dos complexos esta influência é mais pronunciada, por exemplo, para o complexo [Pd(t-4-DEA-Salcn)] este estiramento desloca-se para uma região de menor energia cerca de 20 cm^{-1} quando comparado com o do ligante livre. Outra mudança notada para as vibrações da ligação C=N é que para alguns ligantes livres esta vibração apresenta estiramentos assimétricos e assimétricos, mas depois da coordenação do centro metálico aparece apenas uma banda, como pode ser notado na FIGURA 4.22 que apresenta uma comparação entre o ligante livre t-5Metil(Salcn) e seu respectivo complexos de paládio o [Pd(t-5Metil-Salcn)]. Este fato pode ser

explicado pela aproximação dos valores da energia destes estiramentos devido a coordenação ao centro metálico.

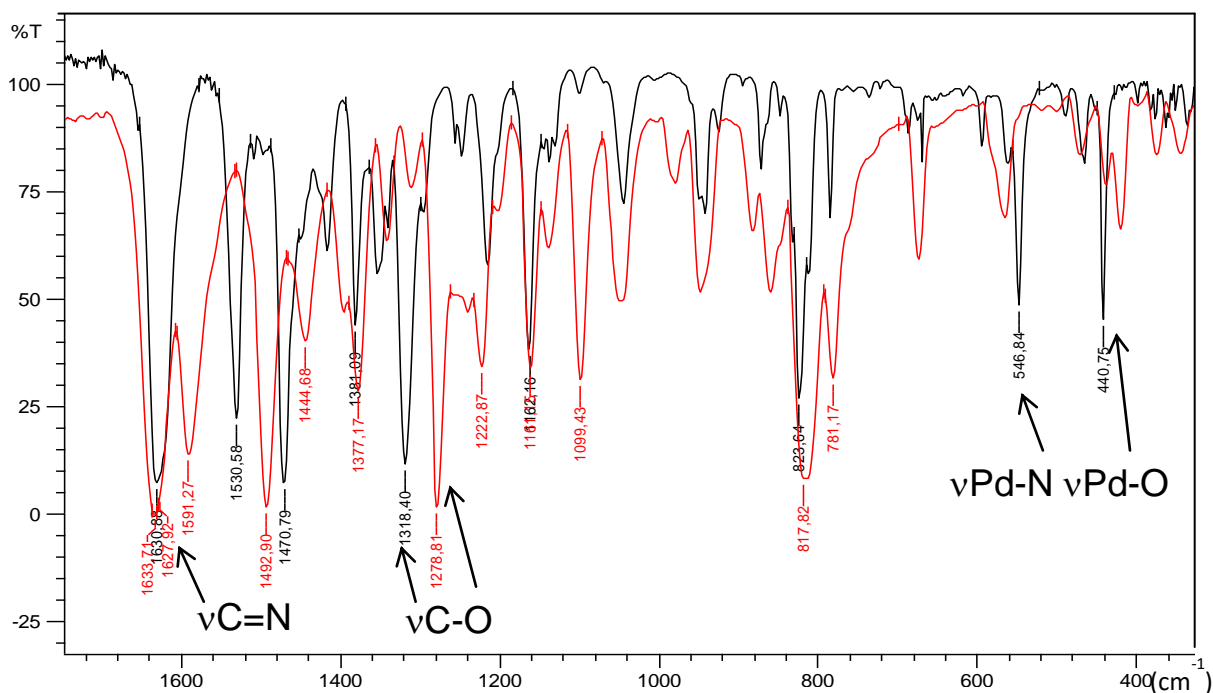


FIGURA 4.22 - Comparação entre o espectro vibracional do ligante livre t-5Metil(Salcn) (linha vermelha) e seu respectivo complexos de paládio o [Pd(t-5Metil-Salcn)] (linha preta) na região de 300cm^{-1} até 1700cm^{-1} .

Comparando o estiramento da ligação C-O, observamos que há um deslocamento para região de maior energia e alargamento da banda, quando comparamos os ligantes livres e seus respectivos complexos, este fato pode ser observado na FIGURA 4.22 onde a banda referente a este estiramento aparece na região de 1278cm^{-1} para o ligante livre e na região de 1318cm^{-1} para o complexo [Pd(t-5-Metil-Salcn)].

Outra característica importante que evidencia a formação dos complexos é o aparecimento das bandas em $532\text{-}591\text{cm}^{-1}$ e $430\text{-}472\text{cm}^{-1}$, referentes aos estiramentos das ligações Pd-N e Pd-O, respectivamente.

As atribuições tentativas das principais bandas observadas encontram-se sumarizadas na TABELA 4.24, sendo que as principais tendências observadas nos espectros dos demais complexos foram similares às discutidas anteriormente.

TABELA 4.24 - Alguns picos observados no espectro vibracional na região do infravermelho para os complexos mononucleares de paládio(II) e suas atribuições tentativas (FELÍCIO *et al.*, 1999; ARANHA *et al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et al.*, 2002; MOTA-SILVA, 2011).

Complexo	$\nu_{\text{ass}}\text{C=N}$	$\nu_{\text{sim}}\text{C=N}$	$\nu\text{C-N}$	$\nu\text{C-O}$	$\nu\text{Pd-N}$	$\nu\text{Pd-O}$
[Pd(<i>t</i> -Salcn)]	1632	1603	1387	1320	552,563	441,466
[Pd(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)]	1600	n.o.	1401	1315	602,542	430,445
[Pd(<i>t</i> -5-MeO-Salcn)]	1635	n.o.	1382	1311	549,591	442,468
[Pd(<i>t</i> -5-NO ₂ Salcn)]	1639	1600	1387	1318*	543,581	440,469
[Pd(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)]	1631	n.o.	1388	1321	548	440
[Pd(<i>t</i> -Naftil-Salcn)]	1618	n.o.	1398	1310	568	425,436
[Pd(<i>c</i> -Salcn)]	1628	n.o.	1397	1314	532,591	466,474
[Pd(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)]	1622	n.o.	1385	1311	538,575	463,471

*Banda também referente ao NO₂

4.4.1.2 - Espectros Eletrônicos no UV-Vis dos complexos de paládio(II)

Os espectros eletrônicos para os complexos de paládio foram obtidos em clorofórmio e em metanol; devido à baixa solubilidade para alguns deles, os mesmos que não foi possível obter soluções 10^{-3} mol L⁻¹ para obter a condutividade molar, foram feitas soluções de concentração 10^{-4} mol L⁻¹. Através da observação da FIGURA 4.23, que mostra os espectros eletrônicos em metanol do ligante *c*-Salcn e seu respectivo complexo [Pd(*c*-Salcn)], podemos notar algumas características que foram muito similares todos os complexos mononucleares de paládio(II). Para estes complexos observou-se que a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ referente ao cromóforo C=N desloca-se para menores comprimentos de onda em relação ao ligante livre, assim como há uma diminuição da sua absorvidade molar. Observou-se também um deslocamento, para maiores comprimentos de onda, da banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema benzênico. Os espectros dos demais complexos por apresentarem alta similaridade com o discutido são mostrados no APÊNDICE.

Uma mudança bastante evidente é o aparecimento de uma banda referente à transição de transferência de carga na região de 400 nm, que pode ser atribuída a transição $d \rightarrow \pi^*$, transição do orbital *d* do metal cheio para o orbital vazio antiligante π^* do grupo imina. Não foi possível a observação das três transições *d-d* permitidas por spin para estes complexos pois elas aparecem na mesma região de energia que as transições intensas de transferência de carga, ficando assim, sobrepostas a estas (KWIATKOWSKI & KWIATKOWSKI, 1980; FIGGIS *et al.*, 1987; BARWIOLEK *et al.*, 2013).

Esta hipótese é suportada pela teoria do campo ligante, segundo a qual a energia do campo ligante aumenta à medida que se desce em um grupo, assim nos espectros dos complexos [Pd(salcn)] as bandas d-d devem aparecer em regiões de energia mais elevadas quando comparados aos complexos análogos de níquel, e conseqüentemente sobrepostas às bandas de transferência de carga (SHRIVER & ATKINS, 1999)

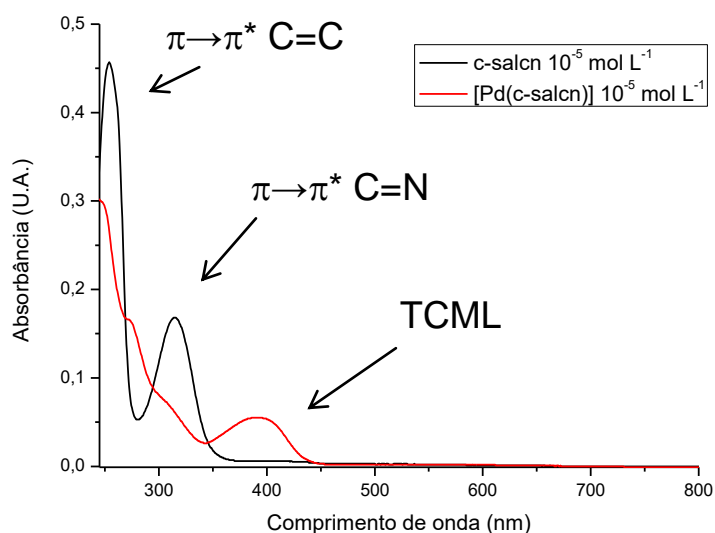


FIGURA 4.23 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta- visível para o ligante c-Salcn e seu respectivo complexo [Pd(c-Salcn)] na concentrações $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em Metanol a 25°C .

TABELA 4.25 - Atribuições tentativas para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta- visível para os complexos mononucleares de paládio(II) (SILVERSTEIN *et al.*, 1979; FELICIO *et al.*, 1999; BATLEY *et al.*, 1968; ZOLEZZI *et al.*, 1999; SIGNORINI *et al.*, 1996; MOTA-SILVA, 2011).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	TCML
	$\lambda(\epsilon_{\text{max}})$	$\lambda(\epsilon_{\text{max}})$	$\lambda(\epsilon_{\text{max}})$
[Pd(<i>t</i> -Salcn)]	250(27000)	320(5900)	400(5800) 414(6200)
[Pd(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)]	-	354(48400)	390(24800)
[Pd(<i>t</i> -5-MeO-Salcn)]	262(37000)	348(14400)	400(8000) 445(8300)
[Pd(<i>t</i> -5-NO ₂ Salcn)]	250(-)	-	376(-)
[Pd(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)]	260(28400)	320(5900)	410(6100) 427(6800)
[Pd(<i>t</i> -Naftil-Salcn)]	272(35000)	326(26200)	410(7140) 434(8380)
[Pd(<i>c</i> -Salcn)]	270(15200)	300(7500)	392(5020)
[Pd(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)]	258(28900)	320(6600)	410(6800) 428(7480)

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

Na TABELA 4.25 podemos observar que as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes ao cromóforo C=N, aparecem na região de 300 nm até 354nm para estes complexos.

Para estes complexos observa-se também uma banda $\pi \rightarrow \pi^*$ referente ao cromóforo C=C na região de 250 nm até 272nm. O aparecimento de uma banda na região de 376 nm até 445 nm é atribuída à transferência de carga do metal para o ligante. Como discutido anteriormente, não foi possível observar transições d-d uma vez que estas são de baixa absorvidade molar e aparecem na mesma região de energia das transições de transferência de carga de alta absorvidade molar.

4.4.1.3 - Espectros de RMN dos complexos de paládio(II)

A técnica de ressonância magnética pode ser utilizada quando trabalhamos com complexos diamagnéticos, os complexos de paládio se adequam a este requisito, uma vez que os íons paládio (II) são d^8 e os complexos são geralmente quadrado planares (PAVIA *et al.*, 2001; WILLARD, 1974). Os espectros de RMN podem ser interpretados de maneira comparativa com compostos que apresentam estruturas similares encontrados na literatura, e também atribuindo os deslocamentos químicos de acordo com a vizinhança.

4.4.1.4 - Análises dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN)

Os espectros dos complexos foram obtidos em CDCl_3 , sendo analisados de maneira comparativa com dados publicados (TOZZO, 2008; ROZWADOWSKI, 2002; FELÍCIO, 1999; ROMERA, 2007; BARWIOLEK *et al.*, 2013).

Nos espectros de ^1H RMN dos complexos observou-se que o singlete em cerca de 13,5 ppm atribuído aos hidrogênios ligados ao oxigênio no ligante livre, desaparecem com a formação do complexo, indicando a desprotonação da hidroxila devido a formação da ligação Pd-O. De acordo com a literatura, atribui-se ao hidrogênio ligado ao grupo imina $-\text{N}=\text{C}(\text{H})-$ os sinais na região entre 7,95 e 8,67 ppm, nos espectros de ^1H RMN dos ligantes, para os complexos estes sinais se deslocam para uma região de maior blindagem eletrônica, entre 7,35 e 7,56 ppm, com deslocamento devido a coordenação ($\Delta_{\text{coordenação}} = \Delta_{\text{complexo}} - \Delta_{\text{ligantelivre}}$) de -0,63, -0,57, -0,63, -0,83, e -0,84 para os complexos $[\text{Pd}(\text{t-4-DEA-Salcn})]$, $[\text{Pd}(\text{t-5-Metil-Salcn})]$, $[\text{Pd}(\text{c-5-Metil-Salcn})]$, $[\text{Pd}(\text{t-Salcn})]$ e $[\text{Pd}(\text{c-Salcn})]$, respectivamente. Podemos observar que a presença de grupos doadores eletrônicos diminuiu o deslocamento devido à coordenação.

Os sinais na região de 7,3 a 6,3 ppm foram atribuídos os deslocamentos químicos para os hidrogênios do anel aromático, condizentes com os

dados da literatura que atribui a faixa de 7,6 a 6,8 ppm à região dos hidrogênios aromáticos. O sinal atribuído aos hidrogênios ligados ao carbono do cicloexano vizinho ao nitrogênio imínico também sofrem deslocamento, só que para região de menor blindagem maiores eletrônica, após a coordenação do Pd-N-C, com deslocamentos devido a coordenação por exemplo para os complexos [Pd(t-Salcn)] e [Pd(c-Salcn)], de 0,25 ppm e 0,28 ppm, respectivamente.

Os sinais entre 1,47-2,03 foram atribuídos aos outros hidrogênios do cicloexano. Como a concentração dos complexos é baixa, em alguns dos espectros aparece um sinal na região de 1,60 ppm que é referente à água residual presente no CDCl_3 , assim como o sinal residual do CHCl_3 presente no CDCl_3 na região de 7,28 ppm. Os espectros de ^1H RMN obtido para os complexos de paládio(II) são mostrados nas FIGURAS 4.24 até 4.26.

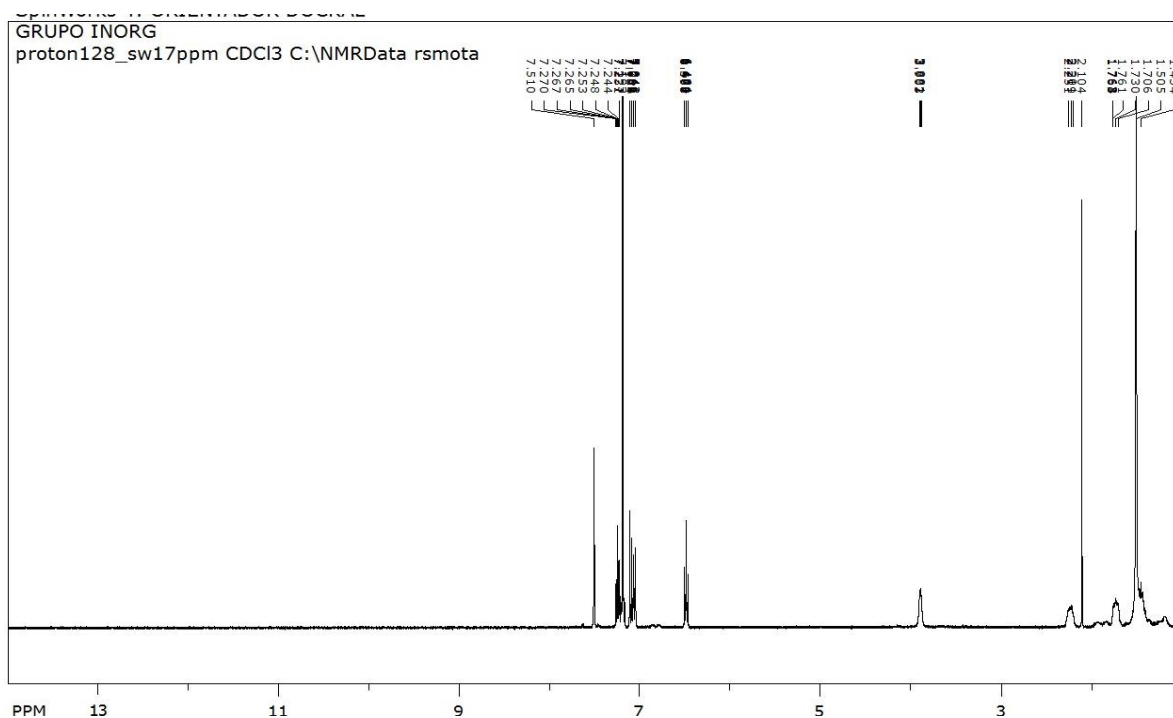


FIGURA 4.24 - Espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{Pd}(\text{c-salcn})]$ utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

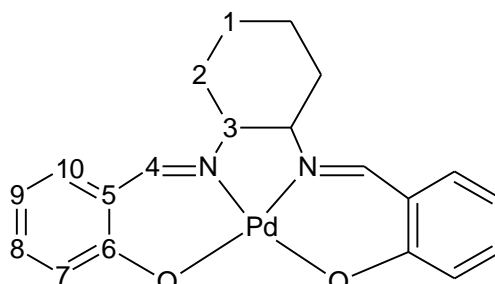


TABELA 4.26 - Deslocamento dos H dos ligantes cis e t-salcn e dos complexos de paládio (II) em CDCl_3 .

	δ OH	δ C4-H	δ fenil	δ C3-H	δ C2-C1-H
t-Salcn	13,34(s)	8,28(s)	6,77-7,26(m)	3,28-3,35(m)	1,47-1,98(m)
$[\text{Pd}(\text{t-Salcn})]$	-	7,45(s)	6,43-7,25(m)	3,57-3,55(m)	1,33-2,51 (m)
c-Salcn	13,47(s)	8,35(s)	6,83-7,25(m)	3,62-3,60(m)	1,49-2,03(m)
$[\text{Pd}(\text{c-Salcn})]$	-	7,51(s)	6,46-7,27(m)	3,89(m)	1,43-2,25(m)

SpinWorks 4: ORIENTADOR DOCKAL

GRUPO INORG

proton64_sw22ppm CDCl3 C:\NMRData rsmota

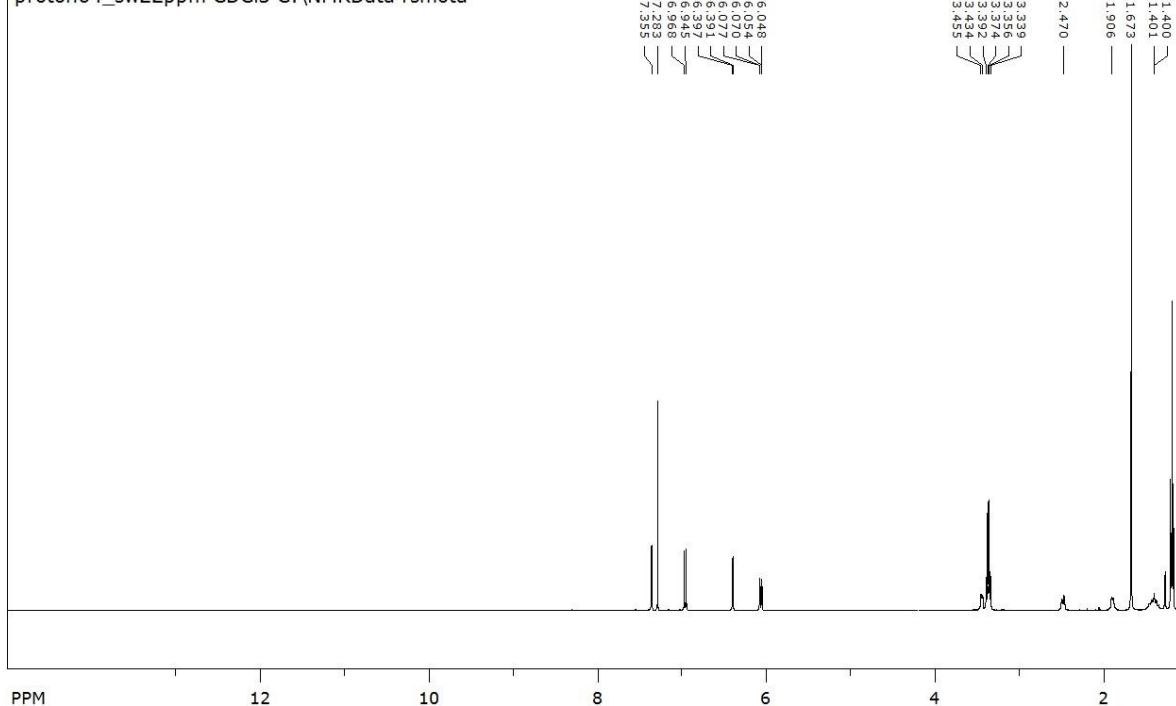


FIGURA 4.25 - Espectro de RMN ¹H do ligante [Pd(*t*-4-DEA-Salcn)] utilizando como solvente CDCl₃ e como padrão interno TMS.

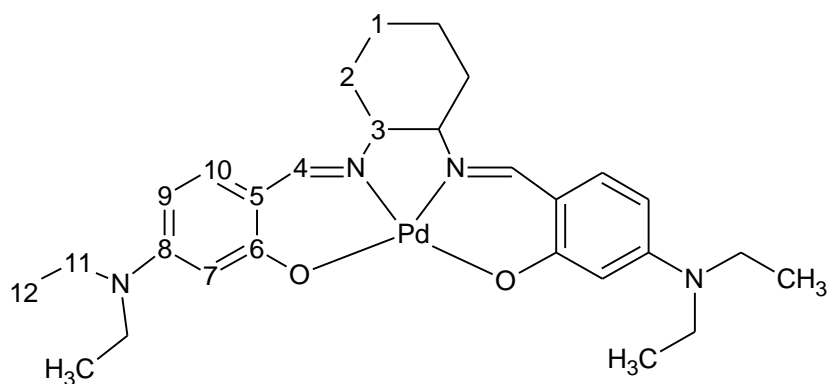


TABELA 4.27 - Deslocamento dos H dos complexos *cis* e *t*-4-DEA(Salcn) em CDCl₃

	δ OH	δC4-H	δfenil	δC11H ₂	δC12H ₃	δC3-H	δC2-C1-H
[Pd(<i>t</i> -4-DEA(Salcn)]	-	7,35(s)	6,04-7,28(m)	3,33-3,39(mc)	1,17-1,20(mc)	3,43-3,45(m)	1,27-2,49(m)

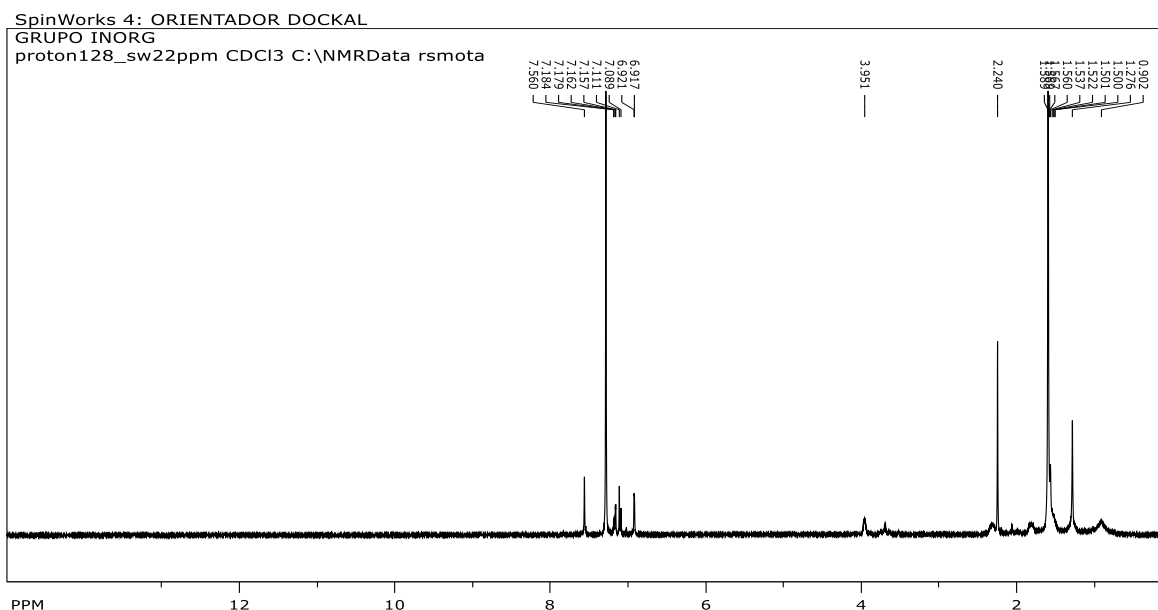


FIGURA 4.26 - Espectro de RMN 1H do ligante [Pd(c-5-Metil-Salcn)] utilizando como solvente CDCl₃ e como padrão interno TMS.

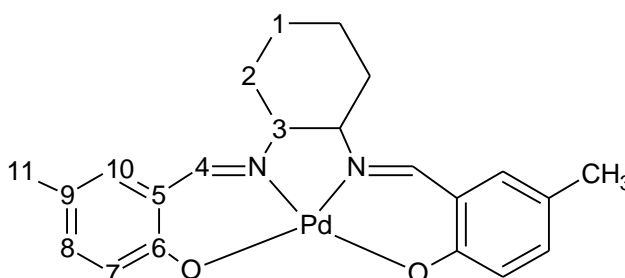


TABELA 4.28 - Deslocamento dos H dos complexos cis e trans [Pd(5-Metil-Salcn)] em CDCl₃.

	δ OH	δ C4-H	δ fenil	δ -C11H ₃	δ C3-H	δ C2-C1-H
[Pd(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)]	-	7,65(s)	6,94-7,54(m)	2,24(s)	3,69(m)	1,28-2,05 (m)
[Pd(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)]	-	7,56(s)	6,91-7,00(m)	2,24(s)	3,95(mc)	1,27-2,30(m)

4.4.1.5 - Análises dos espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (¹³C RMN)

Os espectros de ¹³C RMN para os complexos foram obtidos nos solventes de maior solubilidade; entretanto, devido a baixa solubilidade não foi possível obter os espectros de ¹³C para todos os complexos. Sendo analisados de maneira comparativa com dados publicados (TOZZO, 2008; ROZWADOWSKI, 2002; FELÍCIO, 1999; ROMERA, 2007). Na TABELA 2,29 encontramos os valores de deslocamentos químicos bem próximos quando comparamos o ligante e o complexo.

O sinal que sofre a maior influência da coordenação é o do carbonos 6 que desloca cerca de 10 ppm para uma região de maior blindagem eletrônica.

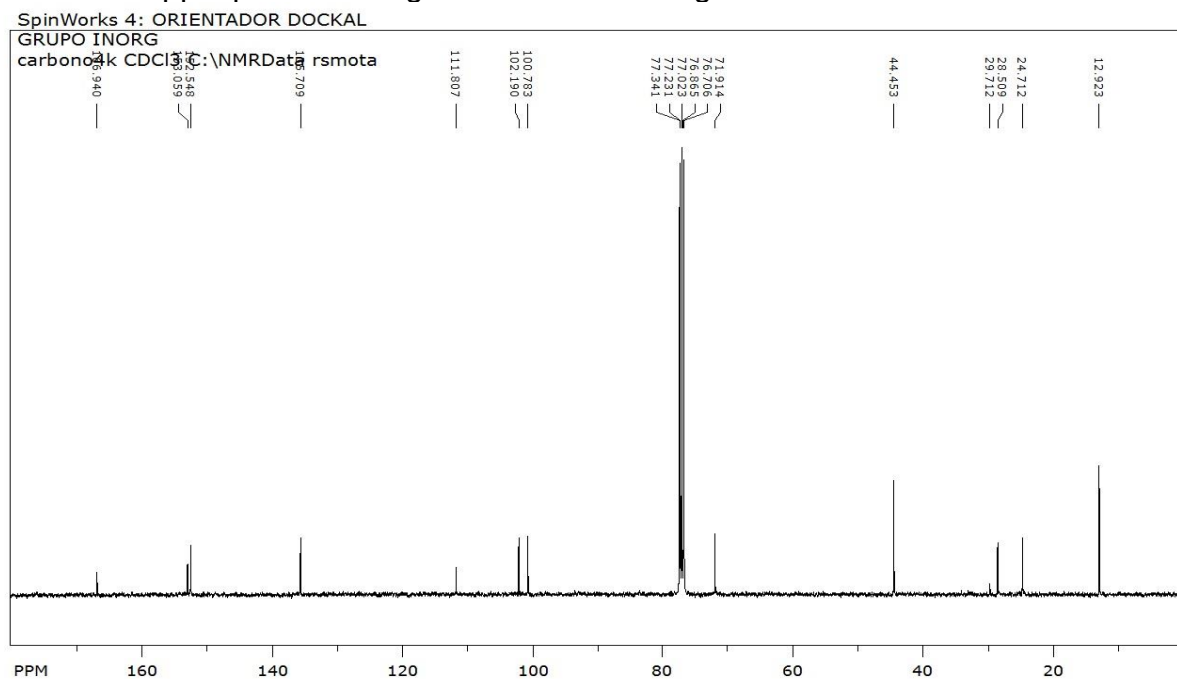


FIGURA 4.27- Espectro de RMN ^{13}C do ligante $[\text{Pd}(t\text{-4DEA-Salcn})]$ utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

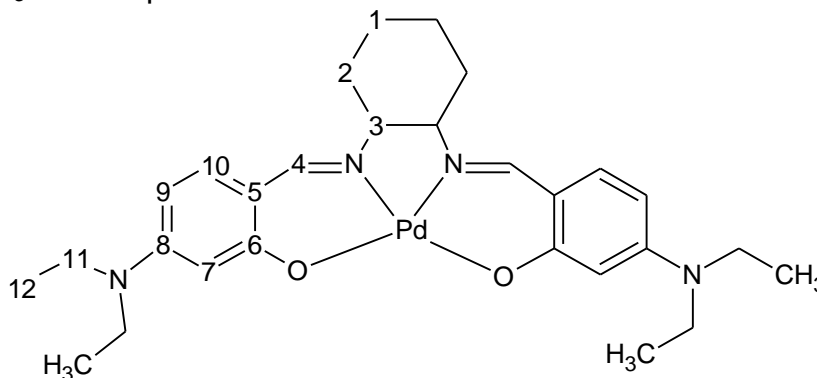


TABELA 4.29 - Deslocamento dos ^{13}C do complexo $[\text{Pd}(t\text{-4DEA-Salcn})]$ em CDCl_3 comparado com os do ligante.

C	Complexo $\delta^{13}\text{C}$	Ligante $\delta^{13}\text{C}$
1	24,7	24,3
2	28,5	33,2
3	71,9	70,7
4	166,9	166,1
5	111,8	108,3
6	153,0	162,7
7	100,8	98,1
8	152,5	151,4
9	102,2	102,9
10	135,7	133,0
11	44,5	44,4
12	12,9	12,7

4.4.1.6 – Difração de raios X de monocristal

Foi feita a determinação da estrutura para o complexo [Pd(c-Salcn)] por difração de raios X e os principais dados cristalográficos para o composto estão listados na TABELA 4.30. A obtenção do monocristal para este complexo foi feita pela evaporação lenta de uma solução do complexo em Clorofórmio.

TABELA 4.30 - Principais dados cristalográficos para o complexo [Pd(c-salcn)].

Identifier	mo_wilmo_pd1_0m
Formula	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ Pd
Space Group	P c a b
Cell Lengths	a 10.530 b 13.860 c 23.880
Cell Angles	α 90.00 β 90.00 γ 90.00
Cell Volume	3485.19
Z, Z'	Z : 8 Z' : 0
R-Factor (%)	4.55
Temperature (K)	Room Temp.(283-303)
Reduced Cell Lengths	a 10.53 b 13.86 c 23.88
Reduced Cell Angles	α 90 β 90 γ 90
Reduced Cell Volume	3485.19

Este complexo possui geometria quadrado planar levemente distorcida, a qual pode ser comprovada observando se os ângulos de ligação mostrados na TABELA 4.31. Os principais comprimentos de ligação são mostrados na TABELA 4.32.

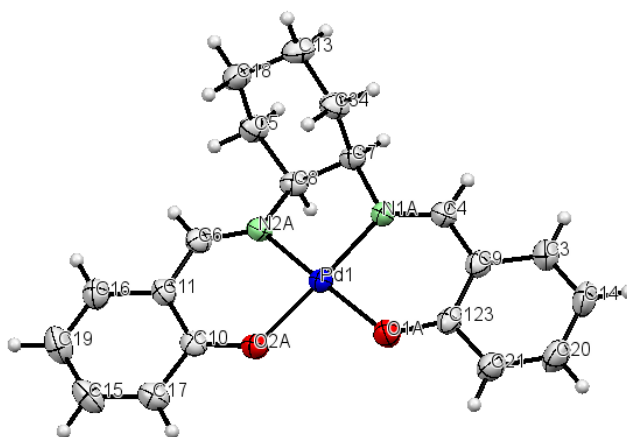


FIGURA 4.28 - Representação ORTEP para o complexo [Pd(c-Salcn)].

A geometria quadrado planar levemente distorcida pode ser verificada pelos ângulos N2A-Pd1-O1A 175,7° e O2A-Pd1-N1A 171,8° que deveriam ser de 180° cada um, e dos outros ângulos mostrados na TABELA 4.31, que deveriam ser 90°, quando consideramos a geometria quadrado planar perfeita. Este desvio pode

ser causado pela ponte ciclohexanodiamina, que sendo curta, causa uma compressão no ângulo entre os nitrogênios.

TABELA 4.31 - Principais ângulos ($^{\circ}$) interatômicos para o complexo [Pd(c-Salcn)].

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ângulo ($^{\circ}$)
N2A	Pd1	O2A	94.45
N2A	Pd1	O1A	175.70
N2A	Pd1	N1A	83.9
O2A	Pd1	O1A	87.76
O2A	Pd1	N1A	178.0
O1A	Pd1	N1A	93.9

TABELA 4.32 - Principais comprimentos de ligação (\AA) para o complexo [Pd(c-Salcn)].

Ligação	Comprimento ligação (\AA)
Pd1-N2A	1.991
Pd1-O2A	2.020
Pd1-O1A	2.019
Pd1-N1A	1.978

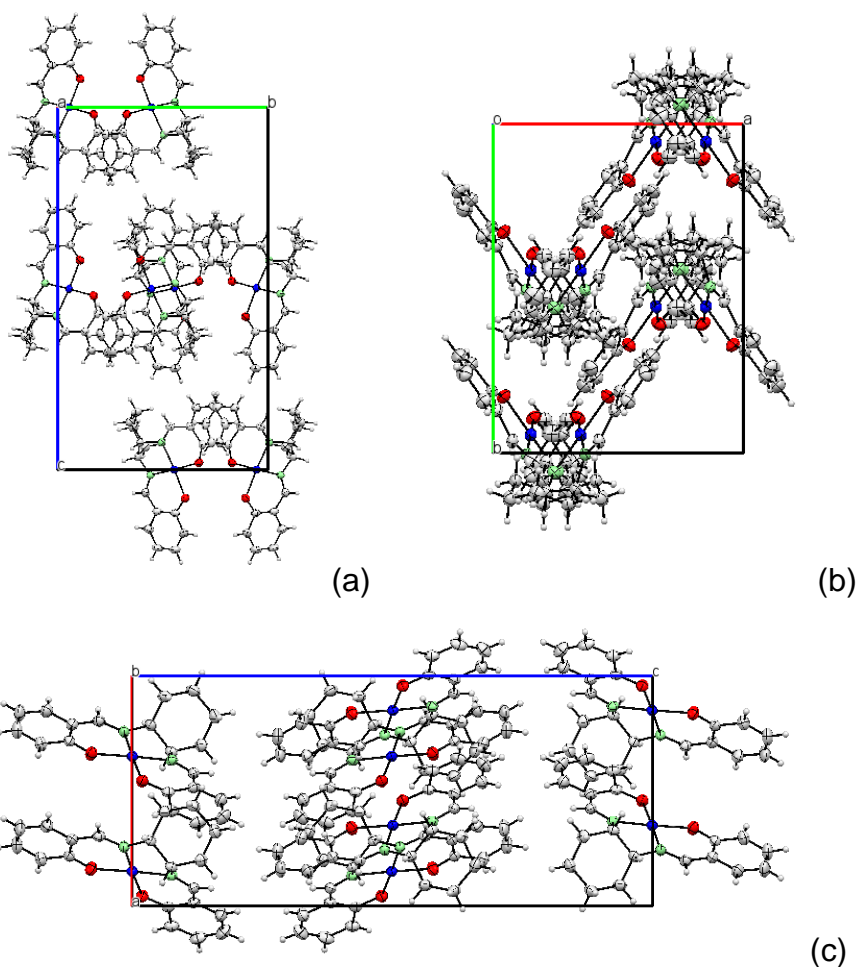


FIGURA 4.29 - Representação ORTEP para o empacotamento da cela unitária para o complexo: (a) eixo **a** perpendicular ao plano; (b) eixo **c** perpendicular ao plano; (c) eixo **b** perpendicular ao plano.

4.5 - Complexos de cobre(II) com bases de Schiff tridentadas

Para a síntese dos complexos mononucleares assimétricos foi necessário a síntese de seus precursores tridentados. A síntese dos ligantes tridentados livres apresenta-se difícil e com rendimentos baixos; entretanto, a síntese de seus complexos tridentados apresenta metodologia fácil e bem conhecida, sendo necessário que seja obedecido a ordem de adição dos reagentes e também a temperatura do meio reacional. Obedecidas estas premissas obtêm-se os complexos tridentados com rendimentos altos (COSTES e FERNADEZ-GARCIA, 1995; COSTES et al., 1995). As sínteses dos complexos assimétricos poderiam ter sido realizadas à partir do complexo tridentado sem substituinte, mas para facilitar a caracterização e também para a utilização destes complexos em trabalhos futuros foram sintetizados os complexos tridentados com substituintes. A seguir serão apresentados os resultados para a caracterização da série de 6 complexos tridentados obtidos. As estruturas dos complexos tridentados se encontram representadas na FIGURA 4.30.

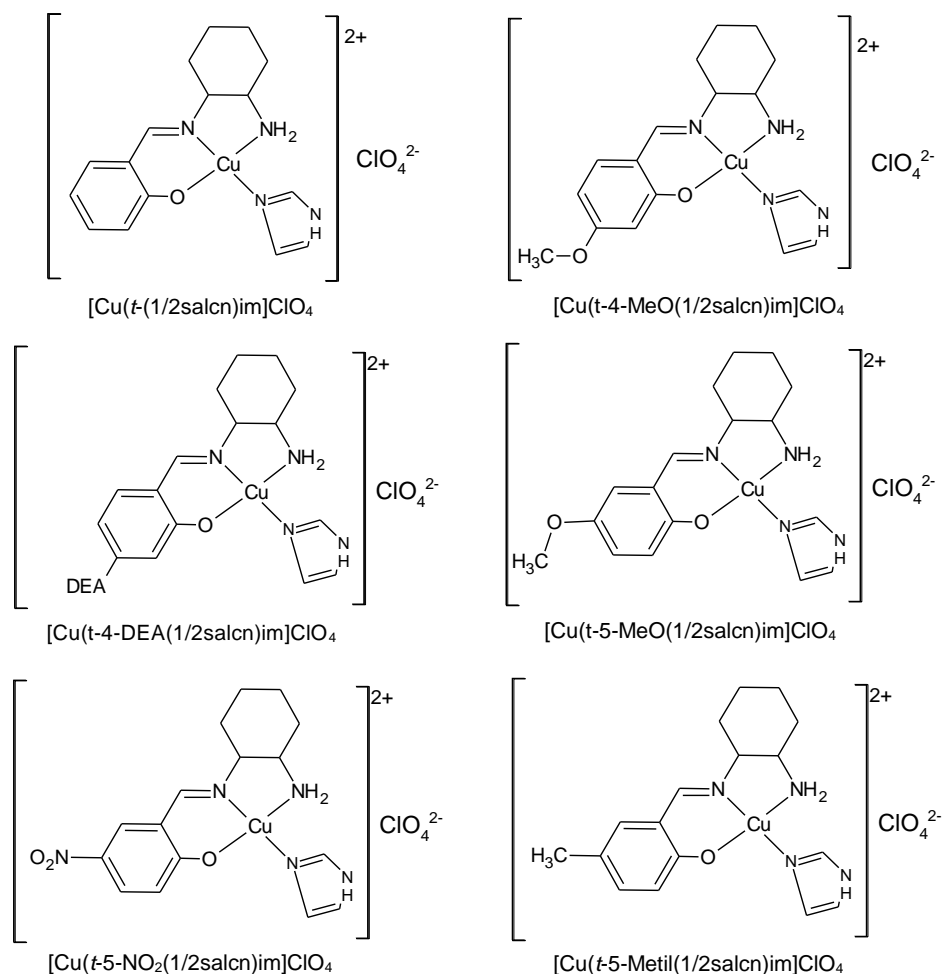


FIGURA 4.30- Visão esquemática dos complexos tridentados sintetizados.

Os complexos tridentados sintetizados mostraram-se estáveis quando expostos ao ar e em solução. Os rendimentos obtidos são considerados altos e estão na faixa dos 80-95%. A TABELA 4.33 sumariza os dados gerais dos complexos obtidos, tais como coloração, rendimentos e pontos de fusão.

As medidas de ponto de fusão foram realizadas com extrema cautela, medida de segurança, uma vez que os complexos possuem como contra íon o ânion perclorato que tem a tendência em ser explosivo. Assim, utilizou-se amostras mínimas dos compostos para a análise. Não houve fusão, uma vez que todos se degradam em temperaturas acima dos 150°C. Estes complexos ainda não possuem análise elementar pelos mesmos motivos descritos anteriormente para os demais compostos.

TABELA 4.33 - Resultados de Rendimento da Síntese e Análise Elementar para os complexos tridentados.

Complexo Tridentado	M.M. (g/mol)	Cor	P.F. (°C)	Rend. (%)
[Cu(<i>t</i> -(1/2salcn)im)ClO ₄]	448,36	Roxo	>150d	81
[Cu(<i>t</i> -4-MeO(1/2salcn)im)ClO ₄]	478,38	Roxo	>180d	73
[Cu(<i>t</i> -4-DEA(1/2salcn)im)ClO ₄]	519,48	Marrom	>210d	70
[Cu(<i>t</i> -5-MeO(1/2salcn)im)ClO ₄]	478,38	Roxo	>200d	90
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ (1/2salcn)im)ClO ₄]	493,36	Roxo	>200d	89
[Cu(<i>t</i> -5-Metil(1/2salcn)im)ClO ₄]	462,38	Roxo	>200d	85

d- Degradação;

Testou-se a solubilidade dos complexos utilizando uma série de solventes orgânicos polares e apolares. Os resultados para este teste encontram-se na TABELA 4.34. Este teste nos auxiliou na escolha do melhor solvente para a caracterização em solução dos compostos. Os complexos apresentaram solubilidade na maioria dos solventes, sendo mais solúvel em DMSO, sendo pouco solúveis em clorofórmio e água, e insolúveis em tolueno.

TABELA 4.34 - Dados de solubilidade complexos tridentados.

Composto	Solvente						
	H ₂ O	EtOH	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
[Cu(<i>t</i> -(1/2salcn)im)ClO ₄]	PS	PS	S	I	S	S	I
[Cu(<i>t</i> -4-MeO(1/2salcn)im)ClO ₄]	PS	PS	S	I	S	S	I
[Cu(<i>t</i> -4-DEA(1/2salcn)im)ClO ₄]	PS	S	S	I	S	S	I
[Cu(<i>t</i> -5-MeO(1/2salcn)im)ClO ₄]	PS	S	S	I	S	S	PS
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ (1/2salcn)im)ClO ₄]	PS	S	S	I	S	S	I
[Cu(<i>t</i> -5Metil-(1/2salcn)im)ClO ₄]	PS	S	S	I	S	S	I

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

As medidas de condutividades molares foram obtidas à temperatura de 25°C, utilizando soluções dos complexos em DMSO de concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, e utilizando como branco o solvente dimetilsulfóxido. Os dados apresentados na TABELA 4.35 nos mostram que os complexos com ligantes tridentados apresentam condutividade entre 20-30 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹ em DMSO, dados da literatura (GEARY, 1971) descrevem como eletrólito 1:1 em DMSO compostos que apresentam condutividade molar entre 20 - 62 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹, logo os complexos comm ligantes tridentados apresentam caráter de eletrólito 1:1; essa característica evidencia que os complexos são carregados e possuem um contra íon, que nesse caso é o íon perclorato.

TABELA 4.35 - Condutividades Molares obtidas para os complexos com ligantes tridentados na concentração 1×10^{-3} mol L⁻¹ em DMSO a temperatura de 25°C.

Composto	Condutividade DMSO (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
[Cu(<i>t</i> -(1/2salcn)im)ClO ₄	20,9
[Cu(<i>t</i> -4-MeO(1/2salcn)im)ClO ₄	22,3
[Cu(<i>t</i> -4-DEA(1/2salcn)im)ClO ₄	20,7
[Cu(<i>t</i> -5-MeO(1/2salcn)im)ClO ₄	24,3
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ (1/2salcn)im)ClO ₄	24,8
[Cu(<i>t</i> -5-Metil(1/2salcn)im)ClO ₄	30,1

4.5.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para os complexos com ligantes tridentados na região compreendida entre 4000 e 300 cm⁻¹ utilizando pastilhas de KBr na proporção amostra/KBr 1/100 apresentam diversas bandas. Nas FIGURAS 4.31 e 4.32 podemos observar os espectros vibracionais para o composto [Cu(*t*-(1/2salcn)im)ClO₄ em uma visão geral e em uma visão privilegiando a região de menor energia, respectivamente. As atribuições foram realizadas de forma comparativa com compostos similares descritos na literatura (COSTES e FERNADEZ-GARCIA, 1995; COSTES et al., 1995). Algumas diferenças podem ser vistas quando se comparam os complexos com ligantes tetradentados simétricos e os com ligantes tridentados.

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).

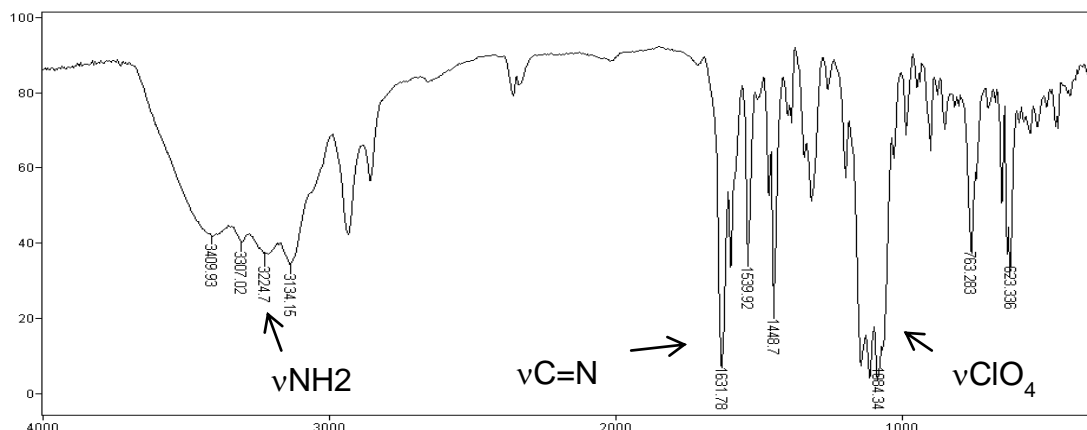


FIGURA 4.31 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo $[\text{Cu}(\text{t}-(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$.

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} .

Outro aspecto observado pela análise dos espectros foi a presença de bandas na região de 3050 – 3400 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação NH_2 . Compostos apresentam esse grupo geralmente possuem duas bandas geralmente finas, decorrentes dos estiramentos da ligação livre N–H (SILVERSTEIN, 1979; COSTES e FERNADEZ-GARCIA, 1995; COSTES et al., 1995).

Pode ser observado também nos espectros dos complexos a existência de uma banda na região de 3650 – 3450 cm^{-1} correspondente aos estiramentos assimétricos de grupo OH provenientes da H_2O . Entre as regiões 3100 – 2800 cm^{-1} aparecem diversas bandas de baixas e médias intensidades que são atribuídas para os estiramentos C-H de CH , CH_2 e CH_3 alifáticos e CH aromáticos.

A frequência para o estiramento C=N ocorre na região de 1623 – 1590 cm^{-1} para os complexos similares, para estes complexos esta banda apresenta-se mais estreita do que quando comparado com os complexos tetradentados de cobre(II). O deslocamento desta banda nos complexos substituídos para regiões de

menor ou maior frequência evidencia o efeito causado pela adição de grupos doadores ou retiradores eletrônicos.

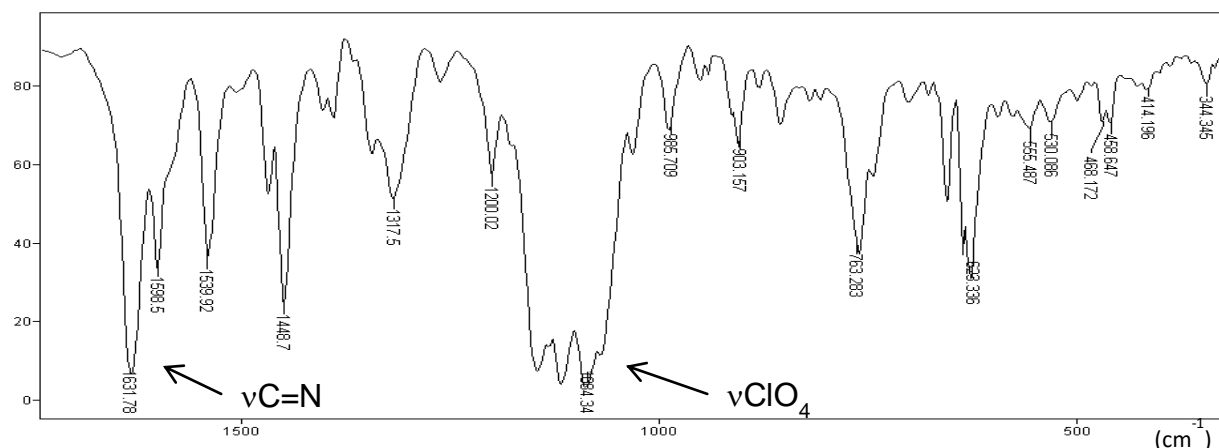


FIGURA 4.32 - Espectros de infravermelho na região de 300cm^{-1} até 1700cm^{-1} para o complexo $[\text{Cu}(t-(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$.

Outro aspecto característico de formação de complexo são as bandas na região de menor energia, características das ligações Cu-N e Cu-O. As deformações para as ligações do cobre com os nitrogênios são encontradas na faixa entre $625\text{-}575\text{ cm}^{-1}$ e com os oxigênios na faixa entre $485\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ (DOS SANTOS, 2007). A TABELA 4.36 sumariza as atribuições tentativas das bandas de absorção na região do infravermelho para os complexos tridentados obtidos.

TABELA 4.36 - Atribuições tentativas das principais bandas (em cm^{-1}) observadas para os complexos tridentados sintetizados com base em comparação dos dados da literatura (MARVEL et al., 1956; SILVERSTEIN, 1979; COSTES e FERNADEZ-GARCIA, 1995; COSTES et al., 1998; DANHESVAR et al., 2003; LINDER, 2001; UENO e MATEL, 1956; CAVALHEIRO et al., 2001; DOS SANTOS, 2007).

Complexo	$\nu\text{N-H}$	$\nu_{\text{ass}}\text{C=N}$	νClO_4	$\nu\text{C-O}$	$\nu\text{Cu-N}$	$\nu\text{Cu-O}$
$[\text{Cu}(t-(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$	3409; 3145	1632	1067	1325	559	467
$[\text{Cu}(t-4\text{-MeO}(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$	3147	1619	1071	1315	545	466
$[\text{Cu}(t-4\text{-DEA}(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$	3121	1600	1068	1308	562	461
$[\text{Cu}(t-5\text{-MeO}(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$	3108	1635	1067	1323	567	473
$[\text{Cu}(t-5\text{-NO}_2(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$	3140	1646	1087	1318*	569	465
$[\text{Cu}(t-5\text{-Metil}(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$	3319; 3152	1626	1074	1317	530	468

*Aumento de intensidade devido ao estiramento da ligação N=O.

4.5.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Foram obtidos espectros eletrônicos dos complexos com ligantes tridentados em DMSO na faixa de 270 a 1100 nm, sendo os espectros na região do ultravioleta-visível dos complexos analisados de maneira comparativa com dados publicados para estruturas semelhantes (ROMERA, 2007; DE PAULO, 2011). Pode se observar os espectros eletrônicos para os complexos tridentados nas FIGURAS 4.33 até 4.38.

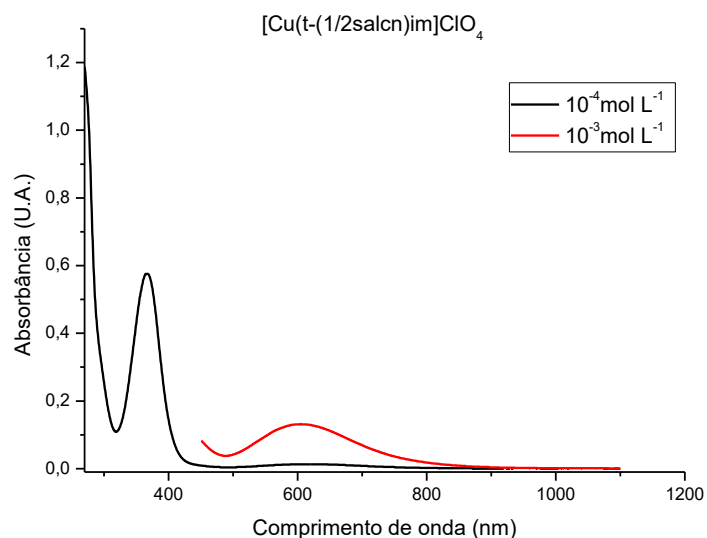


FIGURA 4.33 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{t}-(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4]$ em duas concentrações. Solvente: DMSO.

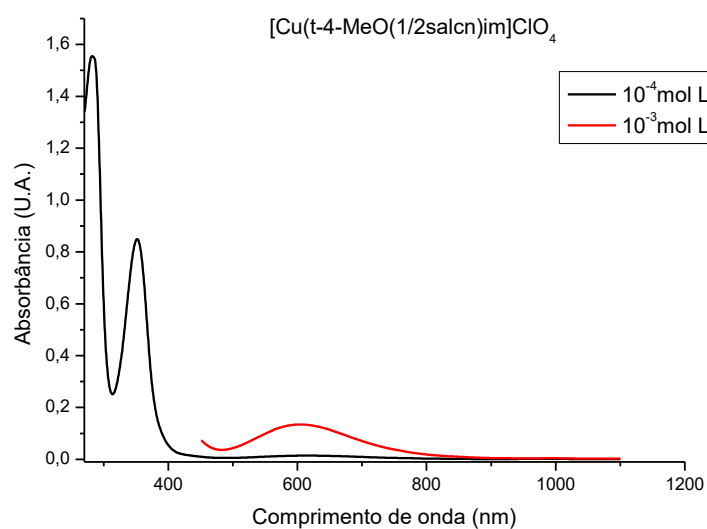


FIGURA 4.34 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{t}-4\text{-MeO}(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4]$ em duas concentrações. Solvente: DMSO.

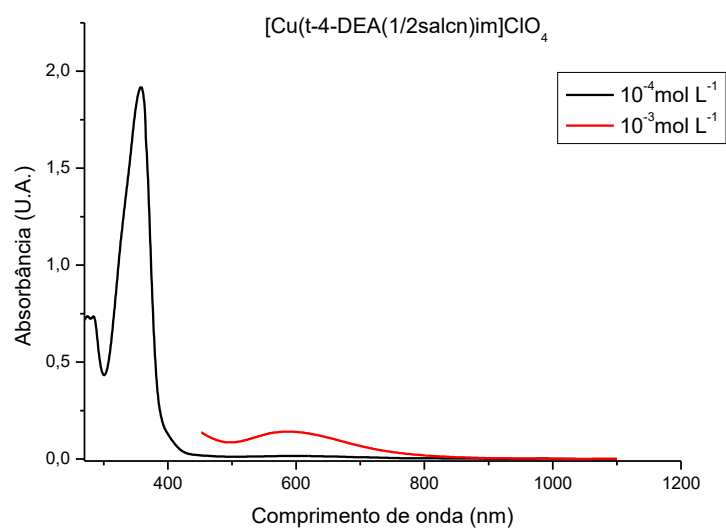


FIGURA 4.35 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{t-4-DEA}(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$ em duas concentrações. Solvente: DMSO.

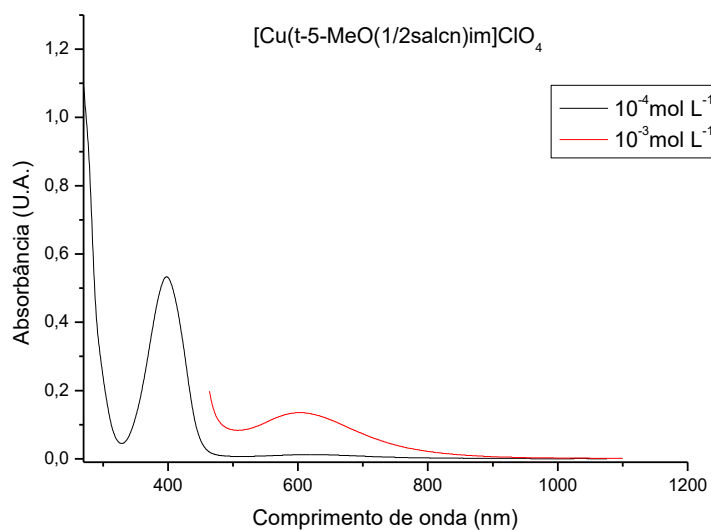


FIGURA 4.36 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{t-5-MeO}(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$ em duas concentrações. Solvente: DMSO.

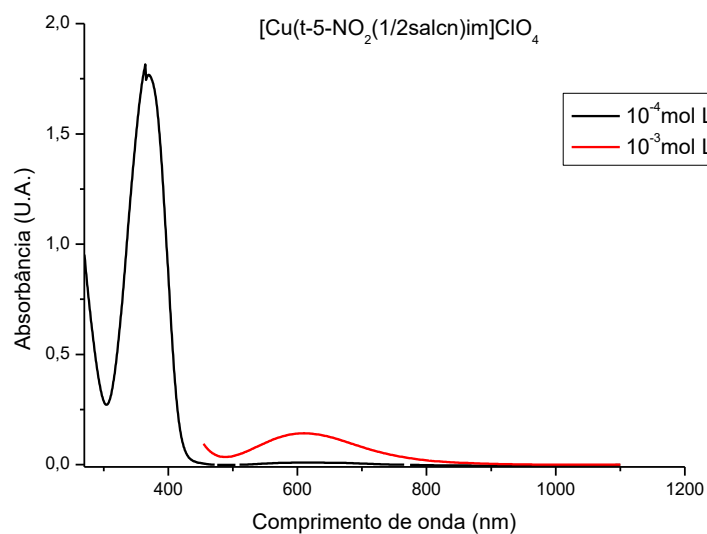


FIGURA 4.37 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{t-5-NO}_2(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$ em duas concentrações. Solvente: DMSO.

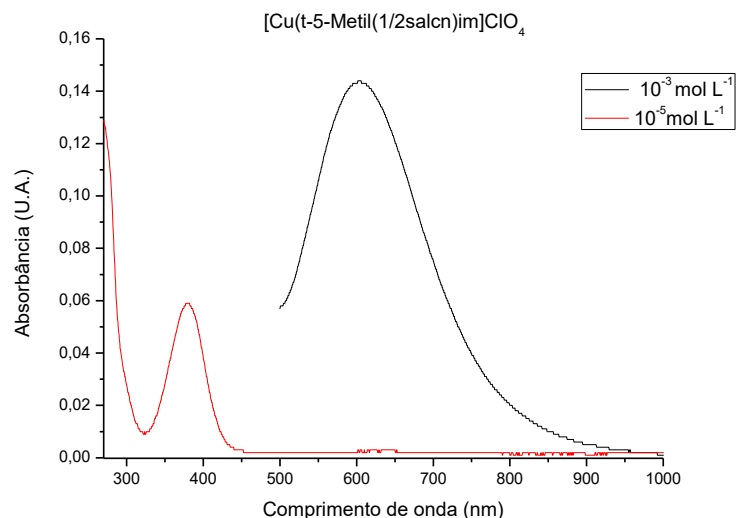


FIGURA 4.38 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{t-5-Metil}(1/2\text{salcn})\text{im})\text{ClO}_4$ em duas concentrações. Solvente: DMSO.

Foram observadas bandas nas regiões entre 300 a 400 nm que seriam atribuídas a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo (C=N). Nos complexos de maneira geral, essa banda sofre deslocamento e aumento da intensidade devido a adição dos substituintes. O grupo imina apresenta um par de elétrons disponível para coordenação, e a transição aparece em torno de 400nm quando se tem o ligante livre, no complexo essa transição não é observada.

Observou-se bandas em torno de 600nm, estas bandas que podem ser atribuídas às transições $d \rightarrow d$. Observou-se apenas uma banda alargada e de baixa intensidade, 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 Δo .

Quando comparamos os complexos com ligantes sem substituinte com os complexos com ligantes com substituintes, pode-se observar o efeito do mesmo pelo aumento de intensidade dessa absorção do cromóforo C=N, no composto [Cu(*t*-(1/2salcn)im)ClO₄] essa banda tem absorvidade molar de 5700 L. mol⁻¹cm⁻¹, já para o complexo [Cu(*t*-5-NO₂(1/2salcn)im)ClO₄] essa transição tem absorvidade molar de 17680 L mol⁻¹cm⁻¹. Também pode se observar o efeito do substituinte pelo deslocamento da absorção para maiores ou menores frequências para os outros substituintes.

Os valores do comprimento de onda, absorbância, absorvidade molar e atribuições para os complexos tridentados estão resumidos nas TABELA 4.37.

TABELA 4.37 - Bandas de Absorção na região do Ultravioleta-visível, absorvidades molares máximas dos complexos tridentados (ROMERA, 2007; DE PAULO, 2011).

Complexo	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ C=N	d-d
	λ (ϵ_{max})	λ (ϵ_{max})	λ (ϵ_{max})
[Cu(<i>t</i> -(1/2salcn)im)ClO ₄]	-	367(5700)	605(132)
[Cu(<i>t</i> -4-MeO(1/2salcn)im)ClO ₄]	281(15500)	352(8400)	601(130)
[Cu(<i>t</i> -4-DEA(1/2salcn)im)ClO ₄]	284(7360)	357(19100)	584(140)
[Cu(<i>t</i> -5-MeO(1/2salcn)im)ClO ₄]	-	397(5330)	603(135)
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ (1/2salcn)im)ClO ₄]	-	369(17680)	610(143)
[Cu(<i>t</i> -5-Metil(1/2salcn)im)ClO ₄]	-	379(5780)	604(144)

4.6 - Dados gerais da caracterização dos complexos com ligantes tetradentados assimétricos

A síntese dos complexos assimétricos do tipo salen é de fácil execução para maioria dos compostos sintetizados, e foi feita com base em procedimentos já publicado (COSTES & FERNANDEZ-GARCIA, 1995). A visão esquemática dos complexos mononucleares assimétricos sintetizados está representada na FIGURA 4.39.

A reação mostrou-se bastante rápida, sendo que em alguns casos a precipitação do produto ocorre instante depois da adição do salicilaldeído sem substituinte no meio reacional. A síntese do complexo [Cu(*t*-Naftil(1/2)salcn)] foi

realizada reagindo o complexo tridentado sem substituinte com o Naftilaldeído. Os rendimentos apresentados são consideravelmente altos. Observou-se variações nos valores obtidos para os rendimentos de cada sólido, devido à diferença de solubilidade dos compostos. Na TABELA 4.38 estão sumarizados os dados obtidos para os rendimentos, ponto fusão e coloração para esta série de complexos.

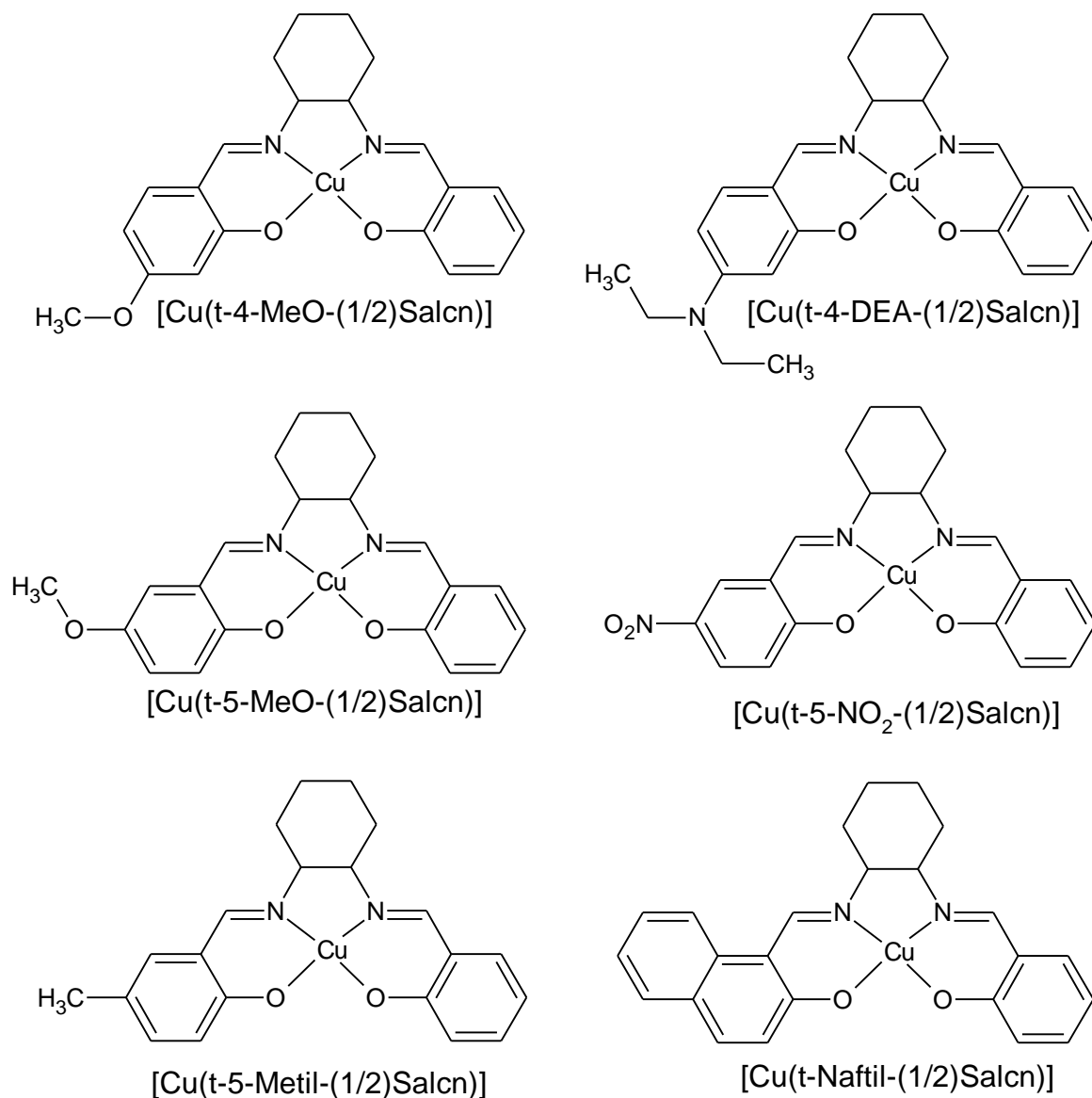


FIGURA 4.39 - Visão esquemática dos complexos mononucleares assimétricos sintetizados.

TABELA 4.38 - Resultados de Rendimento da Síntese, ponto de fusão e coloração para os complexos assimétricos de cobre(II).

Composto	M.M. (g/mol)	Cor	P.F (°C)	Rend. (%)
[Cu(<i>t</i> -4-MeO-(1/2)salcn)]	413,95	Roxo	>270d	85
[Cu(<i>t</i> -4-DEA-(1/2)salcn)]	455,05	Roxo	>290d	76
[Cu(<i>t</i> -5-MeO-(1/2)salcn)]	413,95	Marrom	>270d	70
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -(1/2)salcn)]	428,93	Marrom	>295d	77
[Cu(<i>t</i> -5-Metil-(1/2)salcn)]	397,95	Roxo	>270d	78
[Cu(<i>t</i> -Naftil(1/2)salcn)]	433,98	Marrom	>280d	62

d: Decompõe.

As solubilidades para os compostos estão representadas na TABELA 4.39. Observa-se que os complexos são solúveis na maioria dos solventes, sendo os melhores solventes acetona, acetonitrila, metanol e DMSO. Todos os complexos são insolúveis em água.

TABELA 4.39 - Dados de solubilidade dos complexos tetradentados assimétricos

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
[Cu(<i>t</i> -4-MeO-(1/2)salcn)]	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(<i>t</i> -4-DEA-(1/2)salcn)]	I	S	S	S	PS	S	S	S
[Cu(<i>t</i> -5-MeO-(1/2)salcn)]	I	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -(1/2)salcn)]	I	PS	PS	PS	PS	S	PS	PS
[Cu(<i>t</i> -5-Metil-(1/2)salcn)]	I	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Cu(<i>t</i> -Naftil(1/2)salcn)]	I	S	S	S	PS	S	S	S

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

Os dados das condutividades apresentados na TABELA 4.40 nos mostram que os complexos mononucleares estão dentro da faixa do solvente puro, portanto são neutros em solução. Este fato já era esperado, uma vez que a carga que o complexo precursor possuía foi neutralizada pela coordenação do centro metálico ao oxigênio fenólico.

TABELA 4.40 - Condutividades Molares obtidas para os complexos com ligantes tetradentados assimétricos na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO a temperatura de 25°C.

Compostos	Condutividade DMSO (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
[Cu(<i>t</i> -4-MeO-(1/2)salcn)]	2,87
[Cu(<i>t</i> -4-DEA-(1/2)salcn)]	2,54
[Cu(<i>t</i> -5-MeO-(1/2)salcn)]	2,98
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -(1/2)salcn)]	2,01
[Cu(<i>t</i> -5-Metil-(1/2)salcn)]	2,11
[Cu(<i>t</i> -Naftil-(1/2)salcn)]	2,87

4.6.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros dessa série de compostos foram obtidos na região de 300-4000 cm^{-1} . Algumas modificações puderam ser observadas quando se compara os espectros dos complexos com ligantes tetradentados assimétricos com os espectros dos compostos com ligantes tridentados e também com os tetradentados simétricos. Dessa forma toda discussão será baseada nestas duas séries de complexos.

Comparando inicialmente os espectros vibracionais dos complexos assimétricos com seus precursores tridentados, FIGURA 4.40, podemos observar que nestes espectros na região de 3050-3400 cm^{-1} apareciam bandas atribuídas ao estiramento das ligações do grupo NH_2 , duas bandas geralmente finas, decorrentes dos estiramentos da ligação livre N-H (COSTES & FERNANDEZ-GARCIA, 1995), as quais desaparecem nos complexos tetradentados assimétricos.

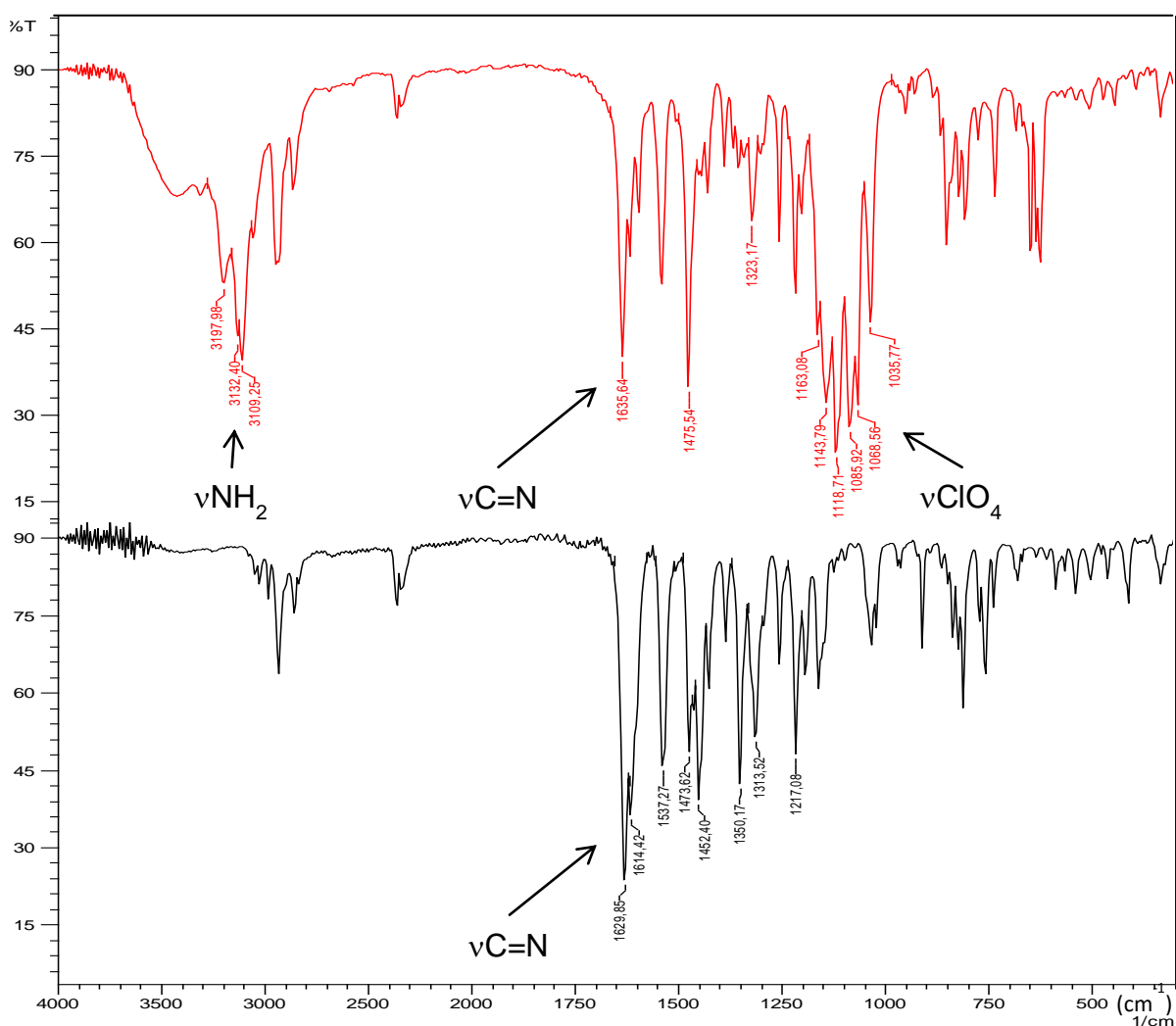


FIGURA 4.40 - Comparação entre os espectros vibracionais dos complexos tridentado $[\text{Cu}(\text{t-5-MeO}(1/2\text{salcn})\text{im})]\text{ClO}_4$ (linha vermelha) e do complexo assimétrico $[\text{Cu}(\text{t-5MeO}(1/2)\text{salcn})]$ (linha preta).

A frequência para o estiramento C=N ocorre na região de 1646 cm^{-1} – 1600 cm^{-1} para os complexos com ligantes tridentados. A banda referente a este estiramento sofre um alargamento nos complexos tetradentados assimétricos devido a adição de mais uma ligação deste tipo e com energia similar. Esta banda também sofre deslocamento devido a esta composição de ligações que absorvem nesta região, por exemplo para o complexo tridentado $[\text{Cu}(t\text{-}5\text{-NO}_2(1/2)\text{salcn})\text{im}]\text{ClO}_4$ ela aparece em 1646 cm^{-1} , já para o complexo tetradentados assimétrico $[\text{Cu}(t\text{-}5\text{-NO}_2(1/2)\text{salcn})]$ na região de 1635cm^{-1} .

Outra mudança notável é o desaparecimento da banda outrora presente nos complexos com ligantes tridentados, devida à presença do contra íon perclorato (ClO_4^-). Este desaparecimento se deve ausência deste contra íon, uma vez que a carga presente no cobre foi neutralizada pela ligação com o oxigênio fenólico do salicilaldeído.

Quando comparamos os complexos de cobre simétricos com os assimétricos observamos que, devido à substituição assimétrica em um dos anéis aromáticos, observaram-se efeitos intensos do substituinte nesse anel. Observando os espectros representados nas FIGURAS 4.41 e 4.42 onde há a comparação entre um complexo com ligante tetradentado simétrico e um tetradentados assimétrico, pode-se observar deslocamentos de algumas bandas. No complexo tetradentado assimétrico $[\text{Cu}(t\text{-}5\text{-Metil-(1/2)\text{salcn})]$, a banda referente à ligação C=N (1633 cm^{-1} e 1600cm^{-1}) sofre um desdobramento em assimétrica e simétrica, fato que não era observado no complexo simétrico (única banda em 1630 cm^{-1}); isso ocorre, pois os grupos imino deixam de ser equivalentes com a substituição assimétrica.

A ligação C-O também sofreu efeito da assimetria da molécula, para o complexo simétrico sua vibração pode ser observada como uma única banda em 1319 cm^{-1} , para o complexo assimétrico a banda correspondente a esta vibração apresenta-se como uma banda alargada em 1313 cm^{-1} com um “ombro” em cerca de 1320 cm^{-1} . Comparando-se as ligações metal-ligante do complexo simétrico com o assimétrico houve um desdobramento da banda atribuída a ligação Cu-N, de 578 cm^{-1} para 590 cm^{-1} e 572 cm^{-1} , respectivamente. Este fato também pode ser observado para a banda atribuída a ligação Cu-O, de 459 cm^{-1} para 462 e 466 cm^{-1} .

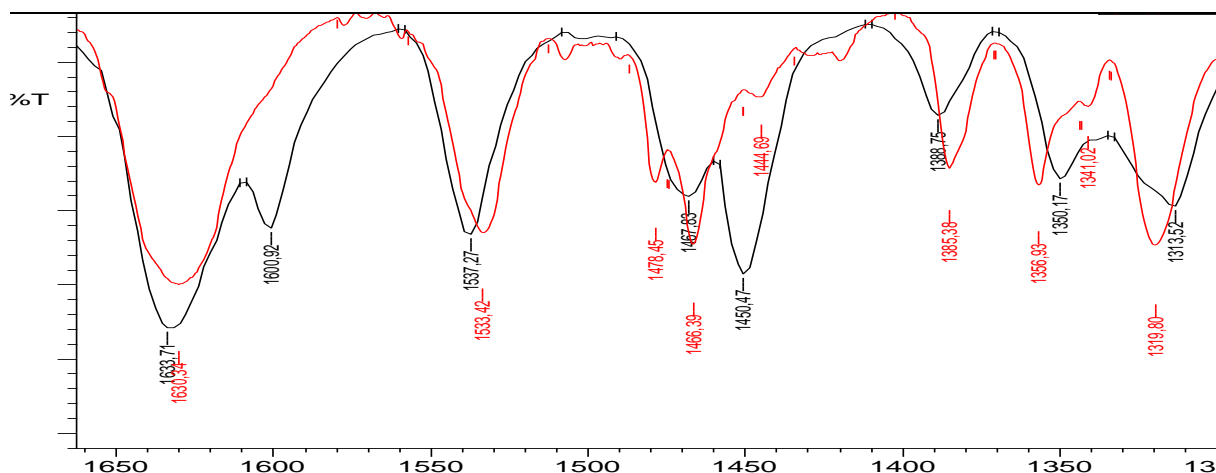


FIGURA 4.41 - Espectro do complexo assimétrico [Cu(t-5Metil(1/2)salcn] (linha preta) comparado com o do complexo simétrico [Cu(t-5Metil-Salcn] (linha vermelha) na região 1700 cm^{-1} até 1300 cm^{-1} .

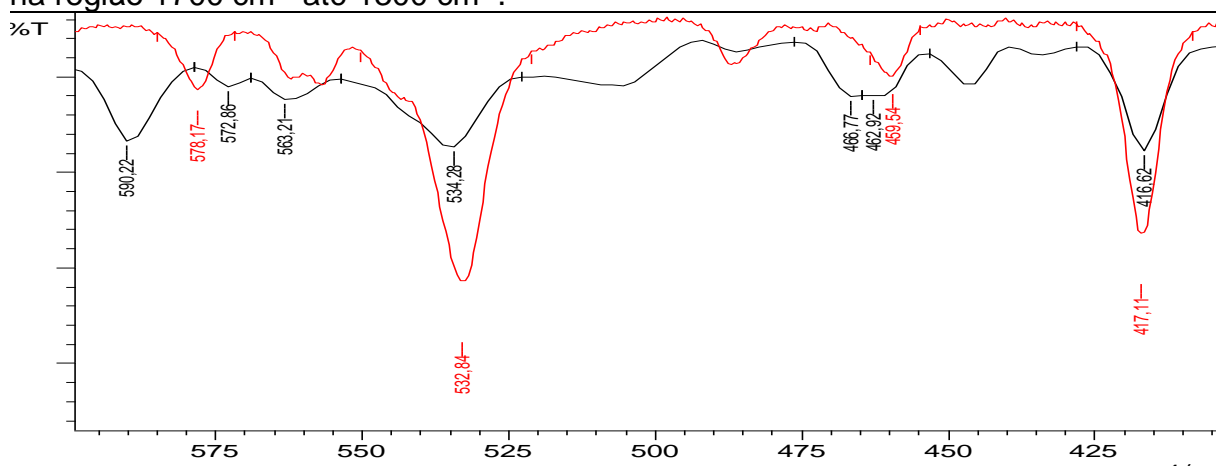


FIGURA 4.42 - Espectro do complexo assimétrico [Cu(t-5Metil(1/2)salcn] (linha preta) comparado com o do complexo simétrico [Cu(t-5Metil-Salcn] (linha vermelha) na região 600 cm^{-1} até 400 cm^{-1} .

Quando comparamos as bandas obtidas na região do infravermelho do complexo assimétrico [Cu(t-5-NO₂-(1/2)salcn)] com o complexo simétrico, observamos diminuição da banda referente às ligações do grupo NO₂ na região de 1319 cm^{-1} , constatação lógica uma vez que este grupo encontra-se em apenas um lado da molécula. Outra observação que pode ser feita é que a banda em 575 cm^{-1} outrora atribuída ao estiramento Cu-N no complexo simétrico, para o complexo assimétrico esta apresenta-se como duas bandas em 588 e 569 cm^{-1} .

Para uma melhor observação das bandas os espectros serão apresentados expandidos na região compreendida entre 1700 cm^{-1} até 300 cm^{-1} , pois nesta região é que se concentram a maioria das bandas de interesse. Na FIGURA 4.43 é apresentado o espectro do complexo [Cu(t-5MeO(1/2)salcn] nesta região, nesta figura podemos observar que a banda referente ao estiramento C-O

apresenta-se como uma banda alargada com um “ombro”, característica devida a assimetria da molécula onde as ligações C-O não possuem energia igual. Os espectros dos demais complexos assimétricos de cobre(II) apresentam características similares às discutidas anteriormente e são apresentados no APÊNDICE.

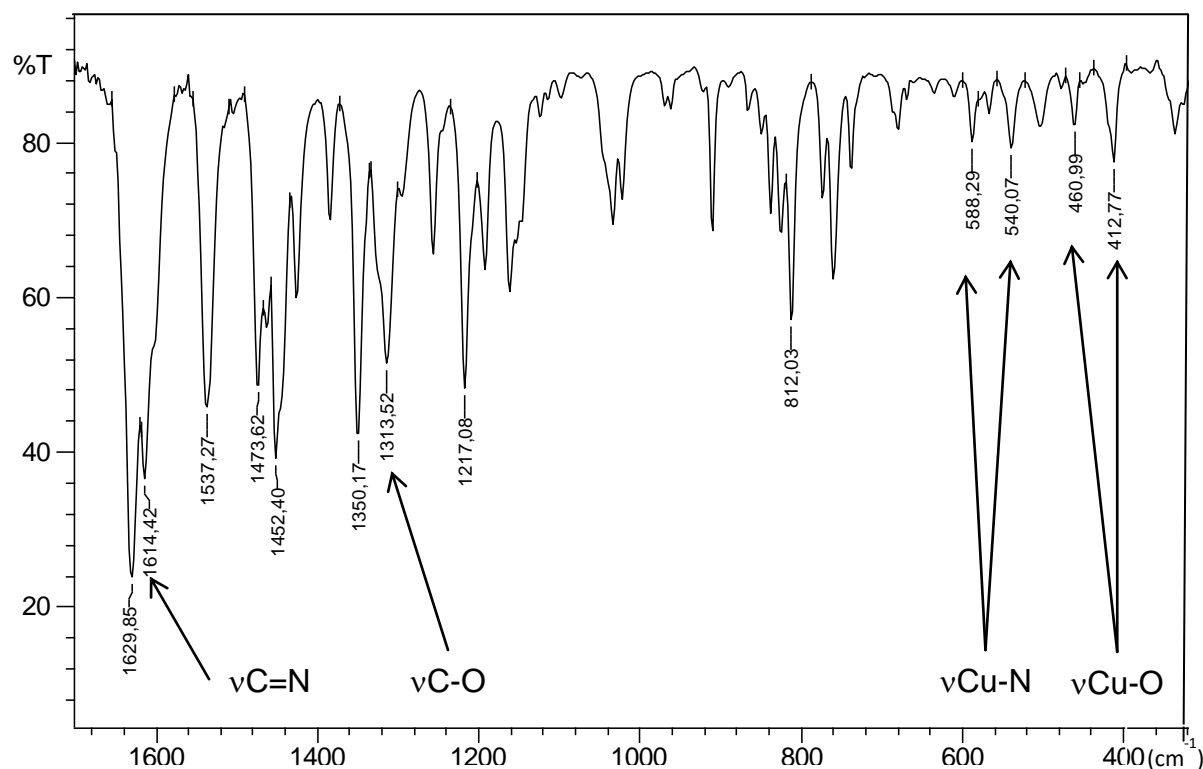


FIGURA 4.43 - Espectro do complexo [Cu(*t*-5MeO(1/2)salcn)] na região 1700 cm^{-1} até 300 cm^{-1} .

Todos esses valores foram atribuídos com base na literatura para compostos semelhantes estão atribuídos na TABELA 4.41.

TABELA 4.41 - Atribuições tentativas para as bandas de absorção região do infravermelho (cm^{-1}) dos complexos assimétricos.

Composto	$\nu_{\text{ass}}\text{C}=\text{N}$	$\nu_{\text{sim}}\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$	$\nu\text{Cu}-\text{N}$	$\nu\text{Cu}-\text{O}$
[Cu(<i>t</i> -4-MeO-(1/2)salcn)]	1625	1606	1315	1388	1236 1220	559 598	474 434
[Cu(<i>t</i> -4-DEA-(1/2)salcn)]	1631	1600	1327 1313*	1386	-	557 589	465 446
[Cu(<i>t</i> -5-MeO-(1/2)salcn)]	1629	1614	1313 1323*	1384	1255 1217	588,578 540	460 412,418
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -(1/2)salcn)]	1635	1600	1319 ^a	1389	-	588,569 511,518	461 416
[Cu(<i>t</i> -5-Metil-(1/2)salcn)]	1633	1601	1313 1320*	1388	-	534 590	462 416
[Cu(<i>t</i> -Naftil-(1/2)salcn)]	1633	1600	1325 1316*	1390	-	561 590	464,446 446

^aAumento de intensidade devido ao estiramento N-O; *Apresenta-se como “ombro”.

4.6.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Os espectros na região do ultravioleta-visível dos complexos foram analisados de maneira comparativa com dados publicados para estruturas semelhantes (DOS SANTOS, 2007; DE PAULO, 2011; MOTA-SILVA, 2011). Pode se observar os espectros eletrônicos para os complexos tetradentados assimétricos nas FIGURAS 4.44 até 4.48.

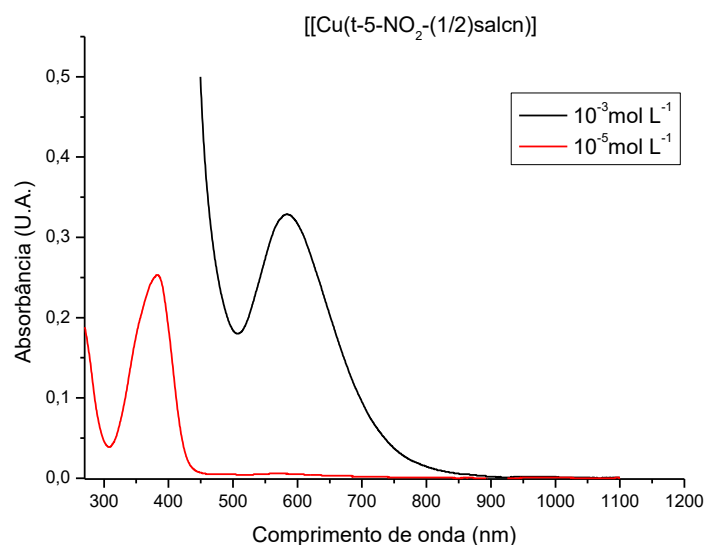


FIGURA 4.44 - Espectro eletrônico do complexo $[Cu(t-5-NO_2-(1/2)salcn)]$ em duas concentrações.

O complexo assimétrico $[Cu(t-5-NO_2-(1/2)salcn)]$ foi comparado com o complexo simétrico sem substituição, $[Cu(t-salcn)]$ apresentado por MOTA-SILVA (2011), em DMSO. Comparando-se os dados na TABELA 4.42 nota-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 o aumento da absorvidade molar nesta região, devido ao acréscimo do cromóforo NO_2 . O deslocamento para menores energias também foi observado para a banda referente à transição d-d.

TABELA 4.42 - 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 (FELICIO et al. 1999; DE PAULO, 2011; MOTA-SILVA, 2011).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) λ (ϵ_{max})	d-d λ (ϵ_{max})
$[Cu(t-5-NO_2-(1/2)salcn)]$	383 (25300)	583(329)
$[Cu(salcn)]$	363(12300)	576(306)

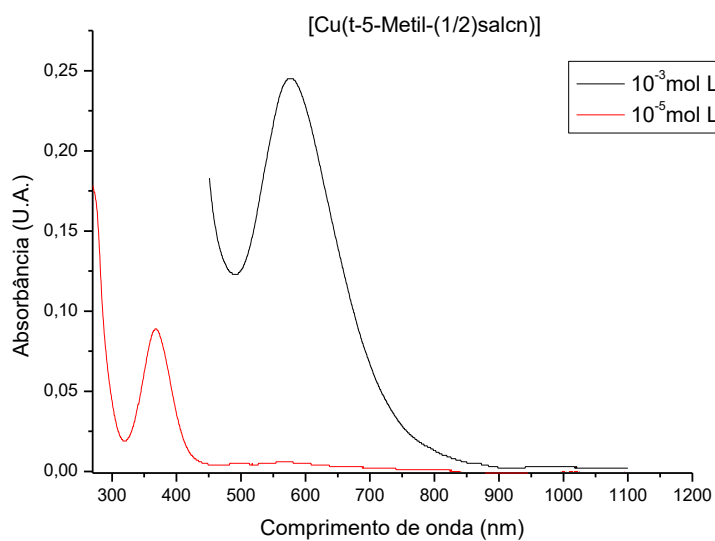


FIGURA 4.45 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-5-Metil-(1/2)salcn)] em duas concentrações.

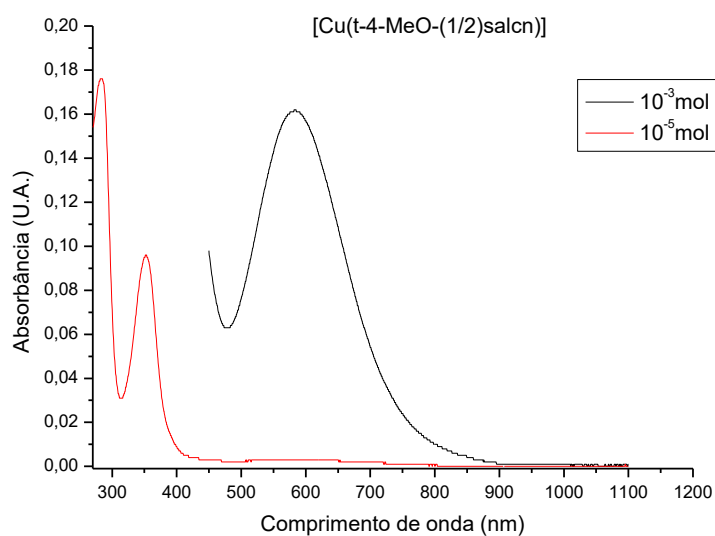


FIGURA 4.46 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-4-MeO-(1/2)salcn)] em duas concentrações.

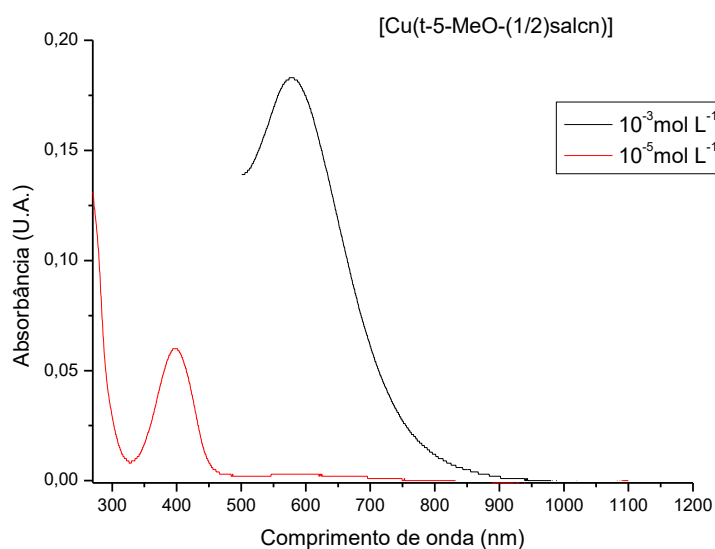


FIGURA 4.47 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-5-MeO-(1/2)salcn)] em duas concentrações.

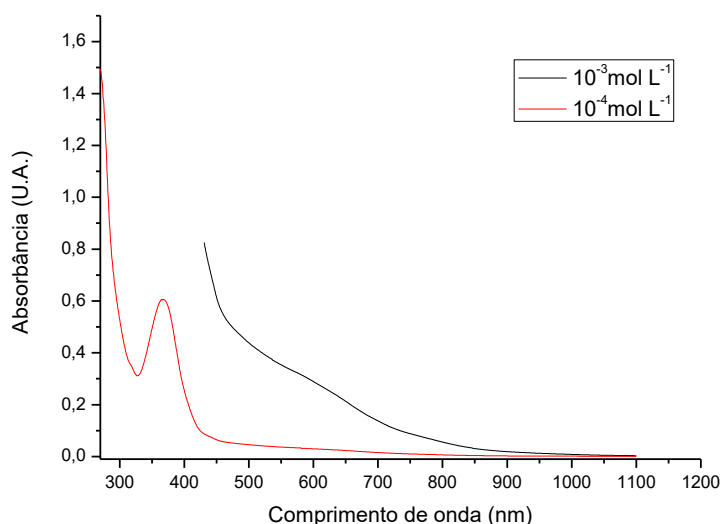


FIGURA 4.48 - Espectro eletrônico do complexo [Cu(t-Naftil-(1/2)salcn)] em duas concentrações.

Foram observadas bandas nas regiões entre 300 a 400 nm que seriam atribuídas a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo (C=N). Nos complexos de maneira geral essa banda sofre deslocamento e aumento da intensidade devido a adição dos substituintes. O grupo imina apresenta um par de elétrons disponível para coordenação, e a transição aparece em torno de 400nm; quando se tem o ligante livre, essa transição não é observada.

Observou-se bandas em torno de 600nm, bandas estas que podem ser atribuídas às transições $d \rightarrow d$. 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). Os valores do comprimento de onda, absorvância, absorvidade molar e atribuições para os complexos tetradentados assimétricos de cobre(II) estão sumarizados na TABELA 4.43.

TABELA 4.43 - Bandas de Absorção na região do Ultravioleta-visível, absorptividades molares máximas dos complexos tetradentados assimétricos (FELICIO et al., 1999; DE PAULO, 2011).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$	d-d
	λ (ϵ_{max})	λ (ϵ_{max})	λ (ϵ_{max})
[Cu(<i>t</i> -4-MeO-(1/2)salcn)]	285(17500)	351(9600)	584(162)
[Cu(<i>t</i> -4-DEA-(1/2)salcn)]	-	367 (6800)	582(186)
[Cu(<i>t</i> -5-MeO-(1/2)salcn)]	-	401 (6000)	580(183)
[Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -(1/2)salcn)]	-	383 (25300)	583(329)
[Cu(<i>t</i> -5-Metil-(1/2)salcn)]	-	368 (8900)	576(245)
[Cu(<i>t</i> -Naftil-(1/2)salcn)]	-	367 (6060)	580(320)

4.7 - Dados gerais da caracterização dos complexos binucleares

Os complexos binucleares foram obtidos sem muita dificuldade para a maioria dos complexos, com rendimento consideravelmente alto. Esses complexos apresentam coloração variadas e se decompõem em temperaturas elevadas.

4.7.1 - Complexos binucleares de cobre

Duas séries de complexos binucleares cobre(II)/cobre(II) foram sintetizadas, FIGURAS 4.49 e 4.50, uma partindo dos complexos mononucleares simétricos e outra dos complexos mononucleares assimétricos, um total de 13 compostos inéditos. Estes compostos possuem coloração variadas, e não foi observado ponto de fusão e sim de decomposição.

Foram realizadas medidas de análise elementar para quase todos os complexos binucleares cobre(II)/cobre(II); apenas para o [Cu{Cu(*c*-5-Metil-Salcn)}Cl₂] que ainda não foi realizada, estando este e alguns complexos binucleares de paládio(II)/cobre(II) na fila de espera. Para os demais as microanálises se mostraram bem satisfatórias, pois apresentam erro relativo menores que 5%. A TABELA 4.44 mostra os dados obtidos para os rendimentos, coloração, ponto de fusão e análises elementares para os complexos binucleares cobre(II)/cobre(II). Foi obtido a estrutura por difração de raios X de monocristal para o complexo binuclear [Cu{Cu(*c*-Salcn)}Cl₂] obtido por MOTA-SILVA (2011). Tal complexo é análogo aos apresentados neste trabalho, por isso mostrou-se conveniente sua apresentação para reforçar as estruturas propostas neste trabalho.

TABELA 4.44 - Resultados de Rendimento da Síntese, ponto de fusão e coloração para os complexos binucleares de cobre(II).

Compostos	M.M. (g/mol)	Cor	Rend. (%)	P.F.	Análise Elementar Calculado (exp.) %		
					C	H	N
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)}Cl ₂]	660,62	Marrom	86	>250d	50,91 (50,78)	5,80 (5,83)	8,48 (8,32)
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -Salcn)}Cl ₂]	608,38	Roxo	88	>250d	39,48 (40,00)	2,98 (3,12)	9,21 (9,45)
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	546,43	Azul	89	>250d	48,36 (47,88)	4,43 (4,20)	5,13 (5,44)
[Cu{Cu(<i>t</i> -Naftil-Salcn)}Cl ₂]	618,50	Verde	90	>250d	54,37 (54,23)	3,91 (3,88)	4,53 (4,59)
[Cu{Cu(<i>c</i> -5-NO ₂ -Salcn)}Cl ₂]	608,38	Roxo	80	>250d	39,48 (39,00)	2,98 (2,99)	9,21 (8,88)
[Cu{Cu(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	546,43	Roxo	78	>250d	48,36 (-)	4,43 (-)	5,13 (-)
[Cu{Cu(<i>c</i> -Naftil-Salcn)}Cl ₂]	618,50	Marrom	85	>250d	54,37 (53,87)	3,91 (3,97)	4,53 (4,13)
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-MeO-(1/2)salcn)}Cl ₂]	548,41	Azul	64	>250d	45,99 (46,12)	4,04 (3,87)	5,11 (5,00)
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-DEA-(1/2)salcn)}Cl ₂]	589,50	Verde	60	>250d	48,90 (48,48)	4,96 (4,73)	7,13 (7,01)
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-MeO-(1/2)salcn)}Cl ₂]	548,41	Roxo	71	>250d	45,99 (46,08)	4,04 (3,88)	5,11 (5,23)
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -(1/2)salcn)}Cl ₂]	563,38	Roxo	67	>250d	42,64 (42,12)	3,40 (3,11)	7,46 (7,65)
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-Metil-(1/2)salcn)}Cl ₂]	532,41	Roxo	63	>250d	47,37 (46,88)	4,16 (3,99)	5,26 (5,00)
[Cu{Cu(<i>t</i> -Naftil-(1/2)salcn)}Cl ₂]	568,44	Verde	69	>250d	50,71 (49,99)	3,90 (3,99)	4,93 (5,00)

d: Decompõe;

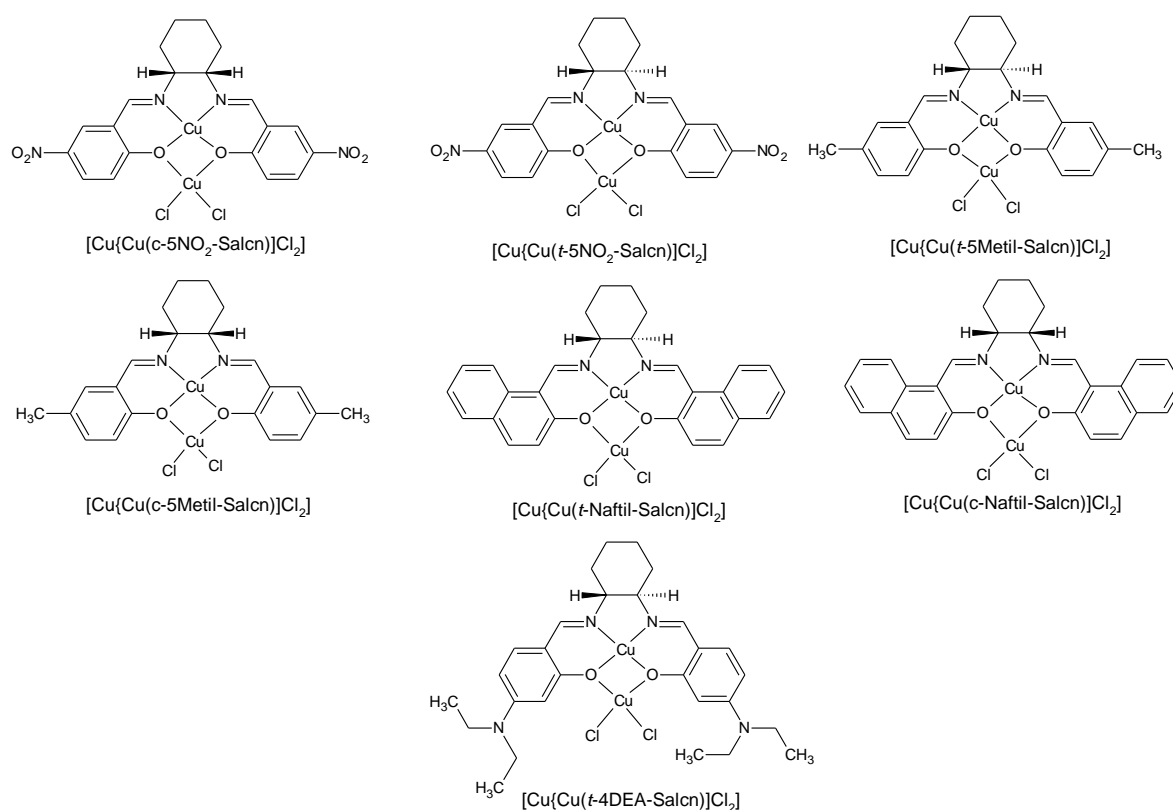


FIGURA 4.49 - Visão esquemática dos complexos binucleares simétricos cobre(II)/cobre(II).

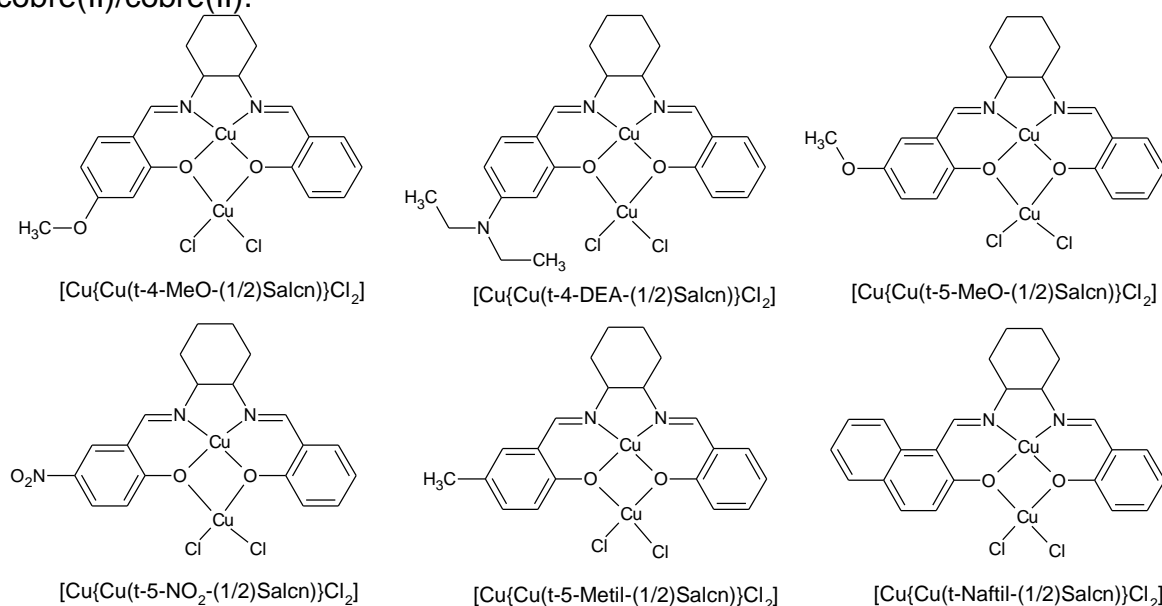


FIGURA 4.50 - Visão esquemática dos complexos binucleares assimétricos cobre(II)/cobre(II).

Os resultados dos testes de solubilidade para os diversos compostos são apresentados na TABELA 4.45. Observa-se que os complexos possuem solubilidades diferenciadas na maioria dos solventes, o solvente ao qual são mais solúveis é o DMSO. Todos os complexos são insolúveis em água. Devido à baixa solubilidade de alguns dos complexos nos solventes testados, os experimentos em solução para estes complexos tiveram que ser realizados em solventes diferentes;

por exemplo o complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-}5\text{-Metil-(1/2)\text{salcn}})\}\text{Cl}_2]$ só apresentou solubilidade razoável no solvente dimetilformamida.

TABELA 4.45 - Dados de solubilidade dos complexos binucleares cobre(II)/cobre(II).

COMPOSTO	SOLVENTE								
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	DMF	MeOH	CHCl ₃
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-}4\text{-DEA-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	I	S	S	S	I	S	S	S	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-}5\text{-NO}_2\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	I	PS	S	S	I	S	S	PS	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-}5\text{-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	I	PS	PS	PS	I	S	S	PS	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-}Naftil-Salcn)\}\text{Cl}_2]$	I	PS	PS	PS	I	S	S	PS	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(c\text{-}5\text{-NO}_2\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	I	PS	PS	PS	I	S	S	PS	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(c\text{-}5\text{-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	I	S	S	S	I	S	S	S	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(c\text{-}Naftil-Salcn)\}\text{Cl}_2]$	I	S	S	S	I	S	S	S	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-}4\text{-MeO-(1/2)salcn})\}\text{Cl}_2]$	I	S	S	S	I	S	S	S	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-}4\text{-DEA-(1/2)salcn})\}\text{Cl}_2]$	I	S	S	PS	I	S	S	S	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-}5\text{-MeO-(1/2)salcn})\}\text{Cl}_2]$	I	PS	S	PS	I	S	S	S	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-}5\text{-NO}_2\text{-(1/2)salcn})\}\text{Cl}_2]$	I	PS	PS	PS	I	S	S	PS	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-}5\text{-Metil-(1/2)salcn})\}\text{Cl}_2]$	I	PS	PS	PS	I	PS	S	PS	I
$[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-}Naftil\text{-(1/2)salcn})\}\text{Cl}_2]$	I	PS	PS	PS	I	S	S	PS	I

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

Os valores encontrados para as medidas de condutividades dos complexos são apresentados na TABELA 4.46. As medidas de condutividade foram obtidas para soluções dos compostos de concentração aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura de 25°C e em três solventes, uma vez que nem todos os compostos são solúveis em metanol, solvente utilizado posteriormente para fazer os testes catalíticos. Os dados apresentados nos mostram os complexos binucleares apresentam condutividade entre $22\text{-}40 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ para DMSO e de $68\text{-}148 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ para o metanol, e $34,9 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ para DMF, apresentando assim caráter de eletrólito 1:1 (GEARY, 1971); esta característica é atribuída à labilidade do íon cloreto ligado ao segundo cobre da molécula. Este fato é de grande importância para a catálise uma vez que gera um sítio vago no centro metálico que pode ser utilizado para o processo de catálise.

TABELA 4.46 - Condutividades Molares obtidas para os complexos binucleares cobre(II)/cobre(II) na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em Metanol, ou DMSO, ou DMF a temperatura de 25°C.

Compostos	Condutividade Metanol ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	Condutividade DMSO ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	Condutividade DMF ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)}Cl ₂]	68,65	-	-
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -Salcn)}Cl ₂]	-	28,70	-
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	-	31,01	-
[Cu{Cu(<i>t</i> -Naftil-Salcn)}Cl ₂]	-	40,12	-
[Cu{Cu(<i>c</i> -5-NO ₂ -Salcn)}Cl ₂]	-	22,18	-
[Cu{Cu(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	75,90	-	-
[Cu{Cu(<i>c</i> -Naftil-Salcn)}Cl ₂]	-	22,55	-
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-MeO-(1/2)salcn)}Cl ₂]	94,06	-	-
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-DEA-(1/2)salcn)}Cl ₂]	148,13	-	-
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-MeO-(1/2)salcn)}Cl ₂]	75,77	-	-
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -(1/2)salcn)}Cl ₂]	-	28,96	-
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-Metil-(1/2)salcn)}Cl ₂]	-	-	34,95
[Cu{Cu(<i>t</i> -Naftil-(1/2)salcn)}Cl ₂]	-	39,77	-

4.7.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros dessa série de compostos foram obtidos na região de $300\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, e indicam fortemente a formação dos complexos esperados, através da comparação dos espectros destes complexos com seus precursores mononucleares. Algumas modificações puderam ser observadas quando se compara os espectros dos compostos mononucleares com os espectros dos complexos binucleares cobre(II)/cobre(II). Dessa forma toda discussão será baseada nestas modificações e em comparações com complexos similares encontrados na literatura (FELÍCIO *et al.*, 1999; ARANHA *et al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et al.*, 2002; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ JUNIOR, 2014). Na FIGURA 4.52 podemos ver uma comparação entre o complexo mononuclear simétrico [Cu(*t*-5-Metil-Salcn)] com seu complexo binuclear [Cu{Cu(*t*-5-Metil-Salcn)}Cl₂] e na FIGURA 4.53 podemos ver uma comparação entre o complexo assimétrico [Cu(*t*-5-MeO-(1/2)salcn)] e seu respectivo complexo binuclear [Cu{Cu(*t*-5-MeO-(1/2)salcn)}Cl₂]. As FIGURAS com os espectros dos demais complexos podem ser encontradas no APÊNDICE.

Quando observamos os espectros apresentados nas FIGURAS 4.51, 4.52 e também nas apresentadas no APÊNDICE vemos que apresentam características similares; por isso serão discutidos conjuntamente.

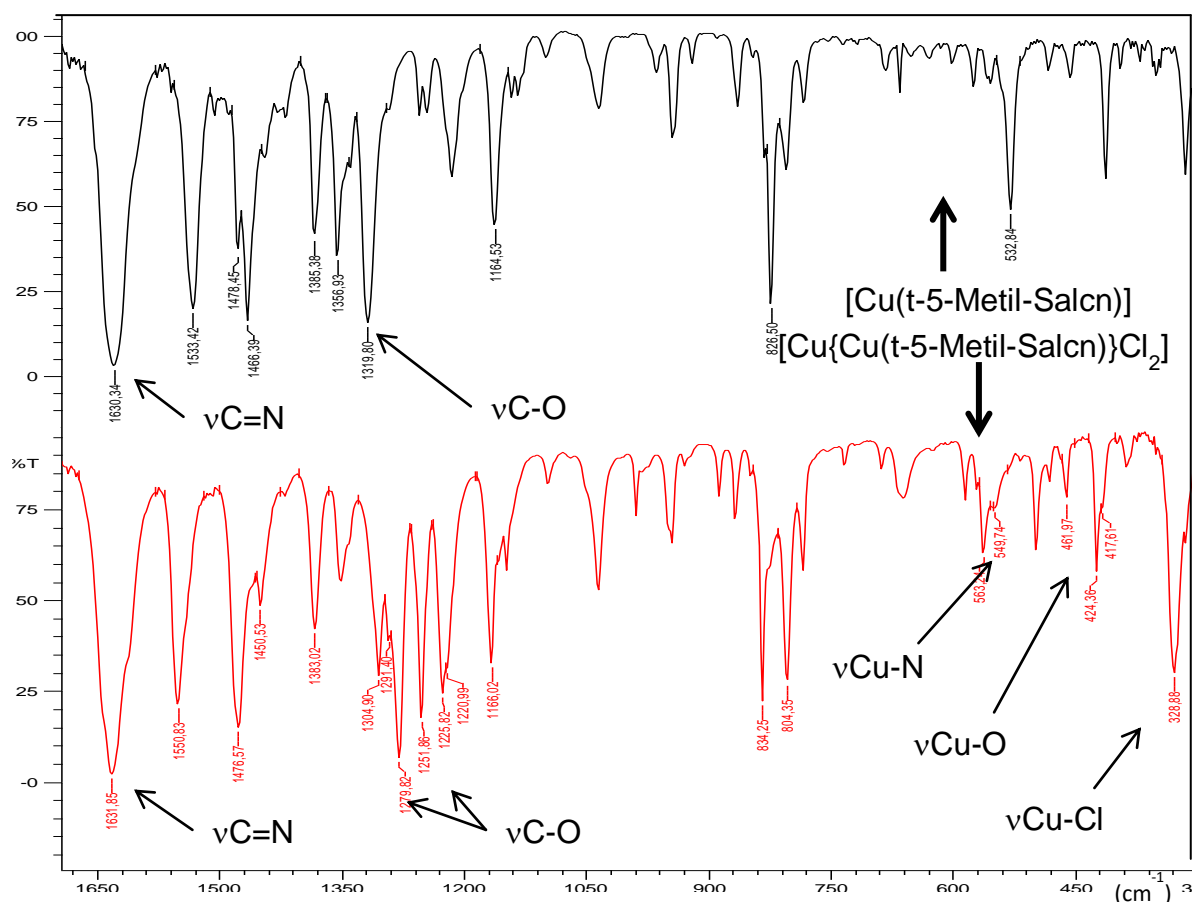


FIGURA 4.51 - Comparação entre os espectros vibracionais dos complexos mononuclear [Cu(t-5-Metil-Salcn)] (linha preta) e do complexo binuclear [Cu{Cu(t-5-Metil-Salcn)}Cl₂] (linha vermelha) na região de 300 cm⁻¹ até 1700 cm⁻¹.

No tratante às bandas referentes aos estiramentos da ligação C=N entre 1599 cm⁻¹ e 1632 cm⁻¹, que para os complexos mononucleares simétricos de cobre(II) aparecem na TABELA 4.18, pg. 52, não foram observados grandes deslocamentos quando comparados com seus respectivos complexos binucleares. Entretanto quando comparamos as bandas entre 1625 cm⁻¹ e 1635 cm⁻¹, referentes a este estiramento para os complexos mononucleares assimétricos (TABELA 4.41, pg. 84), notamos que houve deslocamentos desta banda para números de onda menores ou maiores, dependendo do substituinte.

As bandas referentes à deformação axial da ligação C-O que para os ligantes aparecia na região de 1280 cm⁻¹, deslocaram-se para uma região de maior frequência nos complexos mononucleares simétricos (entre 1305 cm⁻¹ e 1328 cm⁻¹) e agora para os complexos binucleares esta banda sofreu um desdobramento acompanhado de um decréscimo do valor do número de onda devido à coordenação do segundo centro metálico. O desdobramento desta banda foi atribuído à deformação assimétrica e a simétrica. Quando comparamos este estiramento para

os complexos mononucleares assimétricos, observamos comportamento similar, mas com uma diferença básica: os complexos mononucleares assimétricos já possuíam duas bandas referentes a este estiramento, sendo apenas deslocadas para menores números de onda. Para os complexos com substituinte nitro este comportamento não pode ser observado com clareza, uma vez que os estiramentos da ligação N=O aparecem nesta região, fazendo com que apareça apenas uma banda alargada.

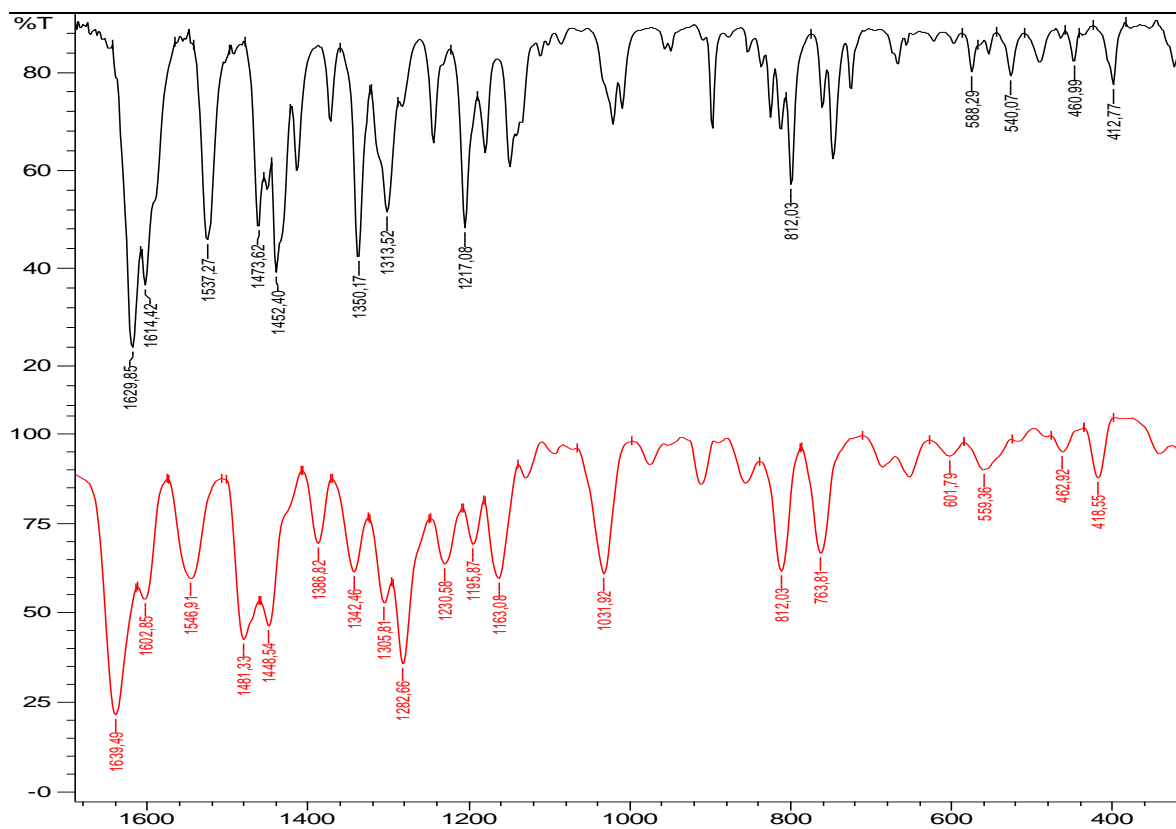


FIGURA 4.52 - Comparação entre os espectros vibracionais dos complexos mononuclear $[Cu(t-5-MeO-(1/2)salcn)]$ (linha preta) e do complexo binuclear $Cu\{Cu(t-5-MeO-(1/2)salcn)\}Cl_2$. (linha vermelha) na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

Para os complexos mononucleares observamos também após a formação dos mesmos que há o aparecimento de bandas, na região de $600-400\text{ cm}^{-1}$, referentes aos estiramentos das ligações Cu-N e Cu-O. Sendo que para os complexos mononucleares aparecem duas bandas referente à ligação Cu-N, e para os complexos binucleares essas bandas sofrem desdobramento, provavelmente pelo novo arranjo estrutural causado pela adição de um novo centro metálico. Comportamento similar também foi observado para as bandas referentes a ligação Cu-O, para qual também se observou um pequeno aumento da frequência de estiramento.

Para os complexos binucleares há o aparecimento de uma banda referente ao estiramento da ligação Cu-Cl na região próxima de 300 cm⁻¹. Esta banda foi observada nesta região para compostos semelhantes encontrados na literatura por exemplo nas faixas entre 344 cm⁻¹-325 cm⁻¹ em trabalho realizado por NIZHNIK e colaboradores (2008) e nas faixas 339cm⁻¹-299 cm⁻¹ em trabalho realizado por PUSZKO e colaboradores (2007). Entretanto, para alguns destes complexos a banda referente a este estiramento aparece fora da região de estudo.

As atribuições das principais bandas observadas, com base em compostos similares na literatura, encontram-se sumarizadas TABELA 4.47.

TABELA 4.47 - Atribuições tentativas para as bandas de absorção região do infravermelho (cm⁻¹) dos complexos binucleares cobre(II)/cobre(II).

<i>Composto</i>	$\nu_{as}C=N$	$\nu_{as}C-O$	$\nu_{sim}C-O$	νNO_2	$\nu Cu-N$	$\nu Cu-O$	$\nu Cu-Cl$
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)}Cl ₂]	1593	1305	-	-	597 530	474 432	322
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -Salcn)}Cl ₂]	1633	-	-	1315 ^a	509,520	460 416	349
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	1630	1304	1279	-	585 563,549	498 424,417	328
[Cu{Cu(<i>t</i> -Naftil-Salcn)}Cl ₂]	1618	1303	1284	-	582 556,560	478, 464	333,325
[Cu{Cu(<i>c</i> -5-NO ₂ -Salcn)}Cl ₂]	1635	-	-	1319 ^a	524,538	459,470 424	349
[Cu{Cu(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	1629	1282a	-	-	570 528	495 412	325
[Cu{Cu(<i>c</i> -Naftil-Salcn)}Cl ₂]	1618	1311	1290	-	561	468	325
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-MeO-(1/2)salcn)}Cl ₂]	1635	1302	1294	-	561,554 530	476,466 436	319
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-DEA-(1/2)salcn)}Cl ₂]	1639	1315	1292	-	563 518	466,447 420	n.o.
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-MeO-(1/2)salcn)}Cl ₂]	1639	1305	1282	-	601 559	461 418	n.o.
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -(1/2)salcn)}Cl ₂]	1639	n.o.	n.o.	1311 ^a	595,566 518	462, 447 416	337
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-Metil-(1/2)salcn)}Cl ₂]	1635	1307	1284	-	561,543 519	466 418	314
[Cu{Cu(<i>t</i> -Naftil-(1/2)salcn)}Cl ₂]	1639	1313	1292	-	594,561 520	477,466 420	315

a: Alargada.

4.7.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Os espectros eletrônicos não foram obtidos no mesmo solvente para todos os complexos, devido às diferentes solubilidades. O solvente utilizado para cada complexo é o mesmo que foi utilizado para obtenção das condutividades molares.

Pela observação dos espectros eletrônicos exibidos na FIGURA 4.53 dos complexos mononuclear $[\text{Cu}(\text{t-5-NO}_2\text{-Salcn})]$ e binuclear $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-5-NO}_2\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$, é possível identificar as transições referentes aos cromóforos C=N do grupo imínico destes complexos, na concentração de ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Observamos também as transições d-d para estes complexos, uma para o complexo mononuclear e duas para o complexo binuclear, nos espectros na concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Os espectros dos complexos binucleares são similares, por isso serão discutidos conjuntamente.

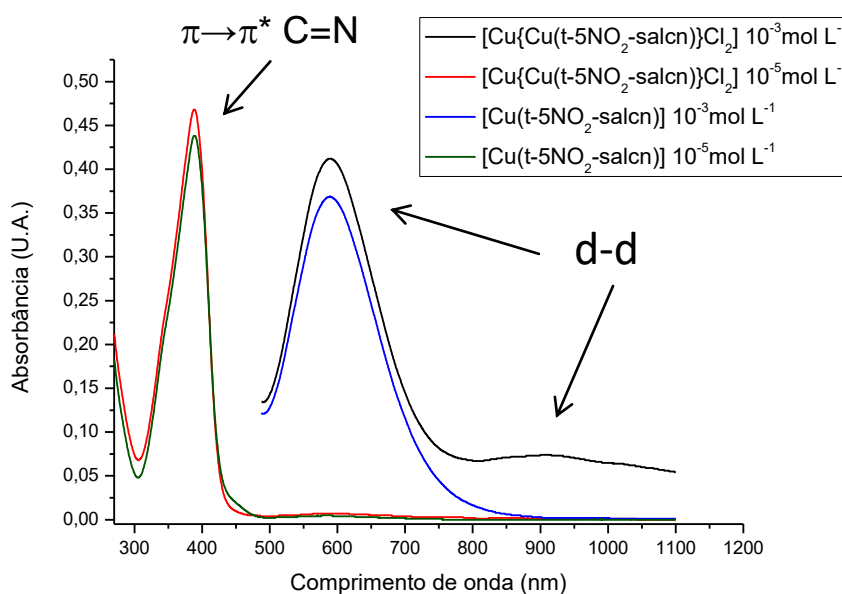


FIGURA 4.53 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos mono $[\text{Cu}(\text{t-5-NO}_2\text{-Salcn})]$ e bi $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-5-NO}_2\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ em duas concentrações. Solvente DMSO.

TABELA 4.48- Atribuições tentativas para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os complexos binucleares simétricos e assimétricos de cobre(II) (GRUBER *et al.*, 1968; SILVERSTEIN *et al.*, 1979; FELICIO *et al.*, 1999; BATLEY *et al.*, 1968; ZOLEZZI *et al.*, 1999; SIGNORINI *et al.*, 1996; MOTA-SILVA, 2011).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$ $\lambda(\epsilon_{\max})$	$\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ $\lambda(\epsilon_{\max})$	<i>d-d</i>	<i>d-d</i>
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)}Cl ₂]	272(16500)	344(45300)	500(931)	800(100)
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -Salcn)}Cl ₂]	-	388(46800)	589(412)	906(74)
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	-	374(12200)	564(680)	850(150)
[Cu{Cu(<i>t</i> -Naftil-Salcn)}Cl ₂]	381(15000)	401(12500)	553(500)	900(100)
[Cu{Cu(<i>c</i> -5-NO ₂ -Salcn)}Cl ₂]	-	388(41000)	587(384)	890(70)
[Cu{Cu(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	274(28600)	364(10000)	547(248)	830(60)
[Cu{Cu(<i>c</i> -Naftil-Salcn)}Cl ₂]	381(14000)	402(12400)	556(432)	911(84)
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-MeO-(1/2)salcn)}Cl ₂]	277(24500)	346(11100)	565(157)	800(60)
[Cu{Cu(<i>t</i> -4-DEA-(1/2)salcn)}Cl ₂]	267(15500)	363(5600)	633(163) ^a	-
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-MeO-(1/2)salcn)}Cl ₂]	271(23000)	364(9100)	542(266)	835(60)
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-NO ₂ -(1/2)salcn)}Cl ₂]	-	372(14600)	596(270)	850(70)
[Cu{Cu(<i>t</i> -5-Metil-(1/2)salcn)}Cl ₂]	-	368(8000)	580(300)	842(100)
[Cu{Cu(<i>t</i> -Naftil-(1/2)salcn)}Cl ₂]	-	364(6300)	619(220)	880(100)

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

A TABELA 4.48 mostra as atribuições tentativas para as bandas de absorção na região do UV-vis para os complexos obtidos e seus respectivos valores de absorvidades molares máximos (ϵ_{\max}). Os valores de absorvidade molares para as transições $\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ foram calculadas com soluções $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, as demais transições foram calculadas com soluções $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Diante desses resultados e comparando estes com os obtidos para os complexos mononucleares de cobre(II), TABELA 4.19 (pg. 53) e TABELA 4.43 (pg. 88) podemos concluir que não há deslocamento substancial das bandas referentes às transições $\pi \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$, $\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ e *d-d* do cobre mais interno, como também foi observado por MOTA-SILVA (2011) e CRUZ JUNIOR (2014).

A diferença mais notável nos espectros dos complexos binucleares é o aparecimento de uma segunda transição *d-d*, referente ao segundo cobre da molécula. A segunda transição *d-d* aparece em uma região de menor energia, sugerindo que o segundo cobre encontra-se em um ambiente tetraédrico (GRUBER *et al.*, 1968). As duas transições *d-d* dos complexos binucleares aparecem em

diferentes regiões do espectro uma vez que as geometrias e também os ligantes em torno de cada cobre são diferentes.

Para o complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-4-DEA-(1/2)\text{salcn}})\}\text{Cl}_2]$ não foi possível observar o aparecimento de uma segunda transição eletrônica; entretanto a banda referente à transição eletrônica do cobre(II) mais interno apresenta-se mais alargada e um pouco menos energética que para os demais complexos, sugerindo que a segunda transição d-d possa estar sobreposta à primeira.

As posições das segundas transições d-d para alguns dos complexos não puderam ser determinadas com precisão, sendo necessário posteriormente a utilização do processo de desconvolução das bandas.

4.7.4 - Difração de raios X de monocristal

Foi feita a determinação da estrutura por difração de raios X para o complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Cu}(c\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ obtido por MOTA-SILVA (2011); tal complexo é análogo aos apresentados neste trabalho. Os principais dados cristalográficos para o composto estão listados na TABELA 4.49. A obtenção do monocristal para este complexo foi feita pela cristalização por troca lenta de solvente, sendo o complexo dissolvido em DMF e colocado dentro de uma cuba fechada contendo clorofórmio; com a dissolução do clorofórmio na DMF, houve a formação lenta do cristal de interesse.

TABELA 4.49 - Principais dados cristalográficos para o complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(c\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$.

Identifier	mo_wilmocb_0m
Formula	C ₄₀ H ₄₀ Cl ₇ Cu ₄ N ₅ O ₄
Space Group	P -1
Cell Lengths	a 11.6093(9) b 13.3708(11) c 15.4254(12)
Cell Angles	α 92.811(5) β 94.332(5) γ 106.416(5)
Cell Volume	2284.04
Z, Z'	Z : 2 Z' : 0
R-Factor (%)	8.71
Temperature (K)	Room Temp.(283-303)
Reduced Cell Lengths	a 11.6093 b 13.3708 c 15.4254
Reduced Cell Angles	α 92.811 β 94.332 γ 106.416
Reduced Cell Volume	2284.04

Neste complexo o cobre central possui geometria quadrado planar distorcida, e o cobre externo possui geometria pirâmide base quadrada distorcida, as

quais podem ser comprovadas observando-se os ângulos de ligação mostrados na TABELA 4.50. No sólido cristalino o complexo está dimerizado com os cloretos ligados em ponte, também foi observado a cristalização de uma molécula de clorofórmio por unidade dimérica. A FIGURA 4.54 apresenta o dímero formado no sólido cristalino e a FIGURA 4.55 apresenta as unidades assimétricas deste dímero.

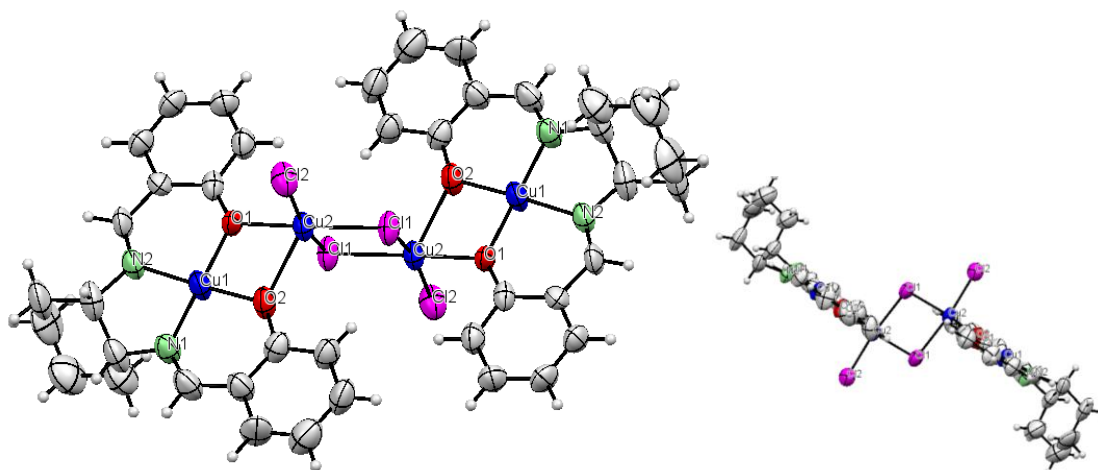


FIGURA 4.54 - Representação ORTEP do dímero formado no sólido cristalino em dois diferentes pontos de vista.

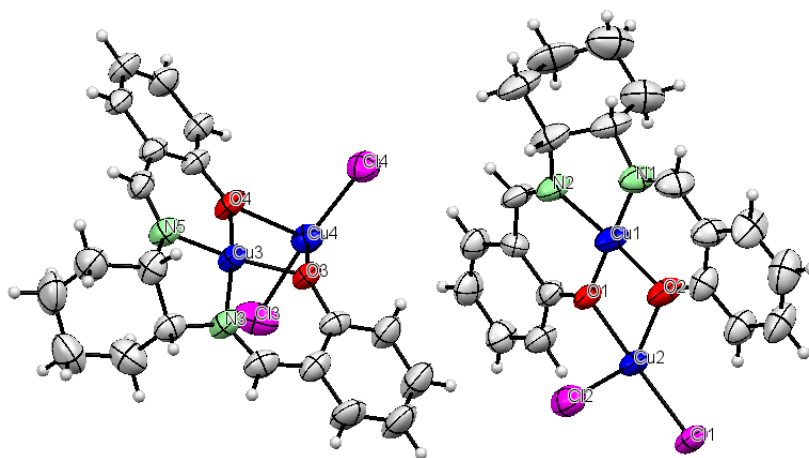


FIGURA 4.55 - Representação ORTEP para as unidades assimétricas do complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c-Salcn})\}\text{Cl}_2]$.

A geometria quadrado planar distorcida para o cobre central pode ser verificada pelos ângulos O1-Cu1-N1 $176,8^\circ$ e O2-Cu1-N2 $175,2^\circ$ que deveriam ser de 180° cada um, e dos outros ângulos que deveriam ser 90° , quando comparados com a geometria perfeita. Este desvio pode ser causado pela ponte ciclohexanodiamina e pela coordenação do segundo cobre aos oxigênios fenólicos, que sendo a ponte curta, causa uma compressão no ângulo entre os nitrogênios, fato que também é observado pela coordenação do segundo cobre. A geometria pirâmide base quadrada do segundo cobre é ainda mais distorcida; para esta

geometria todos os ângulos deveriam ser de 90°, mas isso não é observado. Esta distorção pode ser explicada pela presença de dois anéis de quatro membros ligados a este centro metálico, o que causa a compressão dos ângulos de ligação.

TABELA 4.50 - Principais ângulos (°) interatômicos para o complexo [Cu{Cu(c-Salcn)}Cl₂].

Átomo1	Átomo2	Átomo3	Ângulo (°)
O1	Cu1	O2	85.4
O1	Cu1	N1	176.8
O1	Cu1	N2	93.7
O2	Cu1	N1	95.8
O2	Cu1	N2	175.2
N1	Cu1	N2	85.3
Cl1	Cu2	Cl2	92.7
Cl1	Cu2	Cl1	86.0
Cl2	Cu2	O1	92.6
O1	Cu2	Cl1	87.5
O1	Cu2	O2	73.5

Os principais comprimentos de ligação são mostrados na TABELA 4.51. A distância entre cobres é um dos fatores que influenciam fortemente na catálise de oxidação dos catecois, pois no estado nativo da enzima catecol oxidase os centros metálicos encontram em estado 2+ e com distância entre cobres 2,9 Å (KOVAL et al., 2006). Neste complexo a distância entre cobre é de 3,083 Å, distância muito próxima à apresentada pela enzima.

TABELA 4.51 - Principais comprimentos de ligação (em angstroms) para o complexo [Cu{Cu(c-Salcn)}Cl₂].

Ligação	Comprimento ligação (Å)
Cu1-O1	1.883
Cu1-O2	1.887
Cu1-N1	1.881
Cu1-N2	1.918
Cu2-Cl1	2.274
Cu2-Cl2	2.233
Cu2-O1	1.966
Cu2-O2	2.287
Cu1-Cu2	3,083

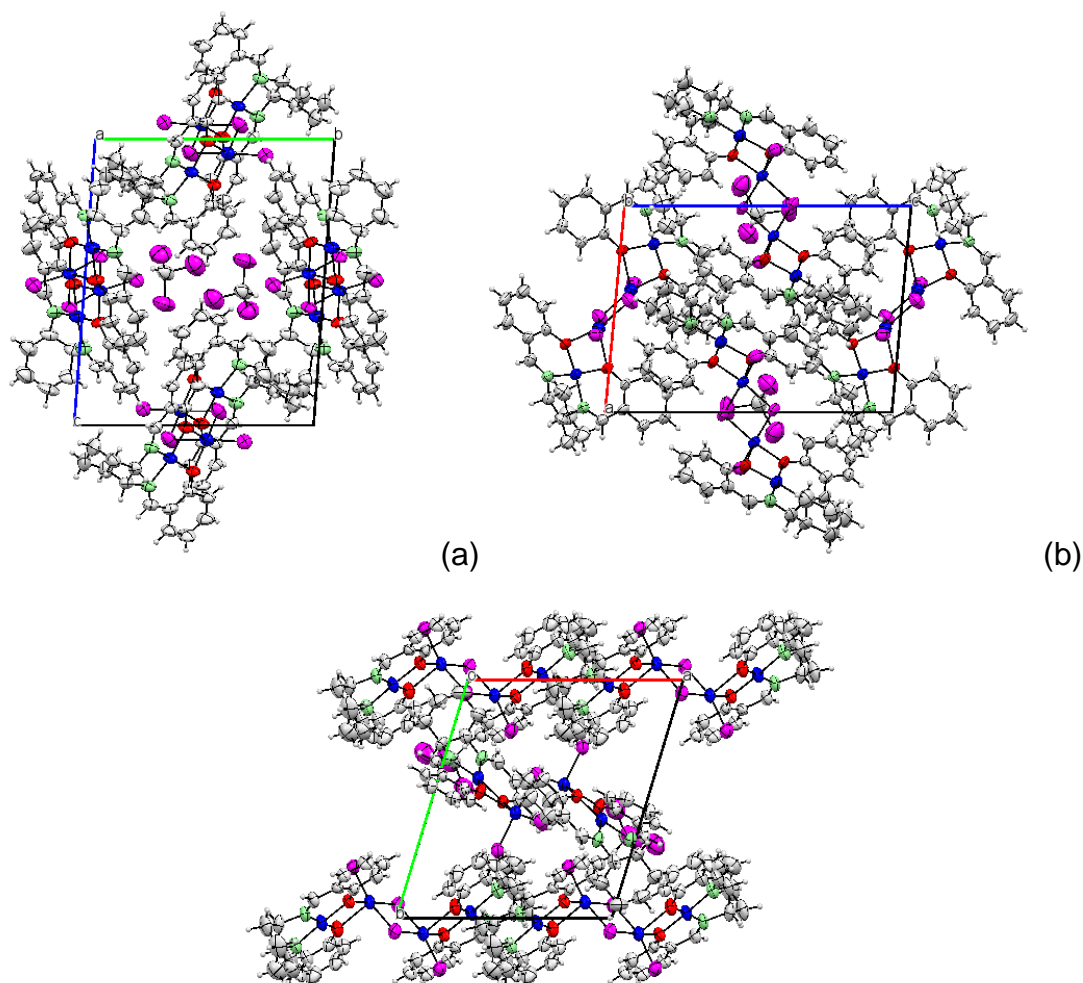


FIGURA 4.56 - Representação ORTEP para o empacotamento da célula unitária para o complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c-Salcn})\}\text{Cl}_2]$: (a) eixo **a** perpendicular ao plano; (b) eixo **b** perpendicular ao plano; (c) eixo **c** perpendicular ao plano.

4.8 - Complexos binucleares de paládio e cobre

Foram sintetizados um total de 7 complexos binucleares de paládio(II) cobre(II), estrutura representada na FIGURA 4.57. Apesar dos esforços o complexo partindo do complexo mononuclear $[\text{Pd}(\text{t-5NO}_2\text{-Salcn})]$ não foi obtido devido à baixa solubilidade deste complexo nos solventes adequados para a síntese dos complexos binucleares. Para os complexos binucleares paládio(II) cobre(II) não foi observado ponto de fusão e sim decomposição. Estes compostos possuem coloração variadas. As medidas de análise ainda não foram realizadas para todos os complexos, permanecendo 5 destes complexos na fila de espera. Para os complexos que já possuem análise elementar, e os valores obtidos estão condizentes com os valores teóricos, com desvios relativos de no máximo 5%. A TABELA 4.52 mostra os dados obtidos para os rendimentos, coloração, ponto de fusão destes complexos.

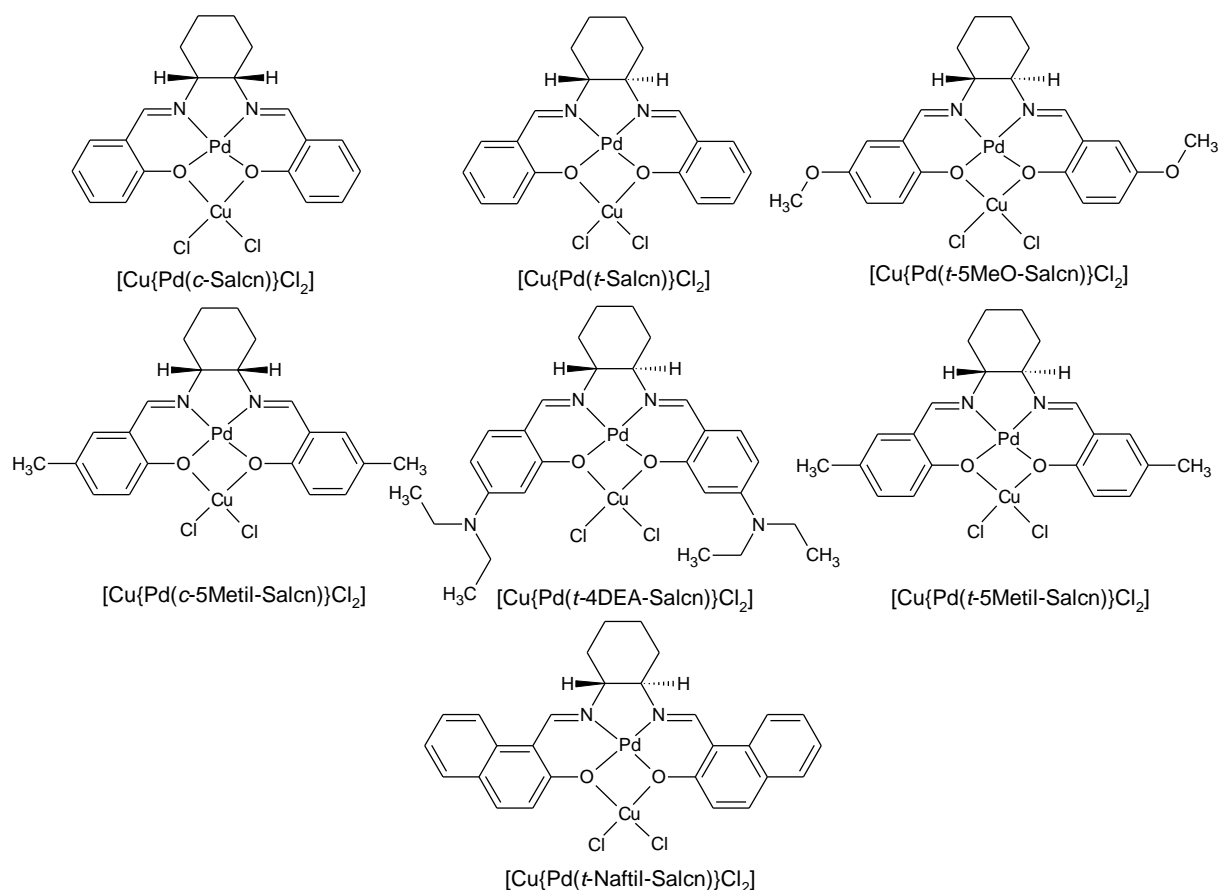


FIGURA 4.57 - Visão esquemática dos complexos binucleares paládio(II)/cobre(II).

TABELA 4.52 - Resultados de Rendimento da Síntese, ponto de fusão e coloração para os complexos binucleares paládio(II)/cobre(II).

Compostos	F.W. (g/mol)	Cor	Rend. (%)	Análise Elementar Calculado (exp.) %		
				C	H	N
$[Cu\{Pd(t-Salcn)\}Cl_2]$	561,25	Verde	82	42,80 (41,99)	3,59 (3,77)	4,99 (5,12)
$[Cu\{Pd(t-4-DEA-Salcn)\}Cl_2]$	703,50	Marrom	61	47,80 (-)	5,44 (-)	7,96 (-)
$[Cu\{Pd(t-5-MeO-Salcn)\}Cl_2]$	621,21	Verde	80	42,53 (-)	3,59 (-)	4,51 (-)
$[Cu\{Pd(t-5-Metil-Salcn)\}Cl_2]$	589,31	Amarelo	60	44,84 (-)	4,10 (-)	4,75 (-)
$[Cu\{Pd(t-Naftil-Salcn)\}Cl_2]$	661,37	Amarelo	72	50,85 (-)	3,66 (-)	4,24 (-)
$[Cu\{Pd(c-Salcn)\}Cl_2]$	561,25	Verde	79	42,80 (42,43)	3,59 (3,45)	4,99 (4,88)
$[Cu\{Pd(c-5-Metil-Salcn)\}Cl_2]$	589,31	Verde	69	44,84 (-)	4,10 (-)	4,75 (-)

D: Decompõe;

As solubilidades para os diversos compostos estão representadas na TABELA 4.53. Observa-se que os complexos são pouco solúveis na maioria dos solventes, os solventes aos quais são mais solúveis são o DMSO e a DMF. Todos os complexos são insolúveis em água e em clorofórmio. Esta baixa solubilidade pode ser devido a planaridade do complexo que permite um empacotamento mais efetivo das moléculas diminuindo assim a solubilidade destes complexos.

TABELA 4.53 - Dados de solubilidade dos complexos binucleares de paládio(II)/cobre(II).

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	DMF	DMSO	MetOH	CHCl ₃
[Cu{Pd(<i>t</i> -Salcn)}Cl ₂]	I	PS	PS	PS	S	PS	PS	I
[Cu{Pd(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)}Cl ₂]	I	PS	PS	PS	S	S	PS	I
[Cu{Pd(<i>t</i> -5-MeO-Salcn)}Cl ₂]	I	PS	PS	PS	S	S	PS	I
[Cu{Pd(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	I	PS	PS	PS	PS	PS	PS	I
[Cu{Pd(<i>t</i> -Naftil-Salcn)}Cl ₂]	I	PS	PS	PS	PS	PS	PS	I
[Cu{Pd(<i>c</i> -Salcn)}Cl ₂]	I	PS	PS	PS	S	S	PS	I
[Cu{Pd(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	I	PS	PS	PS	PS	PS	PS	I

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

Para os complexos com solubilidade adequada para a obtenção de uma solução de concentração 10^{-3} mol L⁻¹ foram realizadas medidas de condutividade molar. Para estes complexos os dados das condutividades apresentados, TABELA 4.54, mostram que estão dentro da faixa de condutividade 1:1 (GEARY, 1971). Esta característica se deve a labilidade do íon cloreto ligado ao segundo cobre da molécula. Este dado é análogo ao obtido para os complexos binucleares cobre(II)/cobre(II).

As condutividades molares dos complexos [Cu{Pd(*t*-4-DEA-Salcn)}Cl₂] e [Cu{Pd(*c*-Salcn)}Cl₂] saem um pouco da faixa descrita na literatura, porem apresentam condutividade muito alta em relação ao solvente puro.

TABELA 4.54 - Condutividades Molares obtidas para os complexos binucleares paládio(II)/cobre(II) na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO ou DMF a temperatura de 25°C.

Compostos	Condutividade DMSO ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Condutividade DMF ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
[Cu{Pd(<i>t</i> -Salcn)}Cl ₂]	-	40,73
[Cu{Pd(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)}Cl ₂]	18,07	-
[Cu{Pd(<i>t</i> -5-MeO-Salcn)}Cl ₂]	22,81	-
[Cu{Pd(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	-	-
[Cu{Pd(<i>t</i> -Naftil-Salcn)}Cl ₂]	-	-
[Cu{Pd(<i>c</i> -Salcn)}Cl ₂]	16,66	-
[Cu{Pd(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	-	-

4.8.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros dessa série de compostos foram obtidos na região de 300-4000 cm^{-1} . Algumas modificações puderam ser observadas quando se compara com os espectros dos compostos mononucleares de paládio(II) com os espectros dos complexos binucleares paládio(II)/cobre(II). Dessa forma toda discussão será baseada nestas modificações e em comparações com complexos similares encontrados na literatura (FELÍCIO *et al.*, 1999; ARANHA *et al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et al.*, 2002; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ JUNIOR, 2014; NIZHNIK *et al.*, 2008; PUSZKO *et al.*, 2007). Na FIGURA 4.58 é apresentado uma comparação entre os espectros vibracionais dos complexos mononuclear [Pd(*t*-Salcn)] e do complexo binuclear [Cu{Pd(*t*-Salcn)}Cl₂].

As bandas referentes ao estiramento da ligação C-O que, por exemplo, para o ligante *t*-Salcn aparecia na região de 1280 cm^{-1} , deslocaram-se para uma região de maior frequência no complexos mononuclear [Pd(*t*-Salcn)] (1321 cm^{-1}) e agora para o complexo binuclear [Cu{Pd(*t*-Salcn)}Cl₂] esta banda sofre um deslocamento para uma região de menor frequência (1304 e 1282 cm^{-1}), sendo que para estes complexos observamos duas bandas referentes a essa ligação, que foram atribuídas aos estiramentos assimétrico e ao simétrico.

Para as bandas referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C=N em 1628 cm^{-1} , não foram observados grandes deslocamentos.

Para o complexo mononuclear observamos também bandas, na região de 600-400 cm^{-1} , referentes aos estiramentos das ligações Pd-N e Pd-O. Os complexos mononucleares apresentam duas bandas referente à ligação Pd-N (609 e 562 cm^{-1}), e nos complexos binucleares essas bandas sofrem desdobramento, provavelmente pelo novo arranjo estrutural causado pela adição de um novo centro

metálico (615, 607 e 566, 554 cm^{-1}). Também se observou um pequeno aumento da frequência de estiramento da ligação Pd-O após a coordenação do segundo centro metálico, assim como, o aparecimento de uma banda referente ao estiramento da ligação Cu-Cl na região próxima de 300 cm^{-1} .

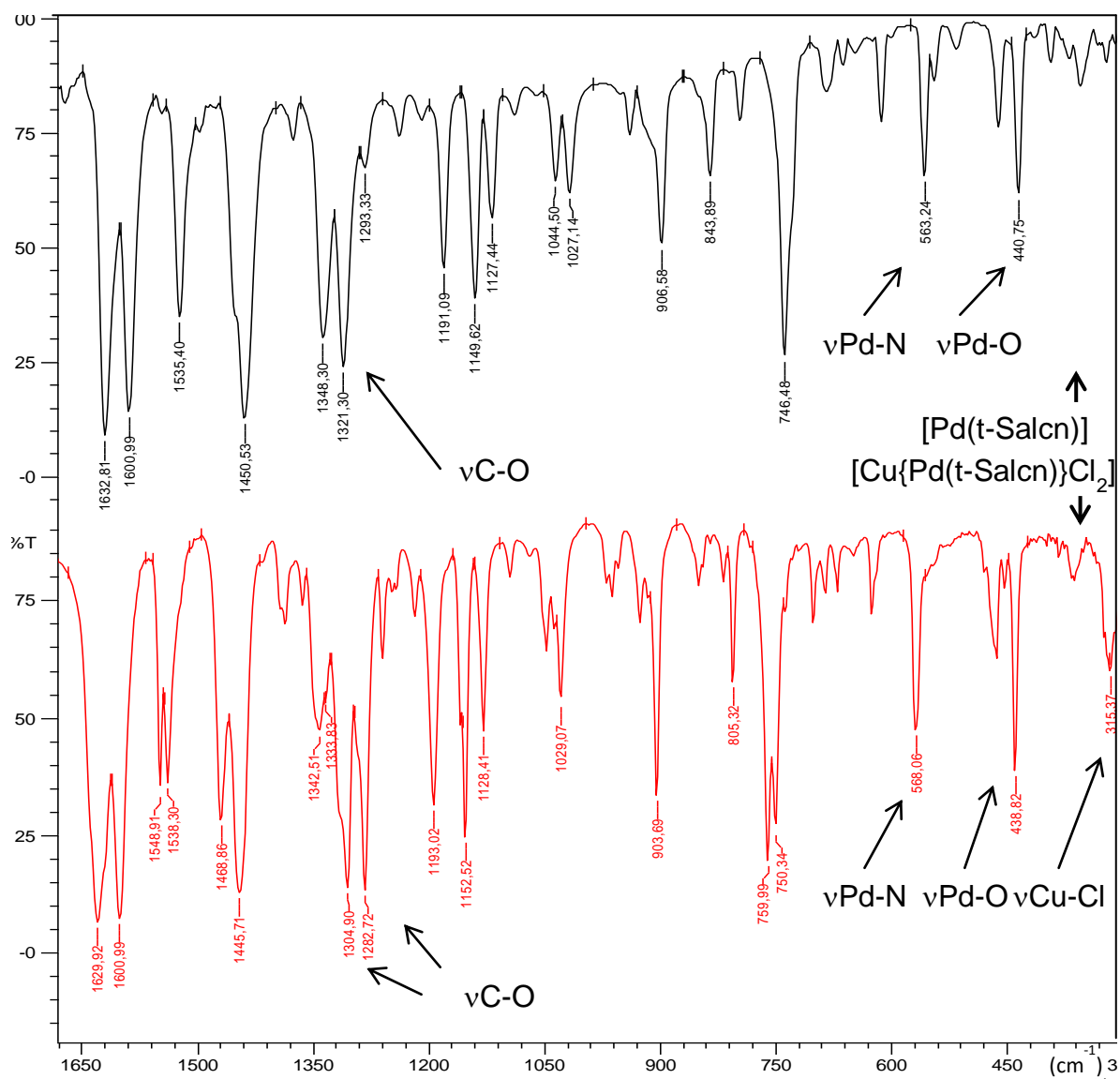


FIGURA 4.58 - Comparação entre os espectros vibracionais dos complexos mononuclear $[\text{Pd}(\text{t-Salcn})]$ (linha preta) e do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{t-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ (linha vermelha) na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

Os demais complexos apresentaram comportamento similar ao observado para o $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{t-Salcn})\}\text{Cl}_2]$. Os valores das bandas de absorção na região do infravermelho junto com as suas atribuições tentativas, com base na literatura para compostos semelhantes, estão sumarizadas na TABELA 4.55.

TABELA 4.55 - Atribuições tentativas para as bandas de absorção região do infravermelho (cm^{-1}) dos complexos binucleares paládio(II)/cobre(II).

Composto	$\nu_{\text{ass}} \text{C}=\text{N}$	$\nu_{\text{ass}} \text{C}-\text{O}$	$\nu_{\text{sim}} \text{C}-\text{O}$	$\nu_{\text{Cu}-\text{N}}$	$\nu_{\text{Cu}-\text{O}}$	$\nu_{\text{Cu}-\text{Cl}}$
$[\text{Cu}\{\text{Pd}(t\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	1628	1304	1282	568	438	315
$[\text{Cu}\{\text{Pd}(t\text{-4-DEA-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	1593	1309	-	563 513	474,447 412	316
$[\text{Cu}\{\text{Pd}(t\text{-5-MeO-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	1631	1303	1284, 1276	580,556	466,443	320
$[\text{Cu}\{\text{Pd}(t\text{-5-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	1629	1319	-	547	441	340
$[\text{Cu}\{\text{Pd}(t\text{-Naftil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	1616	1307	1282	588,569	435,424	356
$[\text{Cu}\{\text{Pd}(c\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	1628	1308	1299	594,564	471,447	316
$[\text{Cu}\{\text{Pd}(c\text{-5-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$	1624	1311	1300	577,538	470,424	320

4.8.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Devido a baixa solubilidade destes compostos na maioria dos solventes testados, para a obtenção dos espectros na região do ultravioleta visível tivemos que fazer, em alguns casos, soluções de concentração $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. No entanto, para obtenção dos espectros eletrônicos para os complexos $[\text{Cu}\{\text{Pd}(t\text{-Naftil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}\{\text{Pd}(t\text{-5-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ tivemos que usar soluções saturadas destes complexos uma vez que não foi possível obter nem soluções de concentração $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de absorvidade molares para as transições $\pi \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{N})}$ e para as transições de transferência de carga metal ligante (TCML) foram calculadas com soluções $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, das transições d-d foram calculadas com soluções $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Pela observação dos espectros eletrônicos exibidos na FIGURA 4.59 dos complexos mononuclear $[\text{Pd}(t\text{-Salcn})]$ e binuclear $[\text{Cu}\{\text{Pd}(t\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$, é possível identificar as transições referentes à transferência de carga ligante metal, na concentração de ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Observamos também o aparecimento de uma transições eletrônica na região de 900 nm no espectro do complexo binuclear na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, transição esta que é referente à transição d-d do centro metálico de cobre(II).

Diante desta observação concluímos que não houve deslocamento substancial das bandas quando comparamos o complexo mono e binuclear. O fato mais evidente que podemos observar é o aparecimento da banda de baixa intensidade para o complexo binuclear referente à transição d-d do centro metálico cobre(II). Esta transição aparece em uma região de menor energia, em relação às transições d-d dos complexos mononucleares de cobre(II), sugerindo que este centro metálico se encontra em um ambiente tetraédrico (GRUBER *et al.*, 1968).

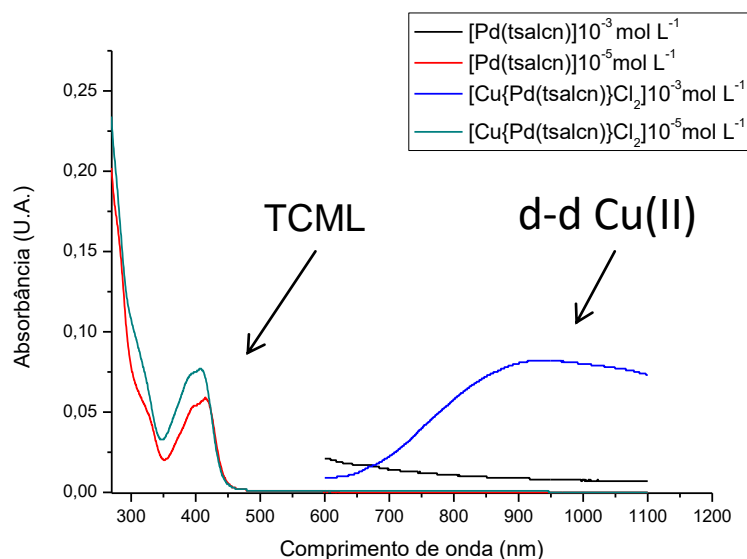


FIGURA 4.59 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos mono [Pd(t-Salcn)] e bi [Cu{Pd(t-Salcn)}Cl₂] em duas concentrações. Solvente DMSO.

As atribuições destas bandas foram feitas de modo comparativo com dados da literatura (GRUBER *et al.*, 1968; SILVERSTEIN *et al.*, 1979; FELICIO *et al.*, 1999; BATLEY *et al.*, 1968; ZOLEZZI *et al.*, 1999; SIGNORINI *et al.*, 1996; MOTA-SILVA, 2011) e estão sumarizadas na TABELA 4.56.

TABELA 4.56 - Atribuições tentativas para as bandas observadas, de acordo com a literatura, na região do ultravioleta-visível para os complexos binucleares simétricos e assimétricos de cobre(II) (GRUBER *et al.*, 1968; SILVERSTEIN *et al.*, 1979; FELICIO *et al.*, 1999; BATLEY *et al.*, 1968; ZOLEZZI *et al.*, 1999; SIGNORINI *et al.*, 1996; MOTA-SILVA, 2011).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) λ (ϵ_{\max})	TCLM λ (ϵ_{\max})	TCML λ (ϵ_{\max})	d-d λ (ϵ_{\max})
[Cu{Pd(<i>t</i> -Salcn)}Cl ₂]	-	407(7800) ^a	-	935(85)
[Cu{Pd(<i>t</i> -4-DEA-Salcn)}Cl ₂]	340(24100)	390(12500)*	520(1500)*	n.o.
[Cu{Pd(<i>t</i> -5-MeO-Salcn)}Cl ₂]	-	438(5250) ^a	-	910(60)
[Cu{Pd(<i>t</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	-	416	-	n.o.
[Cu{Pd(<i>t</i> -Naftil-Salcn)}Cl ₂]	324	409	431	n.o.
[Cu{Pd(<i>c</i> -Salcn)}Cl ₂]	-	407(5400) ^a	-	860(120)
[Cu{Pd(<i>c</i> -5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	-	419(7820) ^a	-	n.o.

*apresenta-se como um "ombro"; a- alargada;

Na TABELA 4.56 que mostra as atribuições tentativas para as bandas de absorção na região do UV-vis para o complexos binucleares paládio(II) cobre(II) obtidos em solução de DMSO, solvente no qual se observou as melhores solubilidades, não foi possível observar a transição d-d referente ao centro metálico de cobre(II) para os complexos $[\text{Cu}\{\text{Pd}(c\text{-}5\text{-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}\{\text{Pd}(c\text{-}5\text{-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}\{\text{Pd}(t\text{-}Naftil\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$. Fato este que se deve a não obtenção de uma solução com concentração necessária para tal observação, devido sua baixa absorvidade molar, ou esta transição ocorre em uma região de menor energia que a estudada. Em acréscimo, para o complexo $[\text{Cu}\{\text{Pd}(t\text{-}4\text{-DEA-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ esta banda também não foi observada, mas neste caso é devido a alta absorvidade molar da banda de transferência de carga em 520 nm, que em concentrações maiores possuiu uma “cauda” que se arrasta até comprimento de ondas maiores cobrindo a banda referente a transição d-d.

Algumas das bandas observadas apresentam-se como “ombros” ou muito alargadas; sendo assim, é necessário futuramente um estudo de desconvolução dos espectros para a determinação da posição real destas bandas.

4.9 - Dados gerais das caracterização do complexo trinuclear

Foi sintetizado apenas um complexo trinuclear, partindo do complexo mononuclear simétrico, estrutura representada na FIGURA 4.60. Este composto decompõe em temperaturas acima de 250 °C e este composto possui coloração avermelhada. As medidas de análise elementar mostram que a formulação obtida é condizente com a esperada. A TABELA 4.57 mostra os dados obtidos para os rendimentos, coloração, ponto de fusão e análise elementar do complexo trinuclear.

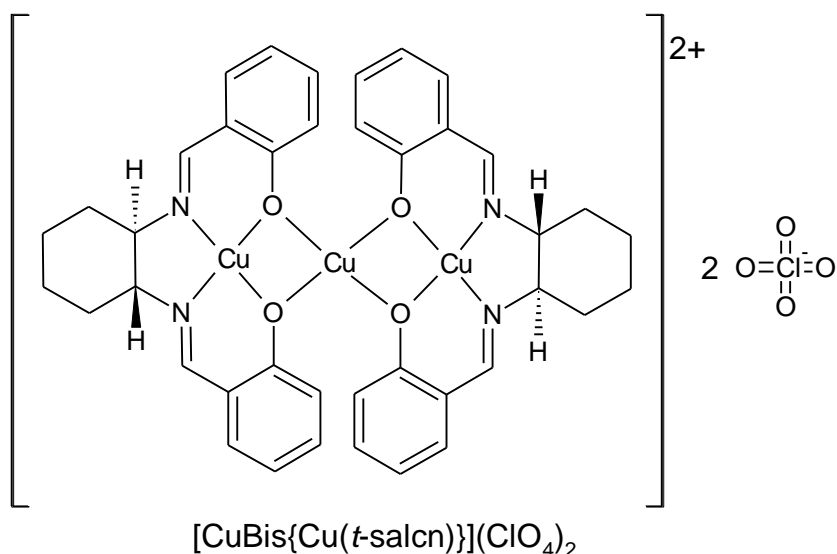


FIGURA 4.60 - Visão esquemática do complexo trinuclear sintetizado.

TABELA 4.57 - Resultados de Rendimento da Síntese, ponto de fusão e coloração para o complexo trinuclear.

Compostos	F.W. (g/mol)	Cor	P.F.	Rend. (%)	Análise Elementar Calculado (exp.) %		
					C	H	N
[CuBis{Cu(<i>t</i> -Salcn)}](ClO ₄) ₂	1030,31	Vermelho	>250	60	46,63 (44,86)	3,91 (4,06)	5,44 (5,12)

A solubilidade para o composto está representada na TABELA 4.58. Observa-se que o complexo é solúvel na maioria dos solventes, o solvente ao qual é mais solúvel é o DMSO e o metanol.

TABELA 4.58 - Dados de solubilidade do complexo trinuclear.

COMPOSTO	SOLVENTE							
	H ₂ O	EtOH	Acetona	CH ₃ CN	Tolueno	DMSO	MeOH	CHCl ₃
[CuBis{Cu(<i>t</i> -Salcn)}](ClO ₄) ₂	I	S	S	S	I	S	S	S

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

Os dados das condutividades apresentados na TABELA 4.59 nos mostram que o complexo trinuclear está dentro da faixa de eletrólito 2:1, portanto o complexo possui carga. Inicialmente as medidas foram realizadas apenas em DMSO, mas como a condutividade molar apresentada estava em uma região de fronteira, entre 1:1 e 2:1, para este solvente, este teste também foi realizado em metanol e apresentou condutividade equivalente à de compostos 2:1 neste solvente (GEARY, 1971). Este resultado é condizente com o esperado pois o complexo formado possui carga 2+ e para contrabalancear a carga há dois ânions perclorato.

TABELA 4.59 - Condutividades Molares obtidas para os complexos tetradentados assimétricos na concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO a temperatura de 25°C .

Compostos	Condutividade DMSO ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Condutividade Metanol ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
[CuBis{Cu(<i>t</i> -Salcn))}(ClO ₄) ₂	56,89	158,50

4.9.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

O espectro deste foi obtido na região de $300\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ sendo apresentado na FIGURA 4.61. Algumas modificações puderam ser observadas quando se compara com os espectros dos compostos mononucleares de cobre(II) com os espectros do complexo trinuclear de cobre(II). Dessa forma toda discussão será baseada nestas modificações e em comparações com complexos similares encontrados na literatura (FELÍCIO *et al.*, 1999; ARANHA *et al.*, 2007; TEYSSIE & CHARETTE, 1964; NAKAMOTO, 1986; SZLYK *et al.*, 2002; MOTA-SILVA, 2011; CRUZ JUNIOR, 2014).

As bandas referentes aos estiramentos da ligação C-O que para o complexo mononucleares (1328 cm^{-1}) e agora para o complexo trinuclear vimos que esta banda sofre um deslocamento para uma região de menor frequência (1301 e 1278 cm^{-1}), sendo que no complexo trinuclear observamos duas bandas referentes a essa ligação, que foram atribuídas os estiramentos assimétrico e ao simétrico.

Para as bandas referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C=N em 1630 cm^{-1} e 1603 cm^{-1} , respectivamente, para o complexo mono sofrem um leve deslocamento, indo para 1635 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , para o complexo trinuclear; entretanto estes deslocamentos são muito pequenos e estão dentro da faixa de erro do experimento, que foram realizados com resolução de 4 cm^{-1} .

Para o complexo mononuclear são observadas também bandas na região de $600\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, referentes aos estiramentos das ligações Cu-N e Cu-O, sendo que para o complexo trinuclear estas bandas também aparecem e sofrem pequenos deslocamentos. Também se observou o aparecimento de uma banda em 1087 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação ClO devida a presença do contra íon perclorato (ClO_4^-).

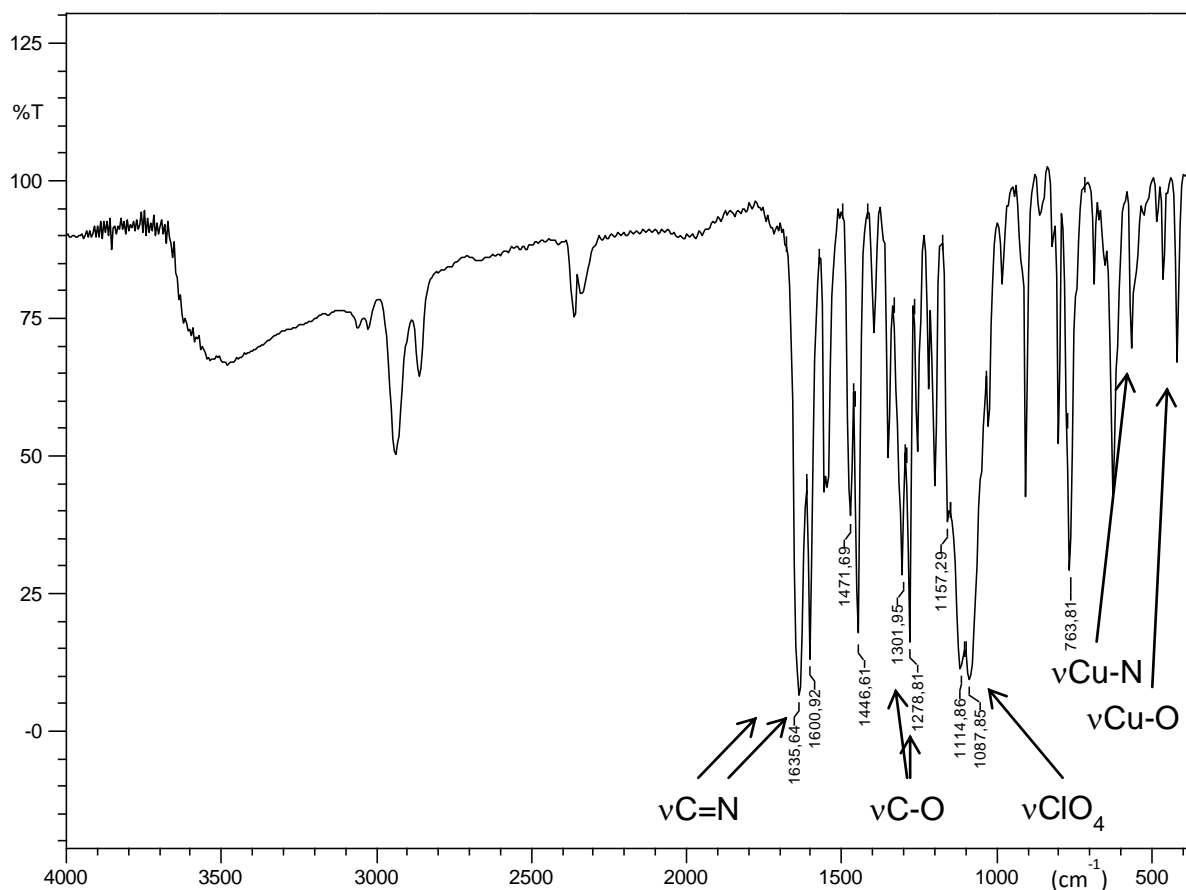


FIGURA 4.61 - Espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo trinuclear.

A TABELA 4.60 apresenta as tentativas de atribuições de bandas de absorção na região do infravermelho para este complexo obtido comparado com o complexo precursor descrito na literatura.

TABELA 4.60 - Bandas de absorção região do infravermelho (cm^{-1}) e atribuições para o complexo trinuclear, comparativamente com os dados do complexo mononuclear descrito na literatura (MOTA-SILVA, 2011).

Composto	$\nu_{\text{as}} \text{C}=\text{N}$	$\nu_{\text{sim}} \text{C}=\text{N}$	νClO_4	$\nu \text{C}-\text{O}$	$\nu \text{C}-\text{N}$	$\nu \text{Cu}-\text{N}$	$\nu \text{Cu}-\text{O}$
[CuBis{Cu(<i>t</i> -Salcn))}(ClO ₄) ₂	1635	1600	1087	1301 1278	1394	623 565	461 416
[Cu(<i>t</i> -salcn)]	1630	1603	-	1328	1389	609 562	459 414

4.9.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Os espectros na região do ultravioleta-visível dos complexos foram analisados de maneira comparativa com dados publicados para estruturas semelhantes (FELICIO et al., 1999; MOTA-SILVA, 2011). Pode se observar, na FIGURA 4.62, os espectros eletrônicos para o complexos mononuclear tetradentado

simétrico apresentado por MOTA-SILVA (2011) comparado com o complexo trinuclear sintetizado.

As atribuições tentativas estão sumarizadas na TABELA 4.58, e foram feitas de modo comparativo com dados da literatura (MOTA-SILVA, 2011).

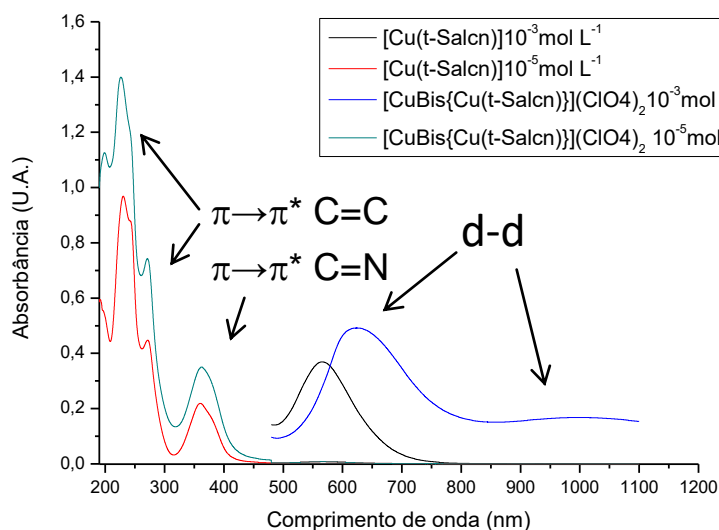


FIGURA 4.62 - Comparação espectro eletrônico dos complexos [Cu(t-salcn)] e [CuBis{Cu(t-Salcn)}](ClO₄)₂ em duas concentrações.

TABELA 4.61 - Comparação dos valores encontrados para as bandas na região do ultravioleta-visível, do complexo trinuclear com o complexo mononuclear, medidos em acetonitrila (GRUBER et al., 1968; FELICIO et al., 1999; MOTA-SILVA, 2011).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	d-d	d-d
	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})	λ (ϵ_{\max})
[CuBis{Cu(t-Salcn)}](ClO ₄) ₂	198(112600)	226(139000)	271(74000)	362(35000)	623(500)	1000 (150)
[Cu(t-salcn)]		230(96000)	271(44000)	359(21900)	576(369)	

λ (nm); ϵ_{\max} (mol L⁻¹cm⁻¹)

A atribuição das bandas foi de modo comparativo. As bandas $\sigma \rightarrow \sigma^*$, não puderam ser observadas, pois aparecem em comprimentos de ondas menores que 180nm e como utilizamos a acetonitrila como solvente apenas foram observadas as bandas acima de 180 nm devido ao limite de detecção do solvente.

Para compostos do tipo salen os quais apresentam um anel benzênico, observa-se a presença de três bandas características em 184, 204, 256 nm atribuídas às transições tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes ao cromóforo C=C (ZAMIAN & DOCKAL,1996). Estas bandas sofrem deslocamentos devido à coordenação com centros metálicos. Estas bandas sofreram pequenos deslocamentos quando comparamos os complexos mononuclear e trinuclear, no complexo mononuclear

podia ser observado apenas duas destas bandas e no complexo trinuclear se apresentam como três bandas em 198, 226 e 271 nm.

Para compostos deste mesmo tipo são observadas bandas nas regiões entre 300 a 400 nm que são atribuídas a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo (C=N), para os complexos em estudo esta banda foi observada na região de 362 nm. Nos espectros para estes complexos também é possível observar uma ou duas bandas referentes à transições d-d, para os complexos mono e trinuclear, respectivamente.

4.10– Estudos Cinéticos

Os estudos cinéticos foram realizados com os complexos binucleares e o trinuclear. Como os complexos binucleares sintetizados possuem dois centros metálicos próximos, apresentam ligantes lábeis, e sendo os centros metálicos cobre(II) ou paládio(II), que podem ser reduzidos durante o processo de catálise, eles são potencialmente bons catalisadores para oxidação do catecol, além do mais há relatos na literatura que mostram a superioridade dos complexos binucleares frente aos complexos mononucleares (LOULOU DI et al., 2003; DE PAULO, 2011). O complexo trinuclear também possui centros metálicos próximos e tem a possibilidade de catalisar a conversão de duas quinonas ao mesmo tempo em faces opostas do complexo. Diante dessas propriedades dos complexos, como potenciais catalisadores, avaliou-se a atividade catecolase dos mesmos a qual pode ser comparada com outros trabalhos encontrados na literatura.

Os resultados dos estudos cinéticos serão discutidos inicialmente considerando o aumento da concentração do catalisador e a velocidade da reação; após isso será feito um apanhado geral sobre qual compostos apresentaram melhores resultados; depois será feita a comparação dentro da série dos complexos binucleares simétricos cobre(II)/cobre(II); depois será feita uma comparação entre os complexos binucleares assimétricos e os simétricos e quais o efeito da assimetria; depois será discutido os resultados obtidos para os complexos binucleares simétricos paládio(II)/cobre(II) e feita uma comparação com seus complexos similares cobre(II)/cobre(II); depois será discutido o resultado obtido para o complexo trinuclear; e por último será feita uma comparação com dados obtidos da literatura para complexos similares.

Para o estudo cinético utilizamos o substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol (3,5-DTBC). Tal substrato é usado devido ao seu baixo potencial redox para o par

catecol-quinona, o que o torna fácil oxidar para sua correspondente quinona, além disso, os grupos *terc*-butil tornam outras reações de oxidação e de abertura de anel mais lentas (NEVES *et al.*, 2002; BELLE *et al.*, 2000). A 3,5-di-*terc*-butil-o-benzoquinona é um produto considerado estável e apresenta forte absorção em 400 nm ($1900 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (NEVES *et al.*, 2002; BELLE *et al.*, 2000; FERNANDES *et al.*, 2001).

Para critério de comparação, inicialmente mediu-se a velocidade de reação apenas com o substrato catecol; assim podemos avaliar se nosso complexo está ou não catalisando a reação. Esta reação teste mostrou que a reação não ocorre de maneira apreciável sem a adição de um catalisador.

Na FIGURA 4.63 podemos observar o esquema ilustrativo da reação de oxidação do 3,5-DTBC catalisada por um complexo.

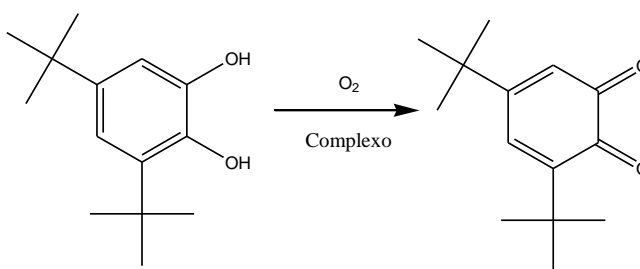


FIGURA 4.63- Esquema ilustrativo para a reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC (SELMECZI *et al.*, 2003)

As cinéticas foram realizadas em condição de pseudo-primeira ordem, onde para um complexo manteve-se constante a concentração do substrato ($5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), e variou-se a concentração do complexo para estudar o efeito do aumento de concentração do catalisador sobre a catálise ($9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $7,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $2,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Para este e os demais complexos, em um segundo momento, variou-se a concentração do substrato (faixa entre $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ até $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e manteve-se constante a concentração do complexo ($3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) para a obtenção dos parâmetros cinéticos das catálises.

Nos experimentos variando a concentração do complexo podemos observar o comportamento da velocidade inicial de oxidação com o aumento da concentração do complexo para o complexo testado (FIGURA 4.64).

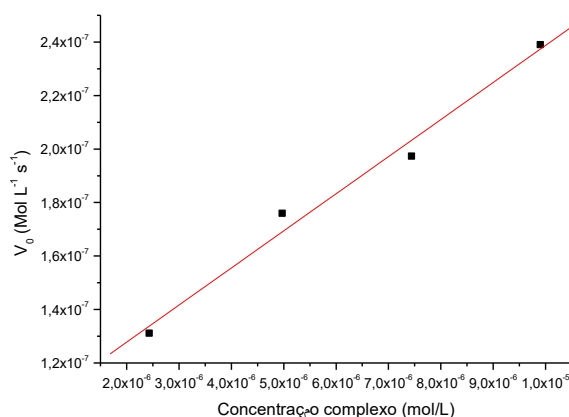


FIGURA 4.64 - Dependência da velocidade inicial de reação do 3,5-DTBC com a concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-Naftil-Salcn}))\text{Cl}_2]$ em solução a 25°C . Condições: $[\text{substrato}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{complexo}] = 2,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $7,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

TABELA 4.62- Velocidades iniciais variando a concentração dos complexos.

	$V_0 \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$			
	$2,43 \times 10^{-6}$ (mol L ⁻¹)	$4,97 \times 10^{-6}$ (mol L ⁻¹)	$7,44 \times 10^{-6}$ (mol L ⁻¹)	$9,90 \times 10^{-6}$ (mol L ⁻¹)
$[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{t-Naftil-Salcn}))\text{Cl}_2]$	$1,31 \times 10^{-7}$	$1,76 \times 10^{-7}$	$1,97 \times 10^{-7}$	$2,39 \times 10^{-7}$

Através da análise do gráfico obtido a partir dos dados de velocidade inicial variando a concentração do complexo podemos observar uma relação linear entre o aumento da velocidade e aumento da concentração do complexo; isso indica que a reação é de primeira ordem em relação à concentração do catalisador.

Para os experimentos variando a concentração do substrato observamos que com o aumento da concentração do substrato, há o aumento da velocidade inicial da reação até que se observa um perfil de saturação na curva. Entretanto, assim como foi observado por CRUZ-JUNIOR (2014), para alguns complexos ocorre o processo de envenenamento do catalisador para concentrações muito grandes do substrato, como mostrado na FIGURA 4.65; com isso, foi necessário a retirada destas concentrações para o cálculo dos parâmetros cinéticos. Esta retirada de pontos não afetou os cálculos uma vez que as cinéticas para estes complexos já apresentavam um perfil de saturação evidente antes do ponto de envenenamento.

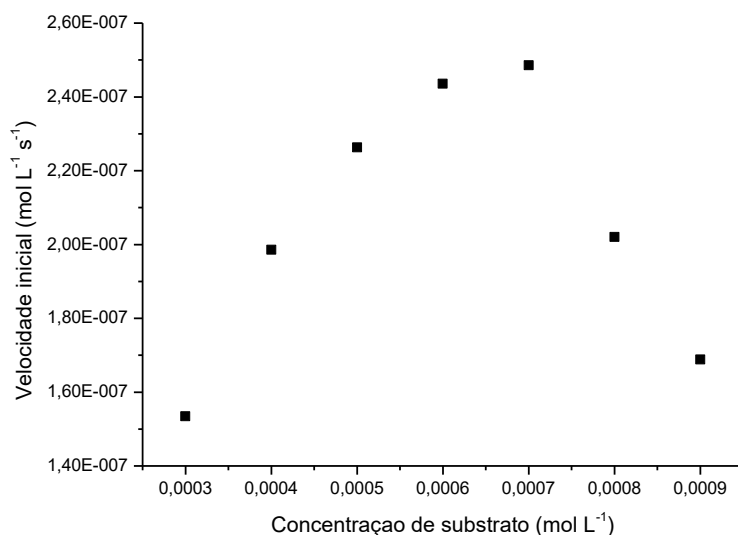


FIGURA 4.65 - Curva Velocidade inicial versus Concentração substrato mostrando envenenamento do catalisador (complexo $[\text{CuBis}\{\text{Cu}(\text{t-Salcn})\}](\text{ClO}_4)_2$).

Para a determinação dos parâmetros cinéticos, usou-se o método das velocidades iniciais, onde observa-se a formação do produto durante dois minutos de reação. Com o auxílio do programa de tratamento de dados cinéticos *Jadel Table Curve 2D* e utilizando o método dos mínimos quadrados, forma sistemática para a determinação dos valores dos parâmetros que resultam na melhor adaptação dos dados por uma função específica (CASTELLAN, 2015), analisou-se a curva de aumento da concentração em função do tempo e obteve-se o valor da velocidade inicial (v_0) para cada concentração de substrato.

De posse dos valores de velocidade inicial para cada concentração de substrato utilizou-se a equação de Michaelis-Menten para obter os valores de K_m e V_{max} , constante de Michaelis-Menten e Velocidade Máxima, respectivamente.

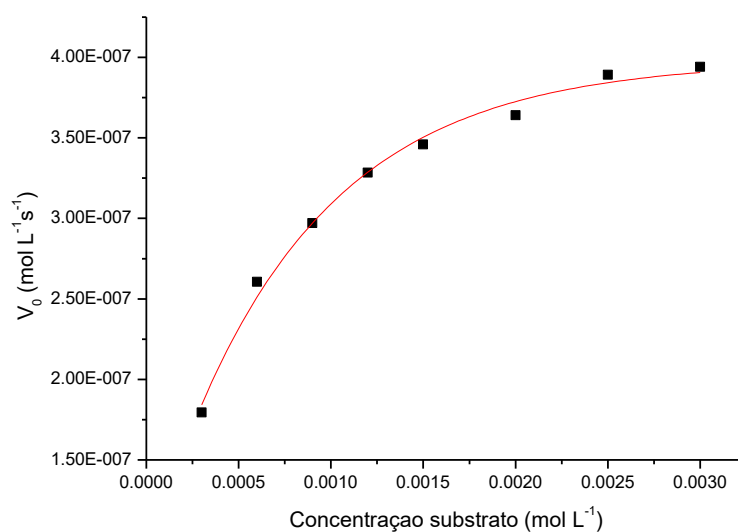


FIGURA 4.66 - Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten usando como catalisador o complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-5-Metil-(1/2)\text{salcn}})\}\text{Cl}_2]$.

Na FIGURA 4.66 a curva expressa a relação entre [S] e V_o , e tem a mesma forma para a maioria das enzimas. Para uma concentração fixa da enzima, e partindo do pressuposto de que a etapa determinante da velocidade seria a etapa de quebra do complexo ES, a velocidade de uma reação enzimática pode ser expressa algebricamente como:

$$V_o = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]}$$

FIGURA 4.67- Equação de Michaelis-Menten

Na V_{\max} (velocidade máxima) toda a enzima (complexo em estudo) está presente como ES (complexo enzima substrato), sendo desprezível a concentração do catalisador livre e a velocidade da reação não é mais dependente da concentração do substrato. A constante de Michaelis-Menten, K_m , que possui um valor distinto para cada substrato que interage com uma mesma enzima, representa a concentração do substrato na qual a velocidade da reação catalisada é a metade da velocidade máxima. Ela representa a afinidade do substrato pelo catalisador, sendo que quanto maior seu valor menor esta afinidade.

Para determinar os parâmetros da expressão de Michaelis-Menten Hans Lineweaver e Dean Burk formularam um método, um dos mais usados para determinação destes parâmetros. Nesse método usa a forma inversa da equação abaixo:

$$\frac{1}{V_o} = \frac{K_m + [S]}{V_{\max} \cdot [S]}$$

que rearranjada se torna:

$$\frac{1}{V_o} = \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

Essa é a chamada de equação de Lineweaver-Burk e que permite se obter um gráfico de equação $1/V_o$ versus $1/[S]$ na forma de uma reta com inclinação K_m/V_{\max} e intercepto no eixo $1/V_o$ como $1/V_{\max}$ e no eixo $1/[S]$, como $-1/K_m$ (LEHNINGER, 1989). Fazendo duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[Cu\{Cu(t-5-Metil-(1/2)salcn)\}Cl_2]$ obtemos o gráfico da FIGURA 4.68.

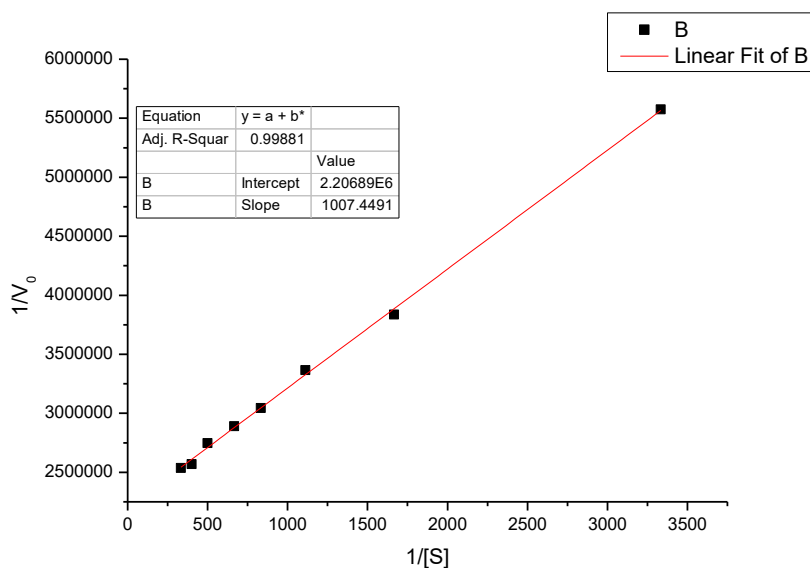


FIGURA 4.68 - Duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t}-5\text{-Metil}-(1/2)\text{salcn})\}\text{Cl}_2]$.

A partir dos dados obtidos pela equação acima podemos calcular mais dois parâmetros. O parâmetro k_{cat} ou *turnover number*, que indica o número máximo de moléculas convertidas em produtos por em segundo por cada sítio ativo. Esse parâmetro é obtido dividindo-se a velocidade máxima pela concentração do catalisador. A relação k_{cat}/K_m é chamada de eficiência catalítica e relaciona o número de ciclos realizados e a afinidade entre catalisador e substrato. A velocidade da reação varia diretamente com a frequência de colisões entre as moléculas de enzima e as de substrato na solução (LEHNINGER, 1989).

Para todos os complexos observamos que com o aumento da concentração do substrato, a velocidade inicial medida tende a um patamar, evidenciando assim 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. Com isso, podemos tratar todas as nossas cinéticas com o modelo de Michaelis-Menten (BANU, *et al.*, 2008) fazendo o ajuste dos dados pelo método de linearização de Lineweaver-Burk, obtendo os parâmetros cinéticos que estão listados na TABELA 4.63.

TABELA 4.63 - Parâmetros cinéticos para a reação de oxidação do substrato 3,5-DTBC promovida pelos complexos testados a 25°C.

Complexo	$V_{\text{máx}}$ ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	K_m (mol L^{-1})	k_{cat} (s^{-1})	k_{cat}/K_m ($\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$)
[Cu{Cu(c-Salcn)}Cl ₂]*	$3,77 \times 10^{-7}$	$4,68 \times 10^{-4}$	0,124	266
[Cu{Cu(t-4-DEA-Salcn)}Cl ₂]	$4,00 \times 10^{-7}$	$8,73 \times 10^{-4}$	0,132	151
[Cu{Cu(t-5-NO ₂ -Salcn)}Cl ₂]	$3,11 \times 10^{-7}$	$3,26 \times 10^{-4}$	0,108	331
[Cu{Cu(t-5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	$1,18 \times 10^{-6}$	$2,27 \times 10^{-3}$	0,389	171
[Cu{Cu(t-Naftil-Salcn)}Cl ₂]	$4,28 \times 10^{-7}$	$8,44 \times 10^{-4}$	0,141	167
[Cu{Cu(c-5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	$3,95 \times 10^{-7}$	$4,40 \times 10^{-4}$	0,131	297
[Cu{Cu(c-5-NO ₂ -Salcn)}Cl ₂]	$4,63 \times 10^{-7}$	$5,00 \times 10^{-4}$	0,153	306
[Cu{Cu(c-Naftil-Salcn)}Cl ₂]	$2,27 \times 10^{-7}$	$2,10 \times 10^{-4}$	0,075	358
[Cu{Cu(t-4-MeO-(1/2)salcn)}Cl ₂]	$2,84 \times 10^{-7}$	$2,39 \times 10^{-4}$	0,0937	393
[Cu{Cu(t-4-DEA-(1/2)salcn)}Cl ₂]	$5,95 \times 10^{-7}$	$4,24 \times 10^{-4}$	0,196	463
[Cu{Cu(t-5-MeO-(1/2)salcn)}Cl ₂]	$2,71 \times 10^{-7}$	$2,29 \times 10^{-4}$	0,0893	391
[Cu{Cu(t-5-Metil-(1/2)salcn)}Cl ₂]	$4,53 \times 10^{-7}$	$4,53 \times 10^{-4}$	0,150	328
[Cu{Cu(t-5-NO ₂ -(1/2)salcn)}Cl ₂]	$3,30 \times 10^{-7}$	$3,96 \times 10^{-4}$	0,109	275
[Cu{Cu(t-Naftil-(1/2)salcn)}Cl ₂]	$4,25 \times 10^{-7}$	$3,34 \times 10^{-4}$	0,140	419
[Cu{Pd(t-Salcn)}Cl ₂]	$3,24 \times 10^{-7}$	$8,06 \times 10^{-4}$	0,113	140
[Cu{Pd(t-4-DEA-Salcn)}Cl ₂]	$6,92 \times 10^{-7}$	$9,63 \times 10^{-4}$	0,240	250
[Cu{Pd(t-5-MeO-Salcn)}Cl ₂]	$3,52 \times 10^{-7}$	$4,43 \times 10^{-4}$	0,116	262
[Cu{Pd(c-Salcn)}Cl ₂]	$2,45 \times 10^{-7}$	$6,03 \times 10^{-4}$	0,081	134
[Cu{Pd(c-5-Metil-Salcn)}Cl ₂]	$1,91 \times 10^{-7}$	$6,42 \times 10^{-4}$	0,063	97,9
[CuBis{Cu(t-Salcn)}](ClO ₄) ₂	$5,26 \times 10^{-7}$	$7,03 \times 10^{-4}$	0,174	247

*Apresentado por MOTA-SILVA (2011).

Os parâmetros cinéticos para cada um dos complexos testados, apresentados na TABELA 4.63, nos permitem fazer algumas considerações e comparações quanto a eficiência dos catalisadores e a interação entre catalisadores e substrato. Os complexos testados são bons modelos funcionais da enzima catecol oxidase, uma vez que possuem velocidades máxima de oxidação uma ordem de

grandeza maior que a velocidade máxima de oxidação não catalisada do substrato 3,5-di-terc-butilcatecol que é aproximadamente $5 \times 10^{-8} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ (NEVES et al., 2002).

Dentre os complexos testados, todos os complexos binucleares apresentaram bons resultados; por exemplo, o complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-4-DEA-(1/2)\text{salcn}})\}\text{Cl}_2]$ apresentou velocidade máxima $5,95 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$, com velocidade máxima mais de 10 vezes maior que a reação não catalisada. Observando os resultados vemos que há diferença nos valores das constantes catalíticas dos compostos com diferentes substituintes, simetria e assimetria, complexos com centros metálicos diferentes, e que os compostos sintetizados apresentam constante catalítica entre $0,063\text{-}0,389 \text{ s}^{-1}$.

Comparando as eficiências catalíticas dos complexos testados, constatamos que o complexo mais eficiente estudado neste trabalho é o $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-4-DEA-(1/2)\text{salcn}})\}\text{Cl}_2]$.

Fazendo uma comparação entre os complexos binucleares simétricos cobre(II) cobre(II) observamos que, na maioria dos casos, a introdução de grupos doadores eletrônicos diminui a eficiência catalítica em relação ao complexo sem substituinte descrito por MOTA-SILVA (2011). Observa-se também que a adição do grupo retirador de densidade eletrônica nitro, promoveu um aumento da eficiência catalítica; este fato também foi observado por BELLE e colaboradores (2007) e também por KATAYAMA (2015), ou seja, modificações no substituinte induz em um acentuado efeito na atividade catecolase: a presença de grupos doadores de elétrons nos complexos diminuem a atividade, o efeito contrário é observado na presença de grupos retiradores eletrônicos. Este fato pode ser explicado pela desestabilização do centro metálico, tornado-o susceptível a interações com o substrato e posterior catálise da reação. Entretanto os complexos $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c-Naftil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c-5-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ apresentaram maiores eficiências catalíticas que o complexo sem substituinte, mesmo com a presença de grupos doadores.

Fazendo uma comparação entre os complexos binucleares assimétricos e os simétricos cobre(II) cobre(II) observamos que a adição de grupos doadores eletrônicos em um lado da molécula promove o aumento da eficiência catalítica. Observamos também que a adição do grupo nitro em apenas um dos

lados da molécula diminui a eficiência catalítica quando se compara com o complexo simétrico com grupo nitro em ambos os lados.

Quando comparamos os complexos binucleares paládio(II)/cobre(II), ou seja, complexos com dois centros metálicos diferentes, vale ressaltar que é sabido que os íons metálicos têm efeitos cooperativos em mecanismos enzimáticos é que várias enzimas que possuem atividades similares, ou atuam sobre substratos semelhantes, possuem metais totalmente diferentes em seus sítios ativos; ou ainda apresentam distintos modos de coordenação dos centros metálicos ao longo de uma família inteira de enzimas. Neste sentido, para compreender o papel dos íons metálicos em diversas enzimas, tem-se estudado o efeito da substituição dos metais que ocorrem naturalmente por outros metais semelhantes. Um exemplo disso é o trabalho de GARMER & KRAUSS (1992) onde eles publicaram um estudo com substituição de metais nas Anidrases Carbônicas onde o centro de Zn(II) foi substituído por Co(II) e a atividade da enzima foi mantida em praticamente 100%.

Neste trabalho foi possível observar que os complexos binucleares paládio(II) cobre(II) apresentam atividade catecolase e com constantes e eficiências catalíticas equivalentes às dos complexos binucleares cobre(II)/cobre(II). Isso evidencia que para que a catálise ocorra só precisamos de centros metálicos semelhantes. O resultado para um destes compostos, o $[\text{Cu}\{\text{Pd}(t\text{-4-DEA-Salcn})\}\text{Cl}_2]$, até superou seu similar cobre(II) cobre(II).

Para o complexo trinuclear $[\text{CuBis}\{\text{Cu}(t\text{-Salcn})\}](\text{ClO}_4)_2$, observamos que os valores de eficiências catalíticas são inferiores aos obtidos para o complexo binuclear sem substituinte, ou seja, a possibilidade deste complexo de catalisar reações em ambas as faces não se confirmou, podendo ainda o substrato estar sofrendo algum impedimento estereoquímico durante sua aproximação ao catalisador.

Quando comparamos os dados obtidos neste trabalho, com dados da literatura, bem como com dados obtidos pelo nosso próprio grupo de pesquisa, confirmamos a relevância apresentada por estes complexos como modelos funcionais da atividade catalítica da enzima catecol oxidase, pois apresentam parâmetros cinéticos bem similares e até superiores aos relatados na literatura (TABELA 4.64).

Na comparação do melhor catalisador descrito neste trabalho $[\text{Cu}\{\text{Cu}(t\text{-4-DEA-(1/2)salcn})\}\text{Cl}_2]$, com os dois melhores catalisadores binucleares até então

estudados por nosso grupo (FIGURA 4.69 (c) e (d)), observamos variação do valor de constante catalítica e da constante de Michaelis-Menten, culminando em um diferente valor de eficiência catalítica. Em relação a tais comparações, observa-se que a diferença estrutural entre o composto de CRUZ-JUNIOR (2014) (FIGURA 4.69 (d)) e o composto aqui discutido é que o primeiro possui uma diimina cíclica aromática e sem grupos substituintes nos anéis aromáticos, enquanto o último possui uma diimina alifática e possui o grupo substituinte 4 dietilamina em um dos lados da molécula. Em termos cinéticos a diferença reside no fato do complexo aqui estudado possuir maior constante catalítica, já que as afinidades catalisador/substrato encontram-se na mesma ordem de grandeza.

Quando comparamos estruturalmente o composto estudado por BUCALON (2014) (FIGURA 4.69 (c)) e nosso melhor catalisador, observamos que ambos são assimétricos sendo a assimetria do primeiro é devida a presença de dois grupos metila em apenas um lado da diimina e a assimetria do segundo reside na presença do grupo substituinte dietilamina em apenas um lado da molécula; outra diferença é a presença de dois grupos etoxi, um em cada lado da molécula, no composto estudado por BUCALON (2014). Comparando o resultado de suas cinéticas, podemos observar que apesar do nosso composto aqui discutido apresentar maior constante catalítica, ele possui uma menor afinidade pelo substrato, o que leva a uma menor eficiência catalítica em relação ao composto apresentado por BUCALON (2014).

TABELA 4.64- Comparação dos valores de K_m e k_{cat} entre compostos descritos na literatura, complexo $[Cu\{Cu(t\text{-}4\text{-DEA-(1/2)salcn)\}Cl_2]$ e $IbCO$.

Compostos	K_m (mol L ⁻¹)	k_{cat} (s ⁻¹)	k_{cat}/K_m (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)
$[Cu\{Cu(t\text{-}4\text{-DEA-(1/2)salcn)\}Cl_2]$	$4,24 \times 10^{-4}$	0,196	463
Composto a (NEVES, 2002)	$7,9 \times 10^{-4}$	0,0079	10
Composto b (BANU, 2008)	$2,3 \times 10^{-3}$	9,00	3913
Composto c (BUCALON, 2014)	$1,87 \times 10^{-4}$	0,128	679
Composto d (CRUZ-JUNIOR, 2014)	$3,60 \times 10^{-4}$	0,117	326
Catecol oxidase de <i>Ipomoea batatas</i> (EICKEN <i>et al.</i> , 1998)	$2,5 \times 10^{-3}$	2293	917200

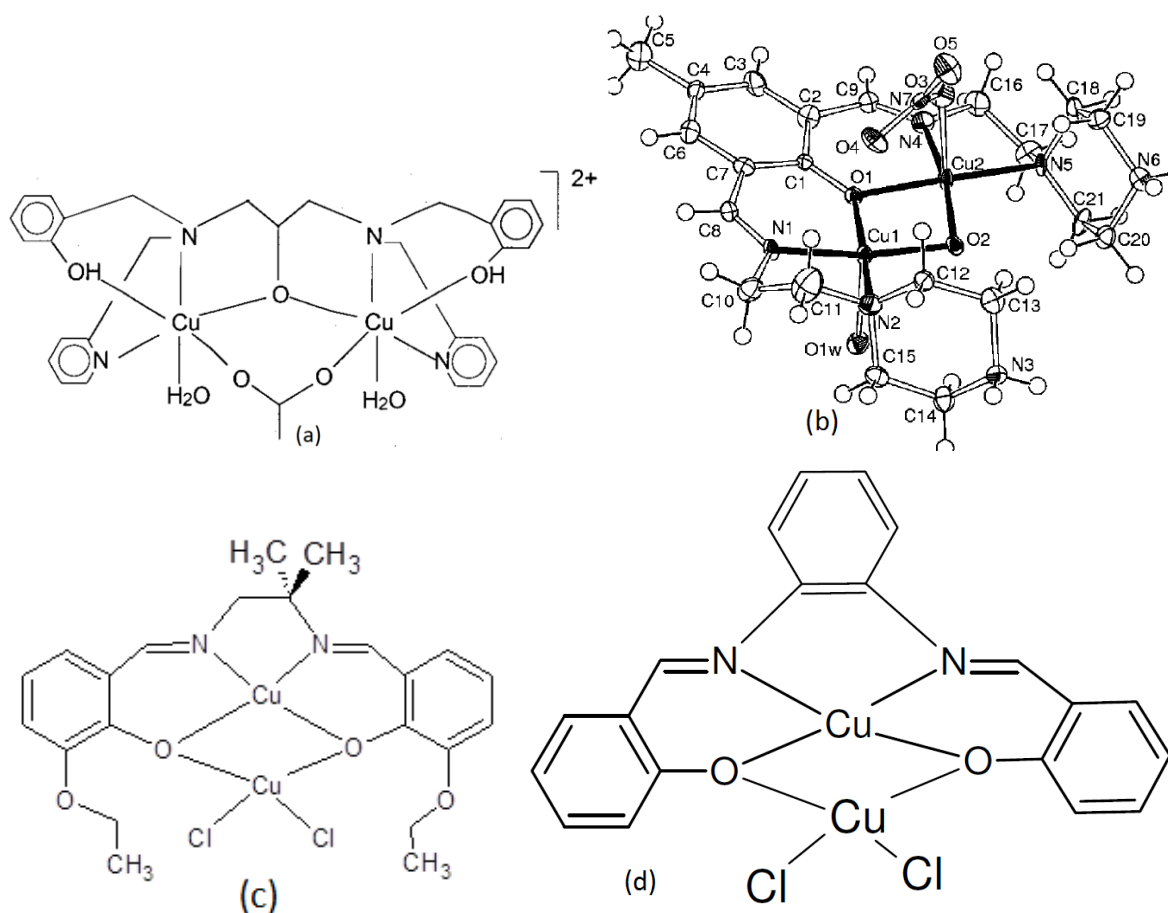


FIGURA 4.69- Estrutura dos três catalisadores descritos na TABELA 4.64 sintetizados por Neves(a), Banu(b), Bucalon(c) e Cruz-Junior (d) respectivamente.

Comparando o melhor composto obtido com resultados apresentados por outros grupos de pesquisa, por exemplo com o composto apresentado por NEVES (2002) (FIGURA 4.69 (a)), observamos que o nosso complexo aqui discutido possui maior simplicidade estrutural; entretanto sua eficiência catalítica é cerca de 46 vezes maior. Ao compararmos também o $[Cu\{Cu(t\text{-}4\text{-}DEA\text{-}(1/2)\text{salcn})\}Cl_2]$ com o melhor catalisador até então descrito na literatura (FIGURA 4.69 (b)), observa-se que o composto de BANU e colaboradores (2008) possui eficiência catalítica cerca de 8 vezes maior que o composto aqui descrito. Isso pode ser consequência da maior constante catalítica e da maior afinidade catalisador: substrato de tal composto, comparável à da própria catecol oxidase.

Comparando os compostos obtidos com compostos da literatura, observamos que em termos de síntese nossos compostos são uma alternativa barata e com grande facilidade sintética, envolvendo poucas etapas e com rendimentos razoavelmente elevados, e que possuem atividade catalítica muito próximas a estes compostos.

5 - CONCLUSÕES

As séries de ligantes bases de Schiff, complexos mono, bi e trinuclear foram sintetizados com rendimentos satisfatórios, todos acima de 60%. Todos os compostos sintetizados são estáveis ao ar. As técnicas de análise dos compostos utilizadas foram de fundamental importância para a confirmação da formação dos compostos e caracterização dos mesmos. Os espectros vibracionais são ferramentas fundamentais uma vez que nos dão informações sobre as principais bandas dos compostos e suas modificações na formação dos complexos. Os espectros eletrônicos também foram muito importantes na elucidação das estruturas uma vez que nos dão informações preciosas acerca das transições intraligantes e das transições do centro metálico.

Com base na análise dos espectros observamos que a substituição no anel aromático influencia fortemente as frequências vibracionais e eletrônicas modificando o posicionamento das bandas características das ligações C=N e C-O. Na posição 4 o efeito mais intenso é o deslocamento das frequências vibracionais da ligação C=N para a região de menor energia, bem como o deslocamento das bandas referentes às transições eletrônicas π - π^* juntamente com o aumento de intensidade. Na posição 5 o efeito mais marcante é o deslocamento das frequências vibracionais da ligação C-O para regiões de maior ou menor energia dependendo do tipo de efeito indutivo inerente ao substituinte.

Os complexos da série tridentada apresentam diferenças marcantes nos espectros vibracionais e eletrônicos quando comparados com os complexos com ligantes tetradentados simétricos análogos, como resultado da mudança na geometria de coordenação, que para os complexos com ligantes tridentados deve se aproximar da tetraédrica e para os complexos tetradentados da quadrado planar.

A maioria dos complexos assimétricos exibe também os efeitos da substituição no anel aromático em apenas um lado da molécula; entretanto, para alguns complexos este efeito é bastante sutil e algumas vezes não observado.

Os complexos mononucleares de paládio apresentam algumas diferenças quando comparados aos análogos de cobre, sendo a principal diferença é o aparecimento de uma banda de transferência de carga nos espectros eletrônicos para os complexos de paládio, e a não observação das transições d-d que se encontra sobrepostas à primeira. Além do mais, estes complexos puderam ser

caracterizados por ressonância magnética nuclear, e um deles teve sua estrutura determinada por difração de raios X, reforçando ainda mais sua caracterização.

Os complexos binucleares foram obtidos com êxito, e apresentam características similares entre si, o que se refere às mudanças causadas nos espectros eletrônicos e vibracionais após a coordenação do segundo centro metálico. A estrutura proposta para estes complexos foi reforçada ainda mais pela obtenção de uma estrutura por difração de raios X para um complexo similar aos estudados neste trabalho. O complexo trinuclear também foi obtido com êxito e apresenta características espectroscópicas similares às dos complexos binucleares.

O efeito dos substituintes na estabilização do centro metálico complexado pela base de Schiff não pode ser observado com muita clareza, uma vez que estes efeitos podem ser bem sutis.

Para os estudos catalíticos na oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol em condições de *pseudo*-primeira ordem, concluímos que os complexos testados são bons, de uma maneira geral, como modelos funcionais da enzima catecol oxidase. O melhor catalisador obtido neste trabalho foi o complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-4-DEA-(1/2)\text{salcn}})\}\text{Cl}_2]$, cuja estrutura é assimétrica, com o grupo doador de densidade eletrônica em um dos lados da molécula.

As diferentes estereoquímicas apresentadas pelos compostos *cis* e *trans* influenciam na atividade catalítica, justificando assim o estudo dos diferentes complexos, *cis* e *trans*. Os diferentes substituintes também são justificados, pois dependendo do seu caráter podem aumentar ou diminuir a eficiência catalítica. A assimetria dos complexos também foi um caráter importante, uma vez que complexos com grupos doadores eletrônicos e em apenas um lado da molécula aumentou consideravelmente sua eficiência catalítica.

Nos estudos cinéticos dos complexos binucleares de paládio(II) cobre(II), ficou claro que a substituição de um dos centros de cobre pelo centro metálico paládio levou a um aumento da eficiência catalítica quando consideramos os complexos derivados do ligante t-4-DEA-Salcn.

Comparado os dados de eficiência catalítica dos complexos binucleares com o complexo trinuclear vemos que este não é superior a aqueles, desestimulando a síntese de mais complexos trinucleares uma vez que eles apresentam uma complexidade estrutural muito maior.

Comparando com dados obtidos da literatura para compostos semelhantes, os compostos sintetizados nesse trabalho forneceram bons resultados de atividade catalítica e eficiência catalítica. Com isso estes compostos podem ser considerados bons modelos funcionais da atividade catalítica da enzima catecol oxidase.

A dependência da velocidade inicial com a concentração do substrato sugere que a reação de oxidação ocorre com a formação de um intermediário complexo-substrato. A dependência linear da velocidade inicial com a concentração do complexo sugere que a reação de oxidação é de primeira ordem em relação à concentração do complexo.

6 - PERSPECTIVAS FUTURAS

Aplicação de outras técnicas de análise como EPR e eletroquímica para um melhor entendimento da estrutura dos compostos apresentados neste trabalho e também a influência dos grupos doadores e retiradores eletrônicos; A eletroquímica também servirá para fazer correlações entre potenciais redox e atividade catalítica; com dados de ressonância paramagnética eletrônica poderíamos ter mais informações sobre as esferas de coordenação para os complexos estudados, com elucidação das transformações que ocorrem após a coordenação do segundo cobre.

Deconvolução dos espectros na região do ultravioleta-visível para uma atribuição mais precisa das frequências das transições eletrônicas;

Resolução da estrutura cristalina dos compostos para os quais forem obtidos monocristais.

Mais testes catalíticos, variando a temperatura para obtenção de parâmetros termodinâmicos; O estudo da oxidação de catecóis com diferentes substituintes, 4-metilcatecol; 4-*terc*-butilcatecol, e também estudo da oxidação do catecol sem substituinte, 1,2-di-hidrobenzeno.

Também seria de grande interesse aplicar esses catalisadores em reações de oxidação de álcoois, epoxidação, oxidação de ciclohexeno, devido à versatilidade desse tipo de complexos com bases de Schiff em reações catalíticas.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAN, W.; GELACHA, F.G.; SAHA-MOLLER, C.R. & STEGMANN, V.R. "Chemoselective C-H oxidation of alcohols to carbonyl compounds with iodobenzene catalyzed by (salen)chromium complex". *J. Org. Chem.*, 65: 1915, 2000.
- ARANHA, P. E.; SANTOS, M. P. dos; ROMERA, S. & DOCKAL, E.R. "Synthesis characterization and spectroscopic studies of Tetradentate Schiff base chromium(III) complexes". *Polyedron*, 26:1373, 2007.
- BANDINI, M.; COZZI, P.G. & UMANI-RONCHI, A. "Enantioselective catalytic addition of allyl organometallic reagents to aldehydes promoted by [Cr(salen)]: the hidden role played by weak Lewis acids in metallo-salen promoted reactions". *Tetrahedron*, 57: 835, 2001.
- BANU, K. S.; CHATTOPADHYAY, P.; BANERJEE, A.; BHATTACHARYA, S.; SURESH, E.; NETHAJI, M.; ZANGRANDO E. & DAS, D., "Catechol Oxidase Activity of a Series of New Dinuclear Copper(II) Complexes with 3,5-DTBC and TCC as Substrates: Syntheses, X-ray Crystal Structures, Spectroscopic Characterization of the Adducts and Kinetic Studies". *Inorg. Chem.* 47: 7083, 2008.
- BANU, K.S.; CHATTOPADHYAY, T.; BANERJEE, A.; BHATTACHARYA, S.; ZANGRANDO, E. & DAS, D. "Catechol oxidase activity of dinuclear copper(II) complexes of Robson type macrocyclic ligands: Syntheses, X-ray crystal structure, spectroscopic characterization of the adducts and kinetic studies". *J. of Mol. Cat. A: Chemical*, 310: 34, 2009.
- BARTON, D.H.R.; MATELL, A.E. & SAWYER, D.T. *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation* Nova Iorque, Plenum Press, 1993.
- BARWIOLEK, M. J.; SZLYK, E.; SURDYKOWSKI, A. & WOJTCZAK A. "New nickel(II) and copper(II) complexes with unsymmetrical Schiff bases derived from (1R,2R)(-)-cyclohexanediamine and the application of Cu(II) complexes for hybrid thin layers deposition". *Dalton Trans.* 42:11476, 2013
- 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, 1968.
- BATTINO, R.; RETTICH, T.R. & TOMINAGA, T. "The Solubility of oxygen and ozone in liquids". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 12:163, 1983.
- BEHERA, S. & PRADHAN, B. "Nickel(II), copper(II) and manganese(II) complexes with tetradentate Schiff base and neutral ligands". *J. Indian. Chem. Soc.*, 66: 470, 1989.
- BELLE, C.; PIERRE, J-L.; TORELLI, S.; SAINT-AMAN, E.; LATOUR, J. M.; 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, 2000.
- BELLE, C.; SEMECZI.; TORELLI, S. & PIERRE, J.L. "Chemical tools for mechanistic studies related to catechol oxidase activity". *Comptes Rendus Chimie*, 10: 271, 2007.

BERTINI, I.; GRAY, H.B.; LIPPARD, S.J. & VALENTINI, J.S. Bioinorganic Chemistry, Sausalito, University Science Books, 1994.

BHARTI, N.; MAURYA, M. R.; NAQVI, F.; BHATTACHARYA, A.; BHATTACHARYA, S. & AZAM, A. "Palladium (II) complexes of NS donor ligands derived from S-methyldithiocarbamate, S-benzyl dithiocarbamate and thiosemicarbazide of antiameobic agents". Eur. J. Med. Chem. 35:481, 2000.

BRUNNER, H. & OPITZ, D. "Enantioselective catalysis. Part 102. Epimerization of glucose and mannose in the presence of nickel(II) complexes of optically active ligands". J. Mol.Catal., 118: 273, 1997.

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

BULL, P. C.; THOMAS, G.R.; ROMMENS, J.M.; FORBES, J.R. & COX, D.W. "The Wilson disease gene is a putative copper transporting P-type ATPase similar to the Menkes gene". Nature Genet., 5: 327, 1993.

BURLA, M. C.; CALIANDRO, R.; CAMALLI, M.; CARROZZINI, B.; CASCARANO, G. L.; DE CARO, L.; GIACOVAZZO, C.; POLIDORI, G.; SPAGNA, R. SIR2004: "An improved tool for crystal structure determination and refinement". Journal of Applied Crystallography, 38:381, 2005.

CABEZON, B. ; SASTRE, A.; TORRES, T.; SCHAFFER, J.J. & BORRAS-ALMENAR. E.J. "Synthesis, magnetic and mass spectrometric studies on dinuclear complexes based on Schiff-base triazolic ligands". Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 2305-2310, 1995.

CAREY, F.A. & SUNDBERG, R.J. Advanced Organic Chemistry, 4^a.ed. Nova Iorque: Plenum Press, 2000.

CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química. 1^oed. Reimpre. Rio de Janeiro, LTC, 2015. p. 484

CAVALHEIRO, E.T.G.; LEMOS, F.C.D.; ZUKERMAN-SCHECPTOR, 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-ciclohexdiamine(Salcn)" Thermochim. Acta, 370: 129, 2001.

CHAMBERS, C. & HOLLIDAY, A.K. Modern Inorganic Chemistry, an intermediate text. 1a ed. Carlisle, Butterworths, 1975. p. 409

CINI, R.; CAPUTO, P.; INTINI, F. P. & NATILE, G. "Mechanistic and stereochemical investigation of imino ethers formed by alcoholysis of coordinated nitriles: X-rays crystal structures of cis and trans-bis(1-amino-1-methoxyetane)dichloroplatinum(II)". inor. Chem., 34:1130, 1995.

CLEARE, M.J. "Transition metal complexes in cancer chemotherapy". Coordination Chemistry reviews, 12:349, 1974.

COLLMAN, J.P.; BOULATOR, R.; SUNDERLAND, C.J. & FU, L. "Functional Analogues of Cytochrome c Oxidase, Myoglobin and Hemoglobin". *Chem. Rev.* 104: 561, 2004.

COSTA, M.; PELAGATTI, P.; PELIZZI, C. & ROGOLINO, D. "Catalytic activity of palladium(II) complexes with tridentate nitrogen ligands in the hydrogenation of alkenes and alkynes". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 178: 21–26, 2002.

COSTES, J.P.; DAHAN, F.; DOMINGUEZ-VERA, J.M.; LAURENT, J.P.; RUIZ, J. & SOTIROPOULOS, J. "Stereoisomerism in the nickel(II) complexes of a chiral tridentate ligand solid-state and solution study". *Inorg. Chem.*, 33:3908, 1994.

COSTES, J.P.; FERNANDEZ-GARCIA, M.I. "Easy synthesis of "half-units": their use as ligands or as precursors of non-symmetrical Schiff base complexes". *Inorg. Chim. Acta*, 237: 57, 1995.

COSTES, J.P.; DAHAN, F.; FERNANDEZ-FERNANDEZ, M.B.; FERNANDEZ-GARCIA, M.I.; GARCIA-DIEBE, A.M.; SANMARTIN, J. "General synthesis of "salicylaldehyde half-unit complexes": structural determination and use for the synthesis of dimetallic or trimetallic complexes and of "self-assembling ligand complexes". *Inorg. Chim. Acta*, 274:73, 1998.

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

CRAWFORD, S.M. "the ultra-violet and visible spectra of some transition metal chelates with N,N'-bis-(o-hydroxybenzylidene)ethylenediamine and N,N'-bis-(o-hydroxybenzylidene)phenylenediamine and related compounds" *Spectrochim. Acta*, 19: 255, 1963.

CRUZ-JUNIOR, J. W. da Modelos Miméticos de Catecol Dioxigenase e Catecol Oxidase: Correlação entre Estrutura e Atividade Catalítica de Complexos Mononucleares de Ferro(III) e Binucleares de Cobre(II) Contendo Bases de Schiff. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química- UFSCar, 2014. Tese de Doutorado, 181p.

DADFARNIA, S.; SHABANI, A. M. H.; TAMADDON, F. & REZAEI, M. "Immobilized salen (N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine) as a complexing agente for on-line sorbet extraction/preconcentration and flow injection-flame atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 539:69, 2005.

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

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

- DEMIRELLI, H.; TÜMER, M. & GÖLCÜ, A. "Synthesis and characterization of polydentate Schiff base ligands and their complexes". Bull. Chem. Soc. Jpn., 79(6): 867, 2006.
- DOS SANTOS, M.P. Sistemas de Cobre(II): Agentes Quimioterápicos Potenciais para Combater o Crescimento de Tumores Malignos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2007. Tese de Doutorado, 246p.
- DOUGLAS, B. E.; McDANIEL, D. H.; ALEXANDER, J. J. Concepts and Models of Inorganic Chemistry, 3.nd ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1994.
- DYER, J. R. Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos. 1ª ed., São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 1969.
- DZIMBOWSKA, T.; AMBROZIAK, K. & MAJERZ, I. "Analysis of the vibrational spectra of trans-N,N'-bis-salicylidene-1',2'-cyclohexanodiamine tautomers". J. Mol. Struct., 15: 738, 2005.
- 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, 1998.
- ENNIS, M.D. & GHAZAL, N.B., "The synthesis of (+)- and (-)-Flesinoxan: application of enzymatic resolution methodology". Tetrahedron Lett, 33: 6287, 1992.
- FARRUGIA, L. J. "WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography". Journal of Applied Crystallography.32:837, 1999.
- FATIBELLO-FILHO, O.; DOCKAL, E. R.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. & TEIXEIRA, M. F. S. "Electrochemical modified electrodes based on metal-salen complexes". Anal. Letters, 40: 1825, 2007.
- FELICIO, R. C.; CAVALHEIRO, E. T. G. & DOCKAL, E. R.; "Preparation, characterization and thermogravimetric studies of [N,N'-cis-1,2-cyclohexylenebis(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, 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, 2001.
- FIGGS, B.; GILLARD, R.D.; McCLEVERTY, J.A. & WILKINSON G. Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. II, 2ª ed. Nova Iorque: Pergamon, 1987.
- FREEDMAN, H.H. "Intramolecular H-bonds : A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen". J. Am. Chem. Soc., 83: 2900, 1961.

- GAETKE, L.M. & CHOW, C.K. "Copper toxicity, oxidate excess, and antioxidant nutrients". *Toxicol.*, 189: 147, 2003.
- GARMER, D. R. & KRAUSS, M. Metal substitution and the active site of carbonic anhydrase. *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 6487, 1992.
- GEARY, W.J. "The use of conductivity measurements in organic solvents for characterization of coordination compounds". *Coordination chemistry Reviews*, 7: 81, 1971.
- GENTSCHEV, P.; MOLLER, N, & KREBS, B. "New functional models for catechol oxidases". *Inorg. Chim. Acta*, 442: 300, 2000.
- 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, 2002.
- GHAUCH, A., TUGAN, A. "Reductive destruction and decontamination of aqueous solutions of chlorinated antimicrobial agent using bimetallic systems". *Journal Hazard Mater, New York*, 164:665, 2008.
- GRUBER, S.J.; HARRIS, C.M. & SINN, E. "Metal complexes as ligands: Bi- and Tri-nuclear complexes derived from metal complexes of tetradentate salicylaldehydes". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30: 1805, 1968.
- HAINES, A. H. *Methods for the Oxidation of Organic Compounds*, San Diego, Academic Press, 1988. p.1
- HARTOG J. & WOUTERS W. "Flesinoxan hydrochloride". *Drugs of the future*, 13: 31, 1988.
- HECK, R. F. *Palladium Reagents in Organic Synthesis: Best Synthetic Methods*. London: Academic Press, 1985. 461 p.
- HECK, R.F. "Palladium-catalyzed reactions of organic halides with olefins". *Accounts of Chemical Research*, 12:146, 1979.
- HOLM, R.W.; EVERETT Jr. G.W. & CHAKRAVORTY, A. "Metal complexes of Schiff Bases and β - Ketoamines". *Prog. Inorg. Chem.* 7:83, 1966.
- HUDLICKY, M. *Oxidations in Organic Chemistry*. Washington, DC, ACS Monograph Series, American Chemical Society, 1990.
- IYER, S.; KULKARNI, G.M.; RAMESH, C. "Mizoroki–Heck reaction, catalysis by nitrogen ligand Pd complexes and activation of aryl bromides". *Tetrahedron*, 60: 2163, 2004.
- JAIN, R. K. & CARMELIRT, P.F. "Vessels of death or life". *Sci. Am.*, 285: 26, 2001.
- 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, 2004.

JAZDZEWSKI, B.A. & TOLMAN, W.B., "Understanding the copper–phenoxyl radical array in galactose oxidase: contributions from synthetic modeling studies". *Coord. Chem. Rev.* 633: 200, 2000.

KAIN, W. "The chemistry and biochemistry of the copper-radical interaction". *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, 761, 2003.

KASUMOV, V.T.; TAS, E.; KOKSAL, F. & OZALP-YAMAN, S. "Synthesis, characterization, redox behavior and hydrogenation catalytic activity of bis(N -aryl-View the MathML source)palladium(II) complexes". *Polyhedron* 24 : 319, 2005.

KATAYAMA, J.M.T. "Complexos de Rutênio(III) com Bases de Schiff Tridentadas e Tetrudentadas do Tipo Salophen: Potenciais Catalisadores na Oxidação de Catecol". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2015. Dissertação de Mestrado, 94 p.

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

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

KIEBOOM J.; BRINK, H.; VAN DEN, FRANKENA, J. & BONT, J.A.M., "The Production of 3- nitrocatechol by oxygenase-containing bacteria: optimisation of the nitrobenzene biotransformation by *Nocardia S3*". *Appl Microbiol Biotechnol*, 55: 290, 2001.

KIRK K.L. & CREVELING C.R. "The chemistry and biology of ring-fluorinated biogenic amines". *Med Res Rev*, 4: 189, 1984.

KLINMAN, J. P. "Mechanisms Whereby Mononuclear Copper Proteins Functionalize Organic Substrates". *Chem. Rev.*, 96: 2541, 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, 2006.

KWIATKOWSKI, E. & KWIATKOWSKI, M." Unsymmetrical schiff base complexes of nickel(II) and palladium(II)". *Inorg. Chim. Acta.* 42: 197, 1980.

KWIATKOWSKI, E.; KLEIN, M. & ROMANOWSKI, G. "The optically active and racemic products of monocondensation of 1,2-diaminopropane and 2,4-pentadione as ligands and precursors for preparation of unsymmetrical Schiff bases and their nickel(II) complexes". *Inorg. Chim. Acta*, 293: 115, 1999.

LARROW, J. F.; JACOBSEN, E. N.; GAO, Y.; HONG, Y.P.; ZEPP, C. M. "A practical method for the large-scale preparation of [N,N'-Bis(3,5-di-tertbutylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediaminato(2-)]manganese(III) chloride, a highly enantioselective epoxidation catalyst". *J. Org. Chem.*, 59: 1939, 1994.

LEE, J.D. *Química Inorgânica Não Tão Concisa*. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2000.

- LEHNINGER, A.L. Princípios de Bioquímica. 5.Ed. São Paulo: Sarvier, 1989, Cap. 9.
- LINDER, M.C. "Copper and genomic stability in mammals". *Mutat. Res.*, 475:141, 2001.
- LIPPARD, S. J. & BERG, J. M. Principles of Bioinorganic Chemistry, Mill Valley: University Science Books, 1994. p.1
- LONTIE, R. Copper Proteins and Copper Enzymes, vol. 1-3, Boca Raton, CRC Press, 1984.
- LOULOU, M.; MITOPOULOU, K.; EVAGGELOU, E.; DELIGIANNAKIS, Y. & HADJILIADIS, N. "Homogeneous and heterogeneous copper(II) complexes as catechol oxidation catalysts". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 198: 231, 2003.
- MACMURRY, J. Organic Chemistry, 7^a ed., Belmont, Thomson Brooks/Cole, 2008. p. 233
- MACRAE, C. F.; BRUNO, I. J.; CHISHOLM, J. A.; EDGINGTON, P. R.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; MONGE, L. R.; TAYLOR, R.; VAN DE STREEK, J.; WOOD, P. A. "Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures". *Journal of Applied Crystallography*, 41:466, 2008.
- MAO, L. ; SAKURAI, H. & HIRAO, T. "Facile synthesis of 2,3-disubstituted quinoxalines by Suzuki-Miyaura coupling" *Synthesis*, 15 : 2535, 2004.
- MARQUES, A. P. A. "Estudo do íon vanadilo com ligantes polidentados". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 1998. Dissertação de Mestrado.
- MARQUES, A. P. A. "Síntese, caracterização e estudos da atividade catalítica de complexos do íon vanadilo com ligantes polidentados". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2002. Tese de doutorado.
- MIDÕES, A. C. D.; ARANHA, P. E.; DOS SANTOS, M. P.; TOZZO, E.; ROMERA S.; DE A.SANTOS, R. H. & DOCKAL, E. R. "Synthesis, characterization, crystal structure and catalytic property of [Cu(SalAHE)₂] (SalAHE = salicylaldehydeimine-1-hydroxyethane) complex for the oxidation of 3,5-di-*tert*-butylcatechol". *Polyhedron*, 27: 59, 2008.
- MOTA-SILVA, R.S. Complexos de Cobre(II) com Bases de Schiff, Tipo ONNO Derivados de *cis*- e (\pm)-*trans*-1,2-Cicloexanodiamina: Síntese, Caracterização e Estudos como Catalisadores na Oxidação de Catecois. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química- UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado, 109p.
- NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 4th ed., Nova Iorque, John Willey e Sons, 1986.
- NATHAN, L.C. & TRAINA, C.A. "Tautomerism in complexes with neutral tetradentada Schiff base ligands". *Polyhedron* , 22: 3213, 2003.
- 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, 2000.

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, 2002.

NIAZARI, M. S.; SALEMI, P. & DAVAR, F. "Oxidation of cyclohexane with tert-butylhydroperoxide and hydrogen peroxide catalyzed by Cu(II), Ni(II), Co(II) and Mn(II) complexes of N-N'-bis-(α -methylsalicylidene)-2,2-dimethylpropane-1, 3-diamine, supported on alumina". *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 238: 215, 2005.

NIZHNIK, Y.P.; SZEMIK-HOJNIK, A.; DEPERASIN'SKA, I.; JERZYKIEWICZ, L.B.; KORABIK, M.; HOJNIK, M. & ANDREEV, V.P., "X-ray Crystal Structure and Magnetic and Photophysical Properties of Novel Copper(II) *N*-Oxide Adduct [(4-MPyO)₂(CuCl₂)₂(H₂O)(C₂H₅OH)] (4-MPyO) 4-(4-Methoxystyryl)pyridine *N*-Oxide". *Inorg. Chem.* 47: 2103, 2008.

PAHOR, N. B.; CALLIGARIS, M.; NARDIN, G. & RANDACCIO, L. "N,N'-Ethylenebis(salicylideimine)". *Acta Cryst.*, B34, 1955, 998, 1978.

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, 1998.

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

POPP, F. D. "Synthesis of potential antineoplastic agents X preparation and reactions of aldehydes related to benzaldehyde mustard". *J. Med. Chem.*, 7:210, 1964.

PUSZKO, A.; WASYLINA, L.; PELCZYNSKA, M.; STASZAK, Z.; ADACH, A.; CIESLAK-GOLONKA, M. & KUBIAK, M. "Methyl-substituted 4-nitropyridine *N*-oxides as ligands: Structural, spectroscopic, magnetic and cytotoxic characteristics of copper(II) complexes". *J. of Inorg. Biochem.*, 101: 117, 2007.

ROMERA, S. "Complexos de Cobre(II) e Oxovanádio(IV) com Bases de Schiff Quirais : Preparação, Caracterização e alguns Ensaios Catalíticos". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 126 p.

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, 1996.

ROZWADOWSKI, Z.; AMBROZIAK, K.; DZIEMBOWSKA, T. & KOTIFICA, M. "Interaction between the hydrogen bonds in unsymmetrical di-Schiff bases studied by means of deuterium isotope affects on ¹³C NMR chemical shift". *J. Mol. Struct.*, 643: 93, 2002.

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, 1990.

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

SARKAR, B.; LINGRTAT-WALSH, K. & CLARCKE, J.T.R. "Copper-histidine therapy for Menkes disease". *J. Pediatr.*, 123: 828, 1993.

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, 1995.

SAVA, G.; PACOR, S.; CESCHIA, V.; ZASSINOVICH, G. & MESTRONI, G. "Inhibition of carrageenin paw edema by pyridinalalkulimine rhodium(I) complexes". *Anticancer Res.*, 9: 767, 1989.

SAVA, G.; ZORZET, S.; MESTRONI, G. & ZASSINOVICH, G. "Antineoplastic activity of planar rhodium(I) complexes in mice bearing Lewis lung carcinoma and P388 leukemia." *Anticancer Res.*, 5: 249, 1985.

SCHARRENBURG, G.J.M. & VAN, FRANKENA J. "Biokatalyse helpt farmaceutische industrie bij asymmetrische synthese". *Chemisch Magazine*, 284, 1996.

SCHWEIGERT, N.; ACERO, J.L.; GUNTEN, U. VON; CANONICA, S.; ZEHNDER AJB, & EGGEN R.I.L. "DNA degradation by the mixture of copper and catechol is caused by DNA-copper-hydroperoxo complexes, probably DNACu(I)OOH". *Environ Mol Mutag.*, 36: 5, 2000.

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". *Environ Microbiol*, 3: 81, 2001.

SCOTT. D.; MCKNIGHT, D.M.; BLUNT-HARRIS, E.L.; KOLESAR, S.E. & LOVLEY, D.R. "Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms". *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2984, 1998.

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

SHAIENDRA, S.; BHARTI, N.; NAQVI, F. & AZAM, A. "Synthesis, Characterization, and Screening for Antiamoebic Activity of Palladium(II), Platinum(II), and Ruthenium(II) Complexes with NS-Donor Ligands". *Helv.Chim. Acta*, 85: 2713, 2002.

SHELDON, R.A.; ARENDS, I.W.C.E.; TEN BRINK, G. J. & DIJKSMAN, A. " catalytic oxidations of alcohols". *Acc. Chem. Res.*, 35: 774, 2002.

SHELDRIK, G. M. SHELXL-97: Program for crystal structure analysis. Göttingen, Germany: University of Göttingen, 1997.

SHIRAI, K. "Screening of microorganisms for catechol production from benzene". *Agric. Biol. Chem.* 50: 2875, 1986.

SHRIVER, D.S. & ATKINS, P.W. *Inorganic Chemistry*, 3^a edição, Oxford, University Press, 1999.

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

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

SMITH, S.J.; NOBLE, C. J.; PALMER, R.C.; HANSON, G. R.; SCHENK, G.; GAHAN, L.R. & RILEY, M.J. "Structural and spectroscopic studies of a model for catechol oxidase". *J. of Bio. Inorg. Chem.* 13: 499, 2008.

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

STUBBE, J. & VAN DER DONK, A. "Protein Radicals in Enzyme Catalysis". *Chem. Rev.* 98: 705, 1998.

SYKES, A.G.; BORMAN, C. D.; SAYSELL, C.G.; SOKOLOWSKI, A., TWITCHETT, M.B. & WRIGHT, C. "Reactivity of galactose oxidase". *Coord. Rev.* 190-192: 771, 1999.

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, 2002.

TAS, E. ; KILIC A. ; DURGUN, M. ; YOLMAZ I. ; OZDEMIR, I. & GURBUZ, N. "Mono- and dinuclear Pd(II) complexes of different salicylaldimine ligands as catalysts of transfer hydrogenation of nitrobenzene with cyclohexene and Suzuki–Miyaura coupling reactions". *Journal of Organometallic Chemistry* 694: 446, 2009.

TEIXEIRA, M. F. S.; DOCKAL, E.R. & CAVALHEIRO, E. T. G. "Sensor for cysteine based on oxovanadiun(IV) complex of salen modified carbono paste electrode". *Sens. Actuat. B*, 106: 619, 2005.

TEIXEIRA, M. F. S.; MARINO, G.; DOCKAL, E.R. & CAVALHEIRO, E. T. G. "Voltammetric determination of pyridoxine (Vitamina B₆) at a carbono paste electrode modified with vanadyl(IV)-salen complex". *Anal. Chim. Acta*, 508: 78, 2004.

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

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

TOZZO, E.; ROMERA, S.; 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'-(±)-trans-1,2-cyclohexylenebis(3-thoxysalicylideneamine)H₂(t-3-EtOsalchxn)". *J.Mol.Struct.*, 2007.

- TURICK, D.E. TISA, L.S. & CACCAVO, F. "Melanin production and use as a soluble electron shuttle for Fe(II) oxide reduction and as a terminal electron acceptor by *Shewanella algae* BYY". *Appl. Environ. Microbiol.*, 68: 2436, 2002.
- UCHIMIA, M. & STONE, A.T. "Reversible redox chemistry of quinones: Impact on biogeochemical cycles". *Chemosphere*, 77:451,2009.
- UENO, K. & MARTELL, 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 bisacetylacetonethylenediimine and related compounds". *J. Phys. Chem.*, 59: 998, 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, 2005.
- VOL`PIN, M.; LEVITIN, I. & OSINSKY, S. "New course in the search for antitumor agnts: The use of pH-dependent sources of reactive radicals". *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35: 2395, 1996.
- WEGNER R.; GOTTSCHALDT, M.; POPPITZ, W.; JÄGER, E. & KLEMM, E. "Catechol oxidase model compounds based on minocarbohydrates: new structure types and investigations on the catalytic reaction". *J. of Mol. Cat. A: Chemical* 201: 93, 2003.
- WILLARD, H.H.; MERRITT, L.L. & DEAN, J.A., *Instrumental Methods of Analysis*, 5 ed. Nova lorque, Van Nostrand, 1974.
- YAMAMATO, A. *Organotransition Metal Chemistry*, Nova lorque: Wiley, 1986.
- 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, 1998.
- ZAMIAN, J.R. & DOCKAL, E.R. "Tetradentate Schiff base oxovanadium(IV) complexes". *Transition Met. Chem.*, 21: 370, 1996.
- ZHOU, H. P.; LI, D. M.; WANG, P.; CHENG, L. H.; GAO, Y. H.; ZHU, Y. M.; WU, J. Y.; TIAN, Y. P.; TAO, X. T.; JIANG, M. H. & FUN, H. K. "Synthesis, crystal structures, and two-photon absorption properties of dithiocarbazate Zn(II) and Pd(II) complexes". *J. Mol. Struct.* 826: 205, 2007.
- 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, 1999.

APÊNDICE

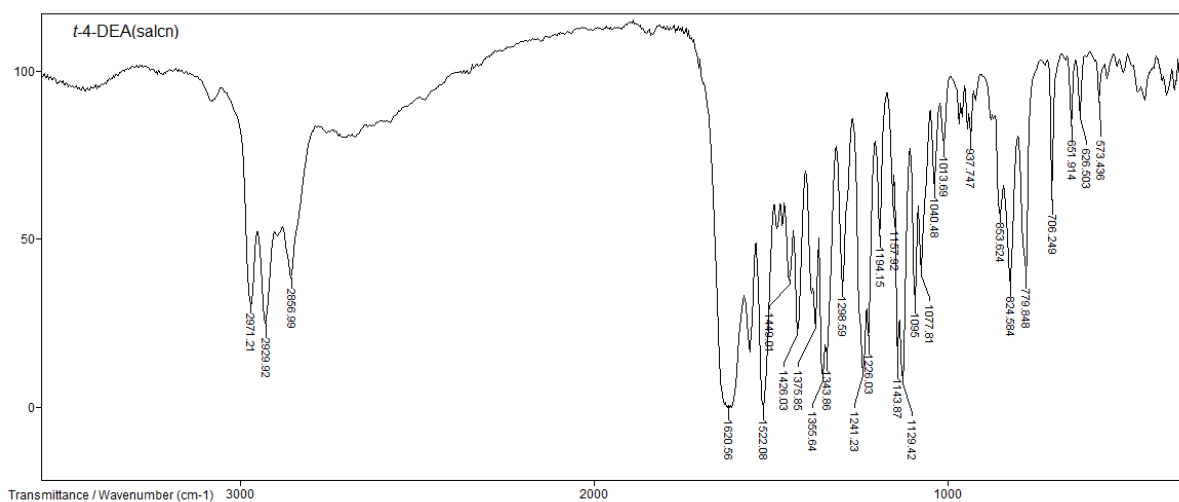


FIGURA AP. 1 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante t-4DEASalcn.

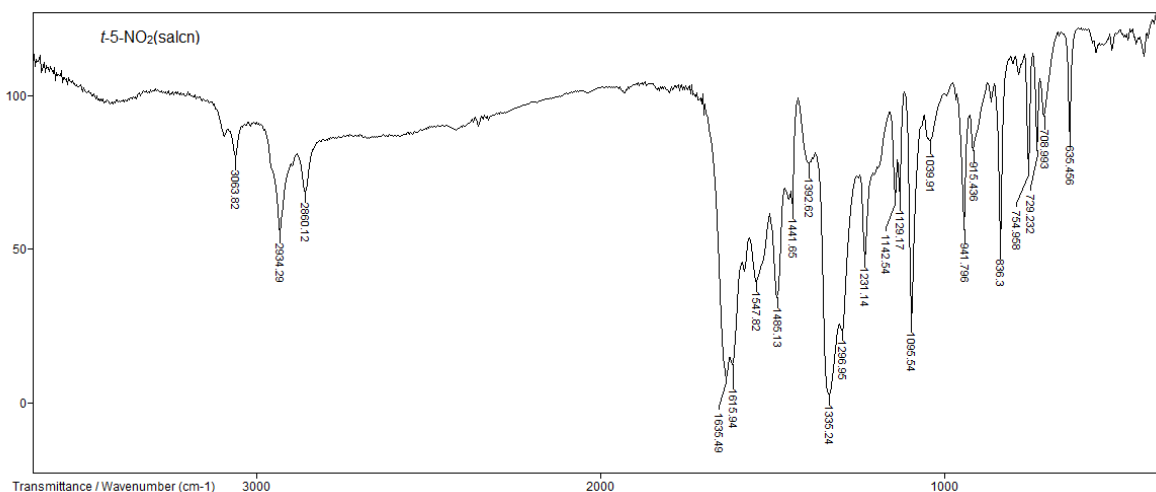


FIGURA AP. 2 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante t-5NO₂Salcn.

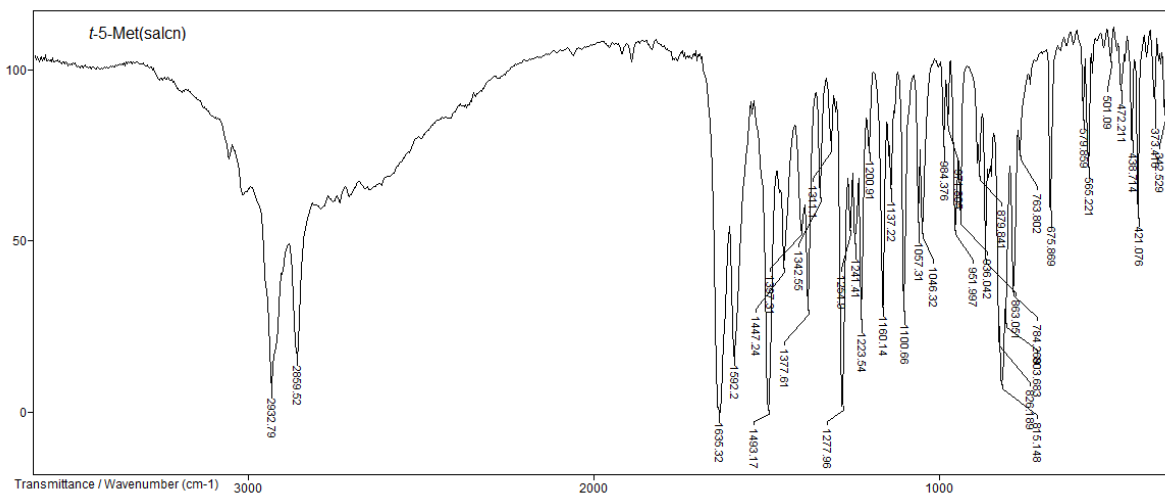


FIGURA AP. 3 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante t-5MetilSalcn.

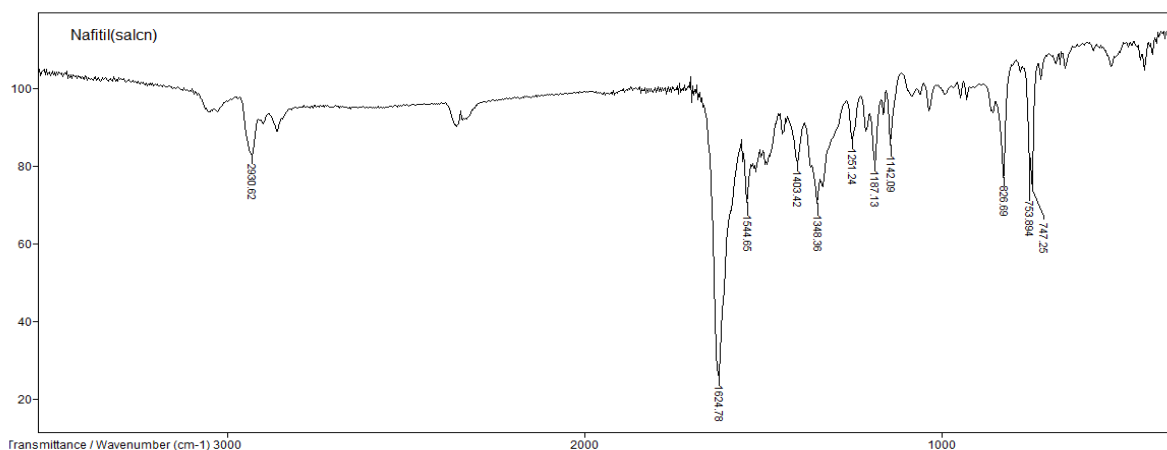


FIGURA AP. 4 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante t-NaftilSalcn.

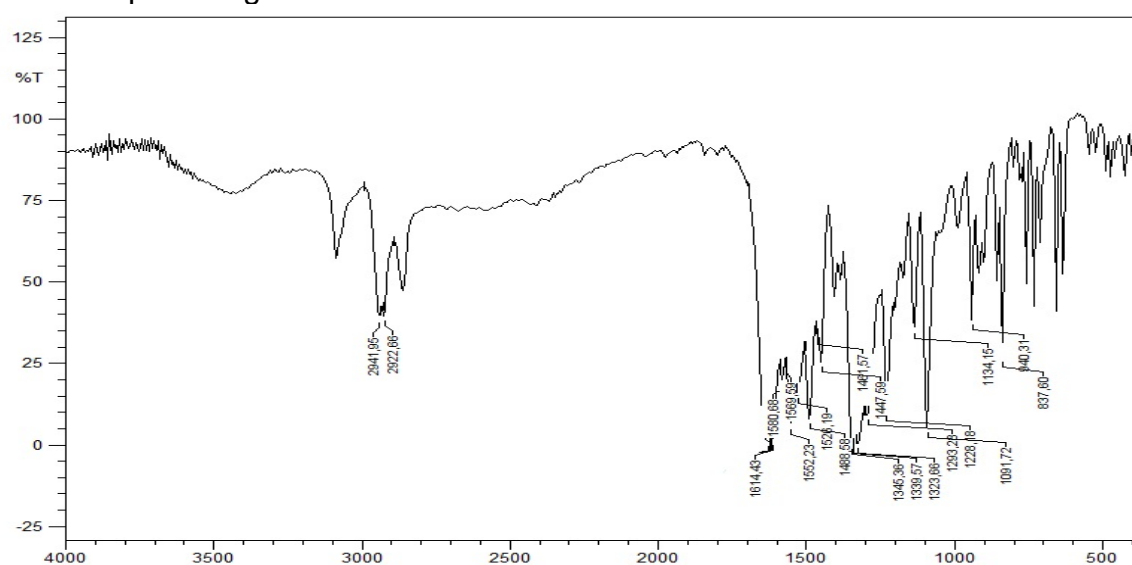


FIGURA AP. 5 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante c-5NO₂Salcn.

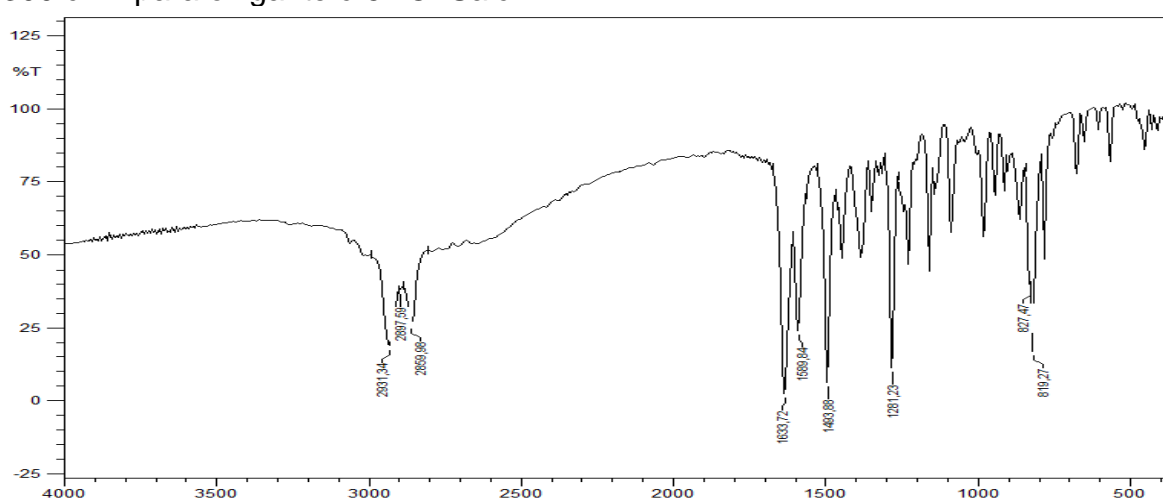


FIGURA AP. 6 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante c-5MetilSalcn.

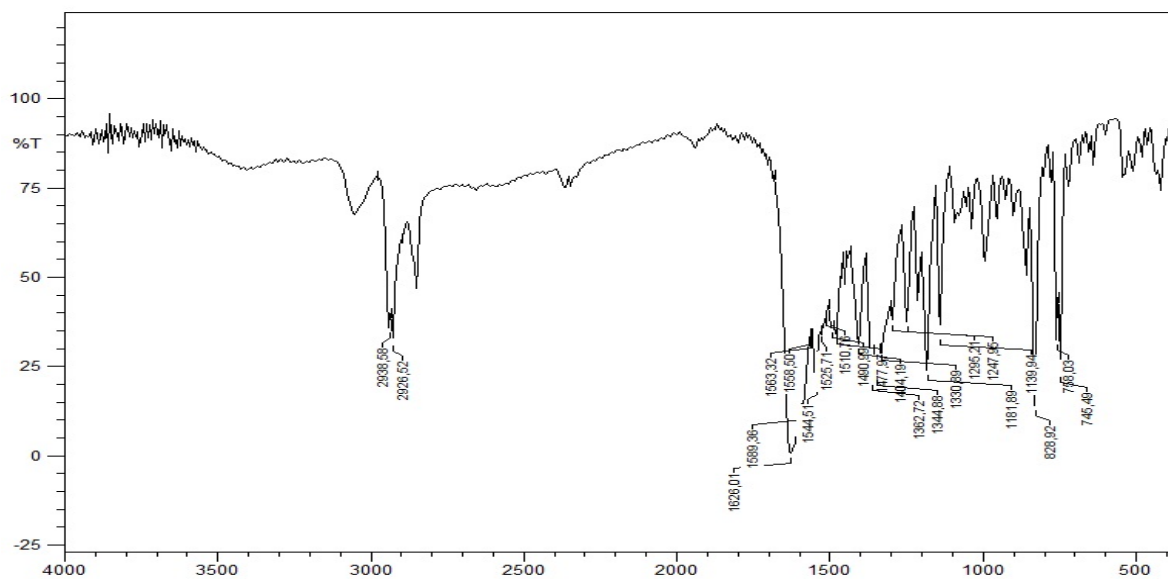


FIGURA AP. 7 - Espectro Vibracional na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} para o ligante c-NaftilSalcn.

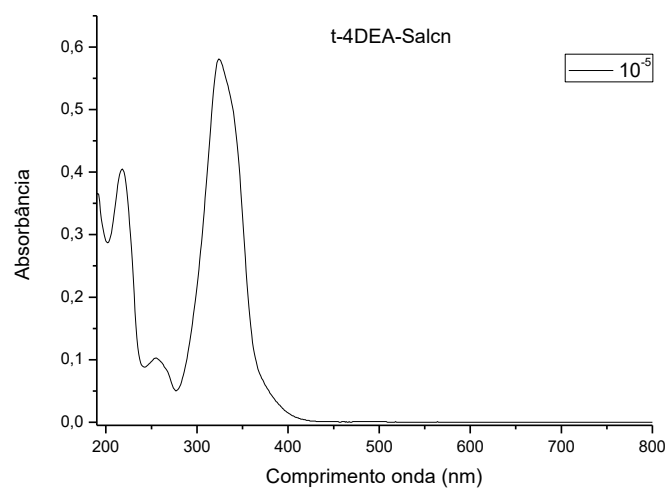
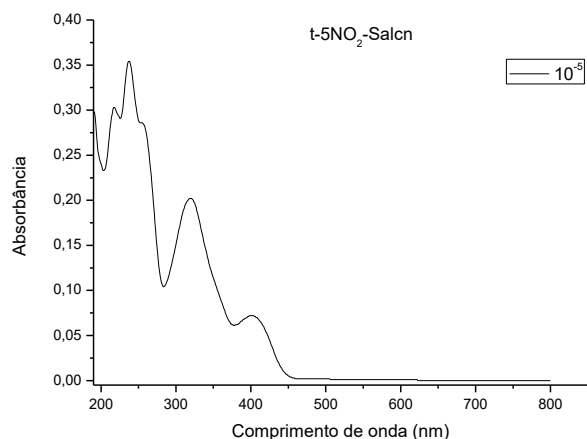
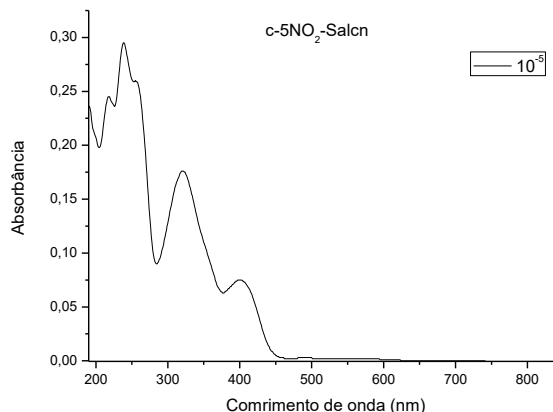


FIGURA AP. 8 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o ligante *t*-4DEA-salcn.

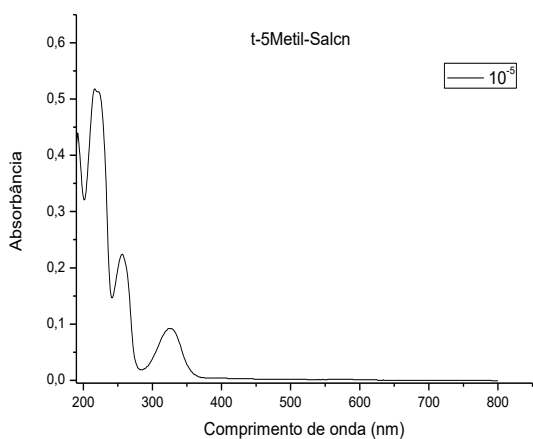


(a)

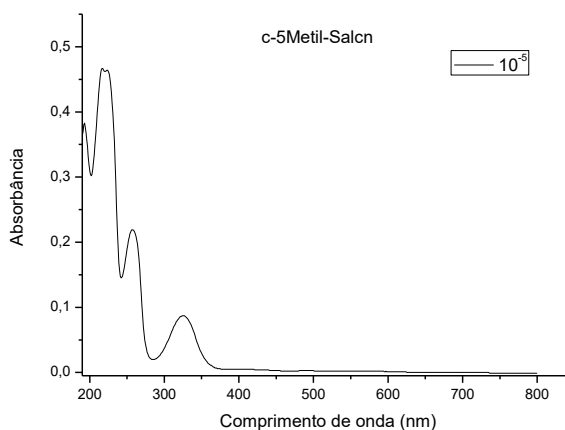


(b)

FIGURA AP. 9 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os ligantes (a) *t*-5NO₂-salcn e (b) *c*-5NO₂-salcn.

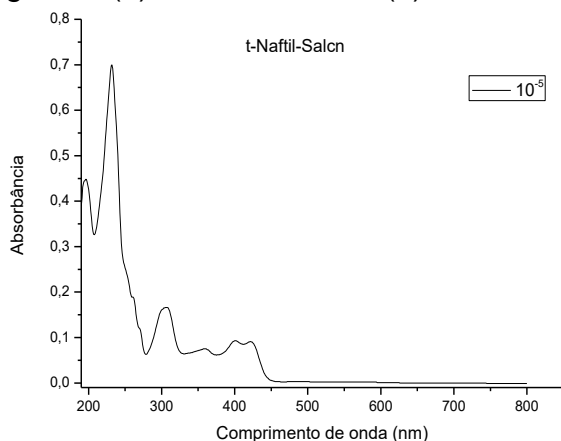


(a)



(b)

FIGURA AP. 10 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os ligantes (a) *t*-5Metil-salcn e (b) *c*-5Metil-salcn.



(a) (b)

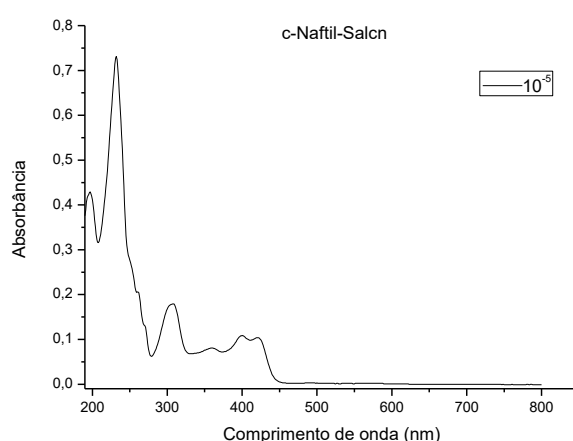


FIGURA AP. 11 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os ligantes (a) *t*-Naftil-salcn e (b) *c*-Naftil-salcn.

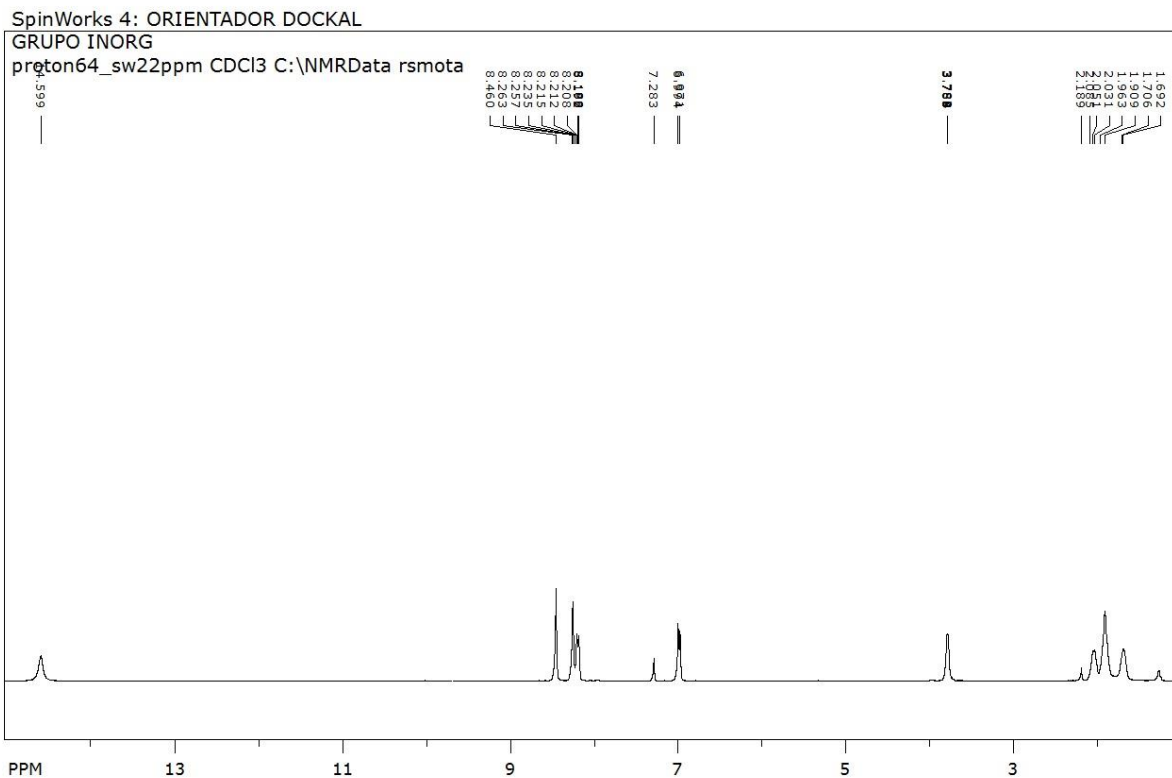


FIGURA AP. 12 - Espectro de RMN ^1H do ligante c-5- NO_2 (Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

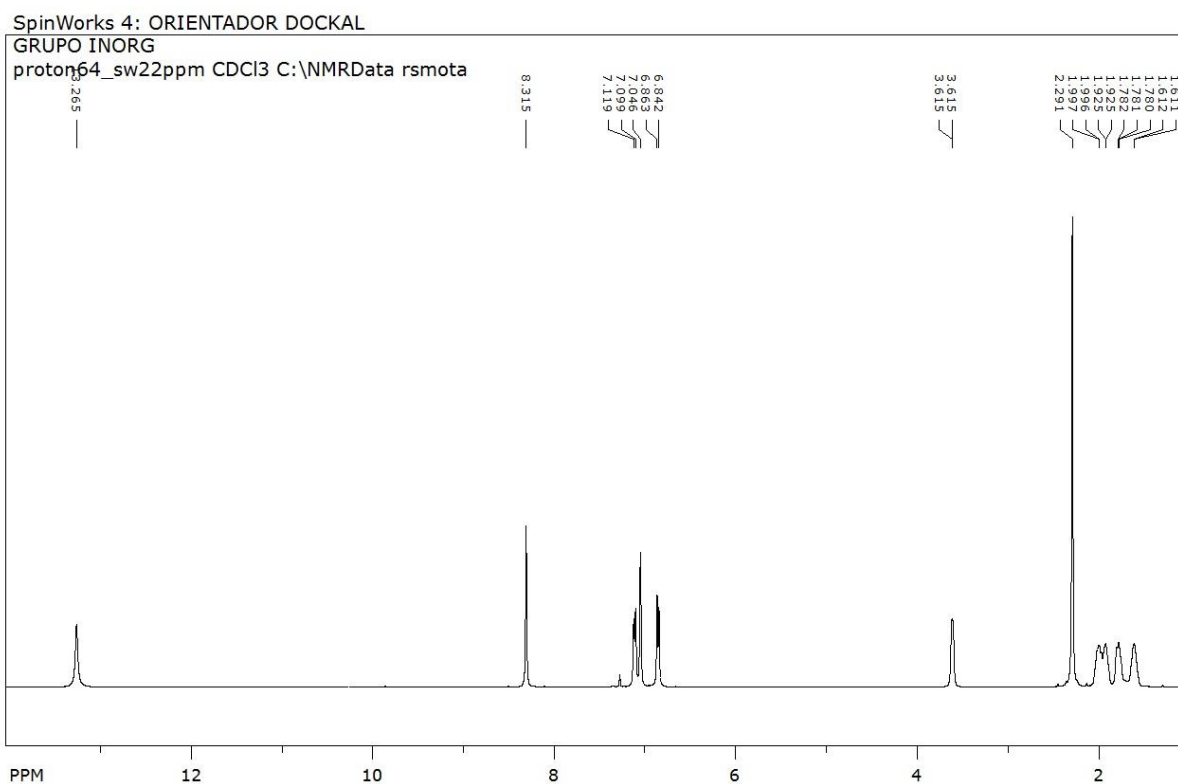


FIGURA AP. 13 - Espectro de RMN ^1H do ligante c-5-Metil(Salcn) utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

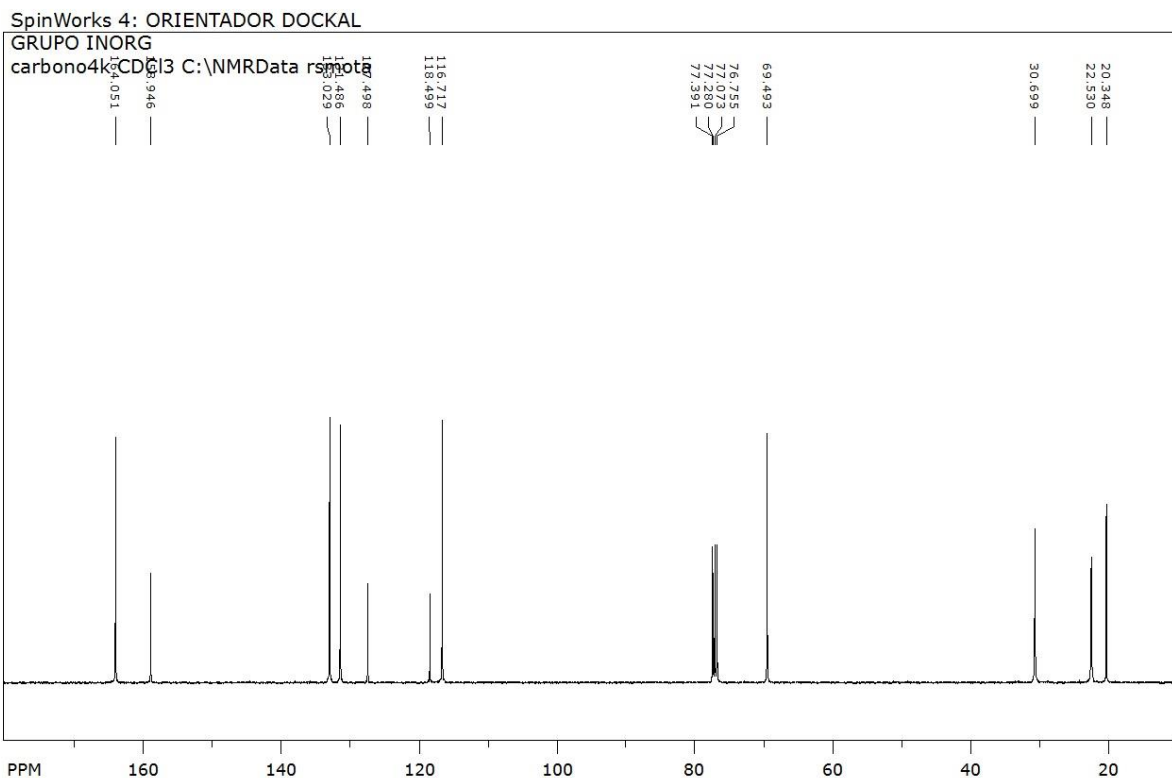


FIGURA AP. 16 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante c-5-Metil-Salcn utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

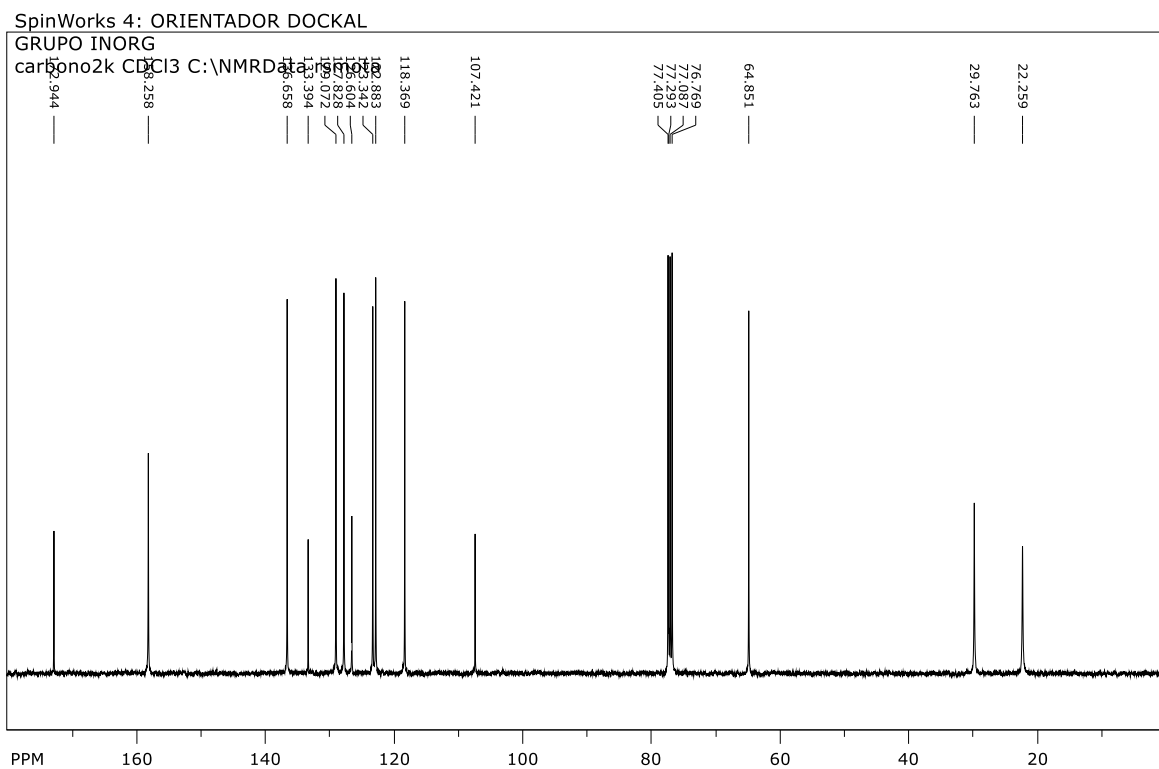


FIGURA AP. 17 - Espectro de RMN ^{13}C do ligante c-Naftil-Salcn utilizando como solvente CDCl_3 e como padrão interno TMS.

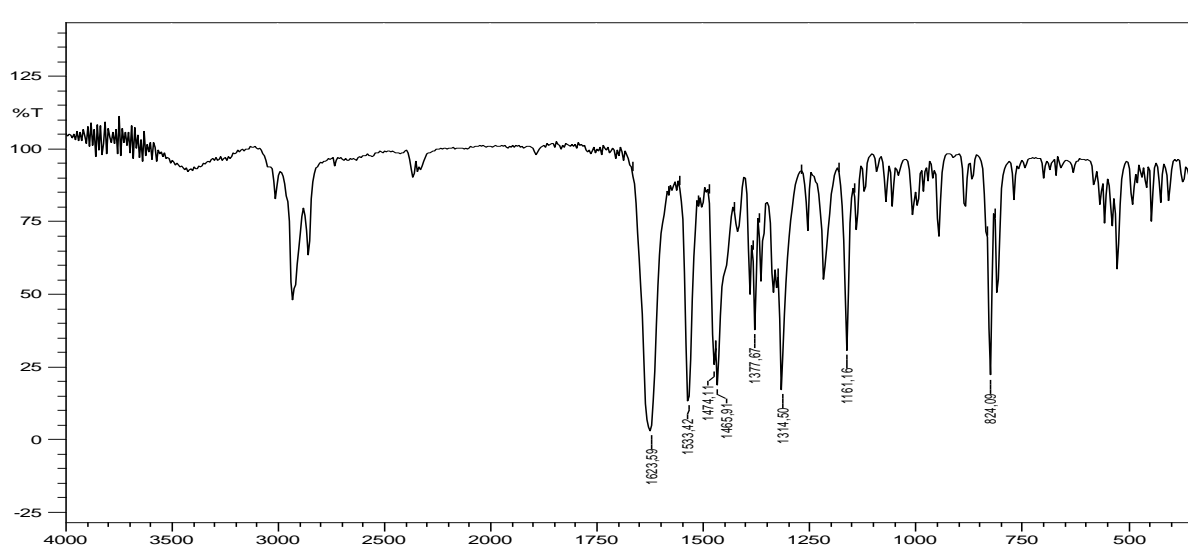


FIGURA AP. 18 - Espectro de infravermelho para o complexo [Cu(c-5Metil-Salcn)].

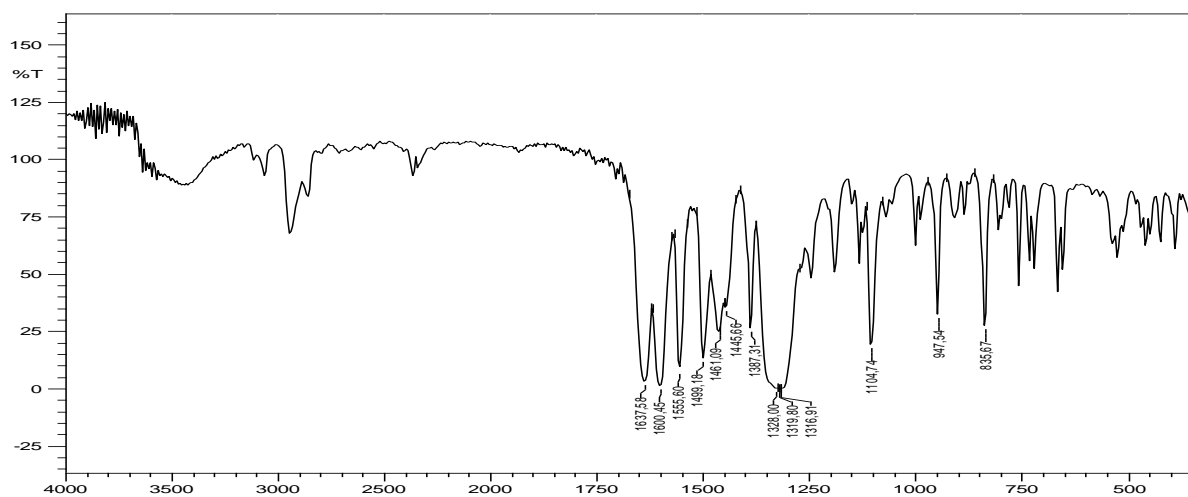


FIGURA AP. 19 - Espectro de infravermelho para o complexo [Cu(c-5NO2-Salcn)].

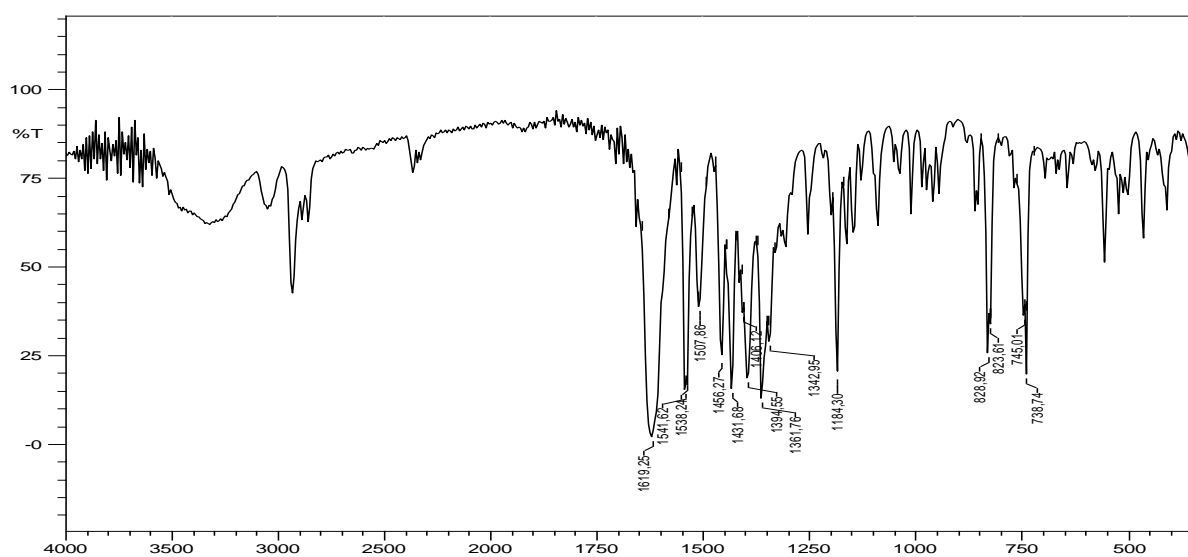


FIGURA AP. 20 - Espectro de infravermelho para o complexo [Cu(c-NaftilSalcn)].

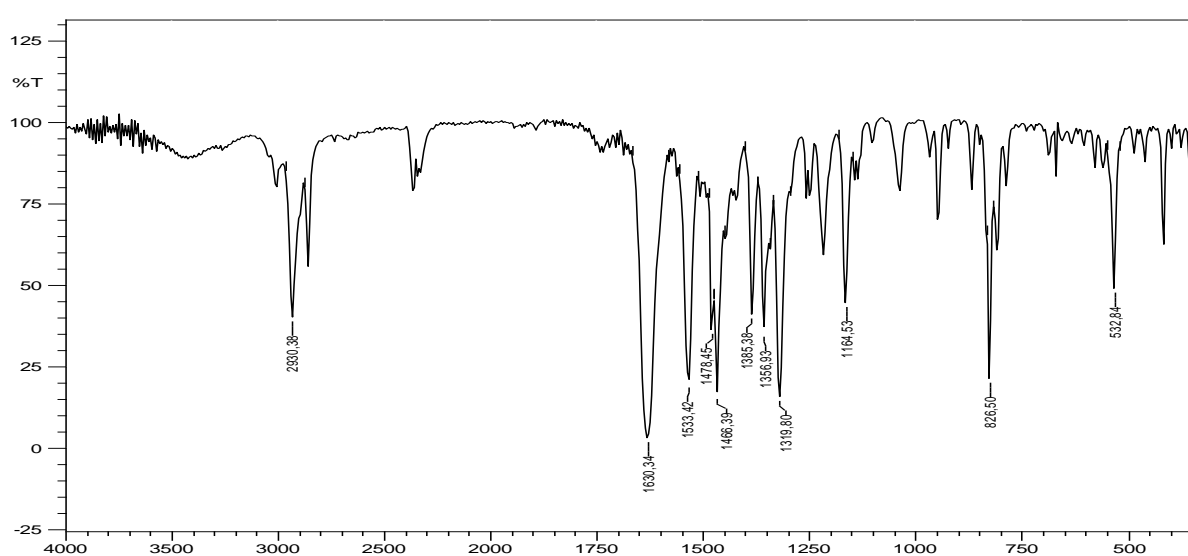


FIGURA AP. 21 - Espectro de infravermelho para o complexo $[Cu(t-5Metil-Salcn)]$.

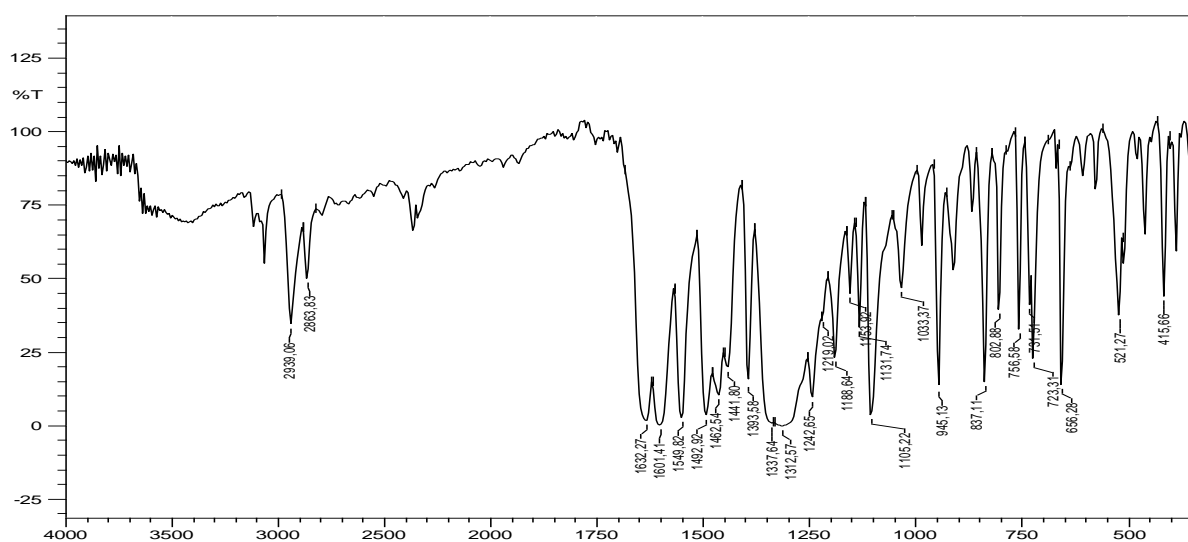


FIGURA AP. 22 - Espectro de infravermelho para o complexo $[Cu(t-5NO_2-Salcn)]$.

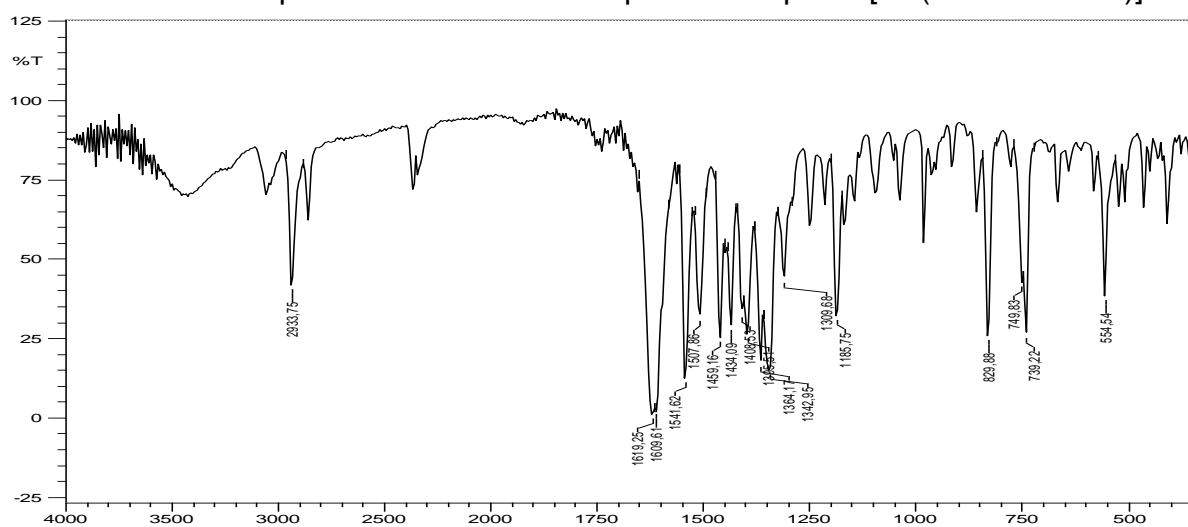


FIGURA AP. 23 - Espectro de infravermelho para o complexo $[Cu(t-NaftilSalcn)]$.

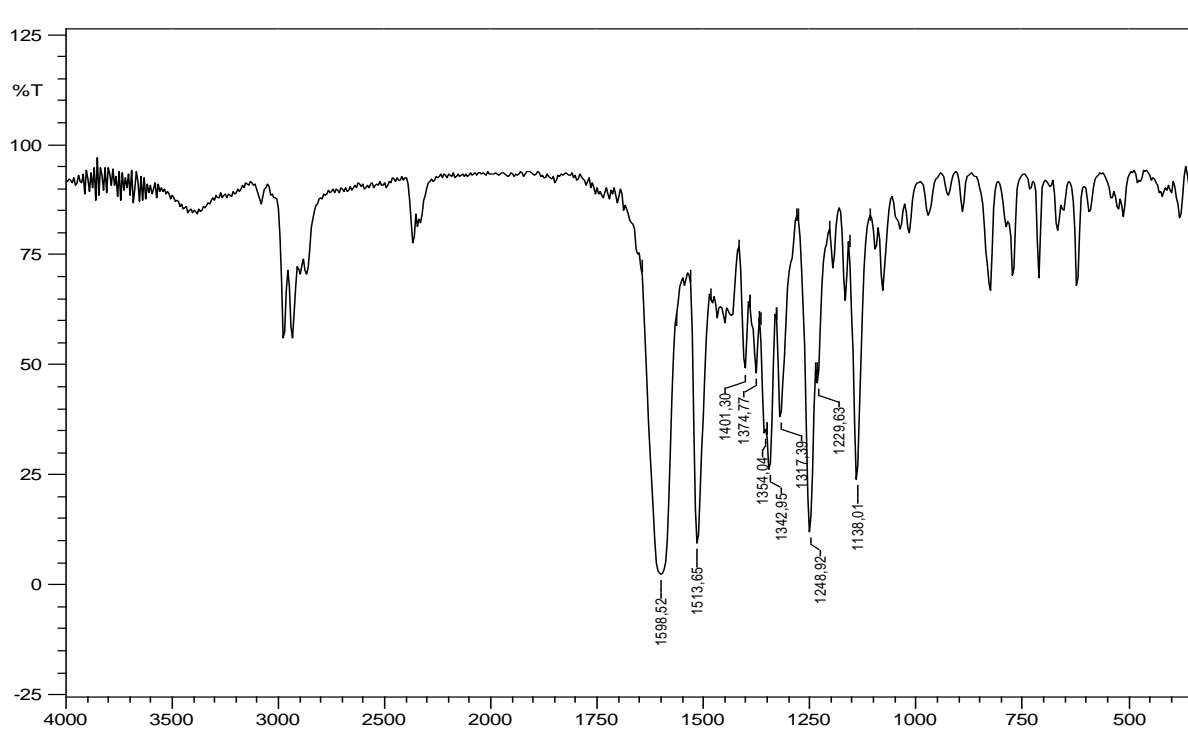
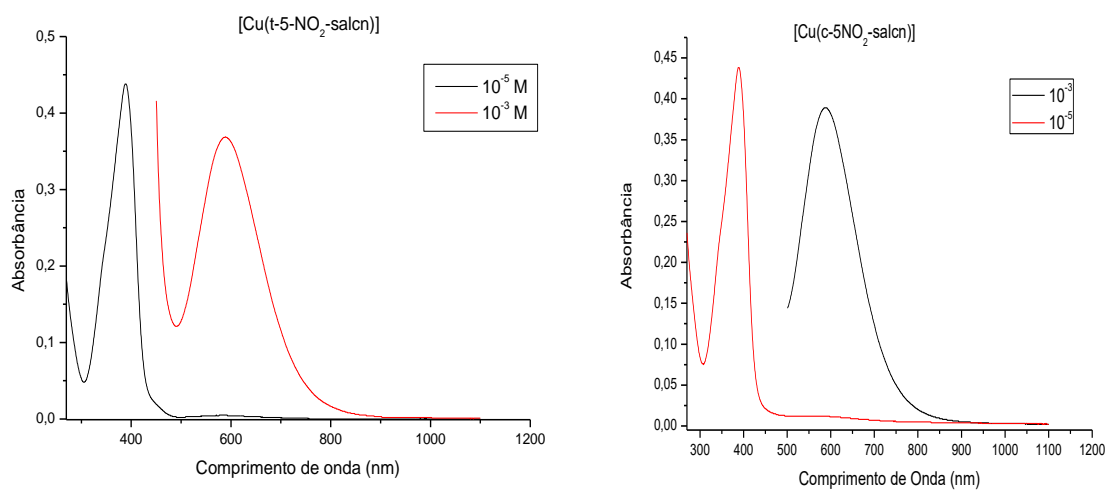


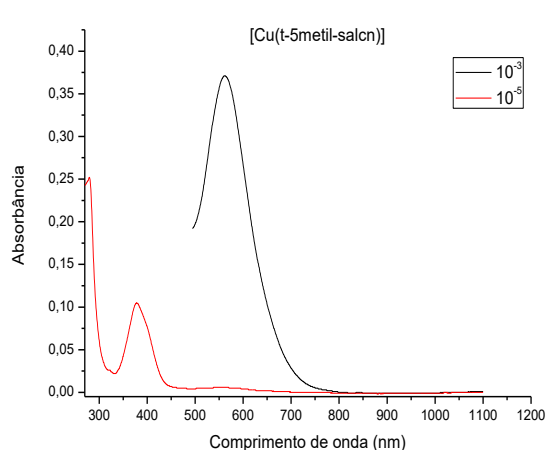
FIGURA AP. 24 - Espectro de infravermelho para o complexo [Cu(*t*-4DEASalcn)].



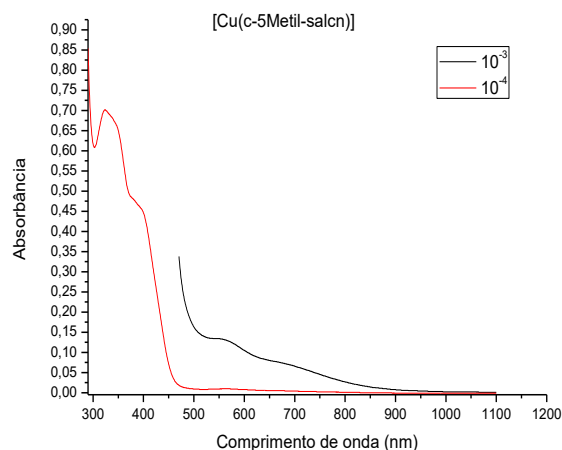
(a)

(b)

FIGURA AP. 25 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para os complexos: (a) complexo [Cu(*t*-5-NO₂-Salcn)] e (b) complexo [Cu(*c*-5-NO₂-Salcn)] em duas concentrações.

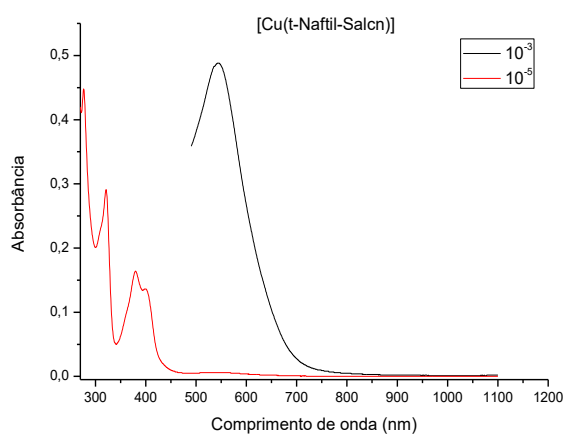


(a)

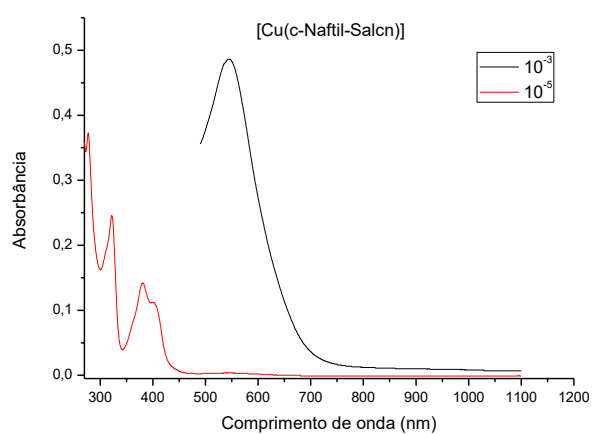


(b)

FIGURA AP. 26 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[Cu(t-5\text{-Metil-Salcn})]$ e (b) complexo $[Cu(c-5\text{-Metil-Salcn})]$ em duas concentrações.



(a)



(b)

FIGURA AP. 27 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[Cu(t-5\text{-Naftil-Salcn})]$ e (b) complexo $[Cu(c-5\text{-Naftil-Salcn})]$ em duas concentrações.

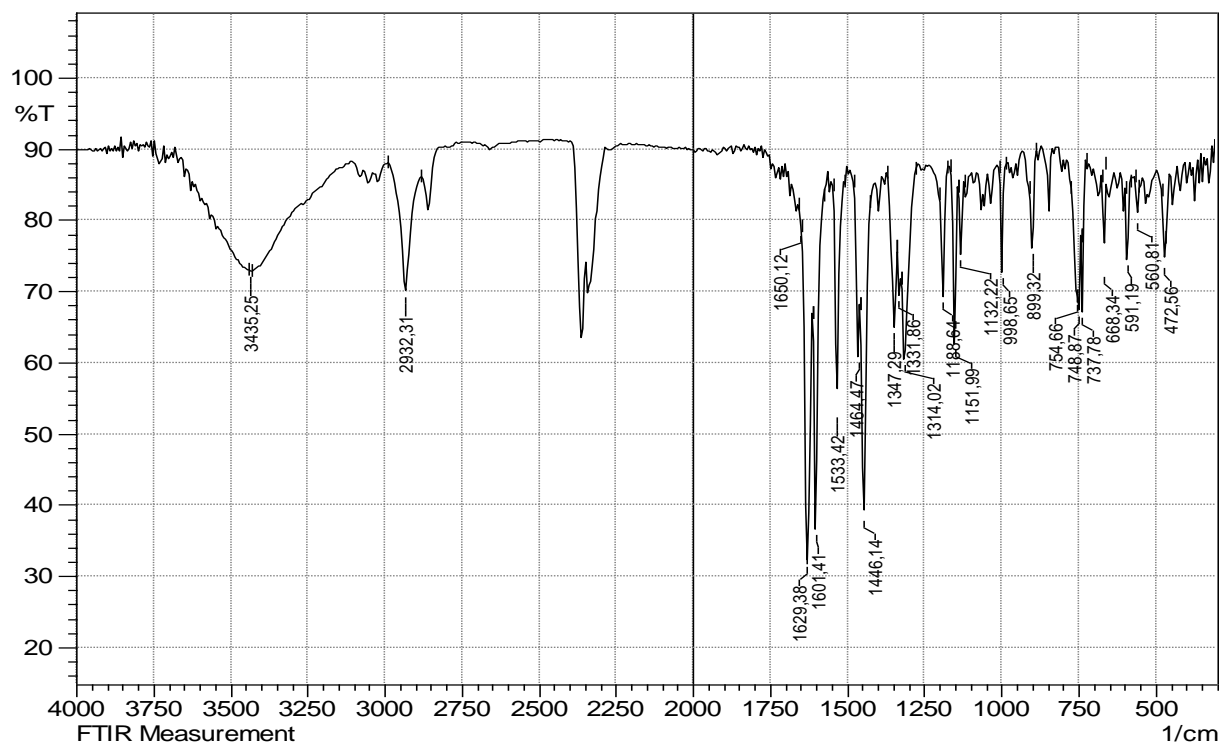


FIGURA AP. 28 - Espectros de infravermelho região 4000cm^{-1} a 300 cm^{-1} para o complexo [Pd(c-salcn)].

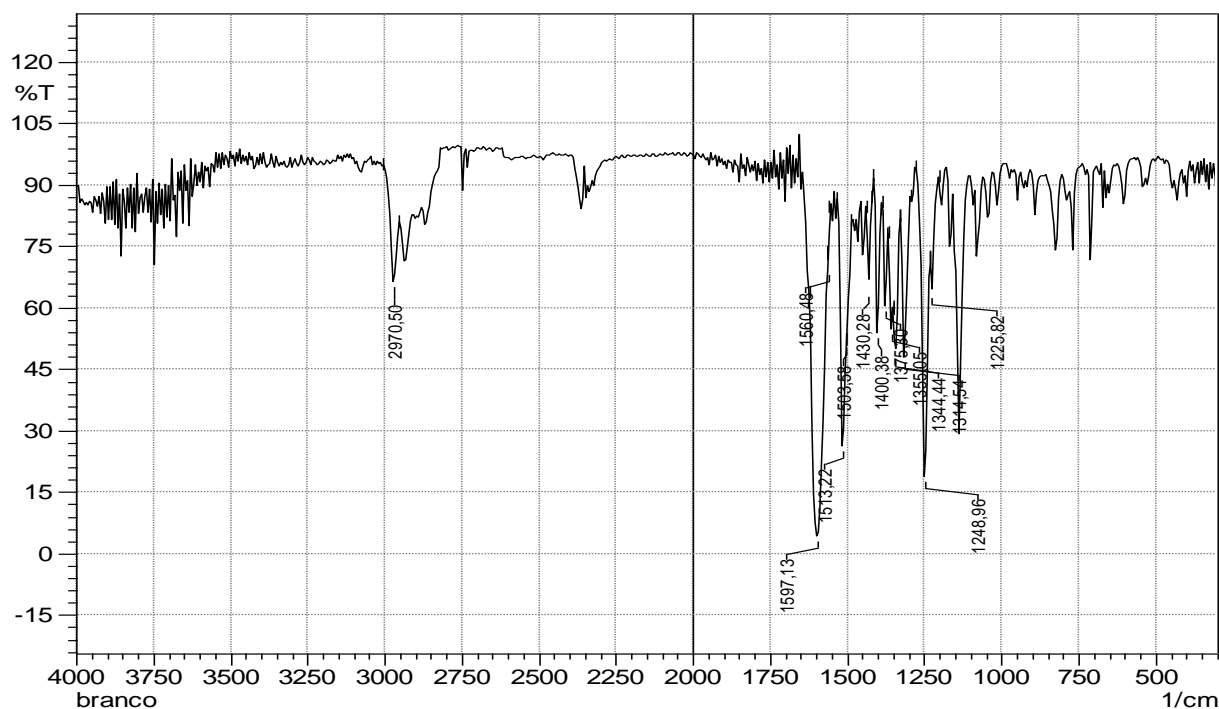


FIGURA AP. 29 - Espectros de infravermelho região 4000cm^{-1} a 300 cm^{-1} para o complexo [Pd(t-4-DEA-salcn)].

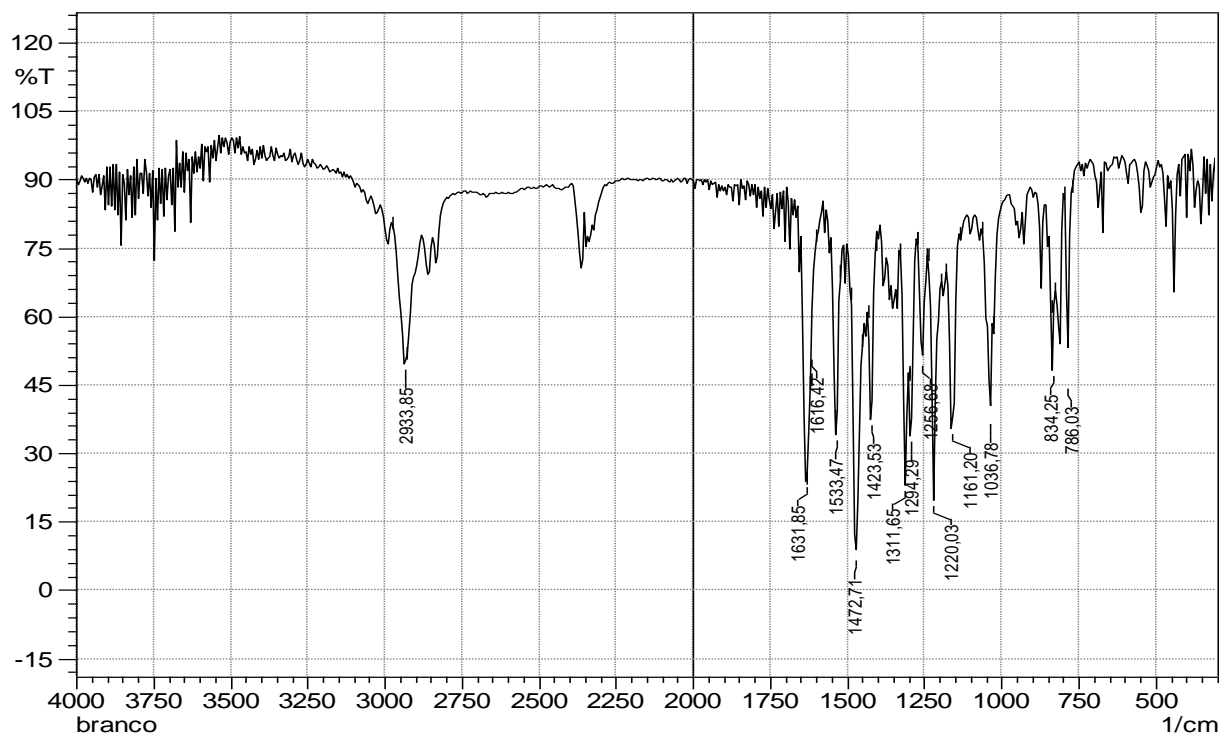


FIGURA AP. 30 - Espectros de infravermelho região 4000cm^{-1} a 300 cm^{-1} para o complexo $[\text{Pd}(\text{t-5-MeO-salcn})]$.

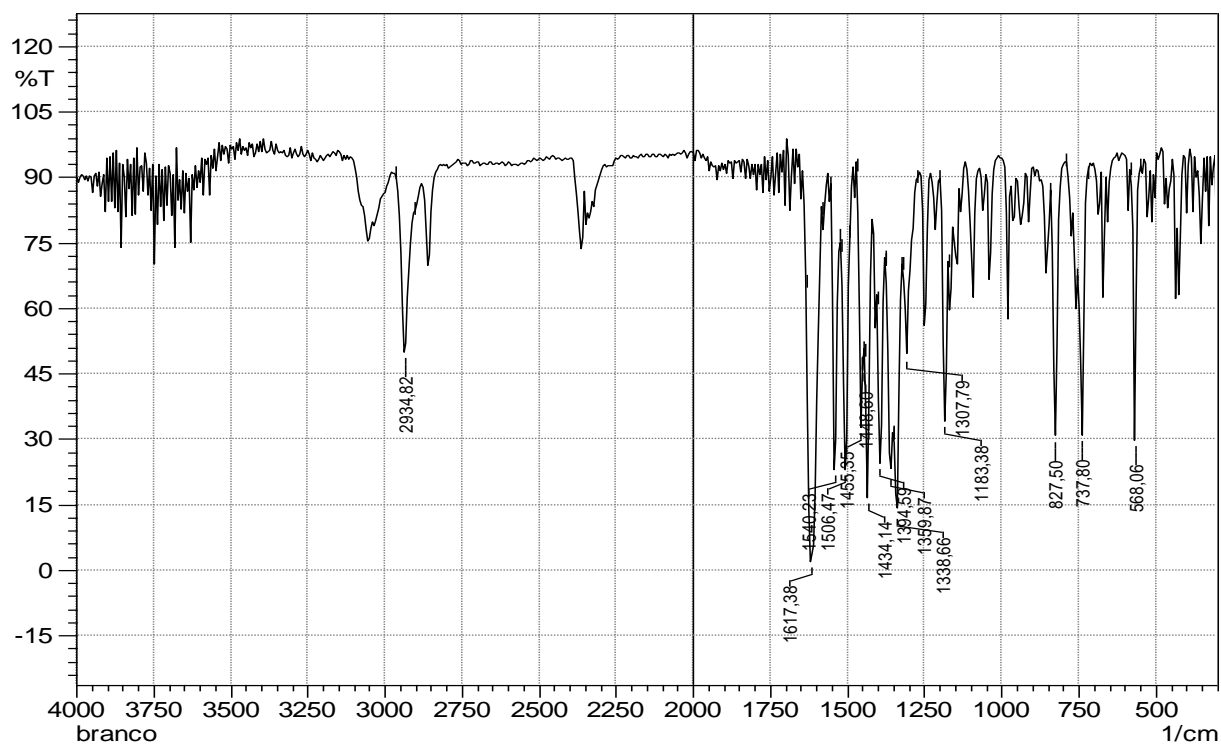


FIGURA AP. 31 - Espectros de infravermelho região 4000cm^{-1} a 300 cm^{-1} para o complexo $[\text{Pd}(\text{t-Naftil-Salcn})]$.

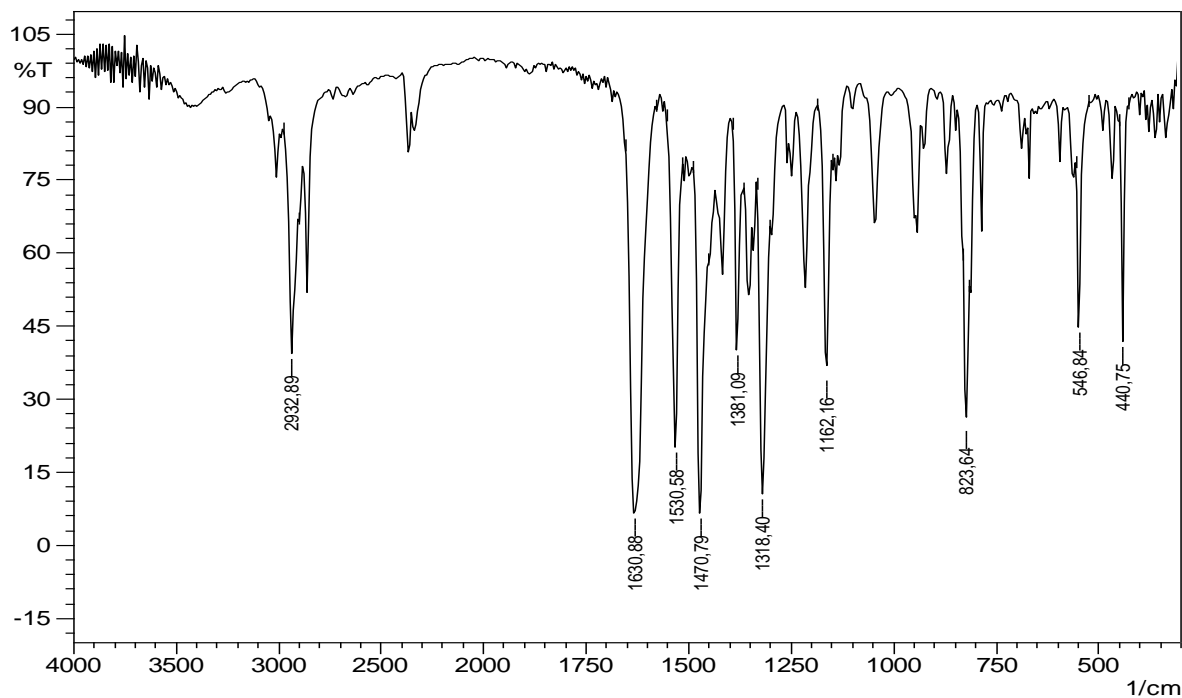


FIGURA AP. 32 - Espectros de infravermelho região 4000cm^{-1} a 300 cm^{-1} para o complexo $[\text{Pd}(\text{t-5metil-salcn})]$.

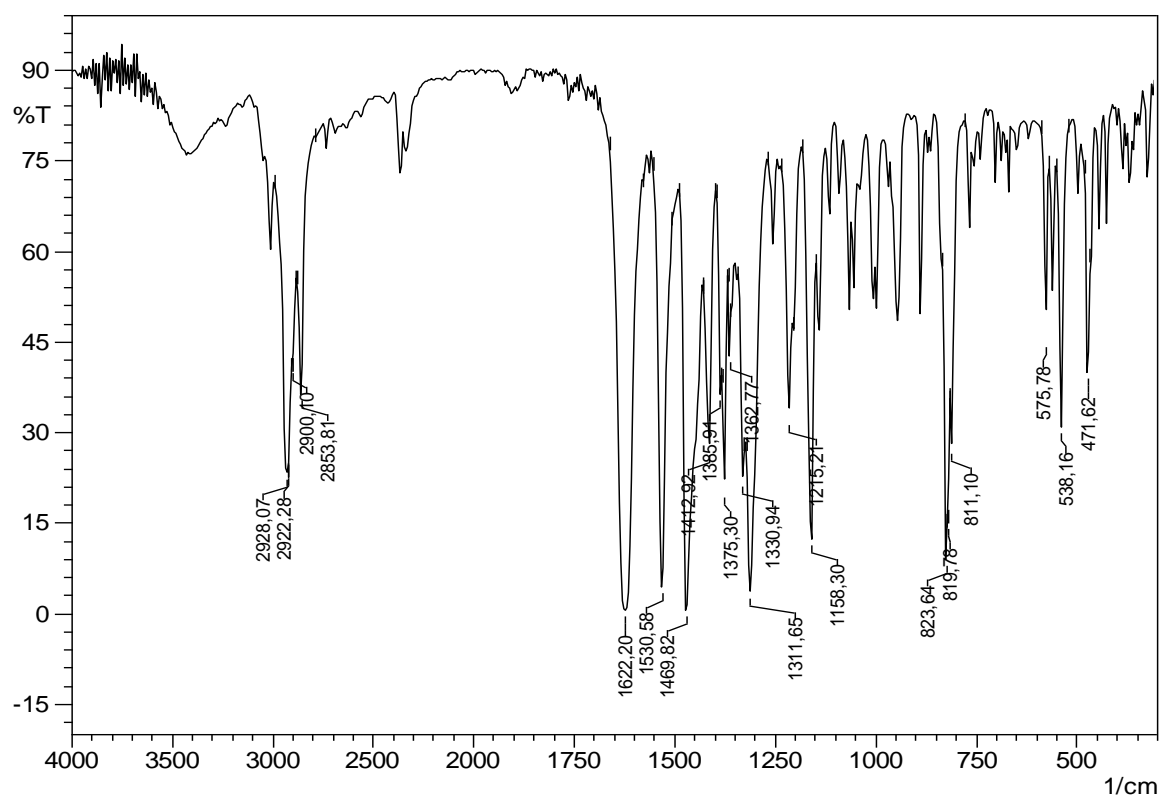


FIGURA AP. 33 - Espectros de infravermelho região 4000cm^{-1} a 300 cm^{-1} para o complexo $[\text{Pd}(\text{c-5-Metil-salcn})]$.

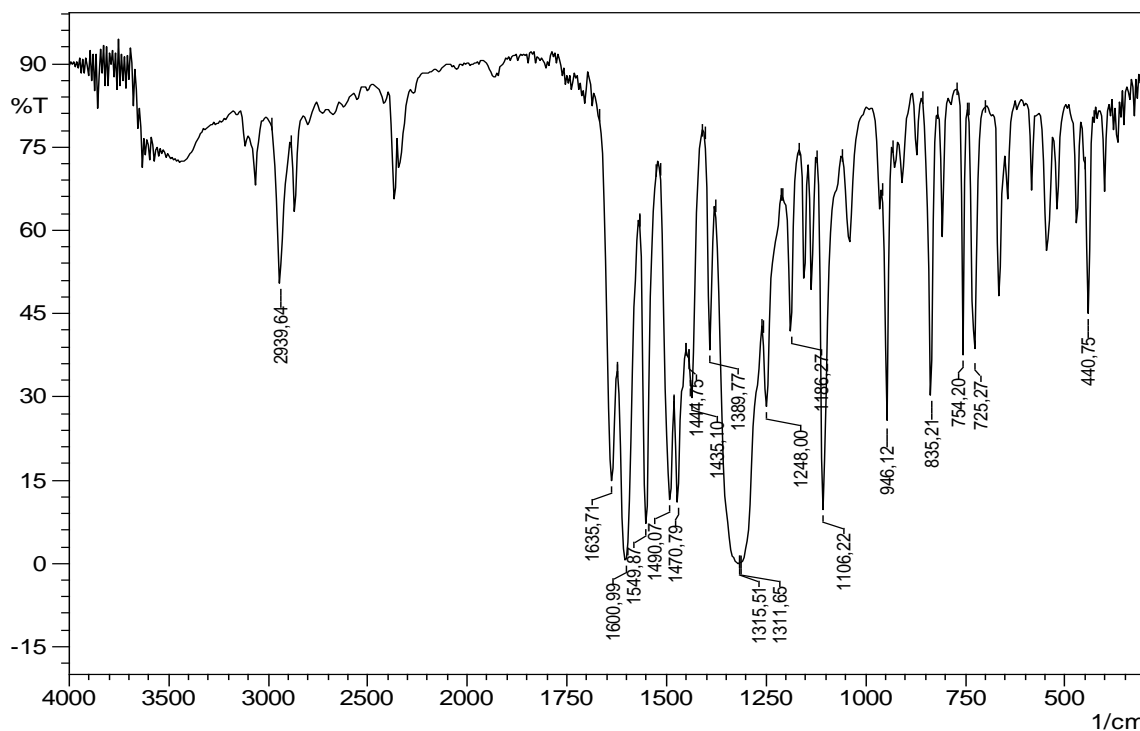


FIGURA AP. 34 - Espectros de infravermelho região 4000 cm^{-1} até 300 cm^{-1} o complexo $[\text{Pd}(\text{t-5-NO}_2\text{-salcn})]$.

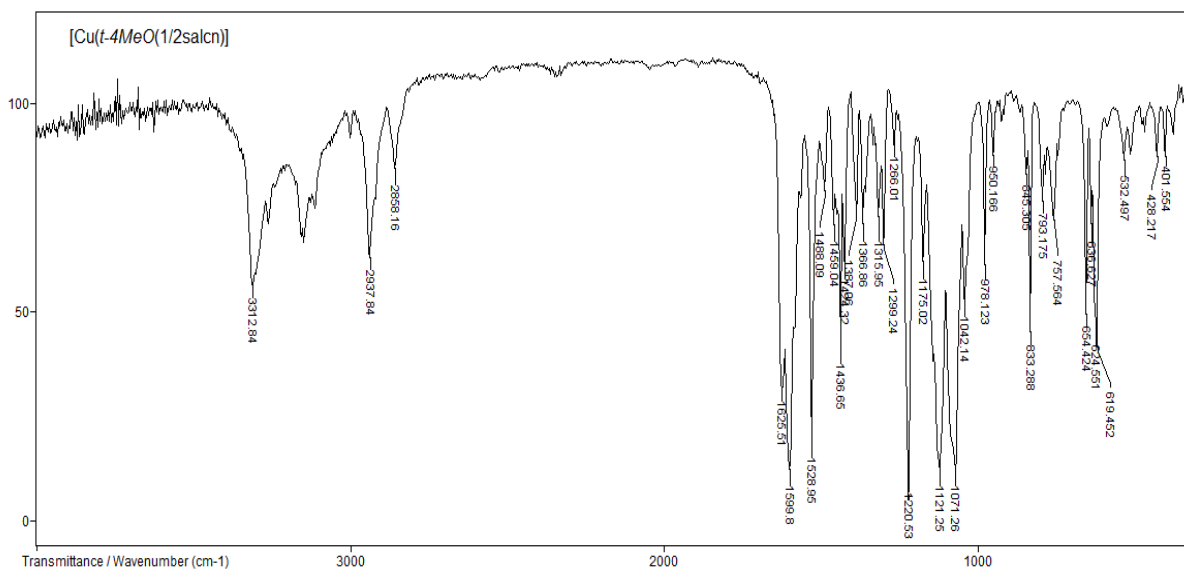


FIGURA AP. 35 - Espectros de infravermelho região 4000 cm^{-1} até 300 cm^{-1} o complexo $[\text{Cu}(\text{t-4-MeO}(1/2\text{salcn})\text{im})]\text{ClO}_4$

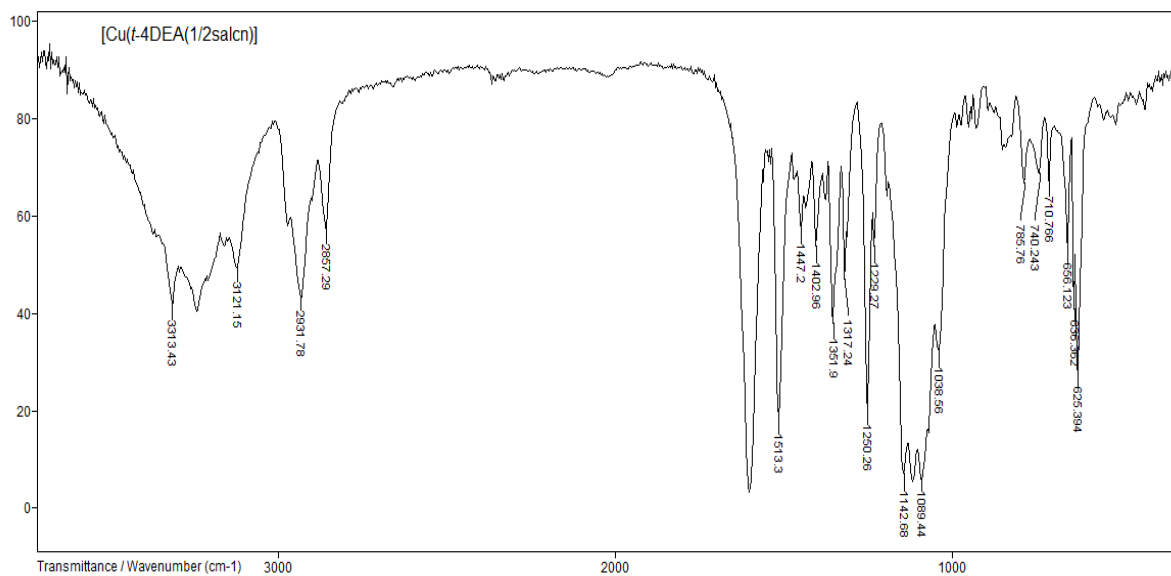


FIGURA AP. 36 - Espectros de infravermelho região 4000 cm⁻¹ até 300 cm⁻¹ o complexo [Cu(t-4-DEA(1/2salcn)im)ClO₄.

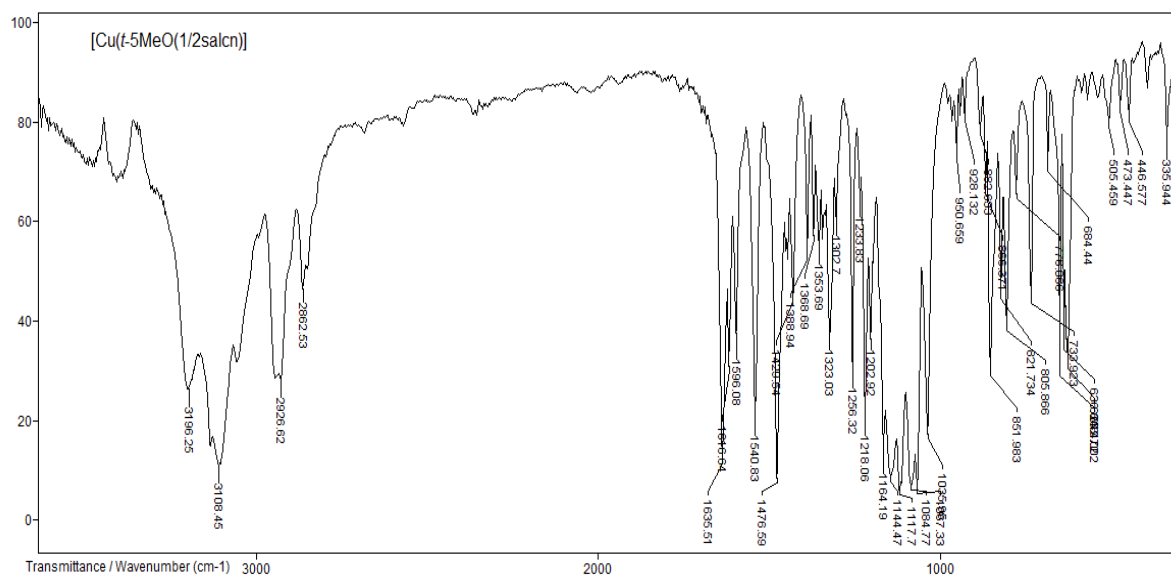


FIGURA AP. 37 - Espectros de infravermelho região 4000 cm⁻¹ até 300 cm⁻¹ o complexo [Cu(t-5-meO(1/2salcn)im)ClO₄.

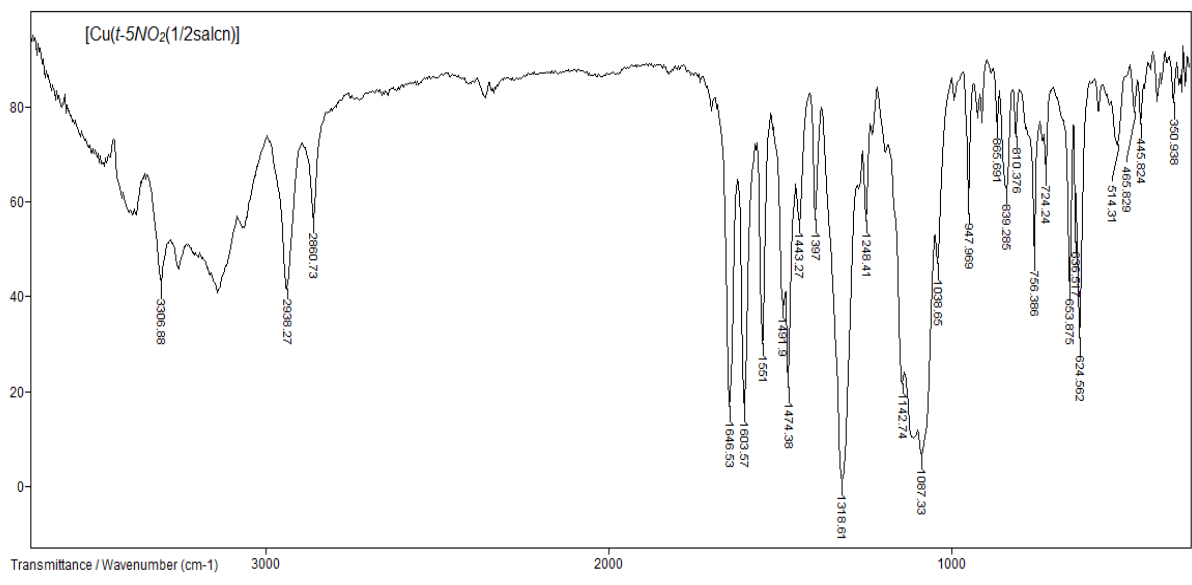


FIGURA AP. 38 - Espectros de infravermelho região 4000 cm⁻¹ até 300 cm⁻¹ o complexo [Cu(t-5-NO₂(1/2salcn)im]ClO₄.

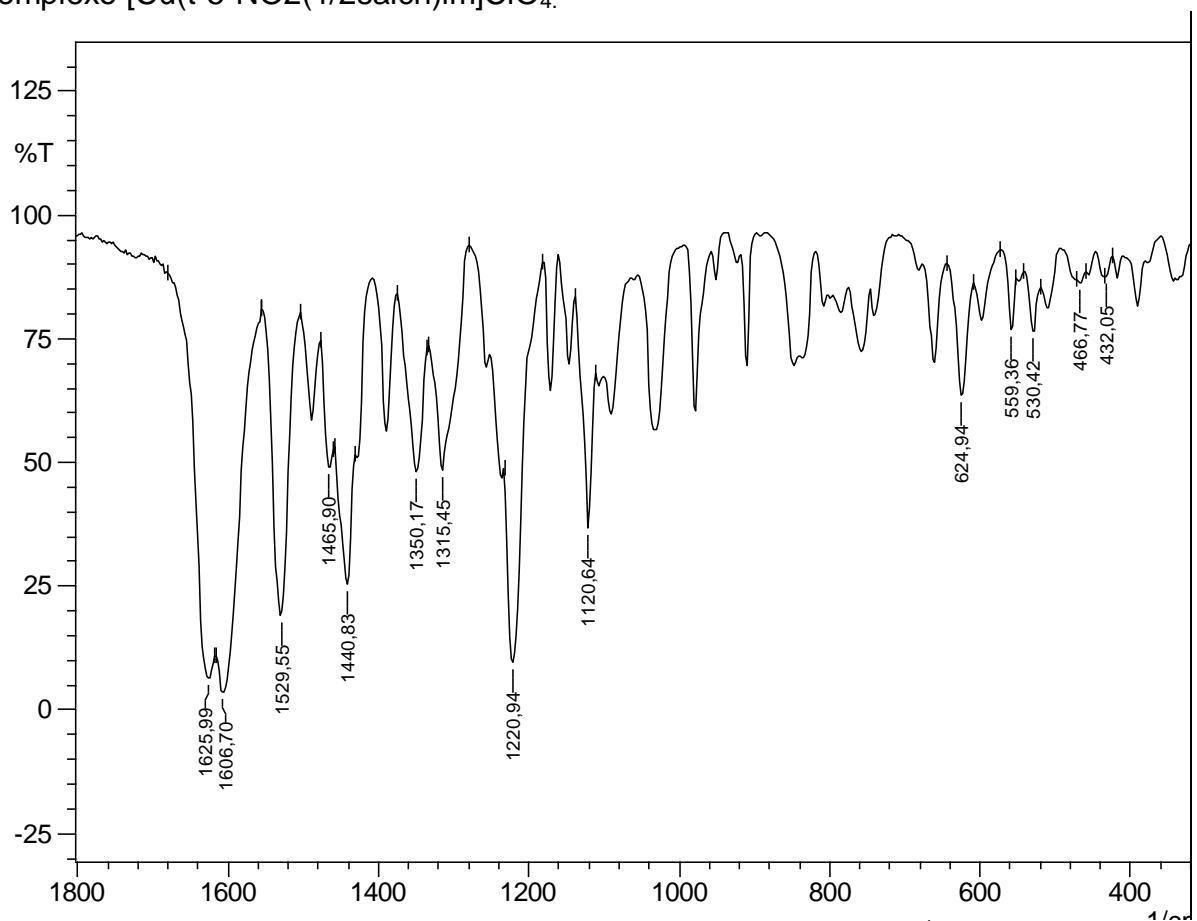


FIGURA AP. 39 - Espectro de infravermelho região 1800 cm⁻¹ até 300 cm⁻¹ o complexo [Cu(t-4-MeO-(1/2)salcn)] pastilhas KBr.

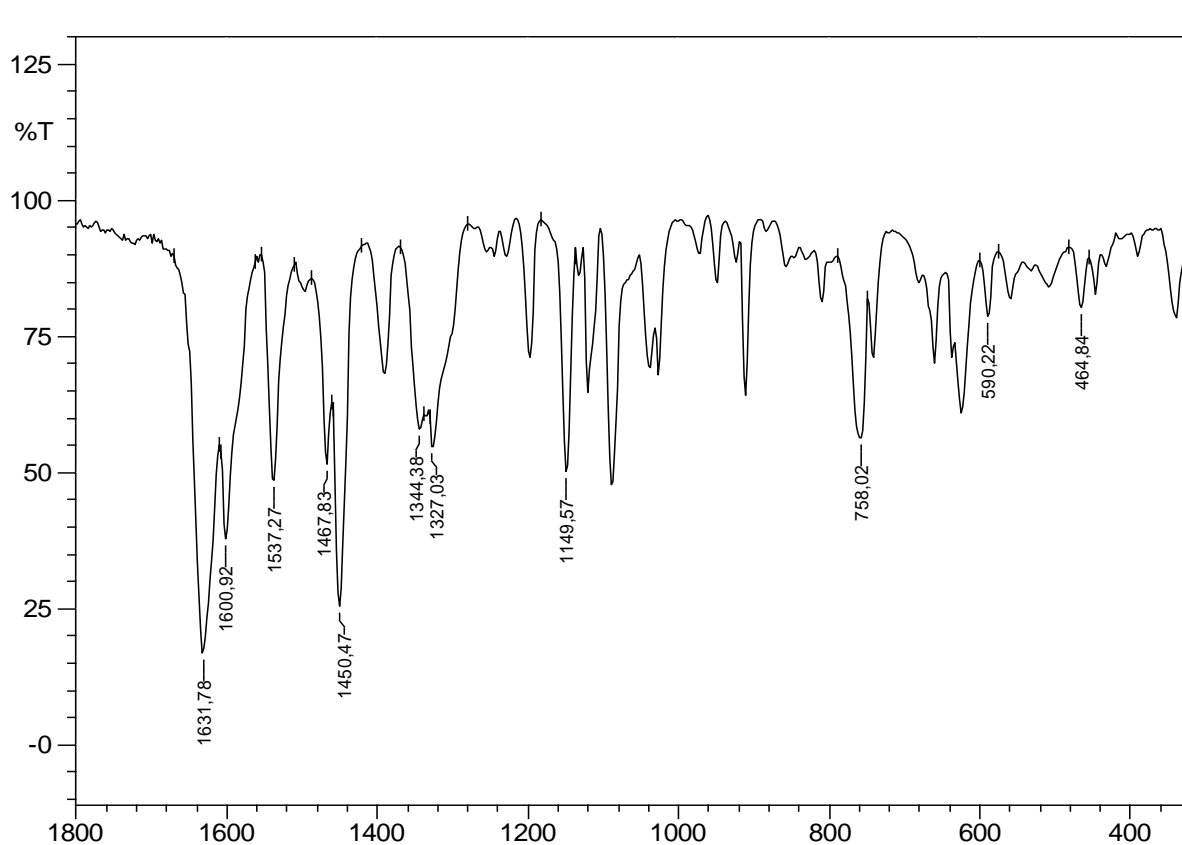


FIGURA AP. 40 - Espectro de infravermelho região 1800 cm^{-1} até 300 cm^{-1} o complexo $[\text{Cu}(\text{t-4-DEA}-(1/2)\text{salcn})]$ pastilhas KBr.

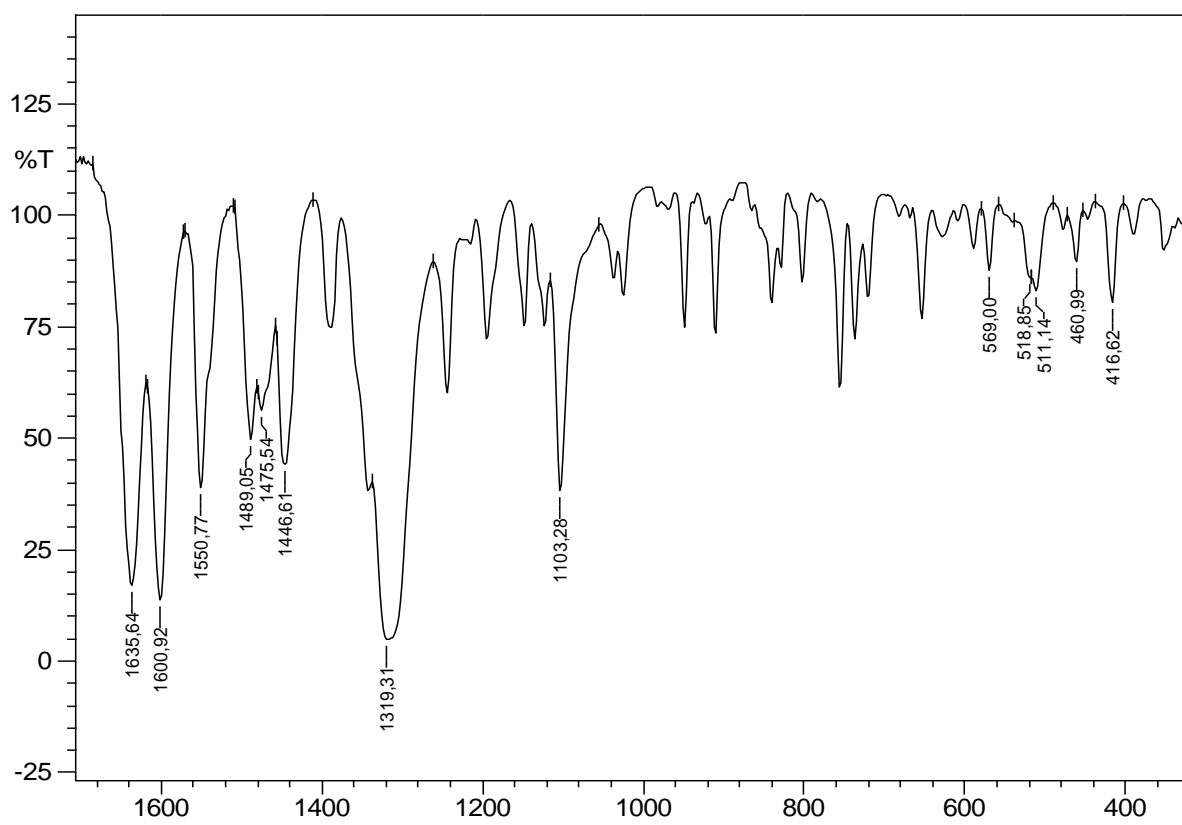


FIGURA AP. 41 - Espectro de infravermelho região 1800 cm^{-1} até 300 cm^{-1} o complexo $[\text{Cu}(\text{t-5-NO}_2-(1/2)\text{salcn})]$ pastilhas KBr.

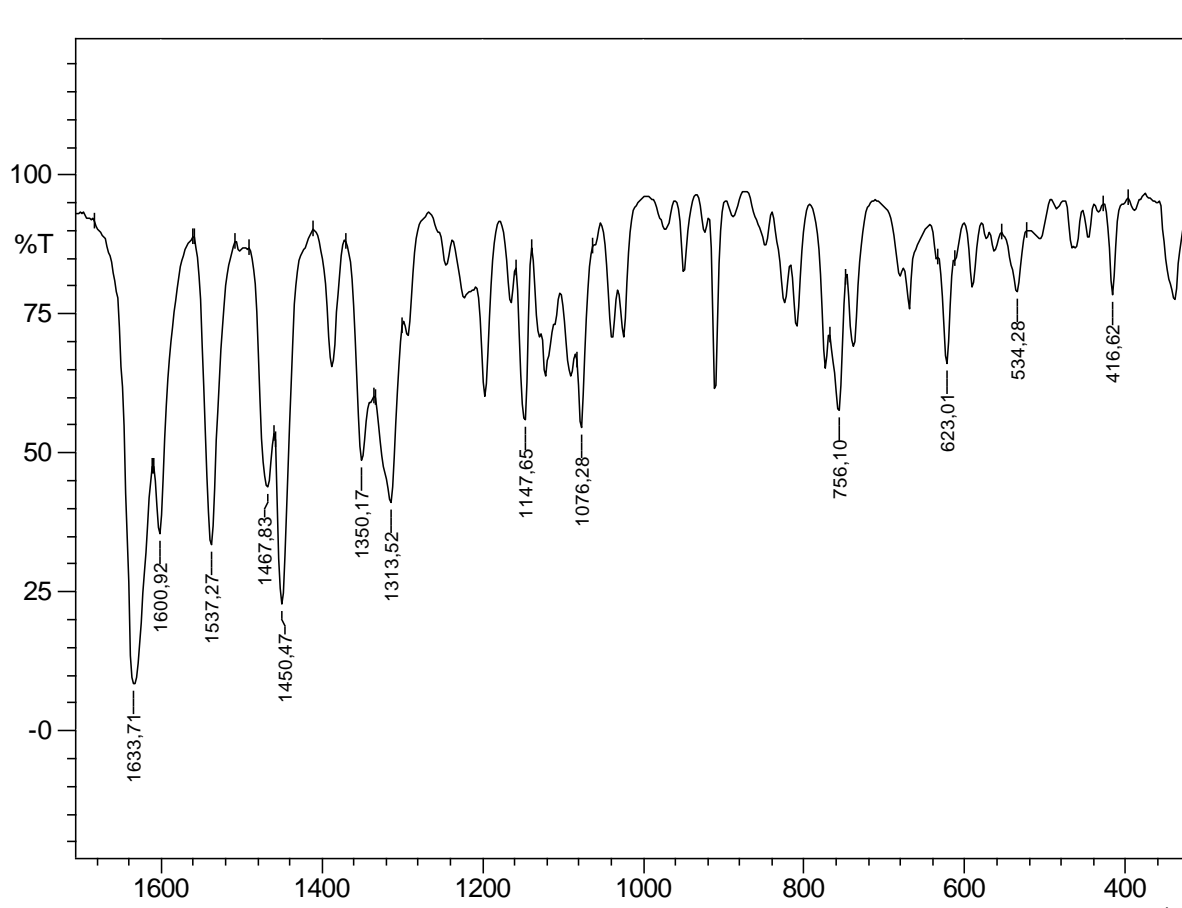


FIGURA AP. 42 - Espectro de infravermelho região 1800 cm^{-1} até 300 cm^{-1} o complexo $[\text{Cu}(\text{t-5-Metil-(1/2)salcn})]$ pastilhas KBr.

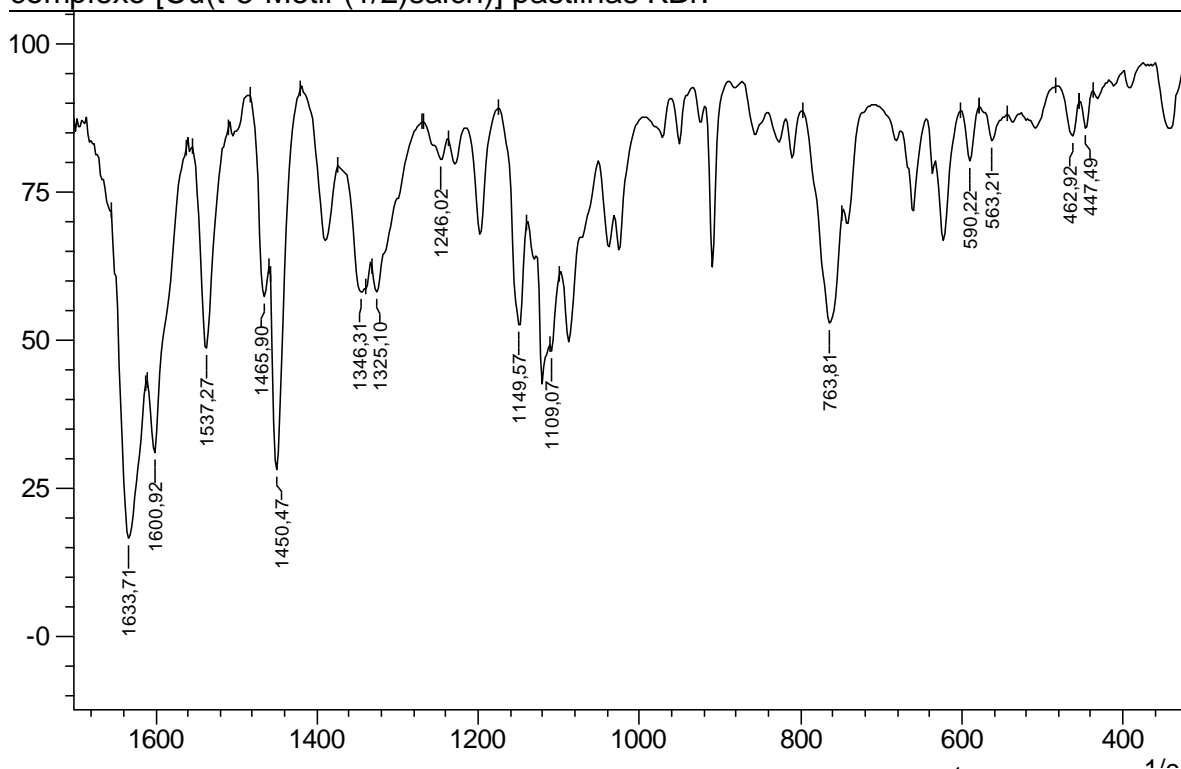


FIGURA AP. 43 - Espectro de infravermelho região 1800 cm^{-1} até 300 cm^{-1} o complexo $[\text{Cu}(\text{t-Naftil-(1/2)salcn})]$ pastilhas KBr.

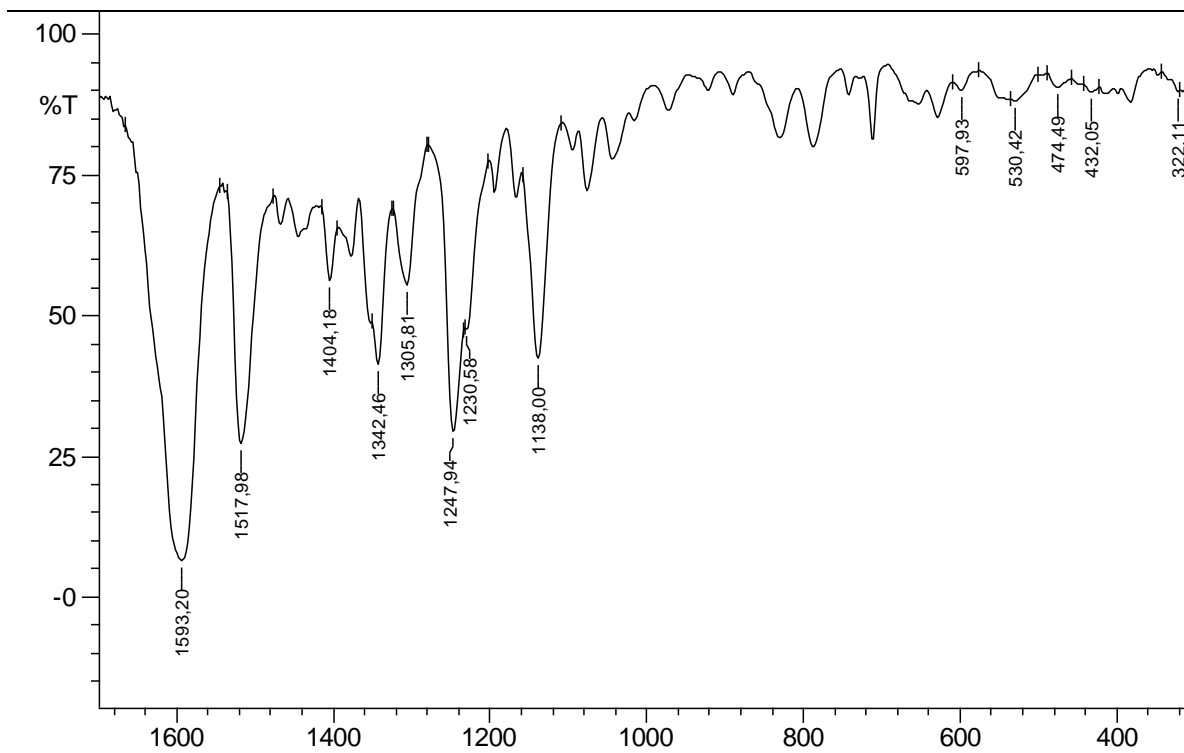


FIGURA AP. 44 - Espectro vibracional do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-4-DEA-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

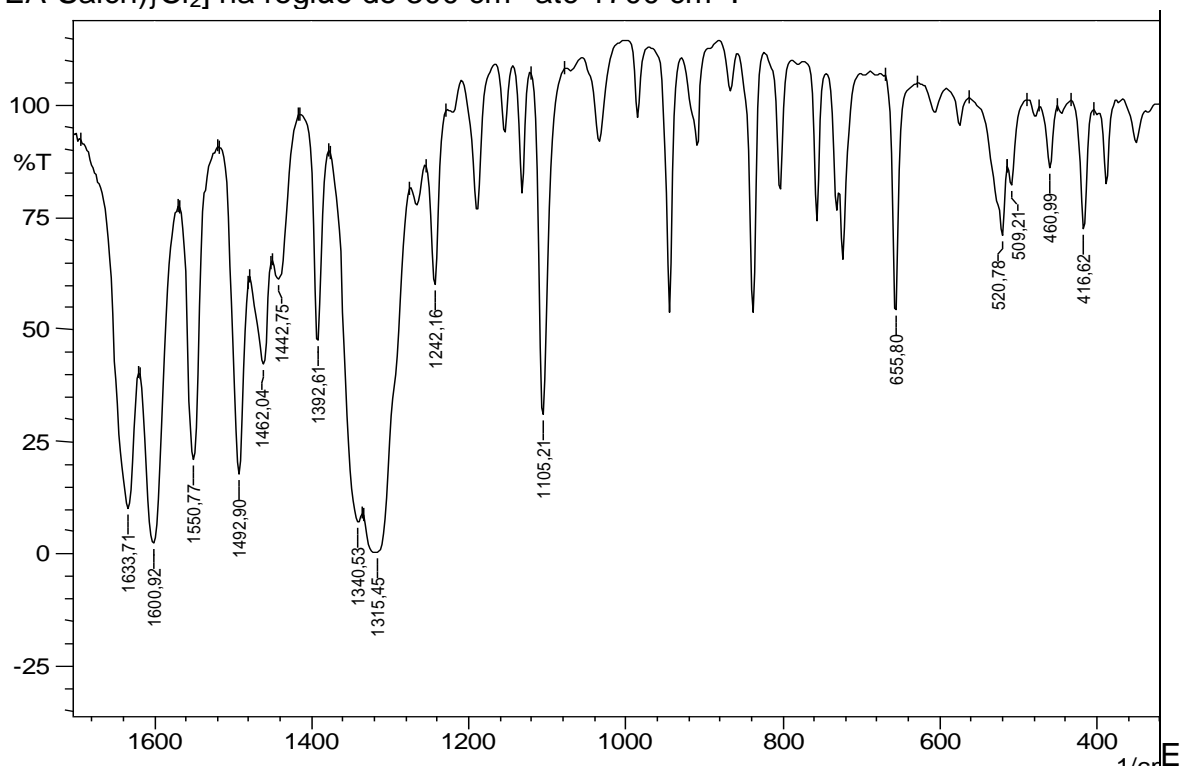


FIGURA AP. 45 - Espectro vibracional do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-5-NO}_2\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

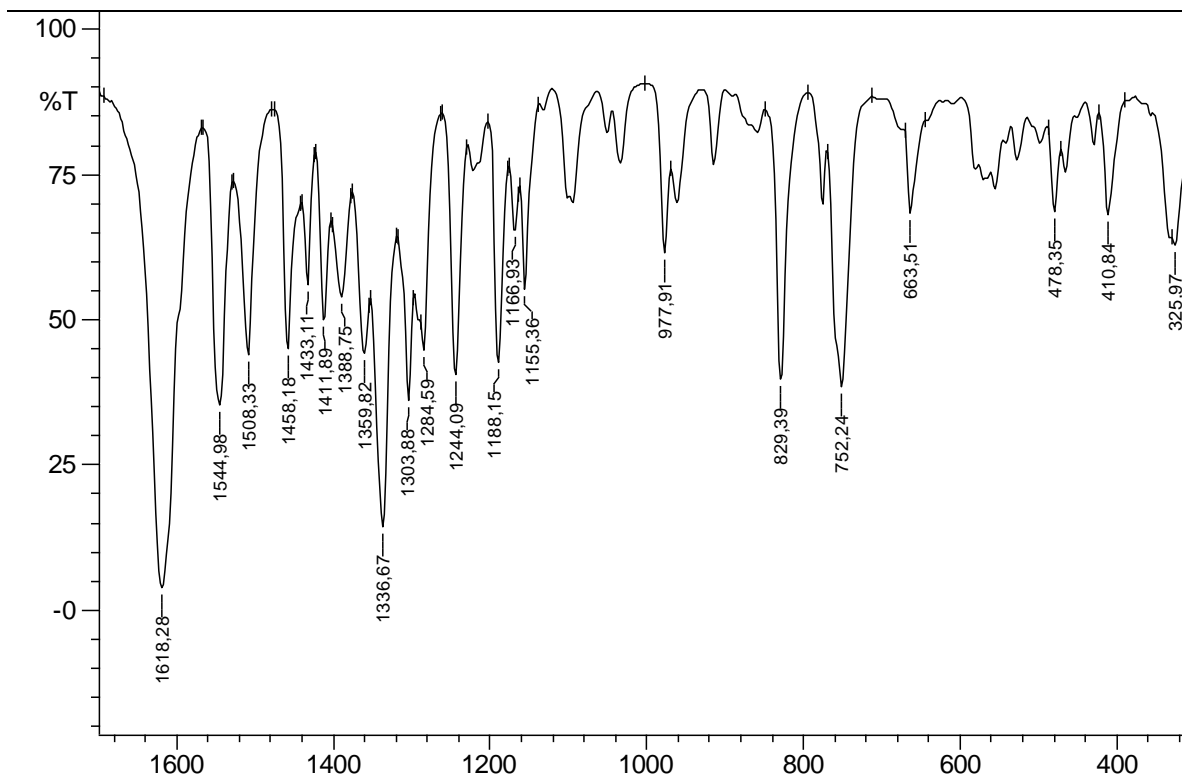


FIGURA AP. 46 - Espectro vibracional do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-Naftil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

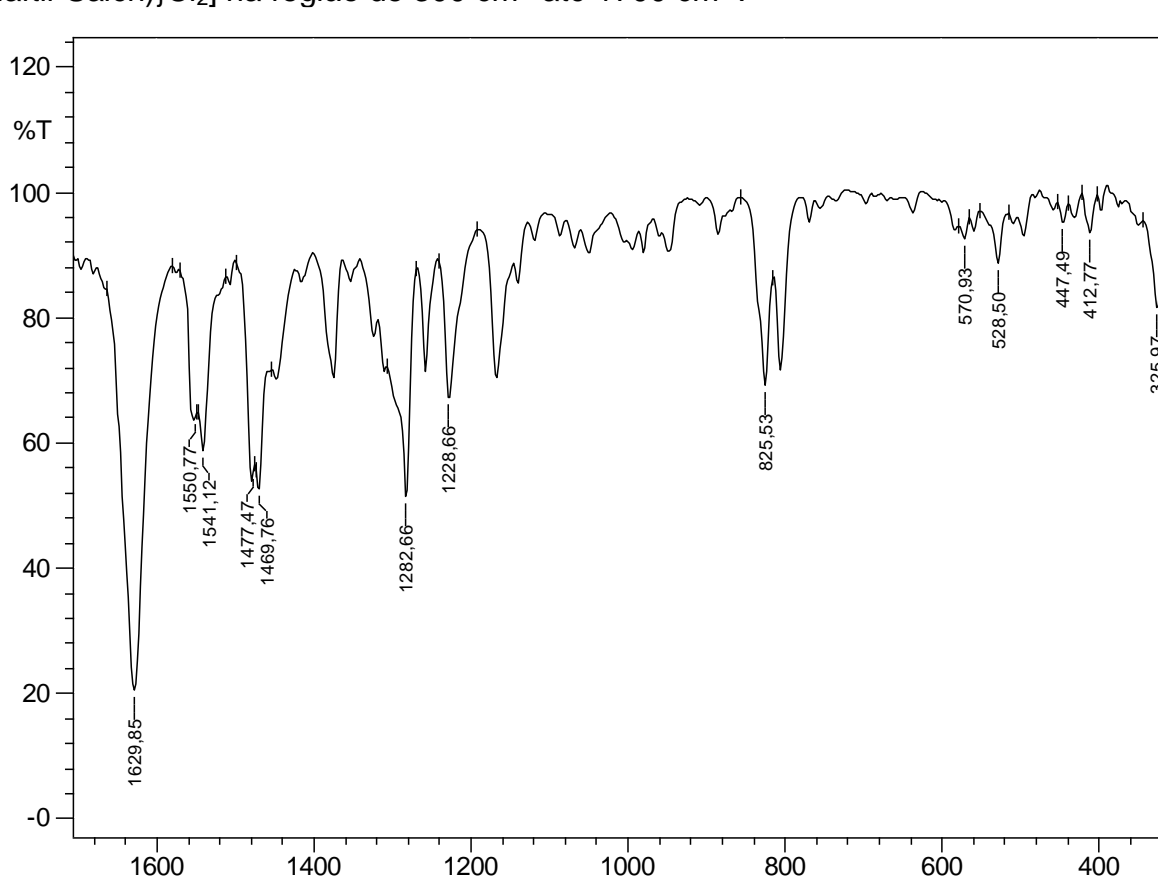


FIGURA AP. 47 - Espectro vibracional do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c-5-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

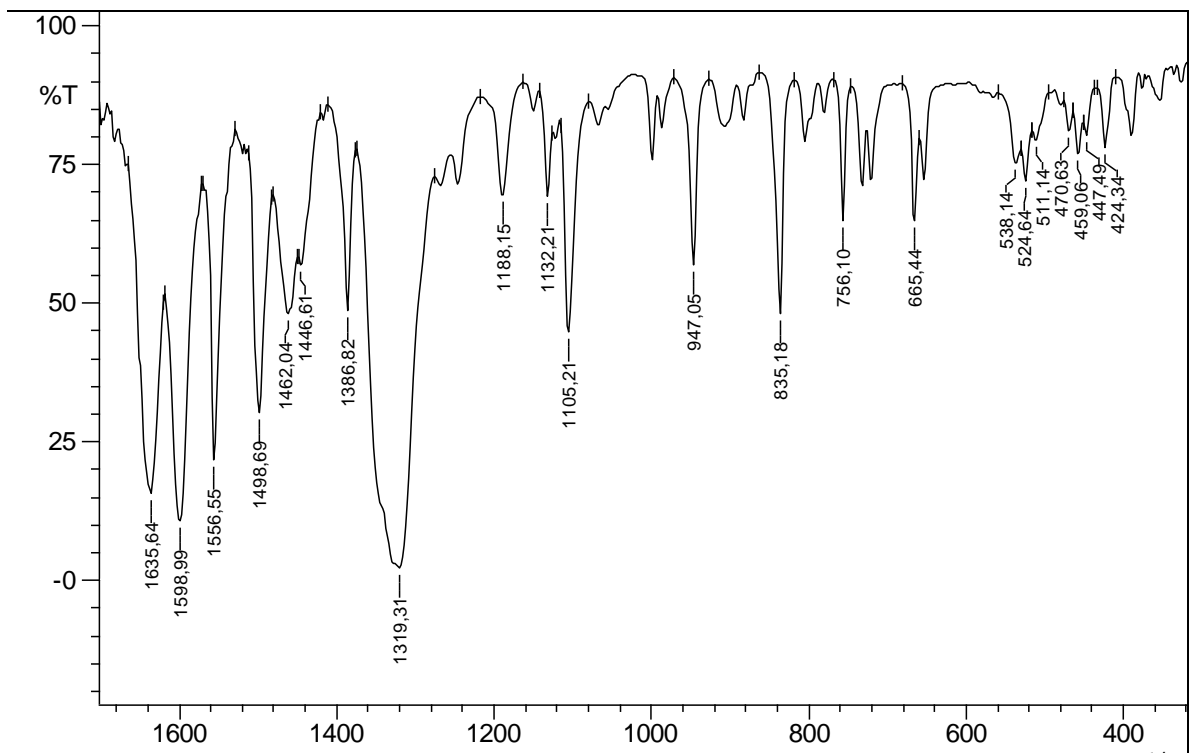


FIGURA AP. 48 - Espectros vibracional do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c}-5\text{-NO}_2\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

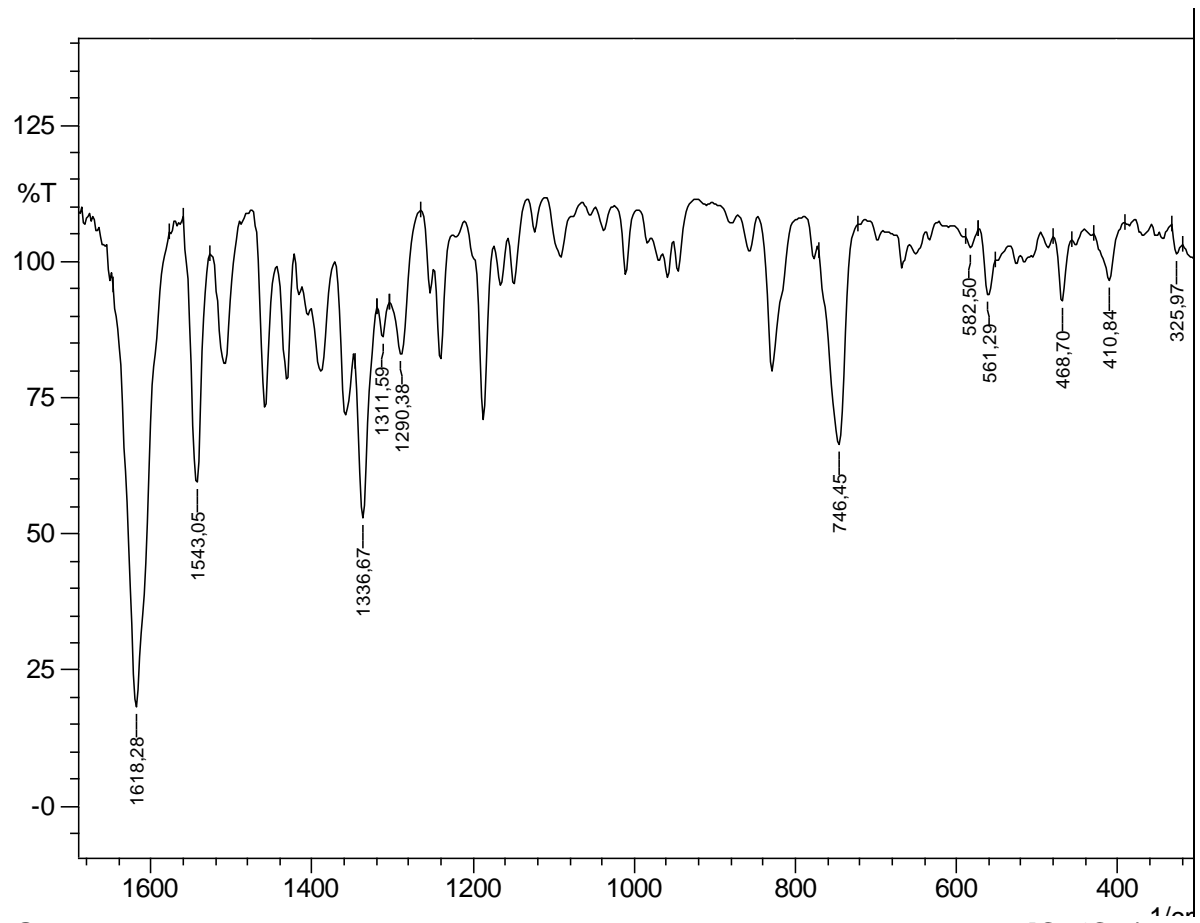


FIGURA AP. 49 - Espectros vibracional do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c}\text{-Naftil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

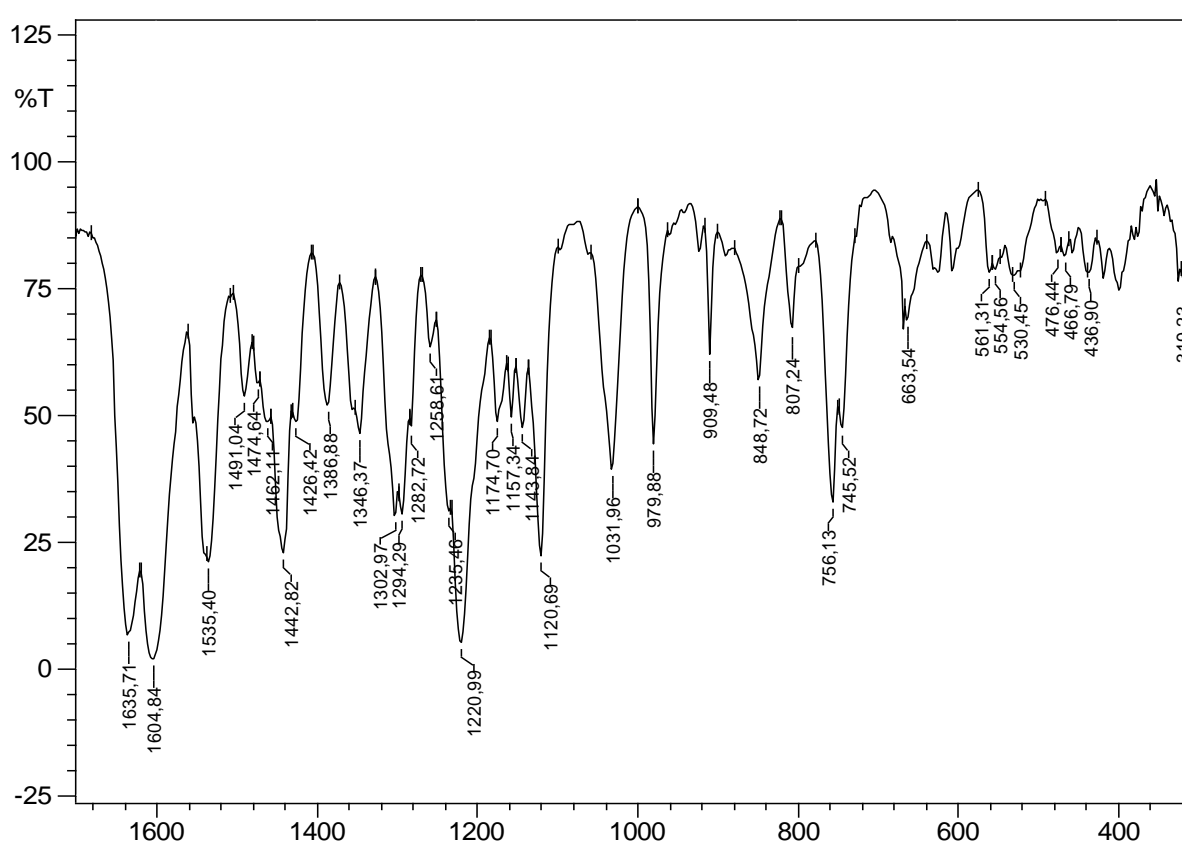


FIGURA AP. 50 - Espectros vibracional do complexo binuclear $[Cu\{Cu(t-4-MeO-(1/2)salcn)\}Cl_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

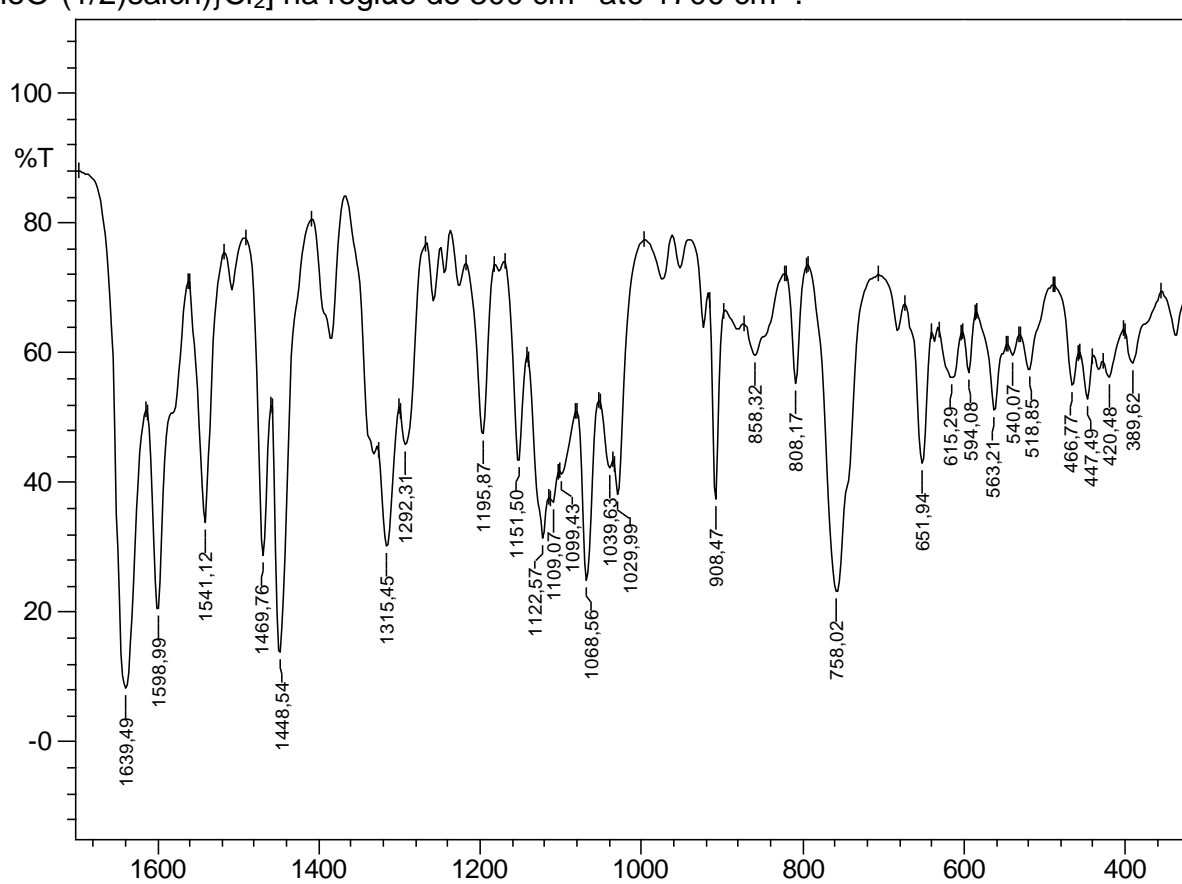


FIGURA AP. 51 - Espectros vibracional do complexo binuclear $[Cu\{Cu(t-4-DEA-(1/2)salcn)\}Cl_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

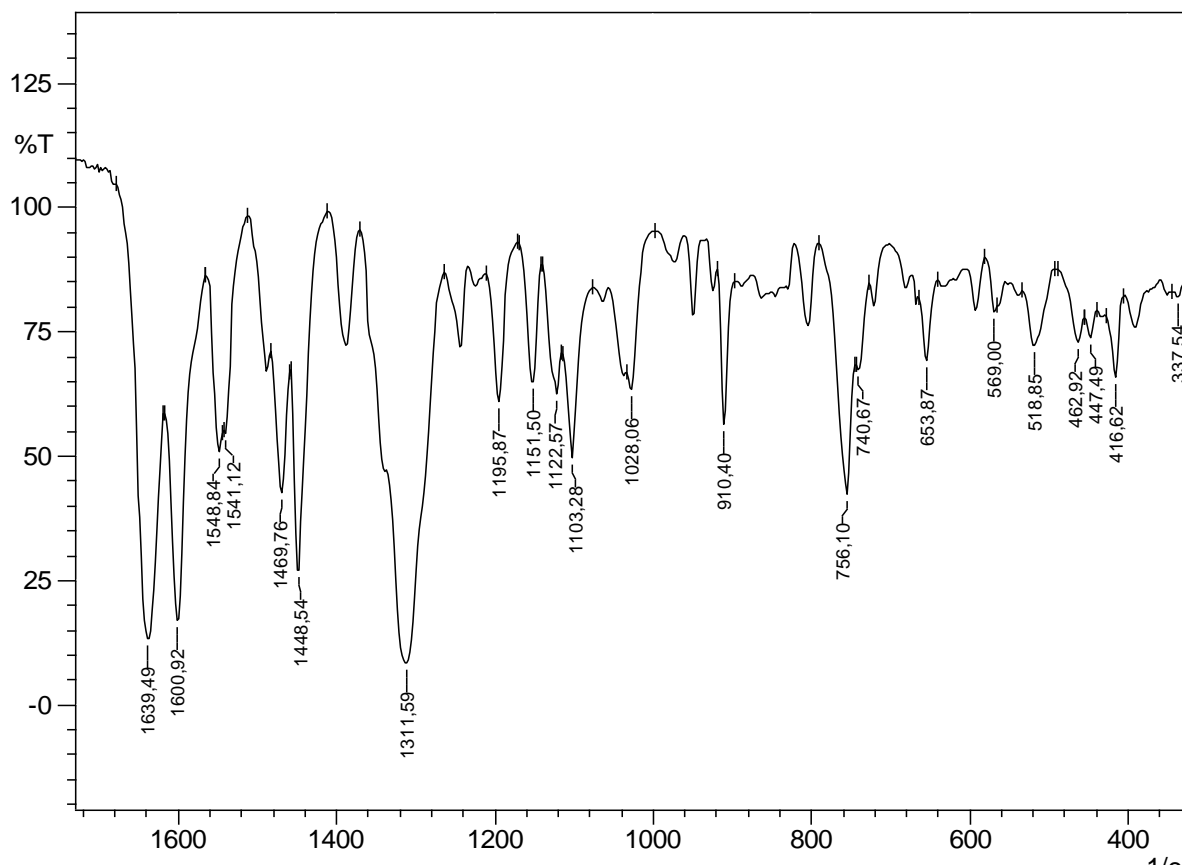


FIGURA AP. 53 - Espectros vibracional do complexo binuclear $[Cu\{Cu(t-5-NO_2-(1/2)salcn)\}Cl_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

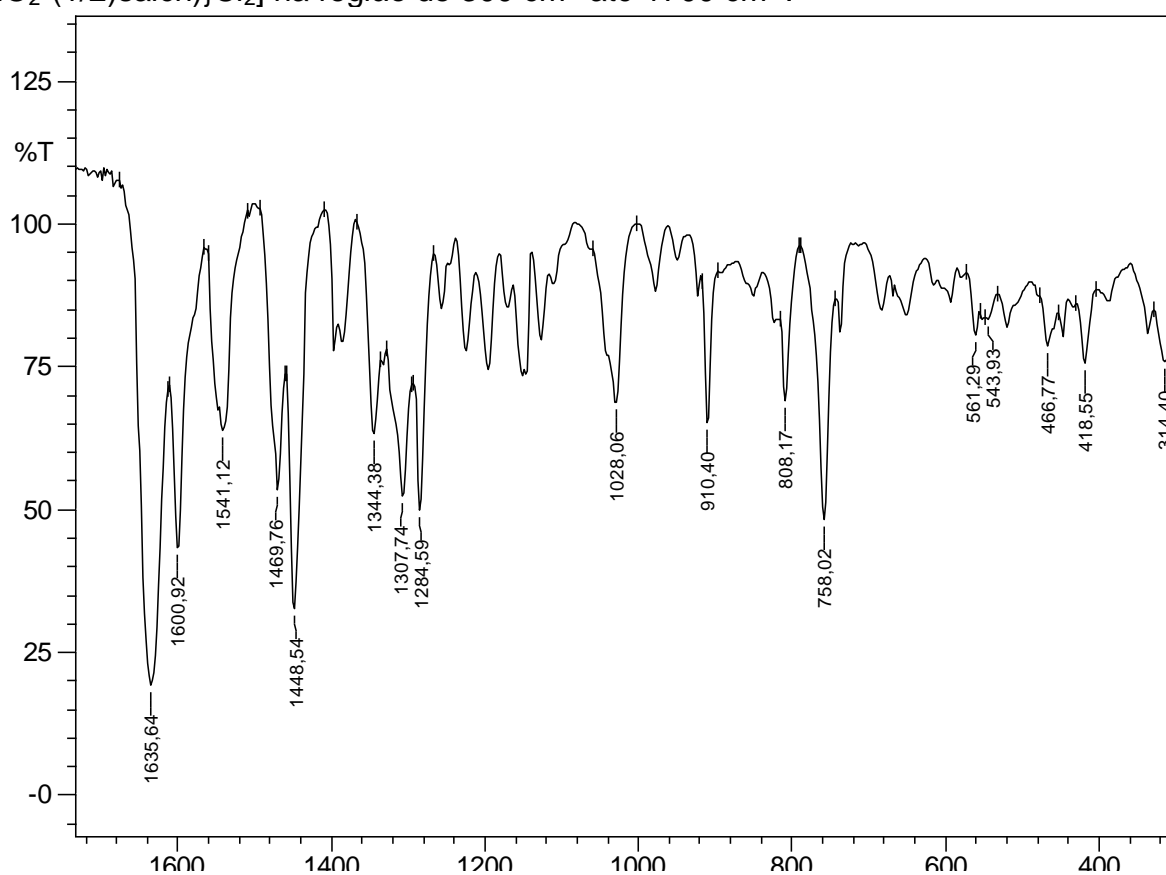


FIGURA AP. 54 - Espectros vibracional do complexo binuclear $[Cu\{Cu(t-5\text{-Metil-(1/2)salcn)\}Cl_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

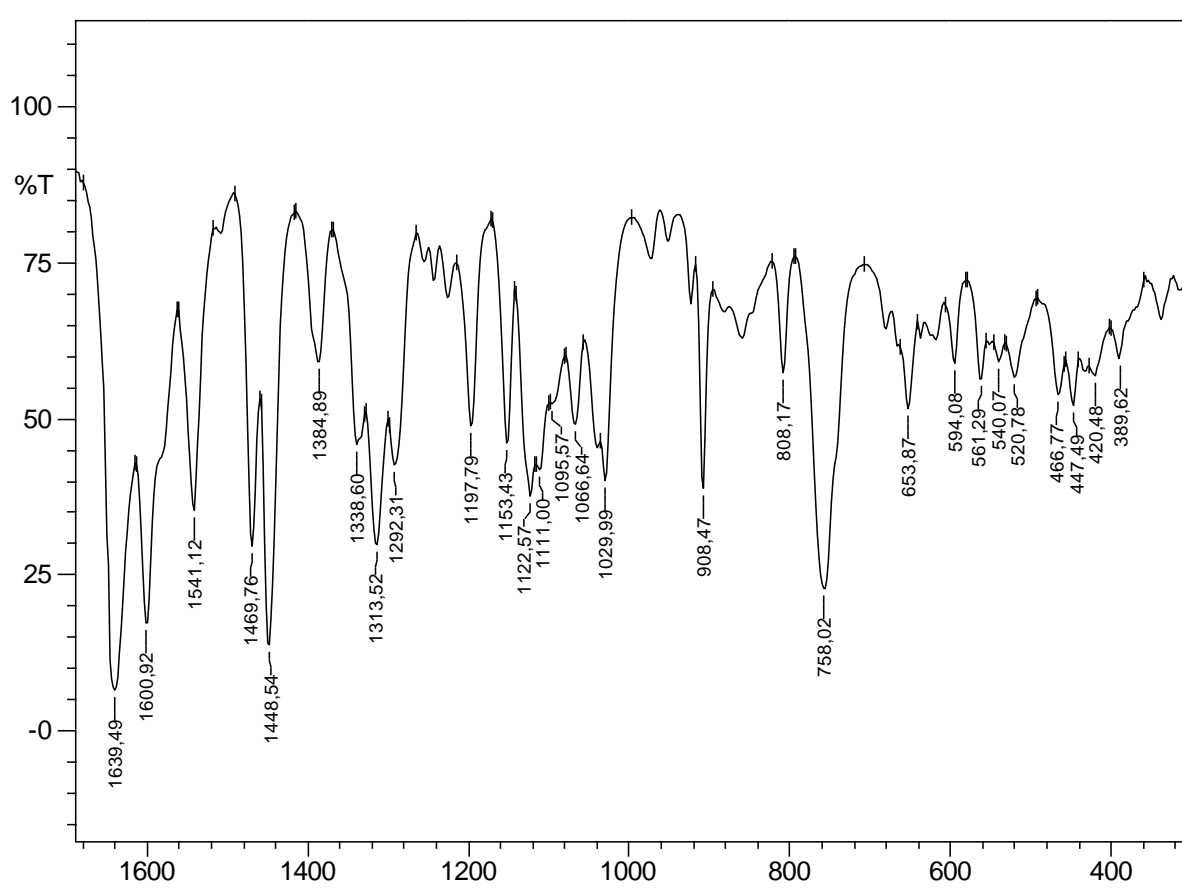


FIGURA AP. 55 - Espectros vibracional do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-Nafhtil}-(1/2)\text{salcn})\}\text{Cl}_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

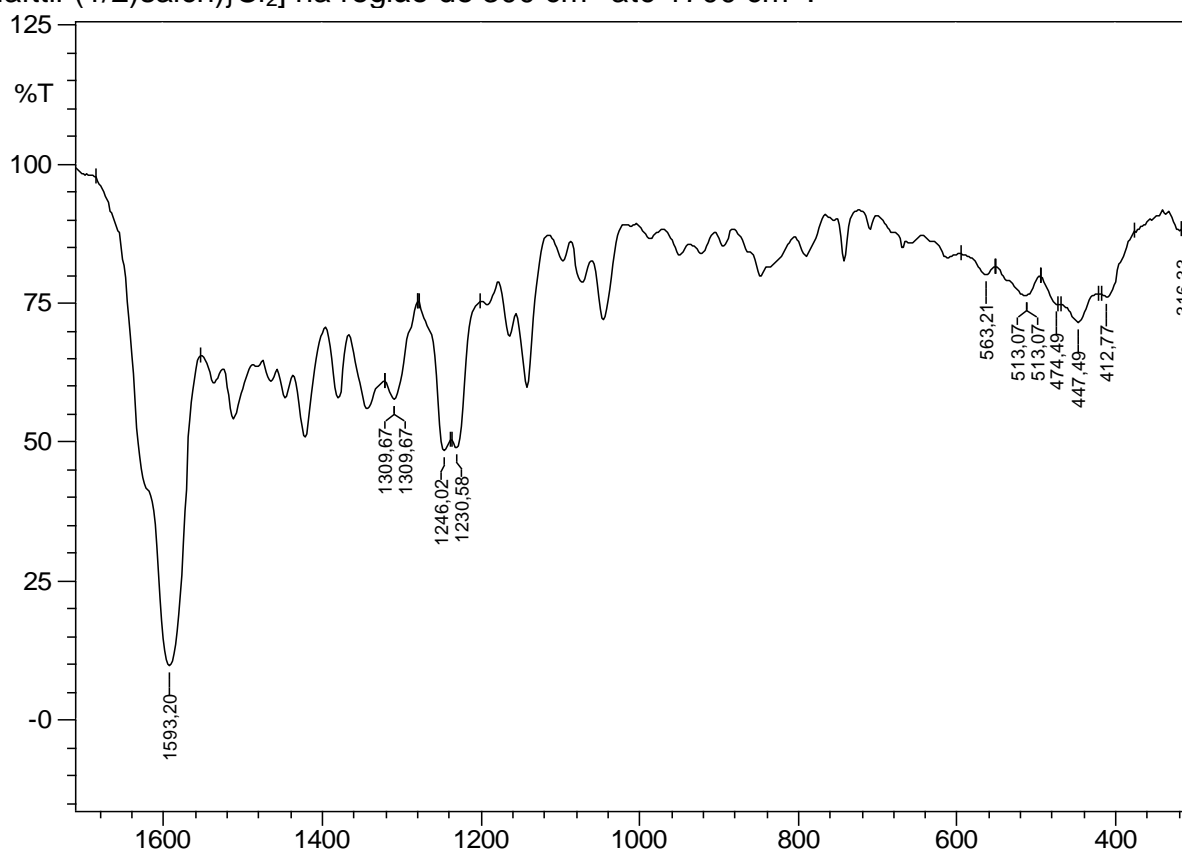


FIGURA AP. 56 - Espectro vibracional do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{t-4-DEA-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

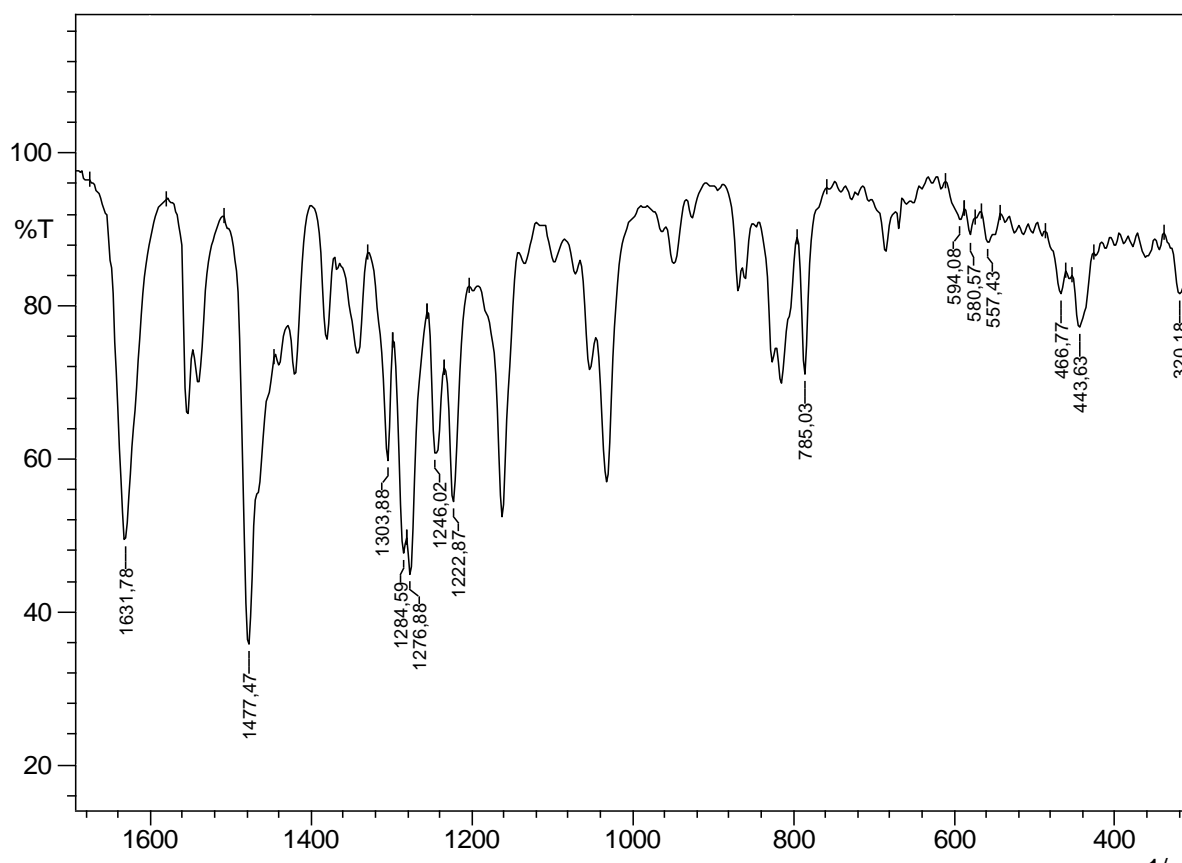


FIGURA AP. 57 - Espectro vibracional do complexo binuclear $[Cu\{Pd(t-5-MeO-Salcn)\}Cl_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

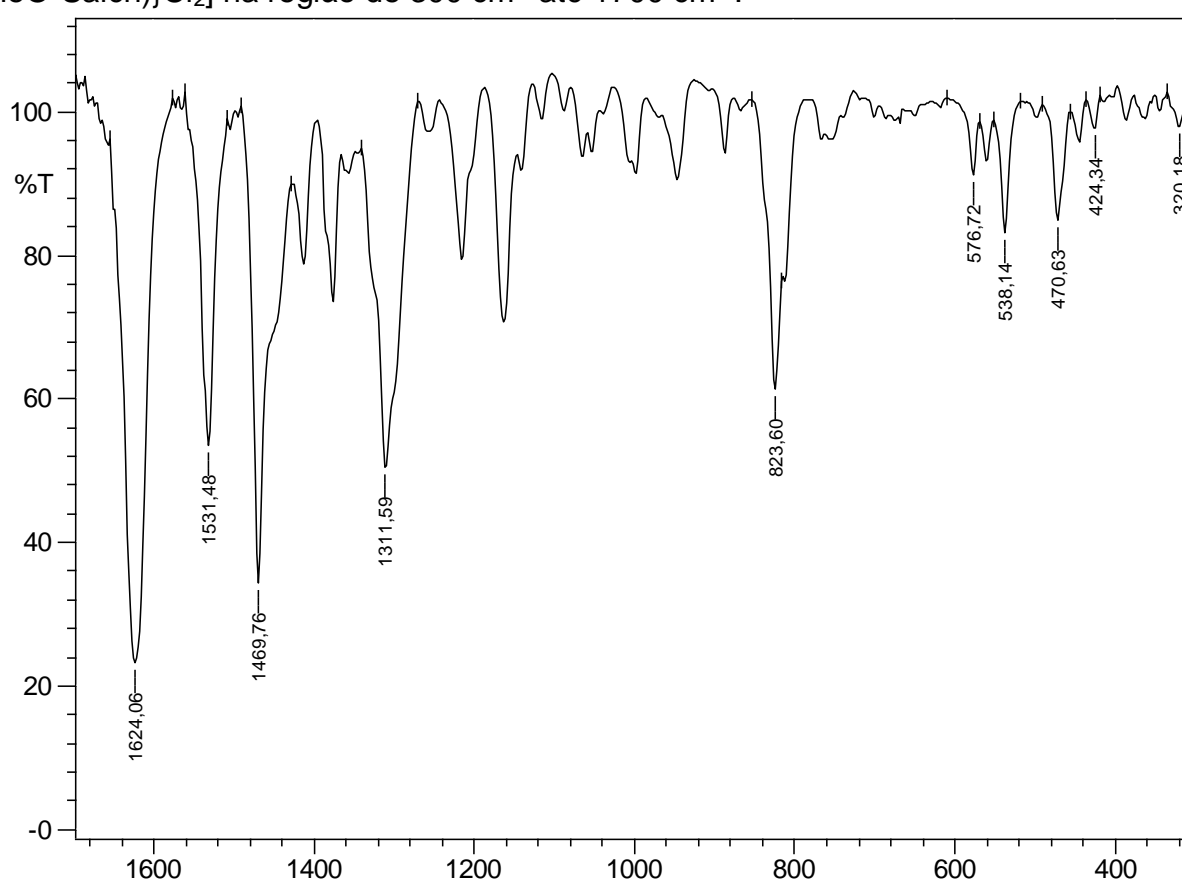


FIGURA AP. 58 - Espectro vibracional do complexo binuclear $[Cu\{Pd(t-5-Metil-Salcn)\}Cl_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

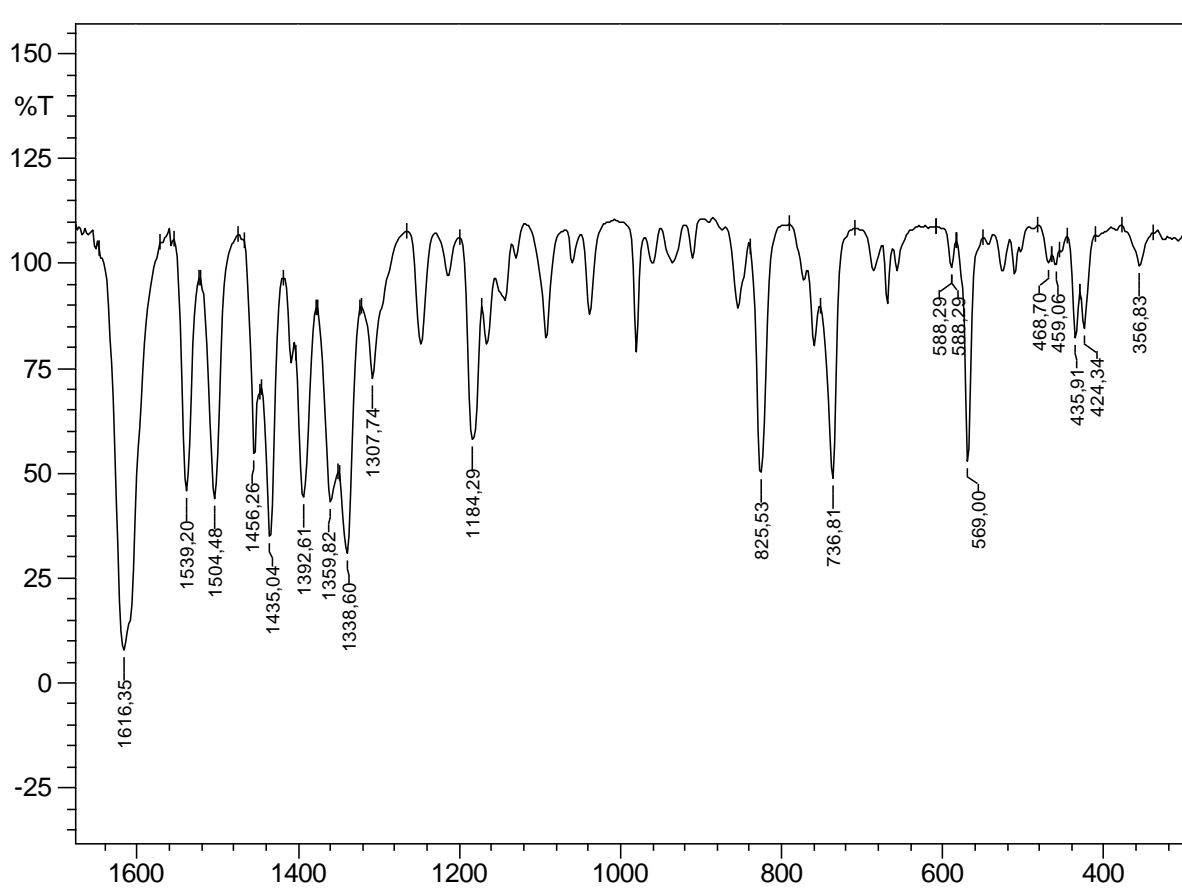


FIGURA AP. 59 - Espectro vibracional do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{t-Naftil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

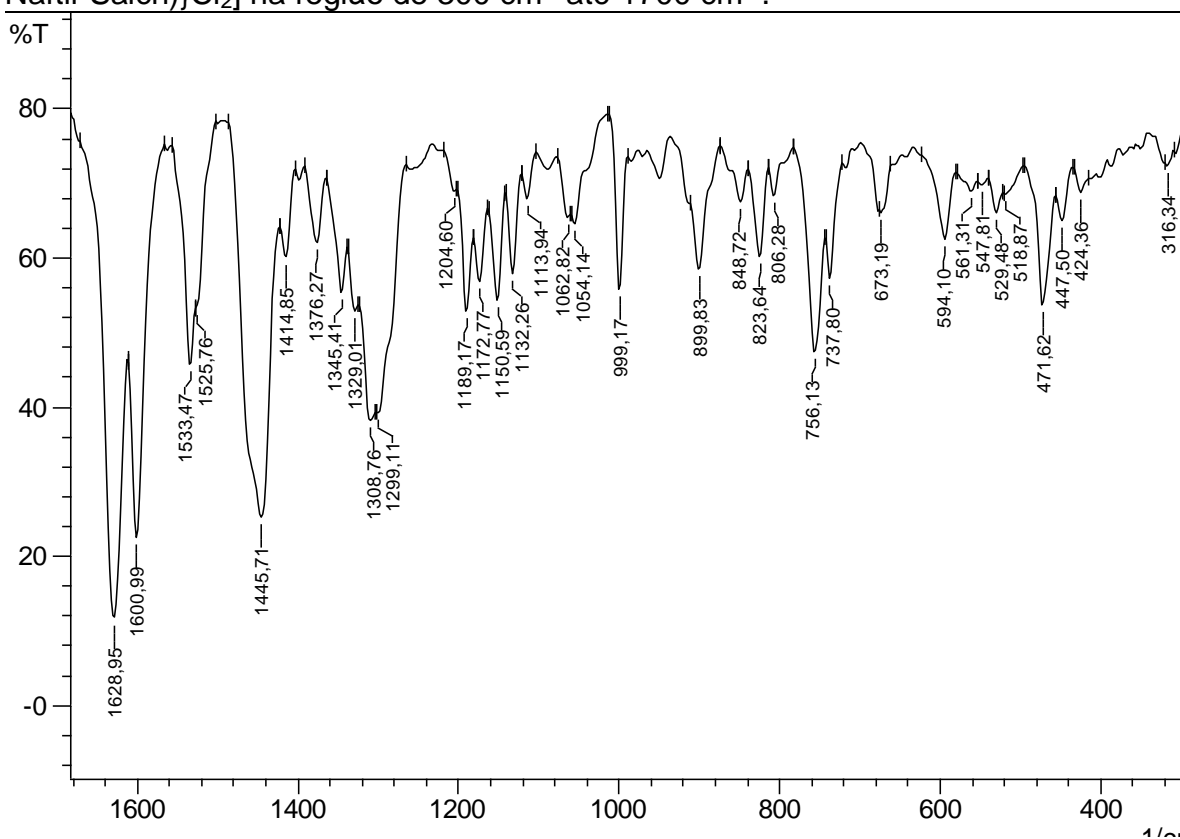


FIGURA AP. 60 - Espectro vibracional do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{c-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

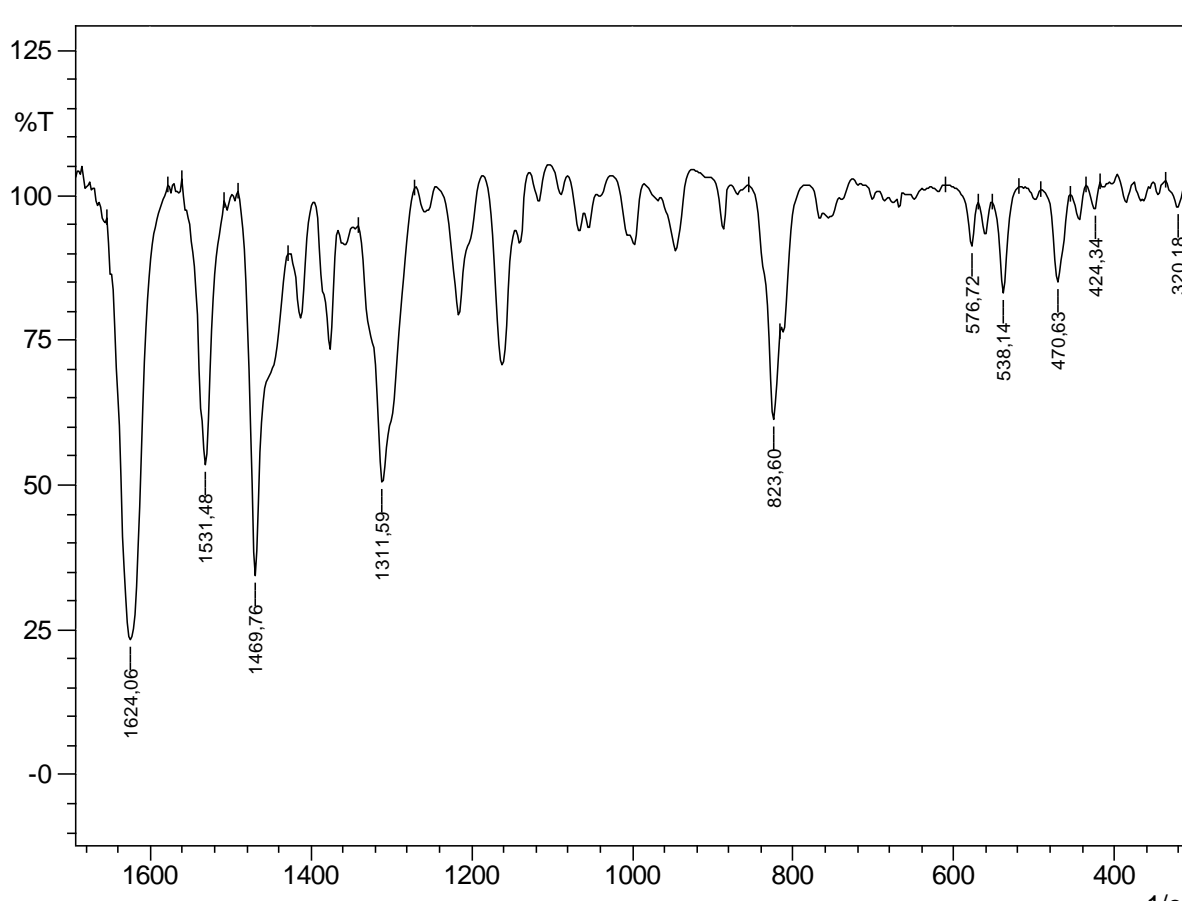


FIGURA AP. 61 - Espectro vibracional do complexo binuclear $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{c-5-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ na região de 300 cm^{-1} até 1700 cm^{-1} .

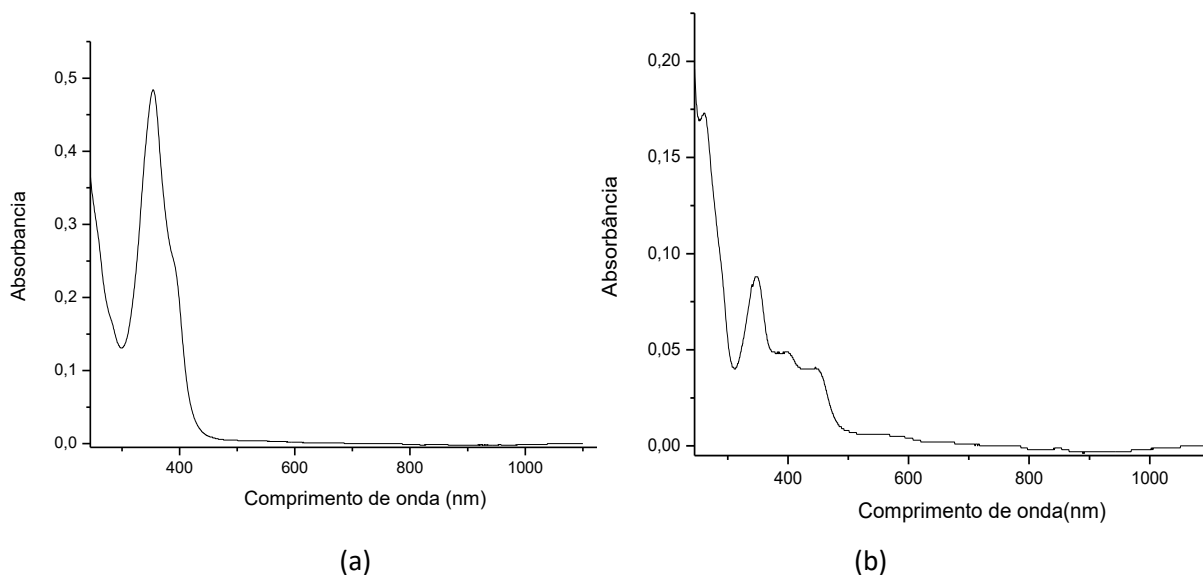


FIGURA AP. 62 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[\text{Pd}(\text{t-4-DEA-Salcn})]$ $10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ e (b) complexo $[\text{Pd}(\text{t-5-MeO-Salcn})]$ $10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$; Solvente: Clorofórmio.

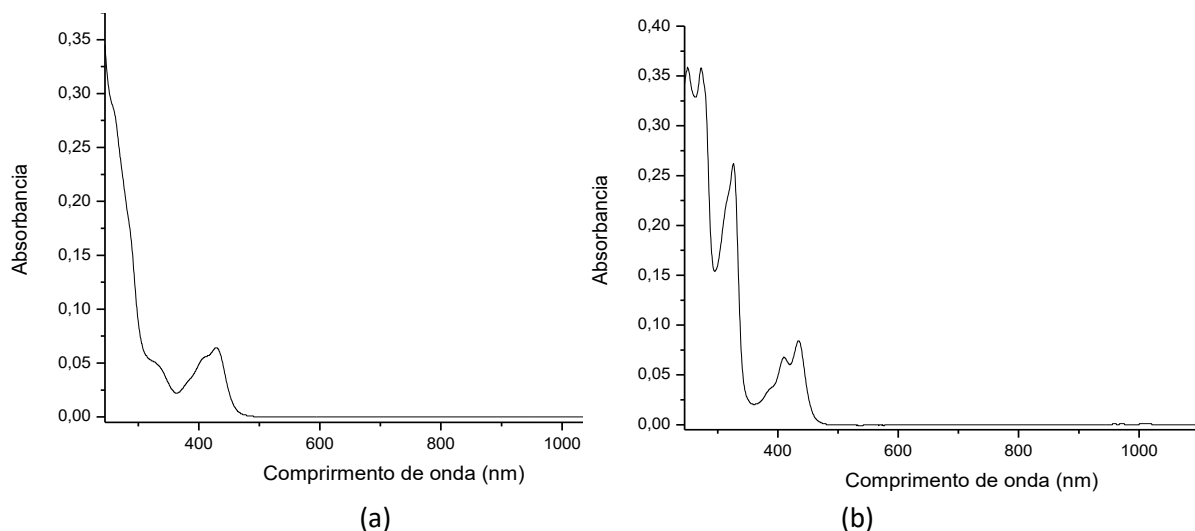


FIGURA AP. 63 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[Pd(t-5-Metil-Salcn)] 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) complexo $[Pd(t-Naftil-Salcn)] 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Solvente: Clorofórmio.

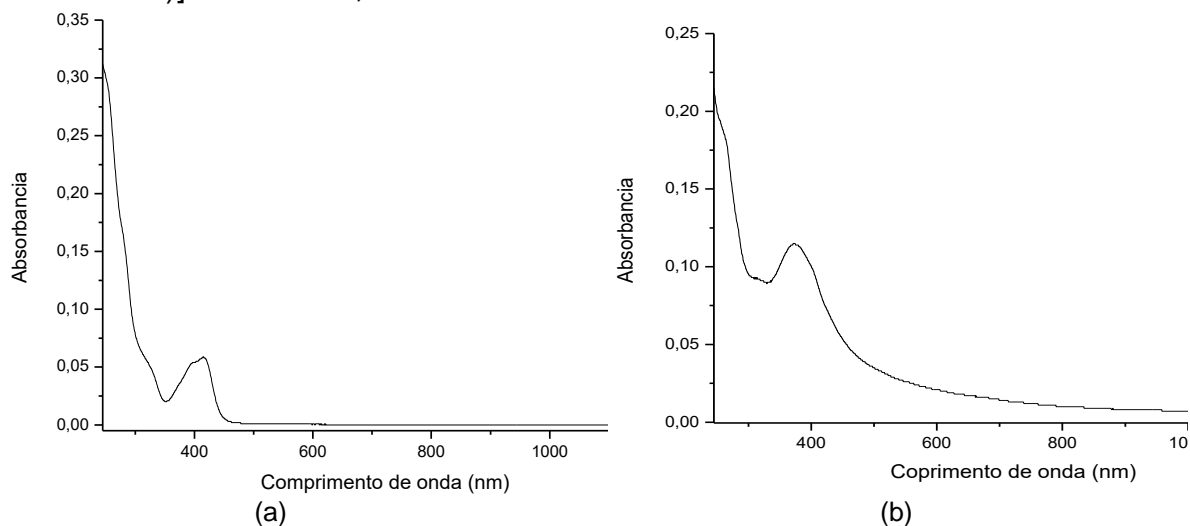


FIGURA AP. 64 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[Pd(t-Salcn)] 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) complexo $[Pd(t-5-NO_2-Salcn)]$ saturada; Solvente: Clorofórmio.

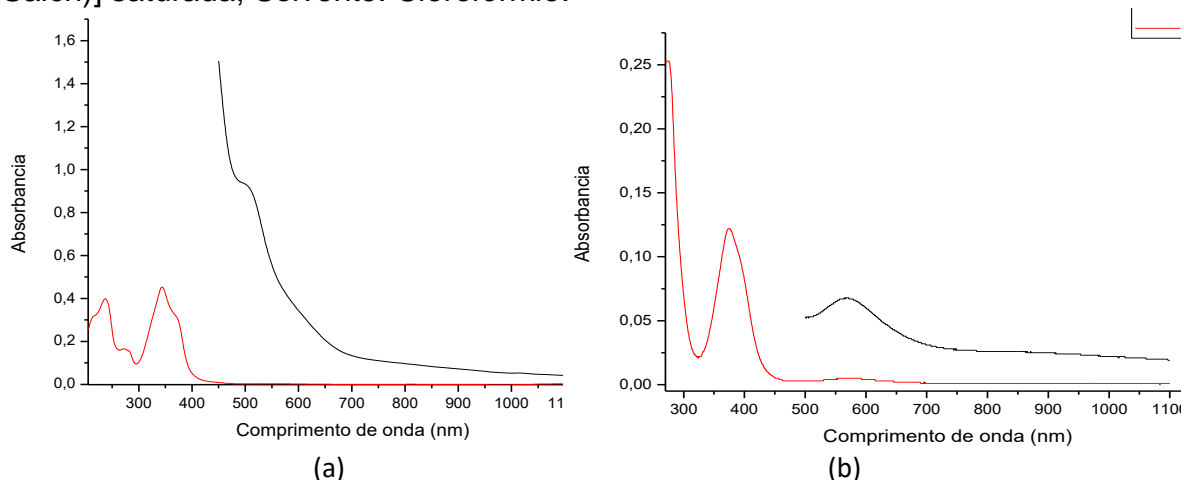
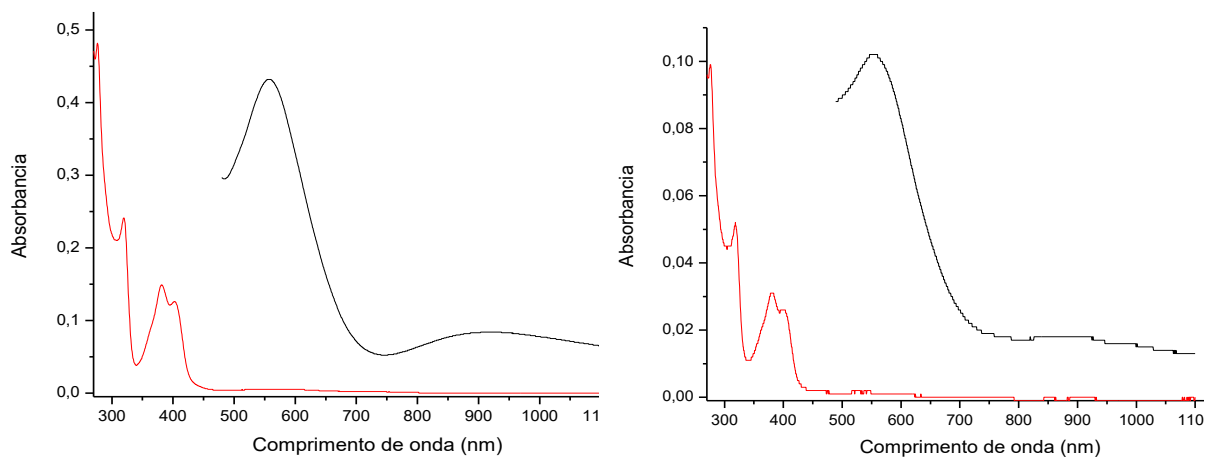


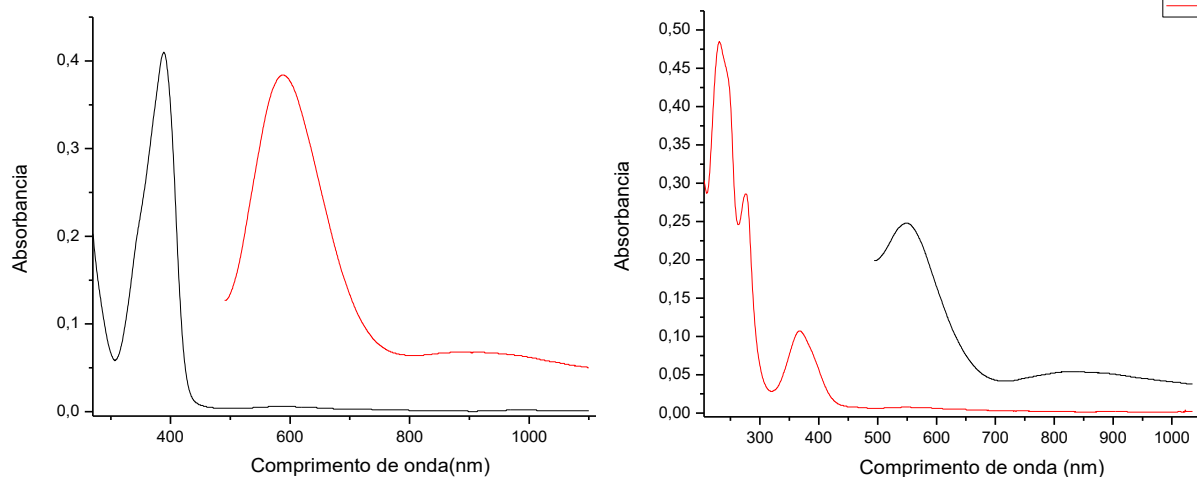
FIGURA AP. 65 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[Cu\{Cu(t-4-DEA-Salcn)\}Cl_2] 10^{-5}$ e $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) complexo $[Cu\{Cu(t-5-Metil-Salcn)\}Cl_2] 10^{-5}$ e $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; Solvente: Metanol e DMSO, respectivamente.



(a)

(b)

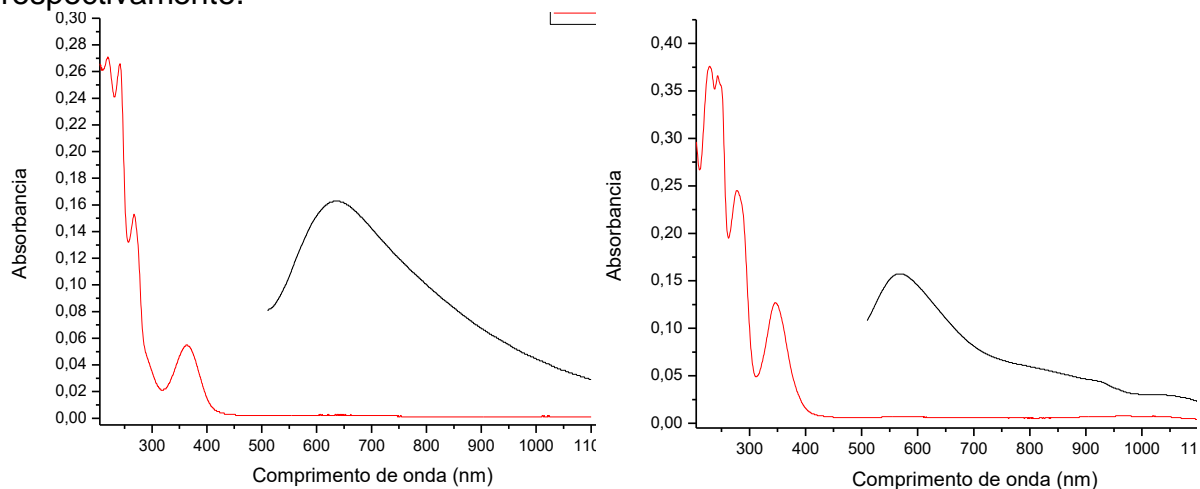
FIGURA AP. 66 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c-Naftil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ 10^{-5} e 10^{-3} mol L^{-1} e (b) complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-Naftil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ 10^{-5} 10^{-3} mol L^{-1} ; Solvente: DMSO.



(a)

(b)

FIGURA AP. 67 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c-NO}_2\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ 10^{-5} e 10^{-3} mol L^{-1} e (b) complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c-5-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$ 10^{-5} 10^{-3} mol L^{-1} ; Solvente: DMSO e metanol, respectivamente.



(a)

(b)

FIGURA AP. 68 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-4-DEA-(1/2)salcn})\}\text{Cl}_2]$ 10^{-5} e 10^{-3} mol L^{-1} e (b) complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-4-MeO-(1/2)salcn})\}\text{Cl}_2]$ 10^{-5} 10^{-3} mol L^{-1} ; Solvente: Metanol.

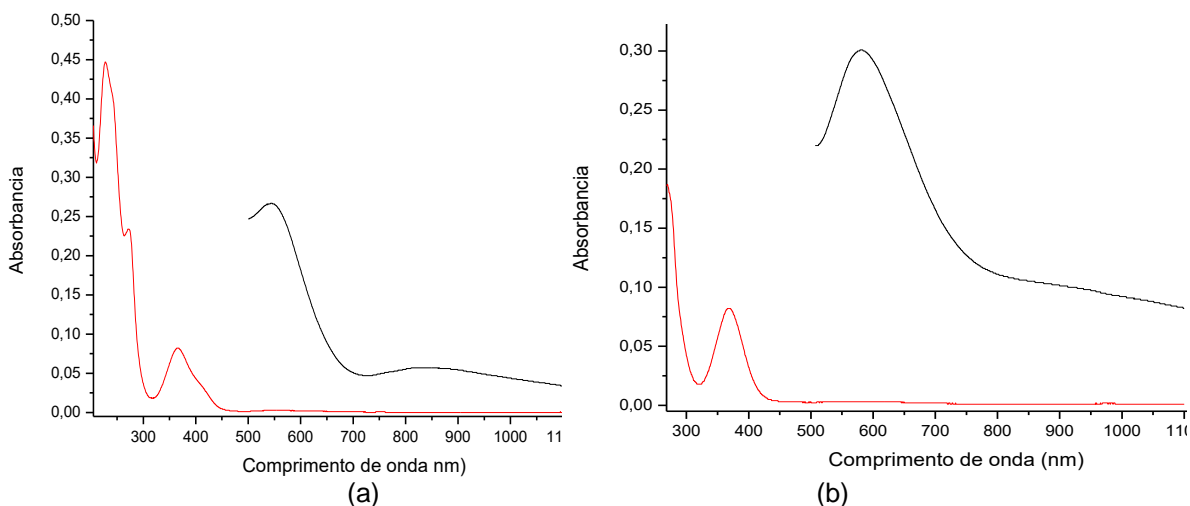


FIGURA AP. 69 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[Cu\{Cu(t-5-MeO-(1/2)salcn)\}Cl_2]$ 10^{-5} e 10^{-3} mol L^{-1} e (b) complexo $[Cu\{Cu(t-5-Metil-(1/2)salcn)\}Cl_2]$ 10^{-5} 10^{-3} mol L^{-1} ; Solvente: Metanol e DMF, respectivamente.

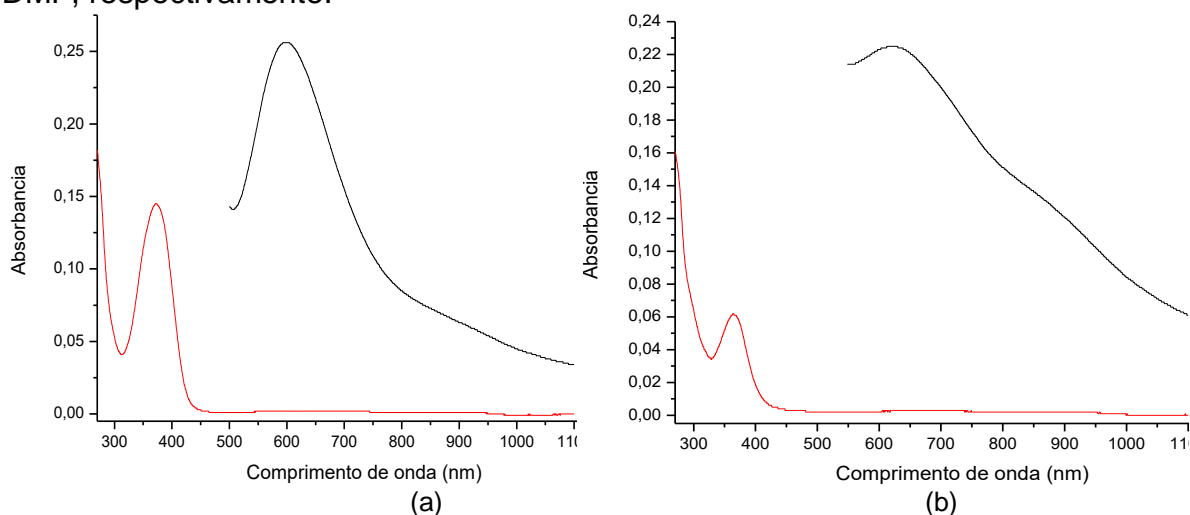


FIGURA AP. 70 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[Cu\{Cu(t-5-NO_2-(1/2)salcn)\}Cl_2]$ 10^{-5} e 10^{-3} mol L^{-1} e (b) complexo $[Cu\{Cu(t-Naftil-(1/2)salcn)\}Cl_2]$ 10^{-5} 10^{-3} mol L^{-1} ; Solvente: DMSO.

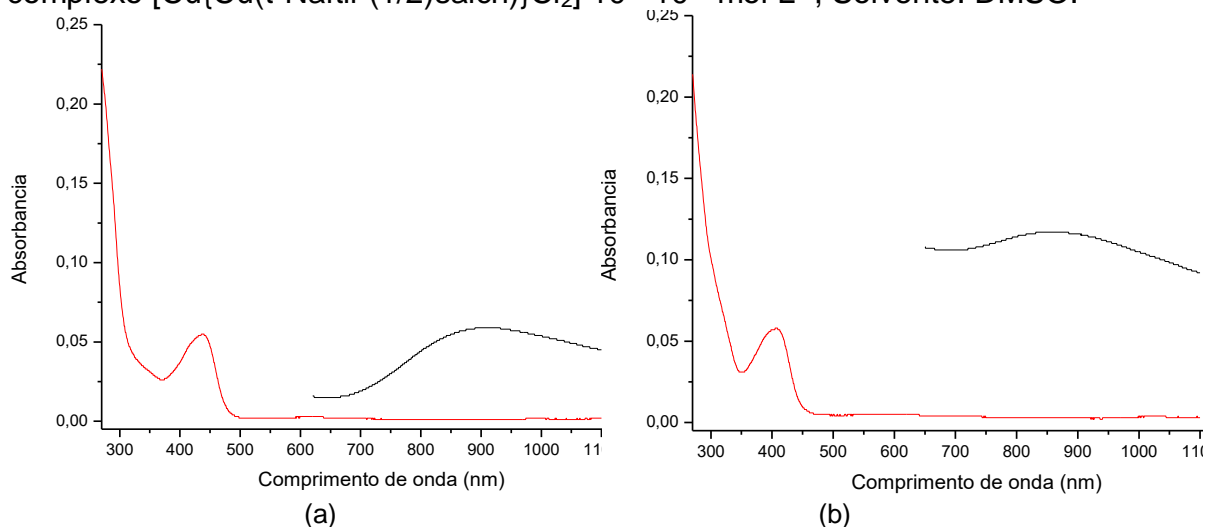


FIGURA AP. 71 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível para o complexos: (a) complexo $[Cu\{Pd(t-5-MeO-Salcn)\}Cl_2]$ 10^{-5} e 10^{-3} mol L^{-1} e (b) complexo $[Cu\{Pd(c-Salcn)\}Cl_2]$ 10^{-5} 10^{-3} mol L^{-1} ; Solvente: DMSO.

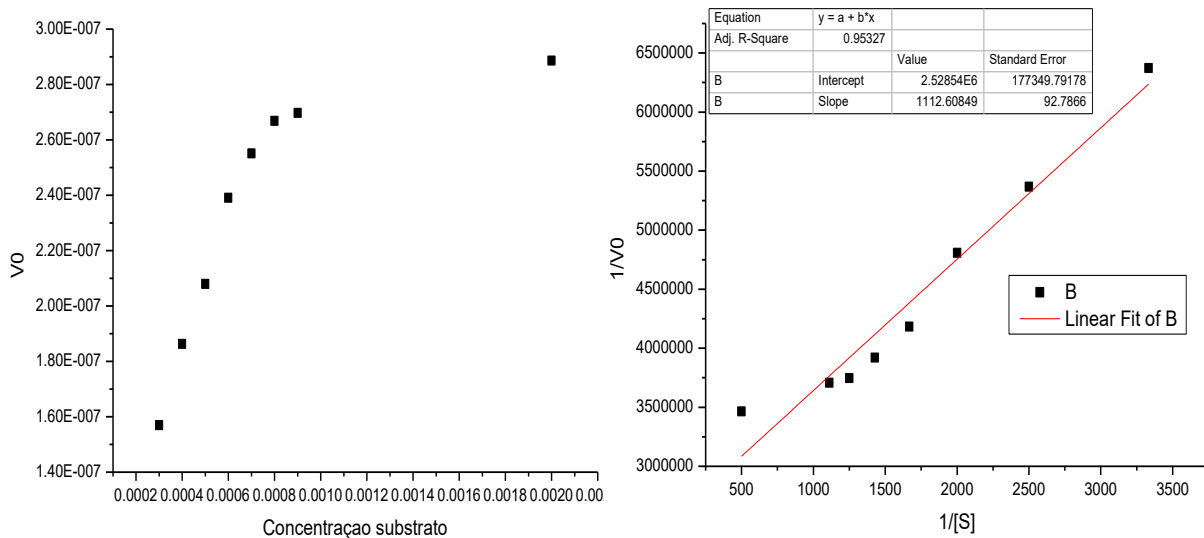


FIGURA AP. 72 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[Cu\{Cu(c-5\text{-Metil-Salcn})\}Cl_2]$.

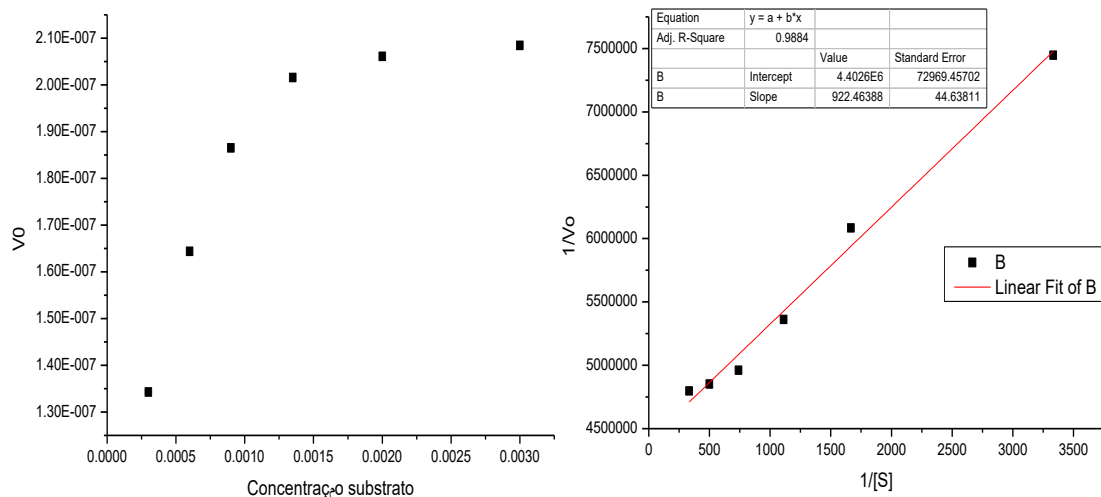


FIGURA AP. 73 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[Cu\{Cu(c\text{-Naftil-Salcn})\}Cl_2]$.

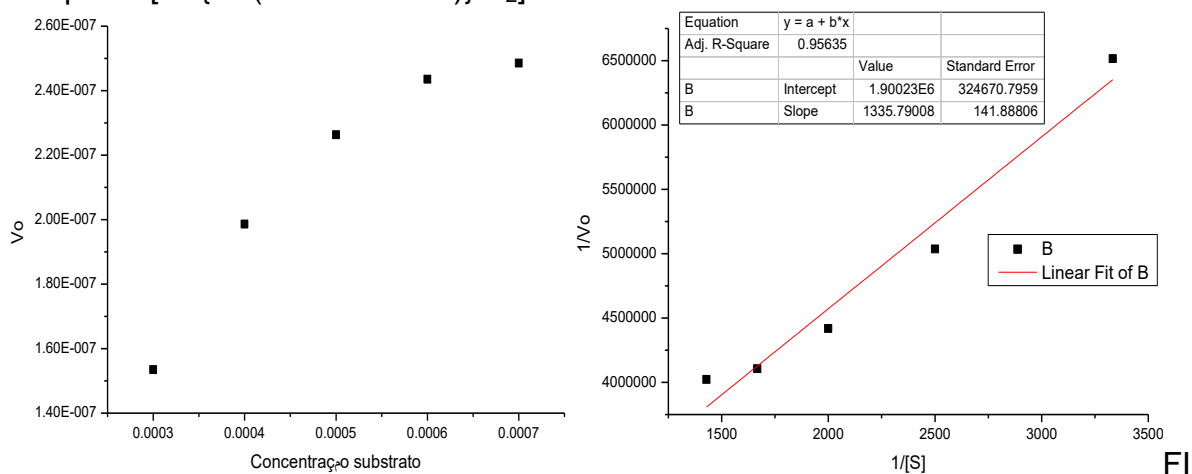


FIGURA AP. 74 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[Cu\{Cu(c\text{-Naftil-Salcn})\}Cl_2]$.

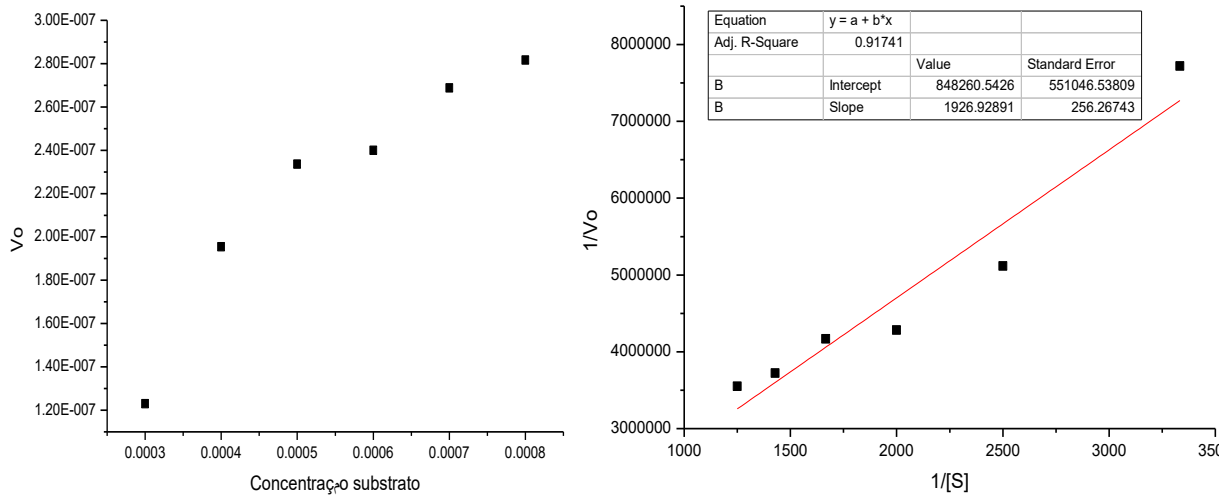


FIGURA AP. 75 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-5-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$.

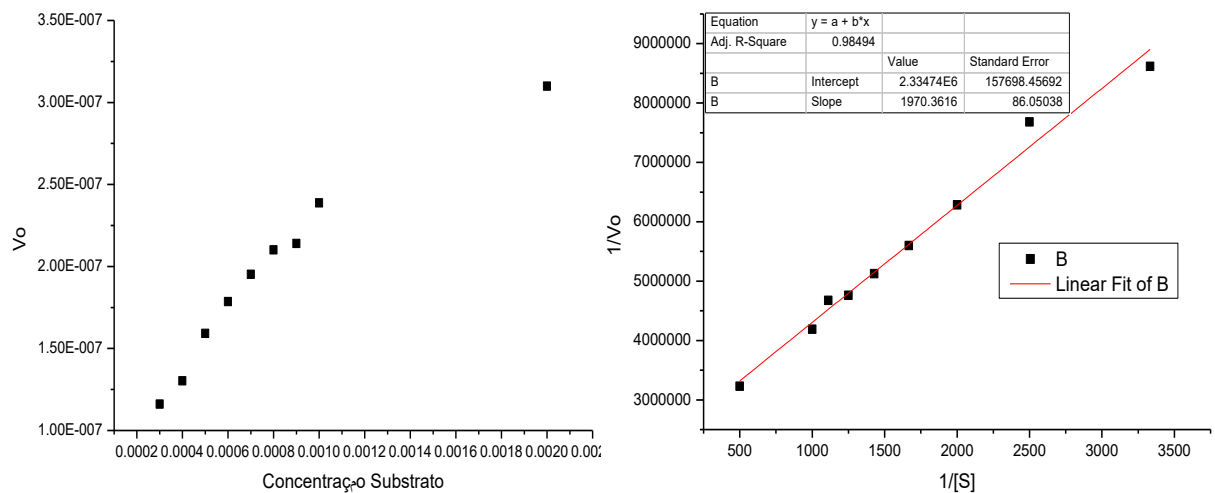


FIGURA AP. 76 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-Naftil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$.

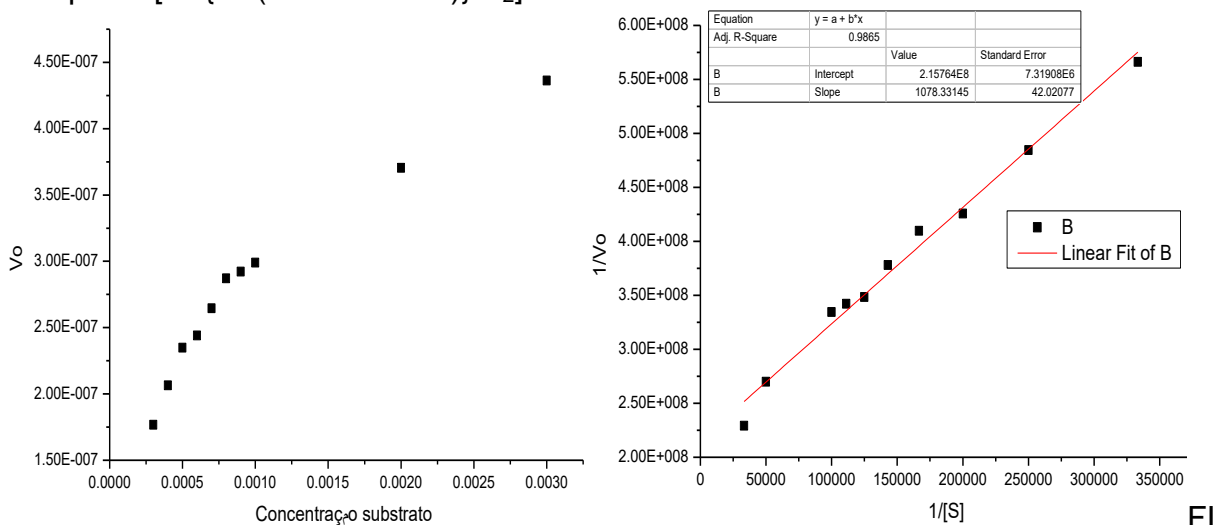


FIGURA AP. 77 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{c-5-NO}_2\text{-Salcn})\}\text{Cl}_2]$.

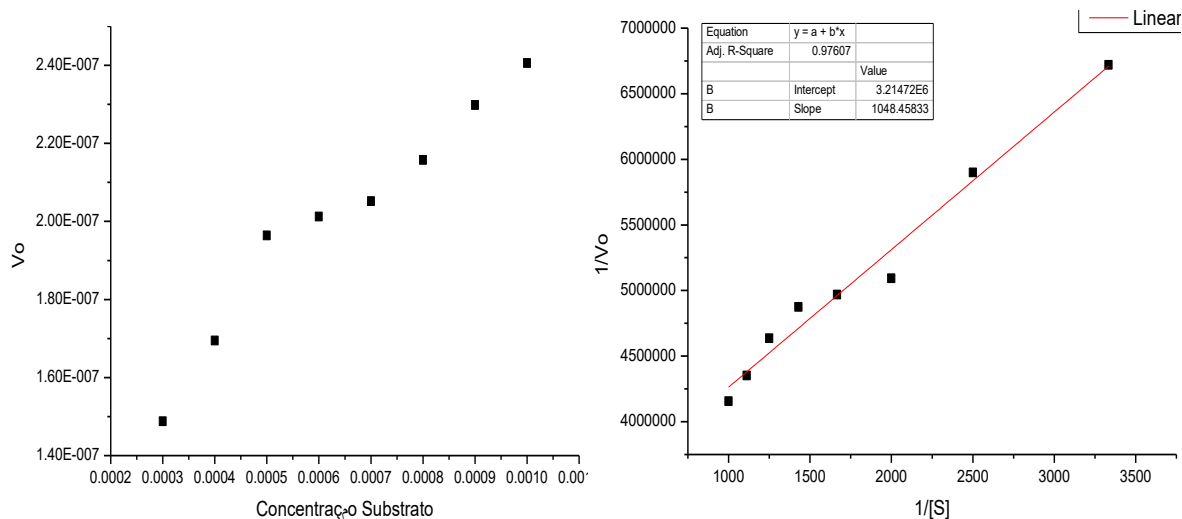


FIGURA AP. 78 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[Cu\{Cu(t-5-NO_2-Salcn)\}Cl_2]$.

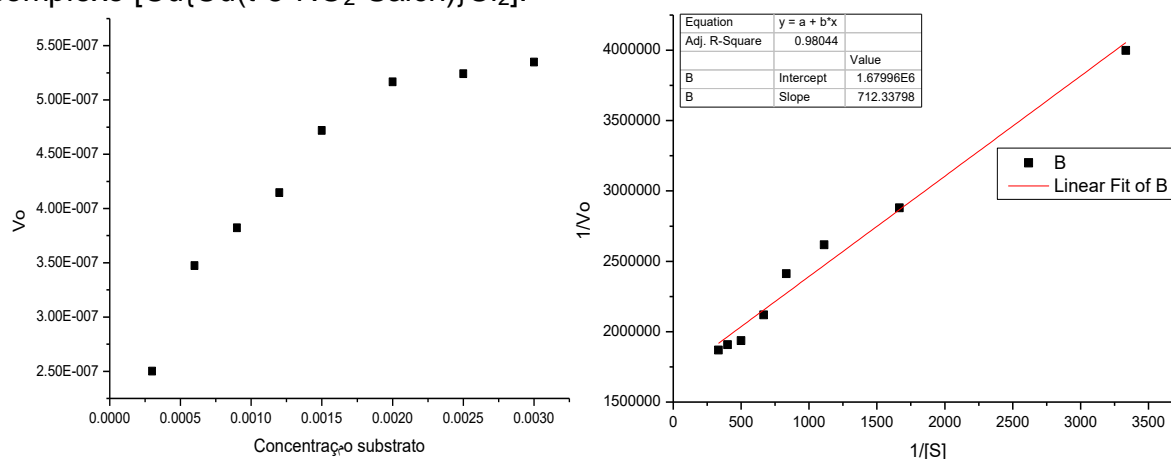


FIGURA AP. 79 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[Cu\{Cu(t-4-DEA-(1/2)salcn)\}Cl_2]$.

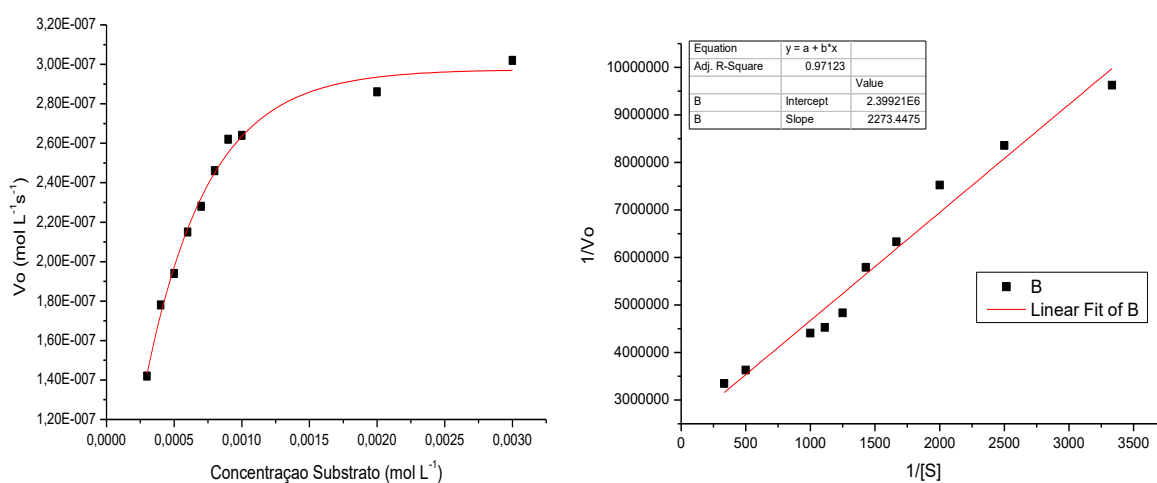


FIGURA AP. 80 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[Cu\{Cu(t-4-DEA-Salcn)\}Cl_2]$.

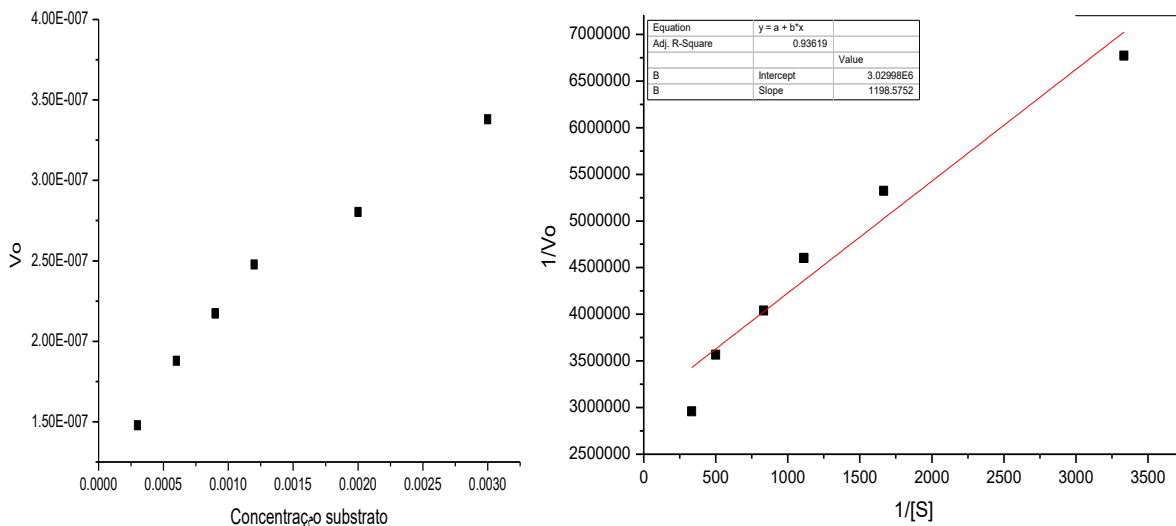


FIGURA AP. 81 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-5-NO}_2-(1/2)\text{salcn})\}\text{Cl}_2]$.

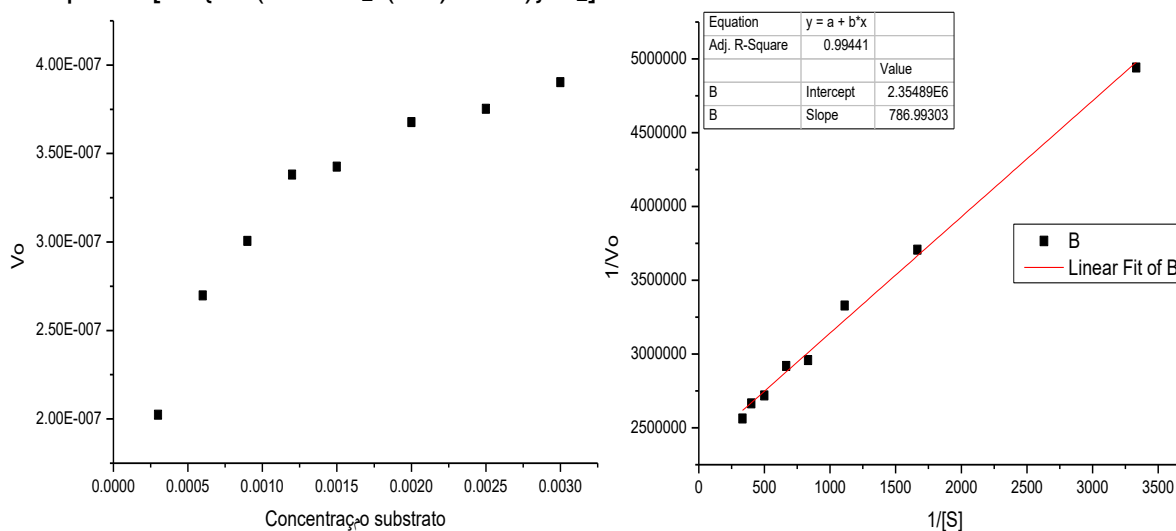


FIGURA AP. 82 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{t-Naftil}-(1/2)\text{salcn})\}\text{Cl}_2]$.

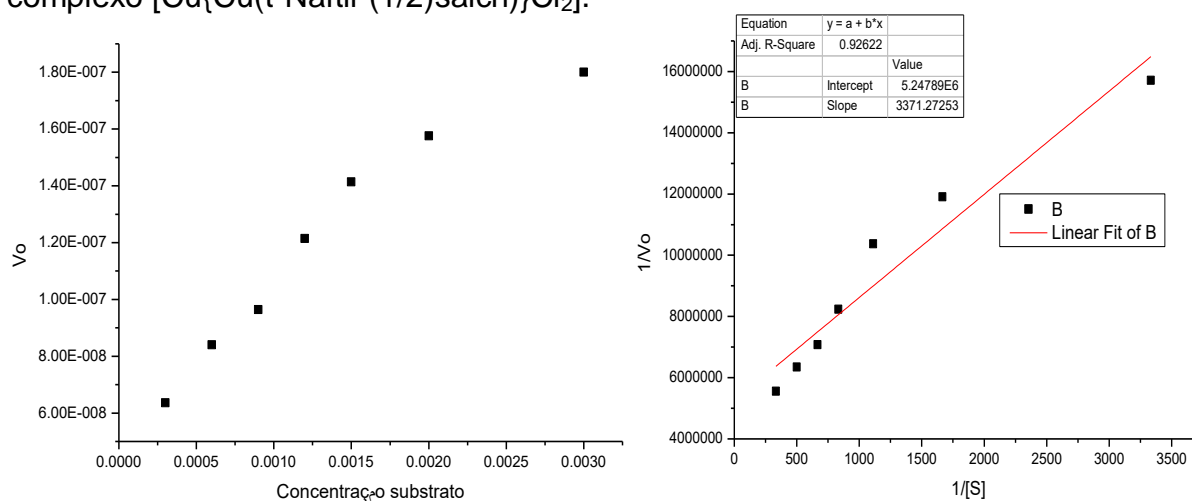


FIGURA AP. 83 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{c-5-Metil-Salcn})\}\text{Cl}_2]$.

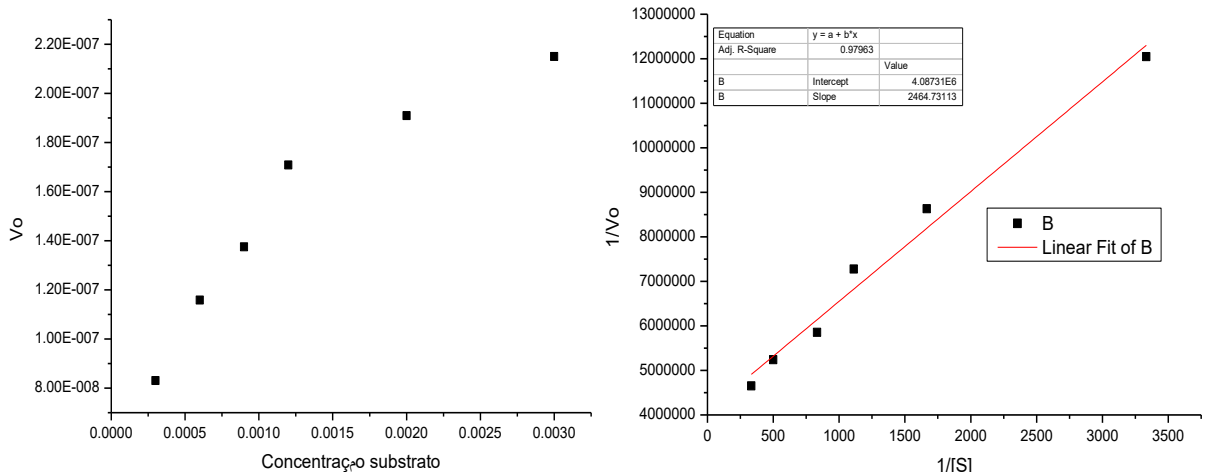


FIGURA AP. 84 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[Cu\{Pd(t-4-DEA-Salcn)\}Cl_2]$.

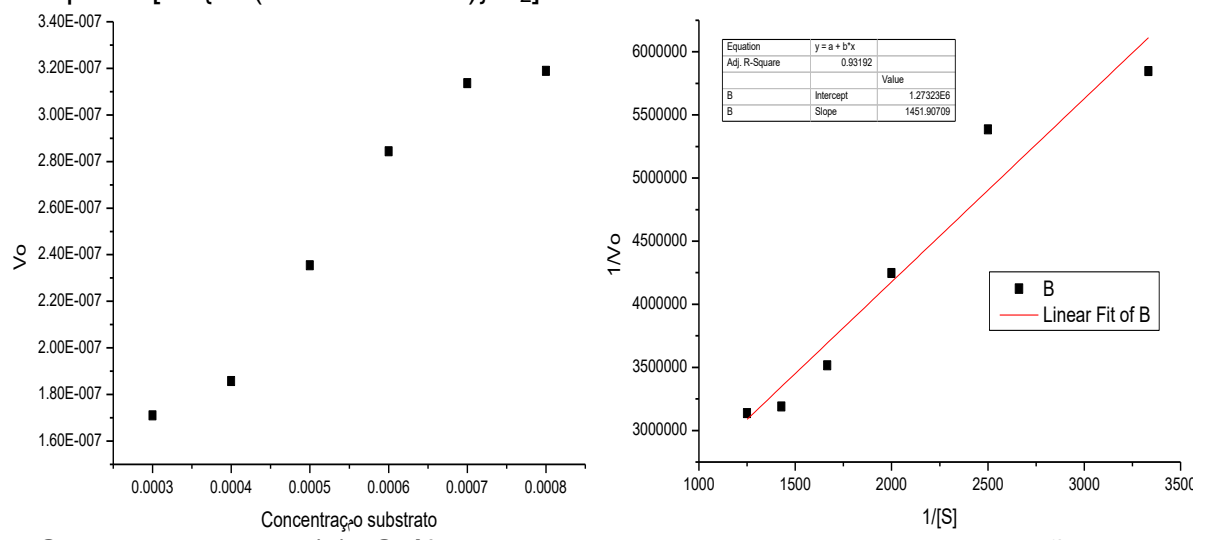


FIGURA AP. 85 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[Cu\{Pd(t-5-MeO-Salcn)\}Cl_2]$.

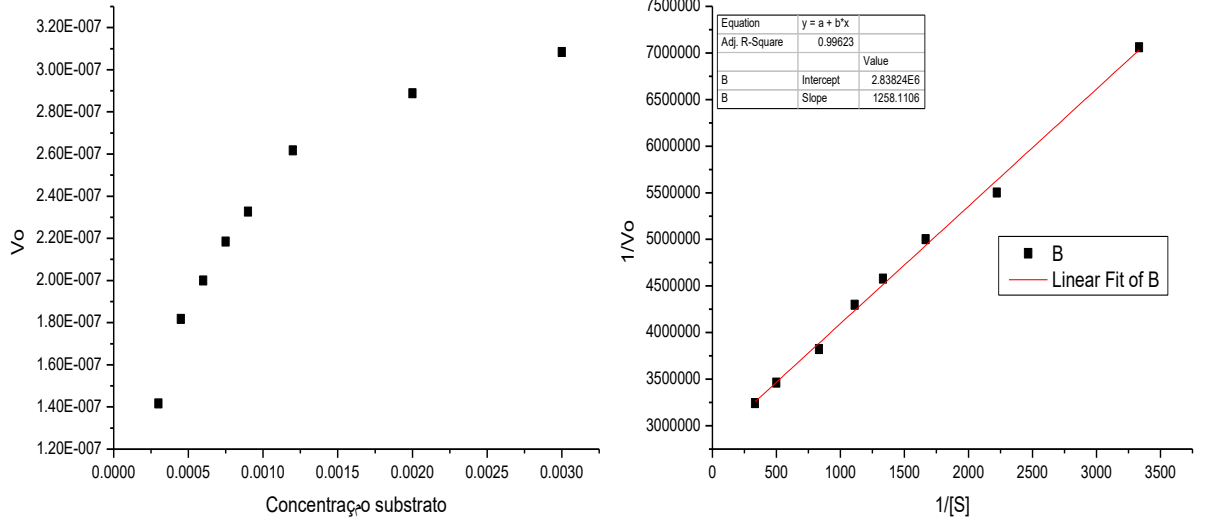


FIGURA AP. 86 - (a) Gráfico de velocidade inicial vs. concentração: Modelo Michaelis-Menten; (b) e duplo-recíproco de Lineweaver-Burk para a cinética do complexo $[Cu\{Pd(t-5-MeO-Salcn)\}Cl_2]$.